



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN**

***SÍNTESIS Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE RUBÍ POLICRISTALINO ( $Al_{2-x}Cr_xO_3$ )***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTAN:**

**JIMÉNEZ OSORIO ROGELIO**

**ORTIZ GARCÍA JESICA**

**ASESORA:**

**DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO**

**CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

U.N.A.M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

**ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.**

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

**Síntesis y propiedades ópticas de rubí policristalino (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>).**

Que presenta el pasante: Rogelio Jiménez Osorio

Con número de cuenta: 411005825 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

**ATENTAMENTE**

**“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Octubre de 2015.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	<u>Dra. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	<u>Ana Leticia Fdz O.</u>
<b>VOCAL</b>	<u>Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia</u>	<u>[Firma]</u>
<b>SECRETARIO</b>	<u>Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	<u>[Firma]</u>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<u>Q.I. Gisela Ávila Enríquez</u>	<u>galvo</u>
<b>2do. SUPLENTE</b>	<u>M.C. Sandy María Pacheco Ortín</u>	<u>[Firma]</u>

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

U.N.A.M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



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

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO  
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

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

**Síntesis y propiedades ópticas de rubí policristalino (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>).**

Que presenta la pasante: **Jesica Ortíz García**

Con número de cuenta: **411020943** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería Química**

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

**ATENTAMENTE**

**"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de octubre de 2015.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dra. Ana Leticia Fernández Osorio	
<b>VOCAL</b>	Dr. Adolfo Eduardo Obaya Valdivia	
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Q.I. Gisela Ávila Enríquez	
<b>2do. SUPLENTE</b>	M.C. Sandy María Pacheco Ortín	

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

IHM/mgtr\*

## *Agradecimientos*

Mi más profundo agradecimiento a mis padres: *José Manuel y Otilia García*, por ser la principal influencia intelectual, además que con su apoyo incondicional logre terminar mis estudios.

A mis hermanos *Irving David y Ana Laura* y mis abuelitas: *Anita y Yolanda* por estar en cada paso de mi carrera y de mi vida.

A mis amigos y en especial a *Montserrat Gonzales* por brindarme su cariño, apoyo y asesorías en los momentos en que más lo necesite.

Sin olvidar a *Valeria, Covelo, Alex y Elías*, por regalarme su amistad y estar a mi lado a lo largo de toda esta etapa educativa.

A *Rogelio Jiménez Osorio*, compañero, amigo y novio a lo largo de la carrera, porque juntos terminamos este proyecto; y aún en momentos difíciles no caímos en el abismo de la ignorancia.

Por su cariño, y el apoyo brindado a lo largo de estos años a la familia *Jiménez Osorio*

A la universidad nacional autónoma de México: facultad de estudios superiores Cuautitlán a los miembros del jurado y a mi asesora: la *Dra. Ana Leticia Fernández Osorio* por su tutoría y apoyo en este trabajo, que junto con el Proyecto Conacyt CB-2012/165539 fue posible su realización.



*Jésica Ortiz*

Al creador de la explosión universal, Yahvé, que ha permitido el curso de la probabilidad, desde mi existencia hasta este momento.

A la Universidad nacional autónoma de México y a la facultad de estudios superiores Cuautitlán, por ser mi casa día a día durante el periodo más importante de aprendizaje en mi vida hasta el momento

A mis padres; Rogelio y Maricela, por apoyarme en todos los aspectos de mi vida y que durante este camino, nunca mostraron indiferencia y siempre me dieron más de lo necesario. Fueron el soporte, la atmosfera y el catalizador de esta reacción. A mi hermana Neffertary por seguir de cerca cada paso en mi existencia, por siempre estar a mi lado sin importar las circunstancias.

A Ticko que me impulso en los días más oscuros como luciérnaga aun después de su partida. A Víctor, Armando, Pedro, Lidia y a cada uno de mis familiares que siempre creyeron en mí.

Con especial cariño a Covelo, Elias, Alejandro, Valeria, Jérica y sus familias; por soportarme, apoyarme y corregir mis errores, tolerar mis malas actitudes, levantarme y hasta aplaudir mis aciertos cuando fue necesario. Sin ellos jamás hubiese sido posible completar el camino más difícil de toda mi vida. En específico a la coautora de este trabajo por estar junto a mí, desde el día de ingreso, hasta el momento de la titulación.

