



# Proyecto Fin de Carrera

# Estudio espectroscópico de nanopartículas de Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopada con diferentes porcentajes de iones metálicos. (Spectroscopic study of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles doped with different metal ions.)

Para acceder al Título de

# LICENCIADO EN FÍSICA

Autor: Sandra Horna Fernández

Director: Fernando Rodríguez González

Mayo - 2017

# AGRADECIMIENTOS:

La realización de este trabajo ha sido posible gracias al apoyo y dedicación de mi director de proyecto, Fernando Rodríguez y a Susana Gómez, que siempre han estado ahí para resolver cualquier duda que se presentará, su optimismo, paciencia y enseñanza han sido decisivas, para ellos, mi más sincero agradecimiento.

A José Antonio Barreda y Manuel de Pedro del Valle, gracias por su inestimable colaboración.

A mi familia y amigos, gracias por estar siempre para mí.

# ÍNDICE

1. INTRODUCIÓN	3
2. MODELOS Y BASE TEÓRICA	4
2.1 Descripción del Sistema Al₂O₃: Cr³+ (rubí) 2.1.1 Aproximación por Complejo	4 5
2.2 Modelo de Campo Cristalino	6
2.3 Diagramas de Tanabe – Sugano	8
2.4 Estructura fina	.10
2.5 Tiempo de Vida Luminiscente	.11
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	.12
3.1 Absorción Óptica	.12
3.2 Fotoluminiscencia	.14
3.2.1 Espectroscopía de Emisión o Luminiscencia	14
3.2.2 Espectroscopía de Excitación	14
3.2.3 Descripción de los dispositivos que se han utilizado para determinar los Espectros de Emisión y Excitación	; 15
3.2.4 Variación de la luminiscencia con el tiempo. Tiempo de vida radiativo.	.17
3.3 Espectroscopía de Emisión en alta resolución	18
3.4 Difracción de Rayos X	.19
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	.21
4.1 Espectros de Absorción de las Muestras	.22
4.2 Espectros de Luminiscencia y Excitación de las Muestras	.29
4.3 Tiempos de Vida	.40
4.4 Difracción de Rayos X y Tamaño de Grano 4.4.1 Procedimiento a seguir para hallar el tamaño del grano, "L"	45 .46
5. CONCLUSIONES	.51
6. REFERENCIAS	.54

# 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se realizará un estudio del comportamiento de la Alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impurificada con diferentes porcentajes de iones metálicos, en nuestro caso, las muestras estarán dopadas con Cr<sup>3+</sup> (en un porcentaje de 0.5% Cr<sup>3+</sup> y 1% Cr<sup>3+</sup>), con 0.5% Cr<sup>3+</sup> y 1% Bi<sup>3+</sup>, o con 0.5% Cr<sup>3+</sup> y 1% Ce<sup>3+</sup>, respectivamente. El objetivo que se persigue es ver cómo afecta este dopaje a las propiedades ópticas de las diferentes muestras, que se compararán con el rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>) y determinar la estructura cristalina que presentan cada una de ellas (caracterización estructural), todo ello en condiciones ambiente (T=300 K y P= 0 GPa).

Se determinará cuáles de estas muestras se comportan como nanopartículas y cuales como micropartículas según la anchura de sus picos y el grado de cristalización que presenten los patrones de difracción, calculados por difracción de Rayos X, definiendo de este modo la estructura cristalina de las mismas. Por otra parte, se determinará cuanta concentración de Cr<sup>3+</sup> (responsable de las propiedades ópticas) hay en cada muestra, a través del tiempo de vida luminiscente. Éste, es el tiempo de vida asociado a la radiación de los centros luminiscentes de Cr<sup>3+</sup> (aislado, como ión), el cual se encuentra entorno a 3ms, en condiciones ambiente.

Se hará el estudio espectroscópico del ión fotoluminiscente  $Cr^{3+}$  en la matriz cristalina de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ya que éste, es responsable de las propiedades ópticas que presentan las distintas muestras que intervienen en este trabajo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>). A partir de los espectros de Absorción óptica, Luminiscencia, Excitación y Espectroscopía de emisión en alta resolución que se obtienen en cada muestra, observando las líneas de emisión (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>) así como las bandas que aparecen en los espectros (absorción y excitación) y comparándolas con el rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>), se determinará que muestras poseen mejores propiedades ópticas, más próximas al rubí.

En este estudio realizado en condiciones ambiente, tomamos como referencia al rubí, compuesto por una matriz de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impurificada con iones de Cr<sup>3+</sup> (un pequeño porcentaje de iones de Cr<sup>3+</sup> reemplazan a los de Al<sup>3+</sup>), siendo éste el responsable del color rojo, así como de sus propiedades fotoluminiscentes. El espectro de emisión del mismo, se caracteriza por la presencia de líneas finas ( $\Delta\lambda = 1-10$ Å) [6], las cuales se encuentran a 692.8nm (R<sub>2</sub>) y 694.3nm (R<sub>1</sub>). Mientras que en el espectro de Absorción se observan dos bandas anchas e intensas en 407nm y 554nm, que corresponden a las transiciones  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  y  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ , respectivamente, las cuales contrastan con las líneas finas que observamos en el espectro de emisión. Además el espectro de absorción presenta dos líneas débiles entorno a 700nm que corresponden a R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> (transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ ).

En general, el ión Cr<sup>3+</sup>, emite y absorbe dentro de la región del espectro correspondiente al visible [400-750] nm. **Absorbe** en rango del **azul** [400-500] nm y del **verde** [500-570] nm, **emitiendo** en del rango correspondiente al **rojo** [620-750] nm.

Por otro lado, para realizar este estudio se han utilizado diferentes técnicas experimentales, programas de cálculo y análisis de espectros (GRAMS/32, GRAMS/AI (7.00)), así como de representación gráfica y análisis de los datos (KaleidaGraph).

# 2. MODELOS Y BASE TEÓRICA

#### 2.1 Descripción del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup> (Rubí)

El rubí, está formado por cristales de óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (estructura tipo corindón), dopado con una pequeña concentración de Cr<sup>3+</sup>, que reemplazan al Al<sup>3+</sup> dotando al cristal de la coloración roja característica del rubí.

Las muestras que intervienen en los estudios experimentales realizados en este trabajo, presentan concentraciones de cromo trivalente (Cr<sup>3+</sup>) del 1% (1 ión de Cr<sup>3+</sup> por cada 100 de Al<sup>3+</sup>) y 0.5% (1 ión de Cr<sup>3+</sup> por cada 200 de Al<sup>3+</sup>), estas proporciones de Cr<sup>3+</sup> nos indican que al aumentar el porcentaje disminuye la cantidad de Cr<sup>3+</sup> que hay disuelto en el cristal (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el cual tendrá las propiedades fotoluminiscentes del Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> en porcentajes del 1% Bi<sup>3+</sup> - 0.5%Cr<sup>3+</sup> y 1% Ce<sup>3+</sup> -0.5%Cr<sup>3+</sup>, respectivamente, poseen una proporción de iones de Cr<sup>3+</sup> (1 ión de Cr<sup>3+</sup> por cada 200 de Al<sup>3+</sup>) disueltos en el cristal mayor que la de Bi<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> (1 ión (Bi<sup>3+</sup> o Ce<sup>3+</sup>) por cada 100 de Al<sup>3+</sup>). Estos iones generan un efecto pantalla (actúan como un filtro) sobre el Cr<sup>3+</sup> lo que afecta a las propiedades luminiscentes del mismo y por tanto, de la propia muestra, que tiene propiedades ópticas más alejadas del rubí.

El corindón es oxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en su forma cristalina más estable que es la  $\alpha$ -alúmina. Este presenta una estructura hexagonal compacta con simetría trigonal, en la que los iones de aluminio (Al<sup>3+</sup>) ocupan 2/3 de los huecos octaédricos formados por los iones O<sup>2-</sup> [10].



**Fig.2.1** - Estructura cristalina del corindón donde cada uno los iones de Al<sup>3+</sup>, está coordinado a seis iones de O<sup>2-</sup> adoptando una simetría casi octaédrica [8].

Las propiedades ópticas del rubí se deben a las impurezas de cromo (Cr<sup>3+</sup>), ya que la alúmina es transparente y no emite en la región del visible. Éstas, tienen un marcado carácter local, por lo que <u>el estudio de las propiedades ópticas se hará considerando fundamentalmente el entorno del Cr<sup>3+</sup> (ión central) rodeado por seis O<sup>2-</sup> que son los <u>vecinos o ligandos</u>. Son estas propiedades las que lo hacen idóneo, para su uso en láseres, como sensor de temperatura, sonda de presión, etc [1,6].</u>

Las propiedades ópticas (absorción óptica, luminiscencia, excitación) se determinarán, a partir de la estructura electrónica (niveles de energía permitidos) y cristalina del ión Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por esta razón, se estudia la configuración electrónica en el estado fundamental del cromo ([Ar] 3d<sup>4</sup>4s<sup>2</sup>), que actúa como impureza sustitutiva de los iones de Al<sup>3+</sup> en el cristal (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ocupando su lugar como Cr<sup>3+</sup> (catión trivalente), con una configuración electrónica [Ar] 3d<sup>3</sup>, donde la capa más externa formada por orbitales "d", tendrá tres electrones (capa incompleta, mostrado en Fig.2.1.0). Estos son los responsables de las transiciones electrónicas (3d<sup>3</sup>) de los niveles de energía del Cr<sup>3+</sup>, que originan las bandas que aparecen en los espectros ópticos.



Fig.2.1.0 - Configuración electronica del Cr<sup>3+</sup>

El término espectroscópico resultante de la configuración electrónica del ión trivalente  $Cr^{3+}$  ([Ar] 3d<sup>3</sup>) en el estado fundamental, que es el estado de menor energía y por tanto de máximo valor de S (espín) y de L (número cuántico azimutal), según las dos primeras <u>Reglas de Hund</u>, con S=3/2 y L=3, corresponde a la notación: <sup>2s+1</sup>L = <sup>4</sup>F.

En el caso del Rubí los iones de cromo (Cr<sup>3+</sup>), pasan a ocupar los huecos del Al<sup>3+</sup>. En estas condiciones el campo cristalino de simetría octaédrica, levanta la degeneración de los niveles 3d y se produce un desdoblamiento de los niveles de energía 3d<sup>3</sup>, así como de los términos energéticos del ion <sup>2s+1</sup>L. [6]

Las bandas y picos que aparecen en los espectros ópticos se explicarán, a partir del modelo de campo cristalino y de los diagramas de Tanabe – Sugano para una configuración 3d<sup>3</sup>.

#### 2.1.1 Aproximación por complejo

Teniendo en cuenta que las propiedades que presentan los sólidos son debidas a la presencia de impurezas. Se aplicará el *modelo de campo cristalino* para explicar las propiedades de los materiales aislantes (en nuestro caso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con metales de transición (Cr<sup>3+</sup>), considerando la idea de complejo MXn, como estructura básica la cual está formada por el átomo impureza (M), en nuestro caso Cr<sup>3+</sup> y los vecinos más próximos o ligandos(X) que para nuestro caso O<sup>2-</sup>.



Fig.2.1.1 - Complejo Octaédrico CrO<sub>6</sub>

# 2.2 Modelo de Campo Cristalino

En este modelo se tendrá en cuenta cómo se desdoblan los términos energéticos del ion metálico (Cr<sup>3+</sup>), bajo la acción del campo electrostático (campo cristalino), creado por el entorno de los ligandos negativos (O<sup>2-</sup>), en primera aproximación, como cargas puntuales formando un enlace M-L iónico, dispuestos según la simetría del complejo (MX<sub>6</sub>) [7], tal como ocurre para los distintos iones de una red cristalina [4].

Por esta razón, en nuestro complejo (CrO<sub>6</sub>) de simetría octaédrica, los niveles 3d del ión metálico Cr<sup>3+</sup>, que están degenerados en el ión libre (Cr<sup>3+</sup>), se desdoblan según las **irreps** del grupo de simetría correspondiente, Oh [7]. Para los cinco orbitales "d", tenemos las funciones d(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, z<sup>2</sup>, xy, xz, yz), que se desdoblan según las **irreps** eg y t<sub>2g</sub>.

El orbital  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) está doblemente degenerado, tiene una energía mayor que el orbital  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) que esta triplemente degenerado. Esto se debe a que los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  apuntan hacia los ligandos, lo que produce una mayor repulsión entre los electrones, aumentando así la energía, mientras que para los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , se orientan hacia zonas de mínima repulsión, en dirección diagonal a los ligandos, como se puede ver en la siguiente figura, disminuyendo así la energía.



#### Orbitales d

Fig.2.2.1 – Orbitales 3d agrupados en las irreps eg y t2g.

La diferencia de energía entre ambos niveles ( $e_9$  y  $t_{29}$ ) es  $\Delta o = 10$  Dq, es lo que llamamos energía de desdoblamiento del campo cristalino, como puede verse en la figura Fig.2.2.2, la cual dependerá de la distancia entre el metal y el ligando.



**Fig.2.2.** – Desdoblamiento del campo cristalino de los orbitales d. Los orbitales d, degenerados en el ión libre ( $Cr^{3+}$ ) se desdoblan en dos grupos [7]: t2g (triplemente degenerado) y eg (doblemente degenerado), en el complejo octaédrico ( $CrO_6$ ). A la derecha vemos los distintos orbitales que corresponden al ión libre  $Cr^{3+}$ .

La máxima estabilización, es decir, el estado más estable posible, corresponde a la configuración en la que los orbitales t<sub>29</sub> están ocupados por electrones con los spines paralelos.

El cálculo de la *Energía de estabilización del Campo Cristalino* (EECC), [24] se hará aplicando la formula  $EECC = \Delta_o \left(\frac{3}{5}n_{e_g} - \frac{2}{5}n_{t_{2g}}\right) + mP$ , donde P es la energía de apareamiento, n es al número de electrones que hay en cada orbital y m es el número de pares de electrones que hay en cada orbital, respecto al ión libre, para nuestro caso, ver Fig.2.2.3 [23].



**Fig.2.2.3 -** Configuración y cálculo de la Energía de establilización del campo cristalino (EECC) para el Cr<sup>3+</sup> en simetria octaédríca.

## 2.3 Diagramas de Tanabe -Sugano

Los diagramas de Tanabe-Sugano se utilizan para visualizar la estructura electrónica de los complejos de transición, que provienen de una configuración d<sup>n</sup>, cuyas transiciones ópticas debidas a los electrones de la última capa, no apantallada por otras más externas, dará lugar a espectros con bandas anchas y líneas finas (espectros de absorción), como ocurre en el rubí (Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A partir las energías obtenidas experimentalmente por medio de los espectros ópticos, se determinará el valor de la energía de desdoblamiento del campo cristalino, 10Dq y de los parámetros de Racah, B y C.

Estos se presentan como gráficos, donde el estado de mínima energía se representa en el eje X, en función de 10Dq/B, siendo  $\Delta o = 10Dq (10Dq = E (e_g) - E (t_{2g}))$ , la energía de separación en un campo octaédrico que corresponde al desdoblamiento del campo ligando y B, uno de los parámetros de Racah. Mientras que el eje Y, se expresará en unidades de E/B, donde E es la energía correspondiente a cada estado excitado.

La línea que aparece sobre el eje X, a una distancia  $x = \Delta o/B$ , con  $\Delta o = 10Dq$ , es la energía sobre el estado fundamental en simetría octaédrica (Oh), para una ión d<sup>3</sup> se encuentra en el término atómico <sup>4</sup>F (<sup>2s+1</sup>L) del ión libre Cr<sup>3+</sup>. Este se desdobla en los estados (<sup>4</sup>A<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>1</sub>), siendo <sup>4</sup>A<sub>2</sub> el término de menor energía (estado fundamental).