A todos los compañeros y profesores que compartieron su tiempo y enseñanzas conmigo, que me hicieron mejor persona, me enseñaron a estudiar y me encaminaron hacia el nivel profesional, sin pasar por alto también a todos aquellos que aún fuera de mi área de estudios completaron mi formación universitaria. Para Andrea, Josué, Isamar y Gleysis que también resistieron y compartieron los más diversos sentimientos durante este periodo.

En particular a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por ser siempre una mentora, ampliar nuestra visión del futuro, sembrar en nosotros la semilla de la ciencia, por ser el principal motor para que este trabajo saliera adelante con el apoyo del proyecto Conacyt CB-2012/165539. A los miembros del jurado, imprescindible pilar de la culminación de mi formación y a todas las personas relacionadas con la misma. Sin olvidar con singular aprecio a la C. María Magdalena García, por su comprensión y apoyo durante el proceso de titulación.

A todos ellos y a los que también estuvieron y pude olvidar, dedico este trabajo y mi más profundo y eterno agradecimiento.

*Rogelio Jiménez Osorio*

*A todos aquellos que directa o indirectamente  
estuvieron a mi lado a lo largo de este recorrido.*

*“La muerte nos da una perspectiva completamente nueva sobre la vida,  
y todo lo demás...todo lo demás luce insignificante y tonto”*

*Day tripper, capítulo cuatro.*

*A todos los que hicieron, hacen  
y harán del conocimiento una fuente de vida.*

# Contenido

<b>Objetivos</b> .....	1
<b>Introducción</b> .....	2
<b>1.1 Propiedades de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	4
<b>1.2 Estructura cristalina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	5
1.2.1 <i>Definición de cristal</i> .....	5
1.2.2 <i>Celda unitaria y sistemas cristalinos</i> .....	6
1.2.3 <i>Sólidos Amorfos</i> .....	7
1.2.4 <i>Estructura de la alúmina</i> .....	8
<b>1.3 Soluciones sólidas</b> .....	11
<b>1.4 Propiedades generales del Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub></b> .....	14
<b>1.5 Propiedades ópticas Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub></b> .....	16
1.5.1 <i>Luminiscencia</i> .....	16
1.5.1.1 <i>Absorción</i> .....	17
1.5.1.2 <i>Teoría del campo cristalino</i> .....	19
1.5.1.3 <i>Fotoluminiscencia</i> .....	22
1.5.1.4 <i>Centros de luminiscencia</i> .....	23
1.5.1.5 <i>Transiciones electrónicas del Cr<sup>3+</sup></i> .....	24
1.5.1.6 <i>Emisión</i> .....	26
1.5.1.6.1 <i>Emisión espontánea</i> .....	29
1.5.1.6.2 <i>Emisión estimulada</i> .....	30
1.5.1.6.3 <i>Factores que afectan la emisión</i> .....	31
<b>1.6 Aplicaciones</b> .....	33
1.6.1 <i>Láser</i> .....	34
1.6.2 <i>Medición de presión por fluorescencia</i> .....	37
1.6.3 <i>Pigmento cerámico</i> .....	38
1.6.3.1 <i>Propiedades del color (Aspectos fundamentales)</i> .....	39
1.6.3.2 <i>Colorimetría</i> .....	40
<b>1.7. Métodos de síntesis de Al<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>3</sub></b> .....	43
1.7.1 <i>Mecanosíntesis</i> .....	44
1.7.2 <i>Depósito Físico de vapor</i> .....	44

1.7.3 Depósito químico de vapor (CVD) .....	45
1.7.4 Método de reducción y suspensión coloidal .....	45
1.7.5 Co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico .....	46
1.7.6 Método cerámico .....	47
1.7.7 Molienda de alta energía .....	47
1.7.8. Ruta Hidrotérmica .....	48
1.7.9 Combustión de baja temperatura. ....	48
<b>1.8 Técnicas de caracterización de materiales .....</b>	<b>48</b>
1.8.1 Difracción de rayos X .....	49
1.8.2 Espectroscopia UV-Vis .....	53
1.8.3 Espectroscopia de fluorescencia .....	57
1.8.4 Microscopía electrónica de barrido .....	58
<b>2.1 Síntesis de <math>Al_{2-x}Cr_xO_3</math> por el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico. ....</b>	<b>60</b>
2.1.1 Reacciones .....	61
2.1.2 Materiales y reactivos .....	61
2.1.3 Metodología .....	62
<b>2.2. Síntesis de <math>Al_{2-x}Cr_xO_3</math> por el método cerámico reacción en estado sólido. ....</b>	<b>63</b>
2.2.1. Reacción .....	63
2.2.2. Materiales y reactivos .....	63
2.2.3. Metodología .....	64
<b>3.1 Resultados y discusión de las muestras obtenidas mediante el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico. ....</b>	<b>66</b>
3.1.1 Patrones de difracción .....	66
3.1.1.1 Patrón de difracción para $x=0.02$ .....	67
3.1.1.2 Patrón de difracción para la muestra $x=0.04$ .....	68
3.1.1.3 Patrón de difracción para la muestra $x=0.06$ .....	69
3.1.1.4 Patrón de difracción para la muestra $x=0.1$ .....	70
3.1.1.5 Patrón de difracción para la muestra $x=0.15$ .....	71
3.1.2 Espectros de absorción de UV-Visible .....	72
3.1.2.1 Espectro de absorción de UV-Visible de $Al_2O_3$ .....	72
3.1.2.2 Espectros de absorción de UV-Visible de las muestras $Al_{2-x}Cr_xO_3$ .....	73
3.1.3 Colorimetría CIE (comisión internacional de luminiscencia) .....	76

3.1.4 Espectros de fotoluminiscencia .....	77
3.1.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido.....	79
<b>3.2 Análisis de resultados correspondientes al método cerámico.....</b>	<b>82</b>
3.2.1 Patrones de difracción.....	82
3.2.1.1 Patrón de difracción para la muestra $x=0.01$ .....	82
3.2.1.2 Patrón de difracción para la muestra $x=0.02$ .....	83
3.2.1.3 Patrón de difracción para la muestra $x=0.03$ .....	84
3.2.1.4 Patrón de difracción para la muestra $x=0.04$ .....	85
3.2.2 Espectros de absorción UV-Visible .....	86
3.2.3 Colorimetría CIE (Comisión Internacional de Luminiscencia) .....	89
3.2.4 Espectros de fotoluminiscencia .....	90
3.2.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido.....	91
<b>Conclusiones.....</b>	<b>93</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>96</b>
<b>A1.1 Método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.....</b>	<b>104</b>
A1.1.1. $x= 0.02$ .....	104
A1.1.2. $x= 0.04$ .....	105
A1.1.3. $x= 0.06$ .....	105
A1.1.4. $x= 0.1$ .....	106
A1.1.5. $x= 0.15$ .....	107
<b>A1.2 Método de cerámico o de reacción en estado sólido .....</b>	<b>108</b>
A1.2.1. $x= 0.01$ .....	108
A1.2.2. $x= 0.02$ .....	109
A1.2.3. $x= 0.03$ .....	109
A1.2.4. $x= 0.04$ .....	110
<b>A2.1. Tarjetas de identificación de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación.....</b>	<b>111</b>
<b>A2.2. Tarjetas de identificación de las muestras obtenidas por el método cerámico .....</b>	<b>114</b>

## Objetivos

- Objetivo general
  - Sintetizar la solución sólida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  mediante el método cerámico y el de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico, con el fin de comparar las propiedades ópticas obtenidas por cada ruta sintética.
  
- Objetivos particulares.
  - Sintetizar la solución sólida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  para  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  mediante el método cerámico y para  $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15$  mediante el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.
  - Determinar sus estructuras cristalinas mediante la técnica de Difracción de rayos X
  - Determinar las propiedades ópticas de cada muestra mediante espectroscopia de UV-Visible y espectroscopia de fluorescencia.
  - Estudiar la morfología del sistema mediante microscopía electrónica de barrido.
  - Comparar las propiedades ópticas de los productos obtenidos mediante los dos métodos de síntesis.

## Introducción

Las propiedades ópticas de sólidos han sido de interés científico y tecnológico en los últimos tres siglos. Nuestro entendimiento del color deriva de las observaciones de Newton en las cuales el afirmaba que la luz del sol contiene los colores del arcoíris, es decir muestra longitudes de onda entre 400-700 nm. Las propiedades ópticas se derivan de la interacción de la luz con la materia.