El cálculo de  $\Delta o$ , se realiza buscando el mínimo valor de energía de separación, entre los estados excitado y fundamental. Este valor corresponde a la transición permitida de espín,  ${}^{2}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2.}$ , que es la transición de mínima energía en el espectro de absorción.

Por otra parte, en la siguiente figura (Fig.2.3) podemos ver a la izquierda, el espectro absorción y las líneas de emisión R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> correspondientes a la transición  ${}^{2}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ , en condiciones ambiente. A la derecha, se presenta el diagrama de Tanabe – Sugano donde aparecen las bandas asociadas al espectro de absorción para el ion Cr<sup>3+</sup> (configuración 3d<sup>3</sup>) en un entorno octaédrico (CrO<sub>6</sub>), para los valores de los parámetros de Racah obtenidos con las expresiones 2.3.1, 2.3.2 y el desdoblamiento del campo cristalino (10Dq), para la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  (banda localizada en 554 nm del espectro de absorción), en condiciones ambiente [1].

(2.3.1) 
$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right) - 8\right)}$$
 (Deducimos B) [4.2]

Una vez obtenidos los valores de Dq y B, determinamos el valor de C a partir de la expresión que se obtiene para la energía del doblete [4.2, 6] tras varias aproximaciones, cuando se diagonaliza la matriz 4x4 del estado  $E(^{2}E)$ , seleccionando el eigenvalor de más baja energía; † (2.3.2)  $(E(^{2}E)/B) \approx 3.05 (C/B) + 7.90 - 1.80 (B/Dq)$ .

<sup>†</sup> Se ha comprobado que hay un error tipográfico en la expresión (2.3.2), tomada del libro [4.2] *"Optical spectroscopy of inorganic solids"*, donde el coeficiente **7.90** es en realidad **7.09**, el cual se ha corregido obteniendo finalmente la expresión:

(2.3.2)  $(E(^{2}E)/B) \approx 3.05 (C/B) + 7.09 - 1.80 (B/Dq)$ 



**Fig.2.3** – Espectros de Absorción óptica del Rubí, mostrando una ampliación de las líneas R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> correspondientes a la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ . A la derecha se muestra el diagrama de Tanabe – Sugano para la estructura electrónica del rubí, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup>, en condiciones ambiente [1, 5].

En el espectro de emisión, las líneas en condiciones ambiente se sitúan en 692.8nm (R<sub>2</sub>) y 694.3nm (R<sub>1</sub>), respectivamente, las cuales corresponden a transiciones electrónicas desde los estados doblete <sup>2</sup>E al estado fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> del Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que en el espectro de absorción, se observan dos bandas intensas permitidas por el espín en 407nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> $\rightarrow$ <sup>4</sup>T<sub>1</sub>) y 554nm (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> $\rightarrow$ <sup>4</sup>T<sub>2</sub>), que se representan en el Diagrama de Tanabe – Sugano y dos líneas débiles de tipo Spin-Flip [1], R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son las que originan las líneas de emisión (ver Fig.2.3).



Fig.2.3.1 - Espectro de Absorción (reflectancia) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distintos dopajes.

Para nuestro caso, en el que tenemos distintas muestras de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopada con Cr<sup>3+</sup> (ión metálico), además de otros iones metálicos (Ce<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>), las bandas se encuentran en un intervalo de [390,430] nm para la primera banda y entre [500,610] nm para la segunda banda, como se observa en espectro de absorción, donde aparece una única línea de emisión (R<sub>2</sub>) en 692.6 nm (ver **Fig.2.3.1**).

# 2.4 Estructura fina

La interacción espín – órbita y la componente trigonal de campo cristalino son responsables del levantamiento de la degeneración del estado <sup>2</sup>E. Para nuestro caso, donde el centro luminiscente es el Cr<sup>3+</sup>, el cual se encuentra en un entorno octaédrico el estado <sup>2</sup>E se desdobla en dos niveles, como se puede ver en la figura, **Fig.2.4.1**.

Es la transición de los estados doblete del estado <sup>2</sup>E al estado fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, transición <sup>4</sup>A<sub>2</sub>  $\rightarrow$  <sup>2</sup>E, la responsable de las líneas de spin-flip R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que aparecen en el espectro de absorción, como se ha comentado en el punto anterior.



**Fig.2.4.1** – Separación del nivel <sup>2</sup>E del Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido a la interacción espín – órbita y componentes trigonales del campo cristalino con valor,  $\Delta = 29$  cm<sup>-1</sup> y transición <sup>2</sup>E  $\leftarrow$  <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, responsable de las líneas de luminiscencia R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que aparecen en el espectro de emisión del rubí [6].

Conociendo la intensidad de cada una de las líneas (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>), podemos estimar las poblaciones que hay en cada nivel (N<sub>1</sub> y N<sub>2</sub>), ver figura, **Fig.2.4.1**, ya que estas son proporcionales a las poblaciones de los niveles,  $I_1 = N_1 \cdot f_1$ ,  $I_2 = N_2 \cdot f_2$ .

Estas se relacionan con la temperatura a través de la distribución de Maxwell-Boltzmann, cumpliendo así la relación,  $N_2 = N_1 \cdot e^{\left(-\Delta/K_BT\right)}$  [6], donde  $\Delta$  representa separación entre las líneas R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que es de 29 cm<sup>-1</sup>, K<sub>B</sub> es la cte. de Boltzmann y T es la temperatura.

Por tanto, las líneas R1 y R2, dependerán de la temperatura, por lo que cualquier cambio que se produzca en la misma repercutirá en las líneas R1 y R2 que cambiarán, provocando así un cambio en el espectro de emisión.

Teniendo esto en cuenta, para bajas temperaturas  $K_BT \ll \Delta$  tendremos que  $N_1 \gg N_2$  y por tanto la línea  $R_1$  será la dominante, mientras que en altas temperaturas  $K_BT \gg \Delta$  lo cual implica que  $N_2 \approx N_1$  y ambas líneas presentarán una intensidad similar [6].

En nuestro caso, donde estamos en condiciones ambiente en todo momento, las líneas R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, no se verán afectadas por cambios en la temperatura (T cte.), y por tanto tampoco afectará al espectro de emisión.

#### 2.5 Tiempo de Vida Luminiscente

El tiempo de vida luminiscente ( $\tau$ ), es un parámetro espectroscópico, asociado al proceso de desexcitación de un determinado estado excitado. Haciendo su inverso (1/ $\tau$ ), se obtiene la probabilidad por unidad de tiempo de desexcitación de un determinado nivel excitado (incluyendo procesos radiativos y no radiativos).

Para el caso de centros luminiscentes asociados a impurezas aisladas, como ocurre en los sistemas impurificados en los que la excitación y emisión tienen lugar en el mismo centro luminiscente, la variación de la intensidad con el tiempo presenta un comportamiento exponencial de la forma:  $I(t) = I_0 * e^{-t/\tau}$ . Si la desexcitación se realiza a través de transiciones electrónicas desde el estado excitado al fundamental con la emisión de fotones,  $\tau^{-1}$  representa la probabilidad de transición, que es directamente proporcional a la fuerza de oscilador de la transición:  $\tau^{-1} \propto f$  [1]. En esta situación, la transición es puramente radiativa.

En nuestro caso, todas las muestras que intervienen en el estudio están impurificadas con cromo trivalente Cr<sup>3+</sup>, en un 0.5% y 1%. Siendo este ión el centro luminiscente donde tienen lugar los procesos de emisión, excitación y posterior desexcitación, con la correspondiente emisión de fotones. Por tanto, la transición es puramente radiativa y el tiempo de vida asociado a la emisión luminiscente para la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$  del ión Cr<sup>3+</sup> libre, en condiciones ambiente, es de  $\tau = 3$  ms.

El cálculo del tiempo de vida para las distintas muestras que intervienen en este estudio, se llevará a cabo a través del ajuste de las curvas de decaimiento temporal de la intensidad de luminiscencia, I(t), observadas en la siguiente figura, Fig.2.5.1. Las medidas de éstas se han realizado utilizando el fluorímetro, FLS920, como se verá más adelante (3.2.4, 4.3). El proceso consistirá en excitar las muestras con una determinada longitud de onda ( $\lambda_{Ex}$ ), para lo que se usó la lámpara pulsada de microsegundos y tras suprimir la excitación medir los fotones emitidos en el proceso de desexcitación, para un intervalo de tiempo prefijado de 20 ms.



Fig.2.5.1 – Representación gráfica de decaimiento temporal de la intensidad luminiscente, I(t), de las distintas muestras de estudio.

## 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En los siguientes puntos se describirán las técnicas empleadas para el estudio y caracterización de nuestras muestras, así como los dispositivos empleados en cada caso.

#### 3.1 Absorción Óptica

La absorción óptica (AO) es una técnica espectroscópica que consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de intensidad ( $I_0(\lambda)$ ) sobre una muestra de espesor L, como se puede ver en la siguiente figura (Fig.3.1).



# **Fig.3.1** - Atenuación de un haz de luz de intensidad $I_0(\lambda)$ cuando se transmite a través de una muestra de espesor L. La intensidad transmitida $I(\lambda)$ es menor que la incidente $I_0(\lambda)$ .

Parte de la radiación con que se incide sobre la muestra es absorbida y parte transmitida, dando lugar a un haz de luz emergente con una intensidad I( $\lambda$ ), tras atravesar la muestra. Esta se relaciona con la intensidad del haz de luz incidente l<sub>0</sub>( $\lambda$ ) a través de la ley de absorción de *Lambert-Beer* mediante la ecuación;  $I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha(|\lambda|)L}$  donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción (debido a las transiciones desde el estado fundamental a estados excitados de la muestra), que indica el grado de atenuación de la intensidad de la luz I( $\lambda$ ), al atravesar la muestra. Este se relaciona con la absorbancia (A( $\lambda$ )) según la expresión,  $\alpha = 2.30 \frac{A(\lambda)}{L}$  y se mide en cm<sup>-1</sup>.

Para obtener los espectros de absorción óptica, deberemos medir la absorbancia (A( $\lambda$ )) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) con la que se incide sobre la muestra, [6] ya que la absorbancia se define como el logaritmo entre la intensidad incidente (I<sub>0</sub>( $\lambda$ )) y la transmitida (I( $\lambda$ )) a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ), siendo esta magnitud adimensional cuya expresión viene dada por;  $A(\lambda) = log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ .

Las medidas de la intensidad de cada haz,  $I_0 \in I$ , se realizan simultáneamente utilizando un espectrofotómetro de doble haz, a partir de éstas calculamos la absorbancia (A( $\lambda$ )).

El dispositivo empleado para realizar las medidas de absorbancia, ha sido el espectrofotómetro de doble haz (dos haces lo e l) *Cary 6000i de la marca Varian*, del cual se muestra la fotografía y un esquema del funcionamiento del mismo en la siguiente figura, Fig.3.1.1.



**Fig.3.1.1** – Esquema (mostrado a la izquierda) e imagen (a la derecha) del espectrofotómetro de doble haz "Varian Cary 6000i", utilizado para realizar las medidas de absorbancia en las muestras de estudio, proporcionando los datos, a partir de los que se obtendrán los correspondientes espectros de absorción.

El haz de luz procedente de la lámpara pasa por un filtro monocromador que lo transforma en un haz de luz monocromático, éste se divide en dos haces que atraviesan de forma simultanea la muestra de estudio (I) y la muestra de referencia (I<sub>0</sub>). Los haces emergentes con intensidades I( $\lambda$ ), I<sub>0</sub>( $\lambda$ ), pasan por un fotodetector y un amplificador transformándose en señales eléctricas amplificadas y finalmente recogidas por el PC.

Este dispositivo está dotado de dos lámparas (dos fuentes de luz), una halógena para VIS/IR y una de deuterio para el UV, que actúan como fuente de luz, un doblemonocromador y dos detectores (un fotomultiplicador para VIS/IR y un detector de InGaAs para IR) [15], además permite acoplar una esfera integradora para captar una mayor cantidad de luz difundida en la muestra a distintas direcciones. El siguiente montaje permite realizar medidas dentro del rango comprendido entre 170 y 1800 nm.

En nuestro caso cuyo objetivo es obtener los espectros de absorción de las distintas muestras implicadas en este trabajo, formadas por polvo cristalino (pequeños granos cristalinos de distintos elementos que conforman la muestra, del orden de las micras) a través de las medidas de absorbancia, que pueden hacerse de forma directa o difusa.

Las medidas de absorbancia realizadas de forma directa (luz pasa directamente), se obtienen a partir de las medidas de transmitancia, que es reciproca a la absorbancia  $(A(\lambda) = -log_{10} T(\lambda))$ . Al aplicar este procedimiento sobre nuestras muestras, éstas se saturan (son muy densas) lo que produce una pérdida de información que imposibilita la medición.

Finalmente, las mediciones se han llevado a cabo de forma difusa o por reflexión (luz se difunde), para lo cual se ha acoplado una esfera integradora al espectrofotómetro, minimizando así las pérdidas por reflexión, lo que permite detectar una señal mayor. Aplicando en este caso los mismos parámetros que utilizamos cuando hicimos las medidas de forma directa, con la salvedad, del empleo de una esfera integradora para realizar las medidas de la reflectancia (Configuration B, Fig.3.1.1).

El software del equipo convierte automáticamente la reflectancia en absorbancia obteniendo así los espectros de absorción, en los que se representará absorbancia,  $A(\lambda)$  (eje de ordenadas), frente a la longitud de onda,  $\lambda$  (eje de abscisas).

# 3.2 Fotoluminiscencia

Tanto la **espectroscopia de emisión** como la de **excitación**, solo se aplican en materiales luminiscentes a diferencia de la absorción óptica (AO) [1].

Estas técnicas proporcionan mayor información espectroscópica que la AO, debido a su carácter selectivo que permite hacer barridos de emisión o de excitación según el caso en que nos encontremos, seleccionaremos una única longitud de onda que fijaremos.

En el caso en que el barrido sea de emisión, se seleccionará una longitud de onda de excitación ( $\lambda_{Ex}$ ), obteniendo así el espectro de emisión, si se hace un barrido de excitación, se fija longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ), para obtener el espectro de excitación.

## 3.2.1 Espectroscopía de Emisión o Luminiscencia

La espectroscopia de emisión o luminiscencia es una técnica en la que se excita una de las bandas de absorción de la muestra a estudiar, empleando una fuente de luz a una determinada longitud de onda de excitación ( $\lambda$ ex).

El proceso de desexcitación radiativa que se producirá a continuación dará lugar al espectro de emisión. Se representará la Intensidad de la luz emitida (I ( $\lambda$ )) para una determinada longitud de onda de excitación ( $\lambda_{Ex}$ ), que proviene del proceso de desexcitación en función de la longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ).

# 3.2.2 Espectroscopía de Excitación

Esta técnica es una variante de la espectroscopia de emisión, en la que se ilumina la muestra que estamos estudiando con un haz de luz variable, predeterminando o fijando la longitud de onda ( $\lambda$ ), que en este caso será una longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ), para obtener el correspondiente espectro de excitación, en el que se representará la Intensidad de la luz emitida para una determinada longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ) ya fijada, frente a longitud de onda de excitación ( $\lambda_{EX}$ ).