Cuando un electrón de un átomo absorbe un fotón de luz de longitud de onda apropiada se genera una transición hacia un nivel de energía mayor, este electrón absorbe el fotón y es excitado. Los electrones solo absorben el fotón si la energía de éste se encuentra en el intervalo de la diferencia de energía entre el estado inicial y final del electrón. Las transiciones electrónicas obedecen ciertas reglas conocidas como reglas de selección de la teoría cuántica.

Los compuestos que presentan este tipo de fenómenos son los de metales de transición y lantánidos caracterizados por tener orbitales  $d$  y  $f$  parcialmente llenos. Las propiedades ópticas básicamente se clasifican en absorción y emisión de luz. Las técnicas que se encargan de su estudio son las técnicas espectroscópicas [1].

El compuesto  $Al_2O_3$  (corundum) dopado con  $Cr^{3+}$  conocido como rubí ( $Al_2O_3:Cr^{3+}$  ó  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ), en los últimos cien años ha sido muy estudiado por espectroscopistas. La publicación inicial data de 1867, un tratado sobre la luz publicado por Edmond Bequerel en el cual dedica un capítulo a rubí [2].

Dentro de las principales aplicaciones del monocristal de rubí esta su utilización para los sistemas láser; el primer sistema láser fue descubierto hace más de 50 años y es todavía importante. Se compone principalmente por un monocristal de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  con estructura cristalina hexagonal, y las cantidades de  $Cr^{3+}$  van 0.02-0.05% en peso. Los iones  $Cr^{3+}$  sustituyen a los iones  $Al^{3+}$  en un sitio octaédrico dentro de la red cristalina de corundum, cambiando el color de blanco en alúmina a rojo.

Aproximadamente por cada 3000 iones  $Al^{3+}$  en la red cristalina de corundum, uno es reemplazado de manera aleatoria por  $Cr^{3+}$ . Este sistema presenta el fenómeno de emisión estimulada de luz (light amplification by stimulated emission of radiation" o LASER), cuando se llevan a un estado excitado los electrones de los iones de  $Cr^{3+}$  por absorción de luz visible, en la región verde-azul del espectro electromagnético. Posteriormente son estimulados a decaer en fase uno con otro generando un pulso coherente y monocromático, cuya longitud de onda es de 693.4 nm (rojo) [3].

Dentro de los dispositivos ópticos donde se encuentra el uso del láser, encontramos discos compactos e impresoras, solo por mencionar algunos ejemplos. En estado sólido, dentro de los sólidos inorgánicos se presentan dos tipos de láseres conocidos como el láser de rubí y el láser de arseniuro de galio. Debido a que la luz que sale de un láser es más fácilmente modulada que la luz de otras fuentes, entonces se incrementa su uso para enviar información, por luz que viaja a través de fibras ópticas que se aplican en telecomunicaciones [4].

Se conocen varios métodos de síntesis de monocristales de rubí los cuales se usan en dispositivos láser, sin embargo existe poca información sobre obtener el sistema en forma de polvos los cuales pueden presentar varias aplicaciones tales como pigmentos de alta temperatura así como la preparación de recubrimientos y películas delgadas.

En este trabajo de tesis se preparó el sistema  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  por dos rutas de síntesis,  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  por el método cerámico o reacción en estado sólido y  $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15$  por el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico, con el fin principal de comparar los productos obtenidos por ambos métodos. Las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron: difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopias de absorción y de fluorescencia (muestras sólidas) y microscopía electrónica de barrido.

# Capítulo I

## Antecedentes

### 1.1 Propiedades de $Al_2O_3$

El material cerámico Alúmina ( $\alpha-Al_2O_3$ ) como otros materiales cerámicos además de ser fabricado y utilizado en su estado puro unifásico, existe una amplia serie de materiales compuestos con  $Al_2O_3$  como material base, y contienen uno o más materiales cerámicos, o incluso fases metálicas [5].

El óxido de aluminio (alúmina o  $Al_2O_3$ ) es un material con una dureza entre 8 y 9 Mohs y cuenta con una baja dilatación térmica. En su forma termodinámica más estable  $\alpha-Al_2O_3$ , la alúmina posee un empaquetamiento de arreglo hexagonal con un índice de refracción de aproximadamente 1.76. Debido a su dureza la alúmina es comúnmente utilizada como una capa protectora [6].

La alúmina también es conocida como corindón o corundum, es el cerámico a base de óxido de uso más amplio. Tiene una elevada dureza y una resistencia moderada. Aunque está presente en la naturaleza, llega a contener cantidades desconocidas de impurezas y posee propiedades no uniformes. Como resultado su comportamiento no es confiable. Hoy en día el óxido de aluminio, el carburo de silicio y muchos otros cerámicos se manufacturan casi totalmente de manera sintética, de manera que se pueda manipular su calidad.