#### 3.2.3 Descripción de los dispositivos que se han utilizado para determinar los Espectros de Emisión y Excitación.

Para la obtención de los espectros de Emisión o Luminiscencia y Excitación se han utilizado los Fluorimetros, **FluoroMax-2 y FLS920**, que podemos encontrar en **DCITIMAC** (Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada), en los que se puede bajar hasta un resolución espectral  $\Delta\lambda$ , de 0.05 nm. (Ver Fig.3.2)



**Fig.3.2** – Fluorímetros, FluoroMax-2 (a la izquierda) y FLS920 (a la derecha), usados en las mediciones de luminiscencia, excitación y tiempos de vida radiativos (FLS920) para las distintas muestras que han intervenido en el estudio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>). A partir, de las medidas resultantes se obtendrán los espectros de emisión, excitación y curvas de desexcitación a través de las cuáles, se calcula el tiempo de vida luminiscente.

[4.1] Un instrumento de fluorescencia de uso generalizado como muestra el esquema de la siguiente figura (Fig.3.2.0), consta de (1) una fuente de radiación, (2) un filtro primario o monocromador de excitación, (3) una celda portamuestras, (4) un filtro secundario o monocromador de emisión , (5) un fotodetector y (6) un dispositivo de salida de datos.

En el filtro o monocromador de excitación que esta entre la fuente de radiación y la muestra se seleccionan las longitudes de onda de la radiación que produce la fuente y que son dirigidas hacia la muestra que se encontrará en el portamuestras. La luminiscencia resultante del paso de la radiación a través de la muestra es aislada por el filtro secundario o monocromador, que se encuentra entre la muestra y el fotomultiplicador. Ésta es dirigida al fotodetector que mide la potencia de la radiación emitida, generando una señal eléctrica. Finalmente, se obtendrán los datos correspondientes a cada medición gracias al dispositivo de salida de datos.



Fig.3.2.0 - Esquema de los componentes básicos utilizados en la instumentación para medir la fluorescencia.

En la siguiente figura (Fig.3.2.1) se muestra el esquema para ambos Fluorímetros (FluoroMax-2, FLS920), con los cuales medimos la distribución espectral de emisión de fluorescencia (espectro de emisión) y las variaciones en la radiación espectral de emisión con longitud de onda de excitación,  $\lambda_{Ex}$  (espectro de excitación).

Ambos equipos detectan la intensidad luminosa en función de la longitud de onda en cada caso, obteniendo así los correspondientes espectros de emisión y excitación.

Para el caso de las muestras utilizadas en este trabajo, en la medición llevada a cabo con el Fluorímetro FLS920, se ha puesto un filtro de 645nm entre la muestra y el haz con el fin de evitar la aparición de armónicos.



**Fig.3.2.1** - Montaje de los fluorímetros, FluoroMax-2 (a la izquierda) y FLS920 (a la derecha), utilizados para determinar los espectros de emisión y excitación óptica [1, 12].

#### FluorMax-2

Dispositivo que consta de un monocromador de excitación por el que pasa la luz que proviene de la lámpara de Xenón de 150W, este permite seleccionar la longitud de onda ( $\lambda$ ) que incide sobre la muestra. Una parte de esta luz es absorbida por la muestra que emite luz en todas direcciones. Parte de esta luz emitida pasa a través de un segundo filtro o monocromador de emisión y llega al detector, que normalmente se encuentra a 90° con respecto al haz de luz incidente, asegurándonos de esta forma que la luz que llega al detector sea la emitida por la muestra y no la luz de la lámpara, minimizando así el ruido proveniente de la lámpara que obtenemos en las medidas de los espectros de Emisión y Excitación.

Los datos resultantes de las mediciones realizadas en el estudio de las muestras, se obtienen gracias a un dispositivo de salida de datos (PC), que forma parte del dispositivo (Esquema de FluoroMax-2, se muestra a la izquierda en Fig.3.2.1).

## FL\$920

Este dispositivo se compone de dos monocromadores dobles (monocromador de excitación y monocromador de emisión), una lámpara de arco de Xenón (Xe900) de 450W, una lámpara pulsada de microsegundos de Xenón (µF920) para medidas de tiempos de vida de fosforescencia de 1ms hasta de 10s [14], una lámpara pulsada (nF920) de hidrogeno de nanosegundos, un diodo laser y varios diodos led.

El software de este Fluorímetro permite realizar correcciones de forma automática en las medidas (espectros de emisión y excitación corregidos) con la autocalibración en la inicialización del sistema.

La luz emitida por la lámpara de Xenón (Xe900), pasa por el filtro de excitación (doblemonocromador) e incide sobre la muestra que absorbe parte de esta luz y la emite. Esta luz emitida por la muestra, pasa a través del filtro o monocromador de emisión (doblemonocromador) y es detectada por el fotodetector que la transforma en una señal eléctrica, los datos que se obtienen, se reflejaran en un dispositivo de salida de datos (PC), como ocurría en el FluoroMax-2 (Esquema del Fluorímetro FLS920 se muestra a la derecha en Fig.3.2.1).

#### 3.2.4 Variación de la luminiscencia con el tiempo. Tiempo de vida radiativo.

El tiempo de vida luminiscente ( $\tau$ ) se determinará teniendo en cuenta que este es un parámetro espectroscópico como se comentó anteriormente (ver 2.5 - tiempo de vida luminiscente) ligado a procesos de desexcitación en el que su inverso (1/ $\tau$ ) representa la evolución temporal de la luminiscencia tras el cese brusco de la excitación [7].

En nuestro caso se estudia la desexcitación del ion trivalente Cr<sup>3+</sup>, cuyas transiciones electrónicas son puramente radiativas, en el cual el tiempo de vida asociado al centro luminiscente (Cr<sup>3+</sup>) donde tienen lugar la emisión y excitación en condiciones ambiente, se encuentra en torno a 3ms y forma parte de las impurezas que se presentan en todas nuestras muestras.

Para las muestras empleadas en este estudio, el tiempo de vida luminiscente (radiativo) se ha medido con el Fluorimetro, FLS920, poniendo un filtro de 645nm (entre la muestra y el haz), con una longitudes de onda de emisión y excitación determinadas para un tiempo de 20ms, fijando inicialmente la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{Ex}$ ), para cada muestra de la que se hace el estudio.

Analizando la curva obtenida en el proceso de desexcitación, en el que se representa la variación de la señal o intensidad luminiscente con respecto al tiempo y se define por una función exponencial  $(I(t) = I_0 * e^{-t/\tau})$ , podemos determinar el tiempo de vida de cada muestra.

# 3.3 Espectroscopía de Emisión en alta resolución

La espectroscopía de emisión en alta resolución [7] se ha llevado a cabo, a través del mini espectrómetro (Ocean Optics) más un CCD (convierte señal analógica en digital), lo que proporciona una alta resolución y mayor precisión en la medida. El estudio se ha realizado empleando un montaje de espectroscopía Raman (Fig.3.3.1).

En nuestro caso utilizamos esta técnica experimental en condiciones ambiente, donde las muestras se excitan con un láser de diodo a una longitud de onda,  $\lambda_{EX\_LASER} = 530$  nm, para así obtener espectros de emisión con picos mejor definidos que los que se obtuvierón empleando los Fluorímetros, FluoroMax-2 y FLS920.



**Fig.3.3.1** — Montaje de espectroscopía Raman utilizado para determinar el espectro de emisión en este trabajo, formado por un doblemonocromador (U1000), detector CCD refrigerado y láser de Kriptón (Kr<sup>+</sup>), el cual se encuentra en el DCITIMAC (Facultad de Ciencias - Universidad de Cantabria) [7]. Esquema del microscópio óptico confocal (a), donde el láser de diodo es la fuente de excitación ( $\lambda_{EX}$  = 530 nm) que sustituye al láser de Kriptón y el mini espectrómetro Ocean sustituye al U1000.

# 3.4 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica experimental utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la estructura de los materiales. En la interacción de Rayos X con la materia se pueden presentar dos fenómenos:

a) Fluorescencia, cuando los fotones (hv) sufren una serie de procesos de dispersión inelásticos al incidir sobre el blanco, lo que genera una ionización en el átomo que expulsa un electrón de las capas internas, dejando un hueco vacante que será ocupado por un electrón de las capas superiores, evitando así la inestabilidad que crea el hueco vacante que deja el electrón expulsado, emitiéndose a su vez un fotón (hv).

b) Difracción de Rayos X, cuando se produce una desviación de la radiación electromagnética de la longitud de onda ( $\lambda$ ) con que se incide, siendo esta  $\lambda \approx 1$ Å (distancia entre planos cristalinos), sin que haya pérdida de energía. Esta radiación (haz difractado) se dispersa de forma elástica con la misma longitud de onda que la radiación incidente la cual origina el fenómeno de difracción de Rayos X, utilizado en este trabajo para el estudio de las fases y del tamaño de los cristales.



# **Fig.3.4.1** - Muestra los esquemas de la Ley de Bragg (a la izquierda) y de un difractómetro de Rayos X (a la derecha).

El proceso de difracción de Rayos X viene descrito por la *"Ley de Bragg"*, que relaciona la distancia interplanar, "d" y el ángulo " $\theta$ ", que es la mitad del ángulo formado por el haz difractado y el haz incidente. Esta ley quedará definida por la siguiente ecuación:

$$2dsen\theta = n\lambda$$

Donde "n" es el orden de difracción que ha de ser un entero y  $2dsen\theta$ , es la diferencia de camino entre dos haces reflejados (ver figura, Fig.3.4.1).

Por último, para que se cumpla la *ley de Bragg*, la interferencia ha de ser constructiva, lo que significa que la diferencia de camino ha de ser igual a un número entero (n) de veces la longitud de onda  $(\lambda)$ .

En nuestro caso, se ha utilizado el *difractómetro de Rayos X "Bruker D8 Advance"* (ver Fig.3.4.2), para el estudio por difracción de Rayos X al que sometemos nuestras muestras y de esta forma obtener los datos cuya representación dará lugar *al "Diagrama de difracción de Rayos X o Difractograma"*.



**Fig.3.4.2** - Ala izquierda, Difractómetro de Rayos X, "Bruker D8 Advance", utilizado en este trabajo para la caracterización estructural de nuestras muestras, determinando su estructura cristalina (fases que se dan, tamaño de la partícula y grado de cristalización), a partir, del patrón de difracción de rayos X resultante. A la derecha se presenta un esquema de este dispositivo.

Veamos ahora el Difractograma que se ha obtenido para las muestras de estudio, una vez utilizado el difractómetro de Rayos X (ver Fig.3.4.2).



**Fig.3.4.3** – Difractograma de las muestras, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>.

A través de la difracción de Rayos X podemos caracterizar estructuralmente un material, [15] obtener información sobre la celda unidad, determinar el número de fases así como su proporción y estimar el tamaño medio de los cristales (L) que forman el material, a partir de la anchura de los picos de difracción (Bc).

El *tamaño de los cristales o tamaño de grano (L)*, se relaciona con el ensanchamiento del pico de difracción (Bc), a través de la ecuación de Scherrer [7, 15, 17, 18]:

$$(3.4.1) Bc = \frac{k\lambda}{Lcos\theta}$$

Donde  $k \approx 1 y \theta$  es el ángulo de Bragg correspondiente a la posición del centro del pico.

Las *tensiones internas del material* ( $\eta$ ), también afectan a la anchura de los picos:

$$(3.4.2) \qquad Bs = \eta \tan\theta$$

Ambos factores contribuirán al ensanchamiento de los picos de difracción, B, de la forma B = Bc + Bs (forma Lorentziana). Esto será tratado con más detalle en el punto 4.4.1, "Resultados y Análisis".

# 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Antes de realizar el estudio espectroscópico de las muestras para lo cual se utilizarán diferentes dispositivos, estas se someterán a un proceso de recocido (tratamiento térmico a altas temperaturas), de este modo disminuimos el ruido y determinamos con mayor exactitud los picos que definen las bandas y líneas de los espectros de Excitación, Emisión y Absorción. Por tanto, las medidas espectroscópicas que se obtienen son más precisas, como se puede ver en la siguiente figura (Fig.4).



Fig.4 – Espectros de Emisión, Excitación y Absorción de las muestras, 1.1  $(Al_2O_3:1\%Bi^{3+}-0.5\%Cr^{3+})$ , 1.2  $(Al_2O_3:1\%Ce^{3+}-0.5\%Cr^{3+})$ , 1.3  $(Al_2O_3:0.5\%Cr^{3+})$ antes y después del recocido.

En conclusión, aquellas muestras que tienen más cantidad de Cr<sup>3+</sup> aislado como ión se disuelven mejor y al realizar el proceso de recocido, se forman cristales con un grado de cristalización mayor, lo que se refleja en las propiedades ópticas de las mismas, con espectros de absorción, excitación y emisión más próximos al rubí, como ocurre en las muestras dopadas con cromo trivalente (Cr<sup>3+</sup>). Mientras que en las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup>, donde la proporción de Cr<sup>3+</sup> disuelto (como ión) es menor puesto que hay una parte de Cr<sup>3+</sup> agregado (forman agregados de Cr<sup>3+</sup>), se han disuelto menos. Por esta razón, al hacer el recocido, se formarán cristales con menor grado de cristalización, dando como resultado espectros de absorción, excitación y emisión ligeramente distintos al rubí.

#### 4.1 Espectros de Absorción de las Muestras.

La absorción óptica es una técnica que consiste en la medición de la absorbancia de una muestra en función de la longitud de onda, A ( $\lambda$ ). La absorbancia está definida como el logaritmo del cociente entre la intensidad incidente sobre la muestra y la intensidad transmitida a una determinada longitud de onda.

Los espectros de absorción que se han obtenido a partir de las medidas de absorbancia  $(A(\lambda))$  para las distintas muestras estudiadas en este trabajo, se han realizado de manera difusa por reflectancia, utilizando el *Espectrofotómetro Cary 6000 i*, haciendo un barrido entre 1000 nm y 200 nm a una velocidad de barrido de 60nm/s, un tiempo de 0.5s, y una resolución espectral  $(\Delta\lambda)$  de 0.5nm (ver figura Fig.4.1).

Una vez obtenidos los espectros de absorción, observaremos dos bandas de absorción correspondientes a las transiciones  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  y  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ . Para ver los picos correspondientes a las líneas R1 y R2 del espectro que no pueden verse a simple vista, se ha hecho la segunda derivada para cada muestra, como puede verse en la siguiente figura, donde únicamente aparece el pico que corresponde a la línea R2.



Fig.4.1 - Espectros de absorción óptica de las muestras: 1.1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>), 1.2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>), 1.3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.5%Cr<sup>3+</sup>) y 1.5 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>).

Una vez obtenidos los datos experimentales, se hará el cálculo y análisis de los mismos con ayuda del programa Grams. Por otra parte, se utilizará KaleidaGraph para la representación gráfica y correspondientes ajustes en cada caso, comparando los espectros de las distintas muestras, como puede verse en la figura Fig.4.1

#### AJUSTES ESPECTROS ABSORCION offset



#### **MUESTRA 1.1**

#### **MUESTRA 1.2**



#### **MUESTRA 1.3**



#### **MUESTRA 1.5**



Muestras	Picos	Centro (cm-1)	Altura	Anchura
	1	46352.365	0.17224811	4840.1408
muestra 1.1 (Al2O3:1%Bi³+- 0.5Cr³+)	2	38948.719	0.86848629	18373.426
	3	27934.596	0.13157126	5102.6571
	4	24797.878	0.32042805	5399.9176
	5	17669.818	0.005722078	1424.0577
	1	45677.336	0.19656282	5331.7954
	2	38629.784	0.64251973	11338.936
$m_{10}$ costro 1 2 (Al2O2:10/ Co <sup>3+</sup> 0 5Cr <sup>3+</sup> )	3	31241.62	0.42361608	7790.388
muestra 1.2 (Al2O3:1%Ce <sup>21</sup> - 0.5Cr <sup>24</sup> )	4	27408.2	0.17514	4700.12
	5	24664.73	0.18514002	6446.5225
	6	17721.1	0.04953	5647.63
	1	36675.0915	0.38738884	12695.187
	2	29269.173	0.18401525	3511.0745
muestra 1 3 (Al2O3:0 5 $Cr^{3+}$ ) (26/00)	3	26931.342	0.22326022	3114.7271
Indestra 1.5 (Al205.0.5Cl ) {20/08}	4	24570	0.26783026	5474.4051
	5	17900.3	0.30532	8756.48
	6	14438	0.10734	85.2453
muestra 1.5 (Ruby)	1	25497.679	0.031088178	3182.8493
	2	23091.727	0.036325259	2947.518
	3	18843.378	0.035786039	2092.8939
	4	17214.638	0.042640165	1925.6849
	5	14438.3	0.00236	98.771

 → Pico único para un mismo centro.

 $\blacksquare$   $\rightarrow$  Picos distintos que pertenecen a un mismo centro.

➡ → Picos distintos que pertenecen a un mismo centro.

**Tabla 4.1** – Valores de los centros, altura y anchura de las bandas de absorción para las muestras (muestra 1.1, 1.2, 1.3, 1.5) que intervienen en el estudio.

En la Tabla 4.1, observamos que en algunos casos para un mismo pico hay dos centros, para tener un único centro se usa la expresión  $C = \frac{(C_1 * a_2) + (C_2 * a_1)}{a_1 + a_2}$ . A partir de la misma, se obtienen los centros correspondientes a las bandas y líneas débiles para cada una de las muestras ajustadas:

```
m_1.1 → C<sub>1</sub> ~ 215.7nm; C<sub>2</sub> ~ 340.3nm; C<sub>3</sub> ~ 403.3nm; C<sub>4</sub> ~ 566nm

m_1.2 → C<sub>1</sub> ~ 227.1nm; C<sub>2</sub> ~ 350.5nm; C<sub>3</sub> ~ 405.4nm; C<sub>4</sub> ~ 564.3nm

m_1.3 → C<sub>1</sub> ~ 272.7nm; C<sub>2</sub> ~ 354.5nm; C<sub>3</sub> ~ 407nm; C<sub>4</sub> ~ 558.7nm; C<sub>5</sub> ~ 692.6nm

m_1.5 → C<sub>1</sub> ~ 410nm; C<sub>2</sub> ~ 552.5nm; C<sub>3</sub> ~ 692.6nm
```

Una vez hechos todos los análisis tomaremos los valores de los centros más próximos a las bandas de absorción en 407nm ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ ) y 554nm ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ), así como de las líneas R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub> ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ ), las cuales se sitúan en 692.8 y 694.3 nm, respectivamente.

La siguiente tabla muestra los valores obtenidos para los centros correspondientes a las bandas intensas y líneas finas (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>) a partir del espectro de absorción.

	Centros (C/nm) de las bandas de absorción y líneas débiles, tipo spin-flip (R1 y				
Muestras	Bandas de Absorción (C/	R <sub>2</sub> (C/nm)			
	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub>	<sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub>	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$		
m_1.1	403.3	566.0			
m_1.2	405.4	564.3			
m_1.3	407.0	558.7	692.6		
m_1.5	410.0	552.5	692.6		

A la vista de los resultados obtenidos en el proceso de absorción llevado a cabo en condiciones ambiente podemos concluir que para las muestras m\_1.1 y m\_1.2, únicamente se observan las bandas de absorción. Mientras que en las muestras m\_1.3 y m\_1.5 podemos ver además de las dos bandas de absorción, una de las líneas que corresponde a R2, en este caso se encuentra situada en 692.6 nm (ver Tablas 4.2 y 4.3).

MUESTRAS	PICO	TRANSICIÓN	POSCIÓN/nm	E/cm <sup>-1</sup>	E/eV
m 11	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	403.3	24798	3.08
[1]	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	566.0	17670	2.19
$(AI_2O_3:1\%BI_{3^+}-0.5\%Cr_{3^+})$	3	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$			
m 12	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	405.4	24667	3.06
$(A_{1}) \cap (1) \cap (2^{3+1})$	2	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	564.3	17721	2.20
(AI2O3.1%CE*** 0.5%CI**)	3	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$			
m 13	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	407.0	24570	3.05
$(A_{1}^{-})^{-1}$	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	558.7	17900	2.22
$(A12O3.0.5\%C1^{-1})$	3	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	692.6	14438	1.79
m 15	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	410.0	24390	3.03
$\mathbf{Rubi} (Al_2 \bigcirc 1\% \bigcirc r^{3+})$	2	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	552.5	18100	2.25
	3	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	692.6	14438	1.79

**Tabla 4.3** - Valores de la longitud de onda, posición y energía correspondientes a las bandas de las distintas muestras estudiadas en absorción.

Con las energías de las bandas, Tabla 4.3, obtenemos los parámetros de Racah B y C, a través de las expresiones (4.4.1) y (4.4.2). Estos parámetros se utilizarán para hallar los valores de los cocientes 10Dq/B y E/B, en cada muestra.

Los valores de E/B para las distintas bandas se representarán en la vertical definida por el cociente  $\frac{10Dq}{B}$ , en el diagrama de Tanabe – Sugano para el ión Cr<sup>3+</sup> (configuración 3d<sup>3</sup>). De esta forma, obtenemos los niveles donde se producen las transiciones en la absorción.

Expresiones que se utilizan en el cálculo de los parámetros de Racah [4.2]:

(4.4.1) 
$$\frac{B}{Dq} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)^2 - 10\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right)}{15\left(\left(\frac{\Delta E}{Dq}\right) - 8\right)}$$
(Deducimos B)

(4.4.2) 
$$(E(^{2}E)/B) \approx 3.05 (C/B) + 7.09 - 1.80 (B/Dq)$$
 (Deducimos C)

Muestra **m\_1.1** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>- 0.5%Cr<sup>3+</sup>)

Se toma la energía de la primera banda,  $10Dq = E ({}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}) = 17670 \text{ cm}^{-1} = 2.19 \text{ eV}$ y se calcula la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados  ${}^{4}T_{2}$  y  ${}^{4}T_{1}$ ,  $\Delta E = 7128 \text{ cm} - 1 = 0.89 \text{ eV}.$ 

A partir de la expresión (1) deducimos B:

$$B = 1767 \left[ \frac{\left( \frac{7128}{1767} \right)^2 - 10\left( \frac{7128}{1767} \right)}{15\left( \left( \frac{7128}{1767} \right) - 8 \right)} \right] = 715 \ cm^{-1} \rightarrow B = 715 \ cm^{-1} = 0.09 \ eV$$

En este caso la energía del doblete (E ( ${}^{2}E$ ) = E ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ ) = --), responsable de las líneas finas R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub>, no se encuentra dentro del barrido hecho entre 1000 nm y 200 nm, lo mismo ocurrirá con la **muestra m\_1.2**. Por tanto en estos casos (muestras m\_1.1, m\_1.2) <u>C no se calcula</u>, ya que está ligado a estados ( ${}^{4}T_{2}$ ,  ${}^{4}T_{1}$ ) con la misma multiplicidad ( ${}^{4}F$ ) que el fundamental ( ${}^{4}A_{2}$ ), lo que no impide hallar el valor de B y hacer las energías relativas de los términos (E/B), que corresponden a las bandas que observamos en el espectro de absorción.

En las muestras m\_1.3 y m\_1.5 cuyos estados <sup>2</sup>E (<sup>2</sup>G) difieren en multiplicidad con el fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> (<sup>4</sup>F), si <u>se calculará C</u>, a partir del valor de la energía del doblete (E (<sup>2</sup>E)). Deducimos el valor del cociente a partir de los valores de C y B, que compararemos con el dado para el diagrama de Tanabe – Sugano en la configuración d<sup>3</sup> del ión Cr<sup>+3</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rubí), que es C/B= 4.8;

**m\_1.3** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>) → Energía del doblete (E (<sup>2</sup>E)) = E (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>2</sup>E) = 14438 cm<sup>-1</sup> =1.79 eV

Siendo B = 653 cm<sup>-1</sup> = 0.081 eV, 10Dq = 17900 cm<sup>-1</sup> = 2.22 eV y C = 3356 cm<sup>-1</sup> = 0.42 eV  $\rightarrow$  C/ B = 5.2

 $(2) C = \frac{B}{3.05} \left[ \left( E \left( {}^{2}E \right) / B \right) - 7.09 + 1.80 \frac{B}{Dq} \right] \rightarrow C = \frac{653}{3.05} \left[ \frac{14438}{653} - 7.09 + 1.80 \frac{653}{1790} \right] = 3356 cm^{-1} = 0.42 eV$ 

m\_1.5 (Rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>)) → Energía del doblete (E (<sup>2</sup>E)) = E (<sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>2</sup>E) = 14438 cm<sup>-1</sup> =1.79 eV

Siendo B = 605 cm<sup>-1</sup>= 0.075 eV, 10Dq = 18100 cm<sup>-1</sup> = 2.25 eV y C = 3447 cm<sup>-1</sup> = 0.43 eV → C/B = 5.7

A la vista de los resultados obtenidos para los cocientes C/B de las muestras m\_1.3 y m\_1.5 podemos decir, que la muestra m\_1.3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>) es la que más se aproxima al cociente dado para el rubí.

MUESTRAS	$10\mathrm{Dq} = \mathbf{E} \left( {}^{4}\mathrm{Az} \rightarrow {}^{4}\mathrm{Tz} \right)$	ΔE/cm <sup>-1</sup>	$\Delta E / eV$	B/cm <sup>-1</sup>	B/eV	10Dq/ B	E/ B
<b>m_1.1</b> (Al2O3:1%Bi <sup>3+</sup> - 0.5%C <b>r</b> <sup>3+</sup> )	17670 cm <sup>-1</sup> = 2.19 eV	7128	0.89	715	0.089	25	Banda ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ ) = 35 Banda ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ) = 25
<b>m_1.2</b> (Al2O3:1%Ce <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	17721 cm <sup>-1</sup> = 2.20 eV	6946	0.86	690	0.086	26	Banda ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ ) = 36 Banda ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ) = 26
<b>m_1.3</b> (Al2O3:1% Cr <sup>3+</sup> )	17900 cm <sup>-1</sup> = 2.22 eV	6670	0.83	653	0.081	27	Banda( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> )=38 Banda( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> )=27 Línea R <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E)=22
<b>m_1.5</b> Rubí (Al2O3:1% Cr <sup>3+</sup> )	18100 cm <sup>-1</sup> = 2.25 eV	6290	0.78	605	0.075	30	Banda( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>1</sub> )= 40 Banda( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>4</sup> T <sub>2</sub> )= 30 Línea R <sub>2</sub> ( <sup>4</sup> A <sub>2</sub> → <sup>2</sup> E)=24

**Tabla 4.4** – Valores con los que se calcula la vertical del diagrama de Tanabe – Sugano definida por el cociente (10Dq/B) y los valores de E/B para las bandas y líneas de las distintas muestras estudiadas en absorción.

Representamos en el diagrama de Tanabe-Sugano los valores de E/B de las distintas bandas y del cociente 10Dq/B para el Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dados en la Tabla 4.4 para las distintas muestras (m\_1.1, m\_1.2, m\_1.3 y m\_1.5) que se estudian en la absorción.

Diagramas Tanabe - Sugano



Fig.4.2 – Se comparará la línea vertical de cada muestra con la línea vertical que representa el valor 10Dq/B = 28.5, en el Diagrama de Tanabe-Sugano para el ión  $Cr^{3+}$  (configuración  $3d^3$ ) en un entorno octaédrico. Los valores de E/B (energía en unidades de B) que se obtienen experimentalmente para las distintas muestras, a), b), c) y d) a través de los espectros de absorción óptica, se representan por puntos azules (bandas) y rojos (líneas finas  $\rightarrow$  energía del doble, <sup>2</sup>E).

A partir de la representación en el diagrama de Tanabe-Sugano para los valores de E/B de las distintas bandas en la vertical dada por 10Dq/B, obtenemos los niveles a los que tienen lugar las transiciones para la absorción realizada en nuestras muestras. La intersección de la vertical dada por 10Dq/B con las curvas de energía de los distintos estados en el diagrama de Tanabe-Sugano representa la estructura electrónica completa del  $Cr^{3+}$  en  $Al_2O_3$  para cada una de las muestras a),b),c) y d), sometidas a estudio, como se muestra en la Fig.4.2.

Por último, observando las distintas muestras obtenidas de forma experimental mediante la medición con el *Espectrofotómetro Cary 6000 i* (ver Fig.4.1) se puede decir, que la muestra m\_1.3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.5%Cr<sup>3+</sup>), con un porcentaje del 0.5% de Cr<sup>3+</sup> es la que más se aproxima al comportamiento del rubí, seguida de la muestra m\_1.5 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1%Cr<sup>3+</sup>) con un 1% de Cr<sup>3+</sup>.

En las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> la primera Banda es más ancha y alta que la segunda, lo que indica que esta se atenúa y actúa como un filtro enmascarando al Cr<sup>3+</sup> (efecto pantalla), lo que provoca una deformación en las bandas del espectro de absorción. Por otra parte, se ven mejor diferenciadas las bandas en la muestra dopada con Bi<sup>3+</sup> que en la dopada con Ce<sup>3+</sup>, manifestando que aquella que contiene Bi<sup>3+</sup> absorbe mejor la luz.

Teniendo en cuenta que la cantidad de  $Cr^{3+}$  disuelto, como ión, es mayor en las muestras dopadas únicamente con  $Cr^{3+}$  que en las muestras con  $Bi^{3+}/Cr^{3+}$  y  $Ce^{3+}/Cr^{3+}$ , en las que la fracción de  $Cr^{3+}$  agregado (formando agregados de  $Cr^{3+}$ ) es mayor que la de  $Cr^{3+}$  aislado (como ión) en disolución. Esto afecta al número de centros luminiscentes que menor, provocando que estas muestras absorban menos luz dando como resultado espectros de absorción con bandas menos intensas y líneas débiles (R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>) correspondientes a las transiciones  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$ , poco intensas por lo que no se observan.

Esto se refleja en el diagrama de Tanabe-Sugano a la hora de calcular el valor de 10Dq/ B que se desplazará del valor calculado para el rubí en 10Dq/ B = 28.5, donde la muestra que más se aproxima a este valor es m\_1.3, con un valor de 10Dq/ B = 27, como se puede observar en la figura, Fig.4.2.

#### 4.2 Espectros de Luminiscencia y Excitación de las Muestras.

El estudio de las propiedades espectroscópicas se llevará a cabo, a través del análisis de los espectros de emisión y excitación obtenidos en las distintas muestras que se estudian en este trabajo. A partir de las medidas realizadas con los flurímetros (FluoroMax2 y FLS920) y mediante espectroscopía de emisión en alta resolución.

Los espectros de luminiscencia o emisión consisten, en la medida de la intensidad  $(I(\lambda))$  de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda  $(\lambda)$  cuando ésta se excita, con una determinada longitud de onda  $(\lambda \epsilon x)$ .

En este caso, donde estamos trabajando a temperatura ambiente, la excitación es debida a la absorción de radiación electromagnética (fenómeno tratado en 4.1), que procede de una fuente de luz, sobre la banda de absorción correspondiente a la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ . Esta transición tiene lugar en la primera banda del espectro de excitación, por lo que las longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{Ex}$ ) que fijaremos en la emisión, se darán en torno a,  $\lambda_{Ex} = 554$  nm.