El óxido de aluminio sintético fue fabricado por primera vez en 1893, se obtiene por la fusión de la bauxita fundida y sus propiedades se mejoran mediante adiciones menores de otros cerámicos como el óxido de titanio y el carburo de titanio [7].

El mineral bauxita es un óxido de aluminio hidratado. Utilizado en la producción de aluminio, en la manufactura de abrasivos, refractarios, cerámicos, y aisladores eléctricos; en catálisis se utiliza como catalizador de soporte, es utilizado también en algunos productos de

papel, en bujías, como crisoles y sustancia de laboratorio, como adsorbente de gases y vapores de agua, en análisis cromatográficos, en bombillas de luces, como gemas artificiales, en fibras resistentes al calor y como un agente dispersante en aditivos de alimentos [8].

Las estructuras que contienen alúmina y otros óxidos se conocen como mulita (cuarzo más alúmina) y espinel (magnesia más alúmina); se usan como materiales refractarios para aplicaciones de alta temperatura. Las propiedades mecánicas y físicas de la alúmina son particularmente adecuadas en aplicaciones como aislantes eléctricos y térmicos y en herramientas de corte y abrasivos [7]. En la tabla 1.1 podemos ver las principales características físicas y químicas de  $Al_2O_3$

*Tabla 1.1 Características físicas y químicas de la alúmina ( $Al_2O_3$ )*

Temperatura de ebullición: 2977°C	Gravedad específica ( $H_2O=1$ ) : 4
Presión de vapor (mmHg): 1 a 2158°C	Peso molecular: 101.96
Solubilidad despreciable: Menor a 0.1%, difícil pero soluble en ácidos minerales y bases fuertes	Temperatura de fusión: 2030°C
Blanco, Inodoro, polvo cristalino. Dependiendo del método de preparación su apariencia puede ser también de esferas blancas, rejillas o en grumos.	

[8].

## 1.2 Estructura cristalina de $Al_2O_3$

Los compuestos cristalinos han sido materia de estudio y de especulación desde hace cientos de años debido a sus propiedades, las cuales están asociadas a sus estructura cristalina. Entender esta última permite visualizar con mayor claridad las posibilidades de un material.

### 1.2.1 Definición de cristal.

Un cristal se compone de átomos dispuestos en un modelo que se repite periódicamente en las tres dimensiones [9].

El modelo al que se refiere esta definición puede consistir en un solo átomo, un grupo de átomos, una molécula o un grupo de moléculas. El rasgo importante de un cristal es la periodicidad o regularidad por disposición de estos modelos [10].

El término cristal puede referirse a cualquier sólido con estructura interna ordenada posea o no caras externas, se puede considerar como un “sólido homogéneo que posee un orden interno tridimensional”. El estudio de estos cuerpos sólidos y las leyes que gobiernan su crecimiento, forma externa y estructura interna, se llama cristalografía [11].

### ***1.2.2 Celda unitaria y sistemas cristalinos.***

La química del estado sólido se basa primordialmente en los materiales inorgánicos cristalinos, así como su síntesis, estructuras, propiedades y aplicaciones. Los cristales están contruidos por arreglos regulares de átomos en tres dimensiones; estos arreglos pueden ser representados por una unidad que se repite, llamada “celda unitaria”, esta se define como la unidad más pequeña que se repite y que muestra la simetría completa de la estructura cristalina.

Toda la información necesaria acerca de la estructura de un cristal está contenida en las celdas unitarias, sus dimensiones y las posiciones o coordenadas de los átomos. La química del cristal combina esta información estructural básica con información acerca de los elementos, sus principales estados de oxidación, radio iónico, y preferencias por enlaces iónicos, covalentes o metálicos [12a].

Existen siete sistemas cristalinos, que se muestran en la tabla 1.2 y en la figura 1.1 estos sistemas representan las siete celdas unitarias independientes que son posibles en las estructuras cristalinas. Seis de estas unidades se encuentran bastante relacionadas, o son derivadas de una distorsión de una figura cúbica en diferentes maneras, la otra unidad corresponde a la forma hexagonal.

Tabla 1.2 Los siete sistemas cristalinos [12b].