Una vez obtenidos los datos resultantes de las mediciones realizadas con los flurímetros y por espectroscopía de emisión en alta resolución, se representará la intensidad en cps (cuentas por segundo) frente a la longitud de onda en nm (nanómetros), utilizando el programa KaleidaGraph. Se hará la representación gráfica para cada una de las muestras que intervienen en el estudio, como se observa en las siguientes figuras (Fig.4.2.1, Fig.4.2.2, Fig.4.2.3). A la vista de los resultados que se muestran, podemos decir en primera instancia, que las medidas realizadas con FluoroMax2, quedan descartadas ya que la muestra de rubí no se incluyó, puesto que la medida resultante era mala.

En nuestro caso, el tratamiento de los datos resultantes se hará, en la emisión, a partir de las medidas obtenidas por espectroscopía de emisión en alta resolución, utilizando el mini espectrómetro, Ocean. Mientras que para la excitación se tomarán los datos obtenidos con el fluorímetro, FLS920. Puesto que los datos obtenidos con estos dispositivos, son más precisos, los cuales dan como resultado espectros con picos y bandas mejor definidos y con menor ruido.

El tratamiento de los datos se ha llevado a cabo, utilizando el programa GRAMS, que es un programa de cálculo y análisis de datos.

# 1/ muestra 1.1 ( $AI_2O_3:1\%Bi^{3+}-0.5\%Cr^{3+}$ );2/ muestra 1.2 ( $AI_2O_3:1\%Ce^{3+}-0.5\%Cr^{3+}$ );3/ muestra 1.3 ( $AI_2O_3:0.5\%Cr^{3+}$ ) [26/09];4/ muestra 1.4 ( $AI_2O_3:0.5\%Cr^{3+}$ ) [11/06];5/ muestra 1.5 ( $AI_2O_3:1\% Cr^{3+}$ ) [Rubí ].



Fig.4.2.1 – Espectros de emisión de las muestras (1/, 2/, 3/, 4/, 5/) que se han obtenido con los fluorímetros, FluoroMax2 (a) y FLS920 (b). Los espectros son el resultado de las mediciones realizadas en a) y b). <u>En a) utilizando FluoroMax2</u>, con una resolución espectral de  $\Delta\lambda = 0.05$  nm, en un intervalo de tiempo de 0.3 s, para longitudes de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ) resultantes en el rango de [688, 698] nm. Las longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{EX}$ ), aplicadas a cada una de las muestras estudiadas en este caso fueron,  $\lambda_{EX} = 556$  nm (1/),  $\lambda_{EX} = 558$  nm (2/ y 3/),  $\lambda_{EX} = 557$  nm (4/), y  $\lambda_{EX} = 553$  nm (5/). <u>En b) utilizando FLS920</u>, se emplea un filtro de corte de 645 nm, para longitudes de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ) resultantes en el rango de [680, 700] nm con una resolución espectral de  $\Delta\lambda = 0.05$  nm, en un intervalo de tiempo de 0.5 s. Las longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{EX}$ ) en este caso fueron,  $\lambda_{EX} = 557$  nm (1/),  $\lambda_{EX} = 560$  nm (2/),  $\lambda_{EX} = 558$  nm (3/, 4/ y 5/).



Fig.4.2.2 – Espectros de emisión de las muestras (1/, 2/, 3/, 4/, 5/) que se han obtenido mediante espectroscopía de emisión en alta resolución. Los espectros son el resultado de las mediciones realizadas con el mini espectrómetro Ocean, para una longitud de onda de excitación,  $\lambda_{EX} = 530$  nm en un intervalo de tiempo de 3s.

#### 1/ muestra 1.1 ( $AI_2O_3$ :1% $Bi^{3+}$ -0.5% $Cr^{3+}$ ) ; 3/ muestra 1.3 ( $AI_2O_3$ :0.5% $Cr^{3+}$ ) [26/09] ; 5/ muestra 1.5 ( $AI_2O_3$ :1% $Cr^{3+}$ ) [Rubí ].

#### 2/ muestra 1.2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>); 4/ muestra 1.4 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>) [11/06];



**Fig.4.2.3** – Espectros de excitación de las muestras (1/, 2/, 3/, 4/, 5/), obtenidos con los fluorímetros, FluoroMax2 (a) y FLS920 (b). Los espectros se han obtenido, a partir de las mediciones realizadas en a) y b). <u>En a) utilizando FluoroMax2</u>, con una resolución espectral de  $\Delta\lambda = 0.5$  nm en un intervalo temporal de 0.3 s, para longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{EX}$ ) resultantes en el rango de [370, 670] nm. La longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ), fijada en cada una de las muestras fue,  $\lambda_{EM} = 694$  nm. <u>En b) utilizando FLS920</u>, se emplea un filtro de corte de 645 nm, con una resolución espectral de  $\Delta\lambda = 0.2$  nm y un intervalo temporal de 0.3 s, para longitudes en el rango de [250, 680] nm. La longitud de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ), fijada en cada muestra fue,  $\lambda_{EM} = 694$  nm.

Observando las figuras, podemos decir, que tanto en la emisión como en la excitación, las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup> /Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> /Cr<sup>3+</sup> tienen espectros menos intensos, con picos y bandas de menor altura, que aquellas que se han dopado con Cr<sup>3+</sup>. Esto se debe, a la cantidad de Cr<sup>3+</sup> que hay disuelto como ión en las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup> /Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup> /Cr<sup>3+</sup>, en las cuáles una parte del Cr<sup>3+</sup> está agregado (formando agregados de Cr<sup>3+</sup>). Al disminuir la cantidad de Cr<sup>3+</sup> que hay disuelto como ión, también disminuye el número de centros ópticamente activos responsables de las propiedades ópticas, lo cual se traduce en una emisión y excitación menor, dando como resultado espectros de emisión y excitación menos.

#### **EMISIÓN**

Para hacer el estudio se utilizarán los datos obtenidos por espectroscopia de emisión en alta resolución, al excitar las muestras de estudio con un láser a una longitud de onda  $\lambda_{EX-LASER} = 530$  nm, por ser más precisos. El cálculo y análisis de los datos se hará utilizado el programa GRAMS, que es un programa visualización, procesamiento y gestión de datos de Espectroscópicos.





#### **MUESTRA 1.1**

**MUESTRA 1.2** 



#### **MUESTRA 1.3**



#### **MUESTRA 1.4**



#### **MUESTRA 1.5**



La siguiente tabla muestra los valores obtenidos de los picos de emisión, centro, altura y anchura.

Muestras	Picos	Centro (cm-1)	Altura	Anchura	Resolución (R)
muestra 1,1 (Al2O3:1%Bi <sup>3+</sup> -0,5%Cr <sup>3+</sup>	1	14426.4	5252	14.2	2
	2	14396.6	9556	17.3	_
muestra 1 2 (Al2O3:1%Ce <sup>3+</sup> -0 5%Cr <sup>3+</sup> )		14426.7	3907	16.1	2
	2	14396.4	6729	18.9	_
muestra 1 3 (Al2O3:0 5%Cr <sup>3+</sup> ) /26/09)	1	14427.7	5079	11.8	4
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	2	14397.8	9050	15.1	-
muestra 1.4 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> ) (11/06)	1	14427.8	5644	13.9	4
	2	14397.5	9622	16.5	
muestra 1.5 (Ruby)	1	14428.9	7287	15.8	3
	2	14399.1	14412	21.1	5

Tabla 4.2.2 - Valores de los picos (centro, altura, anchura) y resolución de los mismos, correspondientes a las muestras 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5.

Según los datos presentados en la tabla 4.2.2, podemos decir que los espectros tienen una buena resolución, lo que indica que sus picos están bien resueltos ( $R \ge 2$ ).

Muestras	Picos	Transición	Posición Centro/ nm	Centro (E/cm-1)
	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	693.2	14427
muestra 1.1 ( $A_2O_3$ :1%BI - 0.5%Cr )	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	694.6	14397
muestra 1 2 (ALO :1% $Ce^{3+}$ 0 5% $Cr^{3+}$ )	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	693.2	14427
indesita 1.2 (Al203.17600 - 0.37601 - )	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	694.6	14397
munestre 1 2 (AL O 12 5% 01 <sup>3+</sup> ) (26/02)	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	693.1	14428
Indestra 1.3 (Ago3.0.3%Ci ){20/09/	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	694.5	14398
muestre 1 4 (AL O :0 5% 0: <sup>3+</sup> ) (11/06)	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	693.1	14428
muestra 1.4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%CF ){11/06}	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	694.5	14398
muestra 1.5 (Ruby, ALO $\cdot 1\%$ Cr <sup>3+</sup> )	1	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	693.1	14429
110050 a 1.5 (Ruby, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Cl )	2	${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$	694.5	14399

En esta tabla se representa la posición de los picos obtenidos en la emisión, realizada en condiciones ambiente.

Tabla 4.2.3 – Valores de los picos que corresponden a la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E_{1}$  longitud de onda y energía que se obtienen en el proceso de emisión para las muestras 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5.

Según los resultados obtenidos en la Tabla 4.2.3, como podemos observar en la figura, Fig.4.2.4, los centros de los picos correspondientes a las líneas R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub> que definen los espectros de emisión de las distintas muestras estudiadas en este trabajo, aparecen desplazados con respecto a los del rubí, que se encuentran en 692.8 nm (R<sub>2</sub>) y 694.3 nm (R<sub>1</sub>). Para las muestras (1.1, 1.2) dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup>, los centros correspondientes a los picos de emisión estarán en 693.2nm (R<sub>2</sub>) y 694.6nm (R<sub>1</sub>). En las dopadas con Cr<sup>3+</sup> (muestras 1.3, 1.4, 1.5), los picos se sitúan en 693.1 nm (R<sub>2</sub>) y 694.5 nm (R<sub>1</sub>). Este desplazamiento de los centros se debe a las pequeñas variaciones que se producen en el campo cristalino del complejo octaédrico (**CrO**<sub>6</sub>), provocado por un aumento en la concentración de dopante, que es algo mayor en las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup>, dando como resultado espectros de emisión con picos más anchos y tiempos de vida más cortos ( $I_{Emisión} \propto \tau^{-1}$ , 3.2.4), como se verá más adelante. Por otra parte, en estas muestras la cantidad de Cr<sup>3+</sup> disuelto como ión es menor, ya que una parte del mismo está formando agregados de Cr<sup>3+</sup>, lo que hace que disminuya el número de centros ópticamente activos responsables de las propiedades ópticas y por tanto la emisión es menor. Esto afecta de manera significativa a los espectros de emisión que son menos intensos, con picos más bajos.



**Fig.4.2.4** – Análisis de los picos R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub> debidos a la transición <sup>4</sup>A<sub>2</sub>  $\rightarrow$  <sup>2</sup>E en los espectros de emisión de las distintas muestras estudiadas por espectroscopia Raman, a partir de una longitud de onda de excitación,  $\lambda_{EX} = 530$ nm, procedente del láser de diodo (ver Fig.3.3.1). Estos picos aparecen desplazados hacia mayores longitudes de onda de emisión ( $\lambda_{EM}$ ), con respecto a los que se presentan en el espectro de emisión del rubí, centrados en  $\lambda_{EM} = 692.8$  nm (R<sub>2</sub>) y  $\lambda_{EM} = 694.3$  nm (R<sub>1</sub>).

#### EXCITACIÓN

En el cálculo y análisis de los datos obtenidos con el fluorímetro, FLS920, he utilizado el programa GRAMS. Obteniendo los siguientes resultados.

#### AJUSTES ESPECTROS DE EXCITACIÓN FLS920 ( $\lambda_{\text{Emisión}} = 693.5$ nm) offset

#### **MUESTRA 1.1**



#### **MUESTRA 1.2**



#### **MUESTRA 1.3**



#### **MUESTRA 1.4**



#### **MUESTRA 1.5**



Muestras	Picos	Centro (cm <sup>-1</sup> )	Altura	Anchura
		24053.4	502756	3612.02
muestra 1.1 (Al2O3:1%Bi <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	2	18168.61	2472759	2336.308
-		17443.25	570822.9	1285.119
		23950.7	496056	3161.71
muestra 1.2 (Al2O3:1%Ce <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	2	18300.89	899930	2511.969
	3	17563.04	583296.7	1560.303
muestra 1.3 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {26/09}	1	24079.91	3.08E+07	3264.839
	2	18651.16	3.77E+07	2594.591
	3	17345.32	2.33E+07	1623.012
	1	24042.7	2.43E+07	3199.23
muestra 1.4 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {11/06}	2	18602.29	3.08E+07	2462.67
	3	17398.69	1.91E+07	1561.948
muestra 1.5 (Al2O3:1%Cr³+) (Ruby)	1	25810.5	2.46E+07	3446.13
	2	23289.2	1.72E+07	2806.68
	3	18821.68	2.51E+07	2776.25
	4	17198.44	1.46E+07	1635.762

 $\square$   $\rightarrow$  Pico único para un mismo centro.

- ➡ → Picos distintos que pertenecen a un mismo centro.

Tabla 4.2.4 – Muestra los valores de los centros, altura y anchura correspondientes a las bandas, una vez hechos los ajustes con el programa Grams, para los espectros de excitación dados.

Teniendo en cuenta los valores de la Tabla 4.2.4, observamos que para una misma banda hay dos centros (C1, C2), por lo que para tener un único centro se utilizará la siguiente expresión:

C = [(C1\*a2) + (C2\* a1)] / (a1 + a2) donde (a1 y a2) = Height = Altura

Una vez hallados los centros, se mostrará una relación de la posición de cada banda con las transiciones que la definen en cada caso, para las distintas muestras estudiadas en la excitación (ver Tabla 4.2.5), que se realiza a temperatura y presión ambiente.

Muestras	Bandas	Transición	Posición Centro/ nm	Centro (E/cm-1)
	1	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	416	24053
muestra 1.1 ( $AI_2O_3$ :1%BI - 0.5%Cr )	2	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	569	17579
	1	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	418	23951
muestra 1.2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Ce - 0.5%Cr )	2	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	560	17853
muestra 1.3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {26/09}	1	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	415	24080
	2	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	559	17896
3+,	1	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	416	24043
muestra 1.4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr ){11/06}	2	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$	559	17880
3+	1	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$	411	24310
muestra 1.5 (Ruby, $AI_2O_3$ :1%Cr )	2	$^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$	562	17807

**Tabla 4.2.5** - Valores de las bandas que corresponden a las transiciones  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ ,  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ , longitud de onda y energía que se obtiene en el proceso de excitación para las muestras 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5.

A la vista de los resultados presentados en la Tabla 4.2.5 y en la figura, Fig.4.2.5 para los espectros de excitación obtenidos en las distintas muestras, podemos decir, que las bandas están desplazadas con respecto a las del rubí (ión  $Cr^{3+}$  en el entorno octaédrico, **CrO**<sub>6</sub>, ver Fig.2.1.1), cuyas bandas intensas permitidas por el espín aparecen en 407 nm ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$ ) y 554 nm ( ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$ ), a temperatura y presión ambiente.

Este desplazamiento de los centros en las bandas de excitación hacia mayores longitudes de onda se debe, a las pequeñas variaciones que se producen en el campo cristalino del complejo octaédrico (**CrO**<sub>6</sub>), como ocurría en la emisión.



Fig.4.2.5 – Espectros de excitación que se obtienen utilizando el fluorímetro, FLS920, para las distintas muestras cuyas bandas están desplazadas con respecto a las del rubí, que se encuentran en 407 nm y 554 nm.

En los espectros de excitación que se representan en la figura (Fig.4.2.5), podemos observar que las muestras (1.1, 1.2) dopadas con  $Bi^{3+}/Cr^{3+}$  y  $Ce^{3+}/Cr^{3+}$  tienen espectros poco intensos, al igual que ocurre en la emisión, lo cual se debe a una reducción de la cantidad de  $Cr^{3+}$  disuelto como ión, ya que parte del mismo está formando agregados de  $Cr^{3+}$ . Al disminuir la cantidad de  $Cr^{3+}$  aislado como ión, también disminuye el número de centros ópticamente activos, responsables de las propiedades ópticas y por tanto la excitación es menor. Esto afecta de forma significativa a los espectros de excitación que son menos intensos, cuyas bandas se amortiguan (bandas más bajas).

Por el contrario, las muestras (1.3, 1.4, 1.5) dopadas con Cr<sup>3+</sup> tienen espectros de excitación más intensos, con bandas más altas, lo que indica que la cantidad de Cr<sup>3+</sup> disuelto como ión es alta, aumentado así, el número de centros ópticamente activos.

Por último, al observar el espectro de excitación para la muestra 1.5, dopada con 1% Cr<sup>3+</sup>, podemos ver que ambas bandas son casi de la misma altura, lo que sugiere que ambas absorben casi la misma energía (luz o radiación). La banda en 554 nm será de una altura inferior a la esperada en comparación con el espectro de excitación del rubí, donde la banda en 554nm es más intensa que la situada en 407nm, esto indica que se produce mayor excitación en la banda centrada en 554nm, por lo que en ésta, se absorbe más energía. El alto porcentaje de Cr<sup>3+</sup> hace que la muestra sature, por esta razón, el espectro de excitación resultante tendrá ambas bandas con una intensidad similar, ya que se llegará a un punto (límite de saturación) donde no se excitará más, puesto que no se disolverán más iones de Cr<sup>3+</sup>, aunque se introduzcan más impurezas de cromo trivalente, este excedente de cromo aparecerá como agregados de Cr<sup>3+</sup>.

# 4.3 Tiempos de Vida.

En el siguiente punto se determinará el tiempo de vida en cada muestra a partir de las mediciones realizadas con el fluorímetro (FLS920), usando el montaje experimental de la figura, Fig.3.2.1. Las medidas se efectuarán partiendo de un intervalo temporal de 20 ms, empleando un filtro de corte de 645 nm y fijando en cada muestra la longitud de onda de excitación ( $\lambda_{Ex}$ ). Los datos resultantes, se representarán gráficamente haciendo los ajustes correspondientes a cada caso, para lo cual se ha utilizado el programa KaleidaGraph (ver Fig.4.3).

En la realización del ajuste se ha de tener presente:

- 1) El tiempo de vida de nuestras muestras viene determinado por una fracción de Cr<sup>3+</sup> en la que esta agregado más una fracción en la que está aislado como ión.
- 2) Hay que considerar que el valor del tiempo de vida media del  $Cr^{3+}$  en la transición  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{2}E$  cuando está aislado ( $Cr^{3+}_{aislado}$ ) como ión, es de 3 ms en condiciones ambiente.

Por tanto, el análisis de la curva de decaimiento de la emisión, I(t), se ha realizado teniendo presente ambas contribuciones,  $Cr_{aislado}^{3+}$  (como ión) y  $Cr_{agregado}^{3+}$  (formando agregados de Cr<sup>3+</sup>) para dar cuenta del comportamiento de la intensidad I(t) observada experimentalmente. Para lo que se ha seguido la siguiente metodología:

Se realiza el correspondiente ajuste de los valores I(t) a la forma de dos exponenciales decrecientes (4.3), una que corresponde a los iones de  $Cr^{3+}$  aislados y otra más rápida que da cuenta de los iones de  $Cr^{3+}$  agregados. Fijando el tiempo de vida correspondiente al  $Cr^{3+}_{aislado}$  que es  $\tau_{Cr^{3+}_{aislado}} = 3.0$  ms en la primera exponencial y dejando los parámetros de la otra exponencial libres para obtener el tiempo de vida característico del  $Cr^{3+}_{agregado}$ .

(4.3) 
$$I_{exp}(t) = I_{fondo} + I_{Cr_{aislado}^{3+}} e^{-t/\tau_{Cr_{aislado}^{3+}}} + I_{Cr_{agregado}^{3+}} e^{-t/\tau_{Cr_{agregado}^{3+}}}$$

Para definir la expresión (4.3), que da cuenta del ajuste de I(t) dentro del programa KaleidaGraph se han utilizado los parámetros:

$$(4.3.1) I_{exp}(t) = m1 + m2 e^{(-m3*m0)} + m4 e^{(-m5*m0)};$$

Siendo m3 =  $(1/\tau_{Cr_{aislado}}^{3+})$  y m5 =  $(1/\tau_{Cr_{agregado}}^{3+})$  y m2 y m4 las intensidades correspondientes a un tiempo (m0), t = m0 = 0.

#### (1) MUESTRA\_1.1

-0.2

15

20

10

Tiempo (ms)



#### (2) MUESTRA\_1.2



Fig.4.3 – Curvas de decaimiento de luminiscencia I (t) ajustadas a la expresión 4.3, para cada una de las muestras estudiadas en este trabajo. La representación de datos y el ajuste correspondiente se ha realizado con el programa KaleidaGraph, a partir de los datos obtenidos con el fluorímetro, FLS920. Se parte de un intervalo temporal de 20ms y se emplea un filtro de corte de 645 nm con una resolución espectral:  $\Delta\lambda = 1$  nm (muestras 1, 2 y 3),  $\Delta\lambda = 0.5$  nm (muestras 4 y 5). La longitud de onda que se utilizó en la excitación pulsada fue de 557.4 nm (muestra 1), 560 nm (muestra 2), 558 nm (muestras 3,4 y 5). Los parámetros de ajuste m2, m4 y m5 dados para cada curva de ajuste son m2= $I_{cr_{aistado}}$ , m4= $I_{cr_{aigregado}}$  y m5= $1/\tau_{cr_{aigregado}}$ .

En la siguiente tabla se representan los parámetros obtenidos en el ajuste de la intensidad, I(t), en cada muestra y el cálculo del tiempo de vida para el Cr<sup>3+</sup> agregado asociado al parámetro m5.

Muestras	$I_{Cr^{3+}_{Aislado}}$ (m2) (ms <sup>-1</sup> )	I <sub>Cr<sup>3+</sup><sub>Agregado</sub> (m4) (ms<sup>-1</sup>)</sub>	m5 (ms <sup>-1</sup> )	$\tau_{Cr_{agregado}^{3+}} = [(1/m5) \pm [-1/(m5)^2 \Delta m5]] (ms)$
muestra 1.1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Bi <sup>3+</sup> -0.5%Cr <sup>3+</sup> )	m2 = 0.216±0.002	m4 = 1.051±0.006	m5 = 1.197±0.009	$ au_{Cr^{3+}_{agregado}}$ = 0.835±0.006 $\cong$ 0.84±0.01
muestra 1.2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Ce <sup>3+</sup> -0.5%Cr <sup>3+</sup> )	m2 = 0.092±0.001	m4 = 0.475±0.004	m5 = 1.260±0.012	$\tau_{Cr^{3+}_{agregado}}$ = 0.794±0.008 $\cong$ 0.80±0.01
muestra 1.3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {26/09}	m2 = 0.921±0.003	m4 = 0.349±0.013	m5 = 1.410±0.006	$\tau_{Cr^{3+}_{agregado}}$ = 0.709±0.003 $\cong$ 0.710±0.003
muestra 1.4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {11/06}	m2 = 0.721±0.004	m4 = 0.547±0.006	m5 = 1.090±0.020	$\tau_{Cr^{3+}_{agregado}}$ = 0.917±0.017 $\cong$ 0.92±0.02
muestra 1.5 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Cr <sup>3+</sup> ) {Ruby}	m2 = 0.076±0.002	m4 = 1.785±0.008	m5 = 1.482±0.007	$\tau_{Cr^{3+}_{agregado}}$ = 0.675±0.003 $\cong$ 0.680±0.003

Tabla 4.3.1 – Valores de los parámetros m2, m4 y m5 que resultan del ajuste de I(t). Valor del tiempo de vida  $\tau_{Cr^{3+}_{agregado}}$  obtenido para cada muestra a partir del valor del parámetro m5, aplicando la expresión  $\tau_{Cr^{3+}_{agregado}} = \left(\frac{1}{m5} \pm \left|\frac{\partial \tau}{\partial m5} \Delta m5\right|\right) = \left(\frac{1}{m5} \pm \left|-\frac{1}{(m5)^2} \Delta m5\right|\right)$ , fijando el tiempo de vida del  $Cr^{3+}$  aislado,  $\tau_{Cr^{3+}_{aislado}} = 3.0$ ms.

Una vez obtenidas las intensidades y tiempos de vida correspondientes al  $Cr^{3+}_{agregado}$  y  $Cr^{3+}_{aislado}$  de cada muestra, se calcula en t=0 el área involucrado en cada caso a partir de la expresión, A = I· $\tau$  siendo, I la intensidad y  $\tau$  el tiempo de vida luminiscente. La siguiente tabla muestra el área calculado para el  $Cr^{3+}_{agregado}$  y  $Cr^{3+}_{aislado}$  en las distintas muestras que se estudian.

Muestras	$A_{Cr^{3+}_{Agregado}} = I_{Cr^{3+}_{Agregado}} \tau_{Cr^{3+}_{Agregado}} = \left(\frac{m4}{m5}\right) \pm \left(\left \frac{1}{m_5}\Delta m_4\right  + \left \frac{-m_4}{m_5}\Delta m_4\right \right)$	$A_{Cr_{Alslado}^{3+}} = I_{Cr_{Alslado}^{3+}} \tau_{Cr_{Alslado}^{3+}} = \left(\frac{m2(I_3)}{m_3}\right) \pm \left(\left \frac{1}{m_3} \Delta m_2\right \right)$
muestra 1.1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Bi <sup>3+</sup> -0.5%Cr <sup>3+</sup> )	$A_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.878 \pm 0.012 \cong 0.88 \pm 0.01$	$A_{Cr_{Aislado}^{3+}} = 0.648 \pm 0.006 \cong 0.65 \pm 0.01$
muestra 1.2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Ce <sup>3+</sup> -0.5%Cr <sup>3+</sup> )	$A_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.377 \pm 0.007 \cong 0.38 \pm 0.01$	$A_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.276 \pm 0.003 \cong 0.280 \pm 0.003$
muestra 1.3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {26/09}	$A_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.248 \pm 0.010 \cong 0.25 \pm 0.01$	$A_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 2.763 \pm 0.009 \cong 2.76 \pm 0.01$
muestra 1.4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {11/06}	$A_{Cr_{Agregado}^{3+}} = 0.502 \pm 0.015 \cong 0.50 \pm 0.02$	$A_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 2.163 \pm 0.012 \cong 2.16 \pm 0.01$
muestra 1.5 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1%Cr <sup>3+</sup> ) {Ruby}	$A_{Cr_{Agregado}^{3+}} = 1.205 \pm 0.011 \cong 1.21 \pm 0.01$	$A_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.228 \pm 0.006 \cong 0.23 \pm 0.01$

Tabla 4.3.2 - Valores de las áreas que corresponden a los casos en que el cromo  $Cr^{3+}$ , esta agregado y en los que está aislado, obtenidos a partir de los parámetros m2 $(I_{Cr^{3+}_{Aislado}})$ , m4 $(I_{Cr^{3+}_{Agregado}})$ , m3 $(1/\tau_{Cr^{3+}_{aislado}})$  y m5 $(1/\tau_{Cr^{3+}_{agregado}})$  que resultan del ajuste de I(t).

Para ver cuánto Cr<sup>3+</sup> está agregado y cuanto aislado, se procede al cálculo de las concentraciones relativas que hay de Cr<sup>3+</sup> en cada muestra, con su correspondiente error, aplicando en cada caso las formulas:

$$(4.3.2) \qquad (Cr_{3^{+}})_{Agregado} = \left(\frac{A_{1}}{A_{1} + A_{2}}\right) \pm \left(\left|\frac{A_{2}}{(A_{1} + A_{2})^{2}}\Delta A_{1}\right| + \left|\frac{-A_{1}}{(A_{1} + A_{2})^{2}}\Delta A_{2}\right|\right)$$

$$(4.3.3) \qquad (Cr_{3^{+}})_{Aislado} = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \pm \left( \left| \frac{-A_2}{(A_1 + A_2)^2} \Delta A_1 \right| + \left| \frac{A_1}{(A_1 + A_2)^2} \Delta A_2 \right| \right)$$

Siendo el Área de Cr<sup>3+</sup> Agregado,  $A_1 = I_1 * \tau_1$  y el Área de Cr<sup>3+</sup> Aislado,  $A_2 = I_2 * \tau_2$ .

A partir de las *concentraciones relativas* de Cr<sup>3+</sup>, se calcularán las <u>concentraciones en</u> <u>tanto por ciento molar</u> mediante la expresión;

Concentración  $_{Cr^{3+}}$  (%molar) = (Concentración de  $Cr^{3+}$ ) \* (% $Cr^{3+}$ en cada muestra)

La concentración (% molar), se dará en *partes por millón (ppm)*, que es la unidad de medida de la concentración, donde **10000 ppm = 1%**.

La siguiente tabla muestra los valores obtenidos en las distintas muestras para las concentraciones de Cr<sup>3+</sup> aislado, frente a las de Cr<sup>3+</sup> agregado.

MUESTRAS	CONCENTRACION REALTIVA $\left[ Cr_{Cr^{3+}}  ight]$	$CONCENTRACION\left[C_{Cr^{3+}}\right] (\texttt{\% molar})$	Concentracion $\left[C_{Cr^{3+}} ight]$ (ppm)
	$(Cr_{1.1})_{Cr^{3+}_{Agregado}}$ = 0.58 ± 0.01	$(C_{1.1})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.29 \pm 0.01$	$(C_{1.1})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 2900 \pm 100$
muestra 1.1 (Al2O3:1%DI -0.5%Cr )	$(Cr_{1.1})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.42 \pm 0.01$	$(C_{1.1})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.21 \pm 0.01$	$(C_{1.1})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 2100 \pm 100$
muestre 1 2 (Al-O-:1%Co <sup>3+</sup> 0 5%Cr <sup>3+</sup> )	$(Cr_{1.2})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.58 \pm 0.01$	$(C_{1.2})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.29 \pm 0.01$	$(C_{1.2})_{Cr^{3+}_{Agregado}}$ = 2900 $\pm$ 100
	$(Cr_{1.2})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.42 \pm 0.01$	$(C_{1.2})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.21 \pm 0.01$	$(C_{1.2})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 2100 \pm 100$
muestra 1 3 (AlaOa: 0 5%Cr <sup>3+</sup> ) /26/091	$(Cr_{1.3})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.082 \pm 0.003$	$(C_{1.3})_{Cr^{3+}Agregado} = 0.041 \pm 0.002$	$(C_{1.3})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 410 \pm 20$
	$(Cr_{1.3})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.918 \pm 0.003$	$(C_{1.3})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.459 \pm 0.002$	$(C_{1.3})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 4590 \pm 20$
muestra 1.4 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.5%Cr <sup>3+</sup> ) {11/06}	$(Cr_{1.4})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.19 \pm 0.01$	$(C_{1.4})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.09 \pm 0.01$	$(C_{1.4})_{Cr^{3+}_{Agregado}}$ = 900 ± 100
,	$(Cr_{1.4})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.81 \pm 0.01$	$(C_{1.4})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.41 \pm 0.01$	$(C_{1.4})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 4100 \pm 100$
muestra 1.5 (AlaOa: 1%Cr <sup>3+</sup> ) (Buby)	$(Cr_{1.5})_{Cr^{3+}_{Agregado}}$ = 0.84 ± 0.01	$(C_{1.5})_{Cr^{3+}_{Agregado}} = 0.84 \pm 0.01$	$({\rm C}_{\rm 1.5})_{\rm Cr^{3+}{}_{\rm Agregado}}{}^{=}8400\pm100$
	$(Cr_{1.5})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.16 \pm 0.01$	$(C_{1.5})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 0.16 \pm 0.01$	$(C_{1.5})_{Cr^{3+}_{Aislado}} = 1600 \pm 100$

Tabla 4.3.3 – Concentraciones de Cr<sup>3+</sup> agregado y aislado, determinadas a partir de los tiempos de vida e intensidades, correspondientes a cada una de las muestras de estudio.

Una vez halladas las concentraciones de Cr<sup>3+</sup> aislado frente a las concentraciones en que esta agregado (formando agregados de Cr<sup>3+</sup>), representadas en la Tabla 4.3.3 para cada muestra, podemos explicar en cuáles se disuelve mejor el Cr<sup>3+</sup>.

Las muestras dopadas con un 0.5% de  $Cr^{3+}$  (muestras 1.3, 1.4), tienen una concentración de  $Cr^{3+}$  aislado (como ión) muy superior a la concentración de  $Cr^{3+}$  agregado, entre 0.04% y 0.09%, lo que indica que casi todo el cromo trivalente,  $Cr^{3+}$ , se ha disuelto de forma aislada. Para el caso de la muestra 1.5 dopada con 1% de  $Cr^{3+}$ , la concentración de  $Cr^{3+}$  aislado es mucho más pequeña que la de  $Cr^{3+}$  agregado, debido al alto porcentaje de  $Cr^{3+}$  que hay en la muestra lo que provoca la saturación (se excede el límite de saturación). En este punto, no se pueden disolver más iones de  $Cr^{3+}$ , lo que provoca que el resto de  $Cr^{3+}$  aparezca como un agregado de iones de  $Cr^{3+}$ . Por esta razón se disuelve menos.

Por otra parte, aquellas muestras dopadas con  $Bi^{3+}/Cr^{3+}$  y  $Ce^{3+}/Cr^{3+}$  (muestra 1.1, muestra 1.2), tienen una concentración de  $Cr^{3+}$  aislado inferior a la de  $Cr^{3+}$  agregado, lo que sugiere que estas muestras se han disuelto peor.

Por último, se comparan las curvas de decaimiento I(t) de todas las muestras estudiadas (muestra 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 y 1.5) como se observa en la siguiente figura, Fig.4.3.1, para determinar de forma cualitativa la tasa de decaimiento.



Curvas de decaimiento I(t)



A la vista de los resultados que se muestran en la gráfica (Fig.4.3.1) podemos decir que cuanto mayor es la concentración en la muestra, mayor es la tasa de decaimiento, es decir, más rápido decae y por tanto el tiempo de vida es menor, ya que este es inversamente proporcional a la tasa de decaimiento. Esto se deduce de la expresión;  $[S1] = [S1]_0 \cdot e^{-\Gamma t}$  donde, [S1] es la concentración de moléculas en estado de excitación en el tiempo t,  $[S1]_0$  es la concentración inicial y  $\Gamma$  ( $\Gamma = (1/\tau)$ ) es la Tasa de decaimiento o inverso del tiempo de vida [16].

Por esta razón, las tasas de decaimiento más altas (tiempos de vida menores) corresponden a las muestras dopadas con  $Bi^{3+}/Cr^{3+}$  (1%  $Bi^{3+}$  y 0.5%  $Cr^{3+}$ ),  $Ce^{3+}/Cr^{3+}$  (1%  $Ce^{3+}$  y 0.5%  $Cr^{3+}$ ) y  $Cr^{3+}$  al 1%. Seguidas de las muestras dopadas con  $Cr^{3+}$  al 0.5%.

En resumen, aquellas muestras en las que el Cr<sup>3+</sup> se disuelve mejor, son aquellas donde la concentración de Cr<sup>3+</sup> aislado es mayor frente a la de Cr<sup>3+</sup> agregado, las cuales tendrán tasas de decaimiento más bajas (tardan más en desexcitarse) y mejores propiedades ópticas (Absorción, Luminiscencia y Difracción de Rayos X), más próximas al rubí.

#### 4.4 Difracción de Rayos X y Tamaño de Grano.

Las medidas en la difracción de rayos X se han realizado empleando el difractómetro de Rayos X, *"Bruker D8 Advance"*. A partir de estas se obtienen los datos experimentales que posteriormente se tratarán, haciendo el cálculo y análisis de los mismos a través del programa Grams (programa de visualización, procesamiento y gestión de datos).



Fig.4.4 – Espectros de difracción de Rayos X que se han obtenido utilizando el difractómetro de Rayos X, "Bruker D8 Advance" (ver Fig.3.4.2), para las muestras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>.

A la vista de los espectros obtenidos en la difracción de Rayos X para las distintas muestras, observamos que la dopada con cromo trivalente (Cr<sup>3+</sup>), está presente en todas las fases que se dan (monoclínica, cúbica, ortorrómbica, romboédrica) y por tanto es la que más se acerca a la muestra patrón de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esta proximidad se refleja en el patrón de difracción resultante formado por picos estrechos, que indica un tamaño del grano mayor (del orden de los micrómetros) y con poco ruido, lo cual sugiere un grado de cristalización mayor. Por tanto, cuando ésta cristaliza lo hace en forma de partículas cuyo tamaño es del orden de las micras, con propiedades ópticas más próximas al rubí.

Por el contrario, las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> no estarán presentes en todas las fases, esto indica que se alejan más de la muestra patrón de alúmina como revelan sus patrones de difracción, con picos de difracción anchos definidos por tamaños de grano pequeños (tamaño grano  $\alpha$  1/anchura del pico, según ecuación de Scherrer), del orden de los nanómetros y con mucho ruido, lo que indica menor grado de cristalización. Por esta razón, al cristalizar lo harán como nanopartículas con un grado de cristalización menor, provocado por un aumento en las tensiones internas del material ( $\eta$ ) debido al dopaje con distintitas impurezas, lo que se reflejará en sus propiedades ópticas, más alejadas del rubí. Una vez obtenidos los patrones de difracción donde se identifican las distintas fases que se dan en cada muestra, los tratamos con el programa Grams buscando aquellos picos más intensos y mejor definidos para cada una de las fases.

A partir de los ajustes realizados, obtenemos los datos para las distintas muestras presentes en cada fase (Fases: monoclínica, cúbica, ortorrómbica y romboédrica). En este caso, el ajuste del ensanchamiento de los picos de difracción combina las formas Lorentziana y Gaussiana. Por tanto, el ensanchamiento medio de los picos para estas formas, se definirá como:

(1) BLORENTZIANA = B +BINST.

(2)  $B_{GAUSSIANA^2} = B^2 + BInst^2$ , donde BInst., es el ensanchamiento instrumental.

Los datos obtenidos con el programa Grams, se representarán gráficamente con el correspondiente ajuste en cada caso, utilizando el programa KaleidaGraph.

#### 4.4.1 Procedimiento a seguir para hallar el tamaño del grano, "L".

Para hallar el tamaño del grano o tamaño cristalino medio (L), habrá que tener en cuenta que éste se relaciona con el ensanchamiento del pico de difracción (Bc), a través de la ecuación de Scherrer (3.4.1).

Utilizamos el método de Williamson-Hall, donde se asume que el ensanchamiento de los picos de difracción se debe, a las contribuciones del tamaño del grano (Bc) y de las tensiones internas del material (Bs), siendo,  $\mathbf{Bc} = \frac{\kappa\lambda}{Lcos\theta}$  y **Bs** = $\eta tan\theta$  (punto 3.4). Este método supone que ambas contribuciones pueden ajustarse a una función de Cauchy (forma Lorentziana) [22]. Por tanto, el ensanchamiento medio queda como:

(4.4.0) 
$$B = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} + \eta \tan\theta$$

Multiplicando la ecuación 4.4.0 por  $\cos\theta$ , se obtiene finalmente la ecuación de Williamson-Hall [20]:

(4.4.1) 
$$B\cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + \eta \sin\theta$$

El tamaño del grano se calculará, a partir del término independiente (valor de la ordenada en el origen) de la ecuación 4.4.1, definido como:

$$(4.4.2) \quad \mathbf{a} = \frac{\mathbf{K}\lambda}{\mathbf{L}}$$

En las siguientes gráficas, se representa la anchura a media altura de cada pico por  $\cos\theta$  frente a sen $\theta$ , todo ello en radianes. Haciendo en cada caso el correspondiente ajuste, que será un ajuste lineal (y = m1 + m2<sup>\*</sup>M0) donde los parámetros m1 y m2 se corresponderán con el término independiente (a) y con el término asociado a las tensiones internas del material (η), respectivamente.

Fijamos m2 en los ajustes gráficos de todas las muestras que intervienen en el estudio para las distintas fases que se verán a continuación (monoclínica, cúbica, ortorrómbica y romboédrica). Así nos aseguramos que las tensiones a las que el material está sometido, sean constantes (las mismas en todos ellos), lo que nos da unos resultados mejores. Mientras que si los parámetros de ajuste son variables, la incertidumbre en la determinación de los parámetros es mucho mayor.

El comportamiento de las muestras en cada fase se determinará, a partir del tamaño del grano relacionado con el valor de (a), mediante la expresión 4.4.2. Por tanto, para hallar con exactitud el tamaño del grano, se ha de tener presente que los valores de (a) obtenidos en cada fase para las distintas muestras deben ser del mismo orden que el obtenido para la alúmina,  $a_{Instrumental}$ . Esta se obtiene a partir de la muestra de alúmina de 100 micras (L = 100 µm = 1\*10<sup>5</sup> nm) que nos facilitan.

Se calcula  $a_{Instrumental}$  con su error correspondiente, a través de las expresiones:

(1) 
$$a_{int} = \frac{\kappa\lambda}{L}$$
 con L=1\*10<sup>5</sup> nm, k=0.9 y  $\lambda$ =0.15418 nm (en nuestro caso).

(2)  $\delta = \frac{\Delta a}{a}$  donde  $\delta = \sum Errores$ 

Utilizando ambas expresiones (1) y (2), con  $a_{Experimental} = a_{exp} \pm \Delta a_{exp}$ tendremos; (3)  $\Delta a_{int} = \frac{\Delta a_{exp}}{\sqrt{\left|\left(\frac{1}{|a_{int} - a_{exp}|^2}\right) - 1\right|}}$ 

La expresión que obtenemos finalmente para el cálculo de  $a_{Instrumental}$  será;

(4.4.3) 
$$a_{Instrumental} = a_{int} \pm \Delta a_{int} = \frac{K\lambda}{L} \pm \frac{\Delta a_{exp}}{\sqrt{\left|\left(\frac{1}{|a_{int} - a_{exp}|^2}\right) - 1\right|}}$$

Una vez obtenida  $a_{Instrumental}$ , hallamos la <u>Resolución instrumental</u> que coincide con el tamaño de la rendija.

# (4.4.4) Resolución Instrumental = $\frac{\Delta a}{a}$

#### Alúmina (muestra patrón)

En primer lugar, llevamos a cabo la representación gráfica de los picos más intensos del patrón de difracción obtenido para la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que es la muestra patrón. Haciendo un ajuste lineal (y =m1+m2\*M0) para la representación a media altura de cada pico por cos $\theta$  frente a sen $\theta$ , obtenemos el valor de los parámetros: m1 = 0.00051±0.00007 y m2 = 0.0036±0.0002.

Para obtener un mejor ajuste, habrá que mantener contantes las tensiones internas a las que está sometido el material ( $\eta$ =m2), fijando el valor de m2 a 0.004. Siendo este, el valor más próximo al valor de m2 obtenido a partir de los ajustes de la muestra patrón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cuando los parámetros m1 y m2, son variables.

Una vez fijado m2 = 0.004, obtendremos el valor del parámetro m1 que corresponde al valor del término independiente (a), representado en la siguiente tabla, Tabla 4.4.



Tabla 4.4 - Valores de la muestra patrón (Alúmina), fijado m<sup>2</sup> =  $\eta$ , en ajuste.

A partir del valor del parámetro m1= a, obtenido experimentalmente para la alúmina  $(a_{Alumina})_{Experimental} = a_{exp} \pm \Delta a_{exp} = 0.00032 \pm 0.00003$  y teniendo en cuenta que esta es la muestra patrón, calcularemos  $a_{Instrumental} = 1 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-8}$  mediante la expresión 4.4.3. Una vez obtenida  $a_{Instrumental}$ , hallamos la <u>Resolución instrumental</u> que coincide con el tamaño de la rendija, a partir de la expresión 4.4.4. Por tanto, tendremos una <u>Resolución instrumental = 0.01 (Tamaño de la rendija</u>).

Se fijará m2 = 0.004 en los ajustes gráficos de todas las muestras para las distintas fases que se ven a continuación, puesto que de este modo nos aseguramos que las tensiones a las que el material está sometido sean constantes, lo que nos da unos resultados mejores, ya que con los parámetros de ajuste independientes (variables) la incertidumbre en la determinación de los parámetros es mucho mayor.





Hallados los valores de "a" (a=m1), para las muestras que aparecen en las distintas fases y comparándolos con el obtenido para la alúmina, se procede al cálculo del tamaño de grano "L" con su correspondiente error, a partir de la expresión, 4.4.5. Los valores obtenidos de a,  $\eta$  y L se representan en la siguiente tabla, Tabla 4.4.1.

(4.4.5)  $\mathbf{L} \pm \Delta \mathbf{L} = \mathbf{L} \pm |\mathbf{L}^* \delta|$ , donde  $\delta$  = suma de errores relativos y  $\mathbf{L} = \mathbf{k} \mathcal{N} |\mathbf{a}_{muestra} - \mathbf{a}_{Exp.}|$  en nuestro caso con  $\mathbf{k} = 0.9$ ,  $\lambda = 1.5418$ Å = 0.15418 nm y  $\mathbf{a}_{Exp.} = \mathbf{a}_{Alumina \ (muestra \ patron)}$ .

#### m2\_fijo = 0.004

#### TABLA FASE MONOCLÍNICA (m2\_fijo = 0.004) {Al2O3:Cr<sup>3+</sup>}

Muestras	а	η	L (nm)
muestra Alúmina(Al2O3) 100 micras	0.00032±0.00003	0.0040±0.0002	1*10 <sup>5</sup>
muestra 1.3 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.00014± 0.00005	0.0040±0.0002	771.0±0.1

TABLA FASE CÚBICA (m2\_fijo = 0.004) {AI2O3:Ce<sup>3+</sup>- Cr<sup>3+</sup>}

Muestras	а	η	L (nm)
muestra Alúmina(Al2O3) 100 micras	0.00032± 0.00003	0.0040±0.0002	1*10 <sup>5</sup>
muestra 1.2 (Al2O3:1%Ce <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	$0.0017 \pm 0.0001$	0.0040±0.0002	101.00±0.01

TABLA FASE ORTORRÓMBICA (m2\_fijo = 0.004) {AI2O3:Ce<sup>3+</sup>- Cr<sup>3+</sup>; AI2O3:Bi<sup>3+</sup>- Cr<sup>3+</sup>; AI2O3:Cr<sup>3+</sup>}

Muestras	а	η	L (nm)
muestra Alúmina(Al2O3) 100 micras	0.00032 ± 0.00003	0.0040±0.0002	1*10 <sup>5</sup>
muestra 1.2 (Al2O3:1%Ce <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.0007 ± 0.0001	0.0040±0.0002	365.20±0.04
muestra 1.1 (Al2O3:1%Bi <sup>3+</sup> - 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.0013 ± 0.0003	0.0040±0.0002	141.60±0.04
muestra 1.3 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.00013 ± 0.00006	0.0040±0.0002	730.33±0.05

TABLA FASE ROMBOEDRICA (m2\_fijo = 0.004) {Al2O3:Bi<sup>3+</sup>- Cr<sup>3+</sup>; Al2O3:Cr<sup>3+</sup>}

Muestras	а	η	L (nm)
muestra Alúmina(Al2O3) 100 micras	$0.00032 \pm 0.00003$	0.0040±0.0002	1*10 <sup>5</sup>
muestra 1.1 (Al2O3:1%Bi <sup>3+-</sup> 0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.0008 ± 0.0003	0.0040±0.0002	289.1±0.1
muestra 1.3 (Al2O3:0.5%Cr <sup>3+</sup> )	0.00028 ± 0.00004	0.0040±0.0002	3469.1±0.2

Tabla 4.4.1 - Valores del término independiente a (m1) y de las tensiones internas  $\eta$  (m2), obtenidos en el ajuste lineal (y =m1 +m2\*MO con MO = sen $\theta$ ) correspondiente a la representación de la anchura a media altura por cos $\theta$  frente a sen $\theta$  de los picos de difracción. A partir de los valores de a, se determinará el tamaño del grano (L) en cada fase mediante la expresión 4.4.5.

Según los valores obtenidos para las distintas fases que se dan correspondientes a las muestras que intervienen en este estudio, calculamos el tamaño de la rendija  $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)$  que es mayor de 0.01 (tamaño de la rendija asociado a la resolución instrumental). Esto nos indica que los ajustes hechos son menos precisos, debido a que hay pocos puntos y por esta razón no podemos determinar con exactitud el tamaño del grano. Únicamente podemos decir, que las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup>, tienen tamaños de grano menores que aquella dopada con Cr<sup>3+</sup>.

Por tanto, las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/ Cr<sup>3+</sup>, cuyos tamaños del grano están dentro del rango de los nanómetros, tendrán picos de difracción más anchos según la ecuación de Scherrer (3.4.1), como se observa en la figura, Fig.4.4. Por lo mismo, al cristalizar lo harán como nanocristales. Mientras que la dopada con Cr<sup>3+</sup>, tiene tamaños del grano más grandes (del orden de las micras). Por lo cual, cuando cristalice lo hará en forma de microcristales. Esta muestra, dará como resultado un patrón de difracción con picos más estrechos (tamaño grano (L)  $\alpha$  1/anchura pico (Bc), según ecuación de Scherrer), como se puede ver en la figura, Fig.4.4.

# 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha llevado acabo el estudio en condiciones ambiente, tanto estructural como espectroscópico, sobre una matriz de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) impurificada con distintos porcentajes de iones metálicos (Cr<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>). Se ha aplicado difracción de rayos X y diversas técnicas espectroscópicas (absorción óptica, luminiscencia, excitación y espectroscopía de emisión en alta resolución), para estudiar el comportamiento de las muestras presentes en este trabajo (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Bi<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Ce<sup>3+</sup>-0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.5%Cr<sup>3+</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1%Cr<sup>3+</sup>), sometidas previamente a un proceso de recocido (tratamiento térmico realizado a altas temperaturas).

Los resultados obtenidos se han comparado con las propiedades ópticas características del rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>), llegando a las siguientes conclusiones:

- 1. Las muestras de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, tienen espectros de absorción, luminiscencia y excitación menos intensos, lo que indica que absorben y emiten menos luz, excitándose menos. Esto se debe a que en estas muestras, la cantidad de Cr<sup>3+</sup> aislado como ión es menor (menor número de centros ópticamente activos), puesto que una parte del mismo está formando agregados de Cr<sup>3+</sup>. Por esta razón, se disuelven peor, lo cual afecta al tiempo de vida y al grado de cristalización (en patrones de difracción), que son menores. Podemos concluir, que las propiedades ópticas en estas muestras se alejarán más del rubí, que en las dopadas con Cr<sup>3+</sup>, con espectros (abs, emisión y excitación) más intensos y patrones de difracción mejor definidos, con mayor grado de cristalización.
- 2. Se ha realizado el análisis de los espectros de absorción de cada muestra, obtenidos a partir de las medidas de absorbancia determinadas por reflectancia difusa. En estos se observa un desplazamiento de los centros con respecto a la posición donde se encuentran los centros del rubí para las bandas de absorción, correspondientes a las transiciones  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{1}$  (407 nm) y  ${}^{4}A_{2} \rightarrow {}^{4}T_{2}$  (554 nm), el cual será mayor en los centros que pertenecen a dopajes con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>. En estas muestras, la primera banda (407nm) que se observa en la figura (Fig.4.1) es más ancha y alta que la segunda, lo que nos indica que ésta se atenúa y actúa como un filtro enmascarando al cromo (Cr<sup>3+</sup>). Esto provoca la deformación de las bandas del espectro, que aparecen mejor diferenciadas en el compuesto dopado con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, lo cual sugiere que el Bi<sup>3+</sup> absorbe mejor la luz que el Ce<sup>3+</sup>. La ausencia de líneas débiles R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en éstos, correspondientes a las transiciones <sup>2</sup>E  $\rightarrow$  <sup>4</sup>A<sub>2</sub>, nos indica que son poco intensas, se absorbe poca luz (espectros de absorción menos intensos) y la parte de luz transmitida es mínima, por esta razón no se observan.

- 3. En los espectros de absorción la asignación de las bandas asociadas a las transiciones electrónicas del ion Cr<sup>3+</sup> (configuración 3d<sup>3</sup>) dentro de un entorno octaédrico (CrO<sub>6</sub>), se representa en el diagrama de Tanabe-Sugano. Así determinamos la estructura electrónica del Cr<sup>3+</sup> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las distintas muestras estudiadas, que variará con respecto a la vertical dada por el cociente  $\frac{10Dq}{B} = 28.5$  (campo cristalino 10Dq en unidades del parámetro de Racah, B), en condiciones ambiente. Éste define los valores de E/B de las distintas transiciones correspondientes a las bandas de absorción y líneas de emisión, donde las muestras dopadas con Cr<sup>3+</sup>, tendrán valores más próximos a este cociente (se desplazan menos de la vertical) en comparación con aquellas dopadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, lo cual es equivalente a las variaciones observadas en los espectros de luminiscencia y excitación.
- Pequeñas variaciones en el campo cristalino del complejo octaédrico (CrO<sub>6</sub>), provocan un desplazamiento de la posición de los picos que definen las líneas R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>. Esto da como resultado espectros de emisión con picos más anchos y tiempos de vida más cortos (I<sub>Emisión</sub> ∝ τ<sup>-1</sup>).
- 5. Un aumento de la concentración del dopante, Cr<sup>3+</sup>, provoca cambios significativos en las propiedades ópticas, como presenta el espectro de excitación de la muestra dopada en 1% con Cr<sup>3+</sup>. En este caso, el espectro resultante, tendrá ambas bandas con una intensidad similar (prácticamente igual de altas), lo que se debe a la saturación de la muestra a causa del alto porcentaje en Cr<sup>3+</sup>, que provoca una atenuación en la segunda banda (554nm) del espectro. En este punto (límite de saturación), la muestra no se excitará más, puesto que no se disolverán más iones de Cr<sup>3+</sup> aunque introduzcamos más impurezas del mismo, estas aparecerán como agregados de Cr<sup>3+</sup> (material sobrante).
- 6. A partir de las concentraciones calculadas para el  $Cr_{Agregado}^{3+}$  (formando agregados de  $Cr^{3+}$ ) y  $Cr_{Aislado}^{3+}$  (como ión), se establece que aquellas muestras dopadas únicamente con  $Cr^{3+}$  se disuelven mejor. Se destacan las dopadas con un porcentaje de 0.5% de  $Cr^{3+}$ , donde casi todo el  $Cr^{3+}$  se ha disuelto en forma de iones de  $Cr^{3+}$ . En éstas, la proporción de  $Cr_{Aislado}^{3+}$  es muy superior a la de  $Cr_{Agregado}^{3+}$  (entre 0.01% y 0.03%). Seguidas de las que tienen un dopaje en  $Cr^{3+}$  del 1%, que se disuelven menos, puesto que la proporción de  $Cr_{Aislado}^{3+}$  (0.16%) es mucho más pequeña que la de  $Cr_{Agregado}^{3+}$ , debido a la saturación de la muestra por la alta concentración de dopante. En este punto no se disuelve más cromo ( $Cr_{Aislado}^{3+}$ ), por lo que el resto del cromo aparecerá en forma de agregados de  $Cr^{3+}$  ( $Cr^{3+}_{Agregado}$ ). Por último, en las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, la concentración de  $Cr_{Aislado}^{3+}$  (0.21%) es inferior a la de  $Cr_{Agregado}^{3+}$  (0.29%), razón por la que se disolverán peor.

- 7. Según el análisis realizado del tiempo de vida radiativo para el mismo centro luminiscente, Cr<sup>3+</sup>, en el cual tienen lugar los procesos de emisión y excitación, determinamos que aquellas muestras con mayor cantidad de dopante tienen tiempos de vida menores, ya que el proceso de desexcitación es más rápido. Se ha de tener presente que el tiempo de vida radiativo, está ligado a procesos de desexcitación (puramente radiativos), debidos a las transiciones desde el estado excitado al fundamental, tras el cese de la excitación. Por esta razón, las muestras dopadas con 0.5% de Cr<sup>3+</sup>, tienen tiempos de vida (τ) mayores (más largos) y tasas de decaimiento (Γ) menores (Γα 1/τ), tardan más en desexcitarse. Seguidas de las muestras dopadas con 1% de Cr<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> (1% Bi<sup>3+</sup> y 0.5% Cr<sup>3+</sup>) y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> (1% Ce<sup>3+</sup> y 0.5% Cr<sup>3+</sup>).
- 8. La caracterización estructural de nuestras muestras, constituidas por una matriz de alúmina ( $\alpha$ -alúmina o corindón) en su forma más estable, impurificada con distintos iones metálicos (Cr<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>), se lleva a cabo por difracción de rayos X. Efectuando un análisis comparativo de los patrones de difracción de rayos X que se obtienen para cada una de ellas con la muestra patrón de alúmina, que cristaliza en forma de pequeños cristales (estructura hexagonal compacta, donde los átomos están perfectamente ordenados), con un diámetro alrededor de las 100 micras. El patrón de difracción de ésta, viene representado por picos estrechos (tamaños de grano del orden de las micras), sin que apenas se aprecie ruido lo que muestra un grado de cristalización muy alto. La muestra dopada con Cr<sup>3+</sup> es la que más se aproxima a la muestra patrón de alúmina, con un patrón de difracción definido por picos estrechos y mínimo ruido, por lo que el grado de cristalización es alto, lo que sugiere que las tensiones internas son bajas y al cristalizar lo hace en forma de microcristales (tamaño del orden de la micra). Mientras que las impurificadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, composicionalmente más alejadas de la alúmina, tienen patrones de difracción con picos muy anchos (tamaño de la partícula en el rango del nano) y ruidosos, por lo que grado de cristalización será menor, debido al efecto de las tensiones internas del material que aumentan a causa del dopaje con distintas impurezas. Por tanto, cuando éstas cristalicen lo harán en forma de nanocristales, con un grado de cristalización más bajo.
- 9. El tamaño del grano en las distintas fases para cada una de las muestras, no se ha podido establecer con exactitud, debido a las dificultades para determinar las posiciones de los picos en cada fase, buscando aquellos más intensos y mejor definidos. Obteniendo de esta forma, pocos puntos sobre los que realizar el ajuste, que será poco preciso. Por esta razón, solo podremos afirmar partiendo del patrón de difracción de rayos X, que las muestras dopadas con Bi<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, tienen partículas con un tamaño de grano menor, en el rango de los nanómetros, definido por picos de difracción anchos (tamaño grano α 1/anchura del pico, ecuación de Scherrer) en el patrón de difracción, por tanto, al cristalizar lo harán como nanocristales. Mientras la muestra dopada con Cr<sup>3+</sup>, con un patrón de difracción de grano meyor, del orden de las micras. Por lo mismo, ésta cristalizará en forma de microcristales.

# 6. REFERENCIAS

#### Libros de consulta. /// Espectroscopia y Láser.

[1] F. Rodríguez, *"Espectroscopia óptica"*, J. M. Menéndez, F. Aguado, R. Valiente, J. M. Recio Coordinadores, Materia a alta presión, fundamentos y aplicaciones, Servicio de publicaciones Universidad de Oviedo & Universidad de Cantabria **183**, 214 (2011).

[2] Duward F. Shriver, P. W. Atkins, Cooper H. Langford *"Química inorgánica. II"*, Ed. Reverté S.A., 643 (1975).

[3] V. Aboiles, *"III. Sistemas láser específicos"*, El láser, Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V., México, D.F. (1991).

[4] D. Sutton, "Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición", Ed. Reverté S.A., **97**,101 (1975).

[4.1] Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr. *"Métodos Instrumentales de Análisis."*, Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V., México, D.F. (1991).

[4.2] B. Henderson y G.F. Imbusch, "*Optical spectroscopy of inorganic solids*", Oxford University Press, New York (1989).

#### Artículos /// Otras Referencias.

[5] R. Martínez Lorente, *"Luz lenta en medios láser"* Trabajo Académicamente dirigido, Universidad de Zaragoza, Curso 2010 – 2011.

[6] R. Martín Rodríguez *"Estudio espectroscópico del rubí (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Cr<sup>3+</sup>). Aplicación de este material como sensor de temperatura"*. Trabajo Fin de Carrera, Universidad de Cantabria, España, 2005.

[7] I. Hernández Campo, "Nuevos fenómenos fotoluminiscentes inducidos a alta presión en materiales de Mn<sup>2+</sup> y Cr<sup>3+</sup>". Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, España, 2006.

[8] http://www.qumic-mineral-inorg.blogspot.com.es/2010/05/el-rubi.html

[9] https://es.wikipedia.org/wiki/Alumina

[10] [http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Tema2.Materiales.CERAMICOS. Estructura.CRISTALINA.2009.2010.pdf] [11] F. Rodríguez, *"Estados localizados en sólidos: defectos e impurezas"*, J. M. Menéndez, F. Aguado, R. Valiente, J. M. Recio Coordinadores, Materia a alta presión. Fundamentos y aplicaciones, Servicio de publicaciones Universidad de Oviedo & Universidad de Cantabria **183**, 214 (2011).

[12] http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/FLS920\_brochure.pdf

[13] V. Gutiérrez Cano *"Propiedades ópticas de vidrios de alta transmitancia impurificados con cobre: Estados de oxidación y procesos redox"*. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Cantabria, España, 2014.

[14] http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/eel/eel.html

[15] Pedro Villanueva Delgado *"Caracterización del NaYF4 impurificado con Yb<sup>3+</sup> y Tm<sup>3+</sup> y sus potenciales aplicaciones en biomedicina"*. Máster en nuevos materiales, Universidad de Cantabria, España, 2011 - 2012.

[16] https://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia

[17] https://eurl-ecvam.jrc.ec.europa.eu/glossary/glossary/scherrer-equation

[18] http://www.uco.es/users/carlosperez/masteruco/DRXWH/index.html

[19] http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci\_arttext&pid=S0798-40652006000100005

[20] http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/96.pdf

[21] [http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/ viewFile/823/835]

[22] http://www.tesis.uchile.cl/tesis/uchile/2008/maximov\_sg/sources/maximov\_sg.pdf

[23] [http://repositori.uji.es/xmlui/bitstream/handle/10234/6953/4Tema4%20-Enlace%20(I).pdf?sequence=103]

[24] [http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/ino2/complejos/TCC1.htm#campo\_octaedrico]