SISTEMA CRISTALINO	PARÁMETROS DE CELDA UNITARIA	
Cúbica	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Triclínica	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

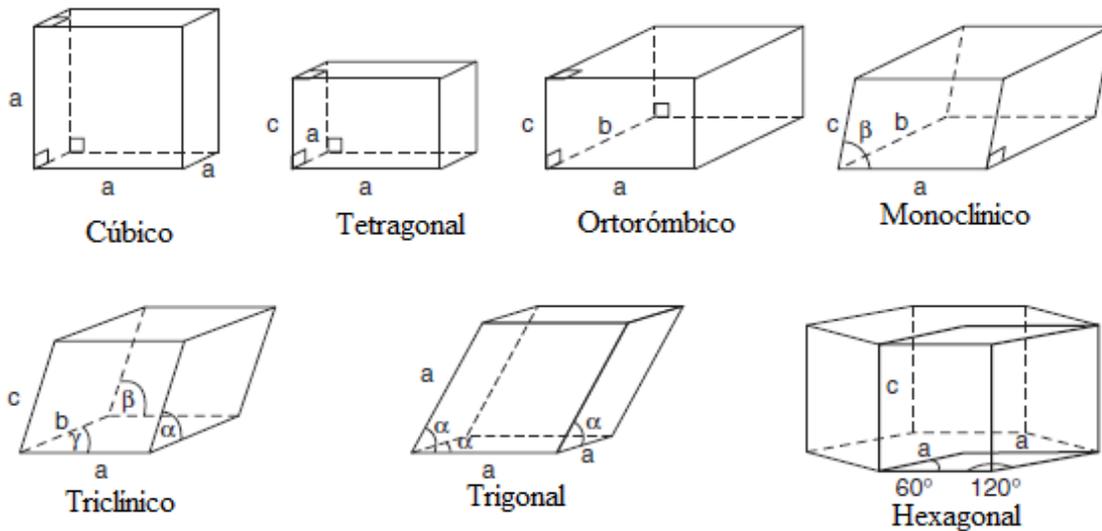


Fig. 1.1 Los siete sistemas cristalinos [12c].

También es común describir las celdas unitarias por su forma aunque lo correcto es describirlas por la presencia o ausencia de simetría en sus estructuras [12b].

### 1.2.3 Sólidos Amorfos

En contraste con un sólido cristalino existe una estructura en la que el sólido conserva una forma rígida, pero que no tienen una formación ordenada, a estos sólidos se les considera

amorfos [13]. En la figura 1.2 podemos ver la diferencia estructural entre un sólido cristalino y un sólido amorfo.

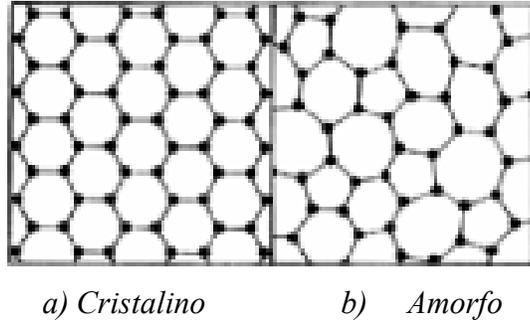


Fig. 1.2. Diferencias en las estructuras de un sólido.

#### 1.2.4 Estructura de la alúmina

Dependiendo de la temperatura de calcinación, la alúmina tiene la particularidad de existir en distintas estructuras metaestables, llamadas alúminas de transición ( $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ).

Las estructuras polimórficas que se obtienen son: la ortorrómbica ( $\kappa$ - $Al_2O_3$ ), la monoclinica ( $\theta$ - $Al_2O_3$ ), la tetragonal ( $\delta$ - $Al_2O_3$ ), las cúbicas ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) ( $\eta$ - $Al_2O_3$ ) y las hexagonales ( $\chi$ - $Al_2O_3$ ) y ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ), las fases metaestables pueden transformarse unas en otras hasta la fase más estable termodinámicamente ( $\alpha$ ) también denominada corindón y es en la cual está enfocado este trabajo. Esta fase es la de mayor dureza y es utilizada en recubrimientos anti-desgaste obtenidos a altas temperaturas (1000°C).

Cuando las capas de alúmina se obtienen a temperaturas más bajas (alrededor de 500°C), son amorfas y presentan una dureza más baja, por lo que solamente pueden ser empleadas como recubrimientos protectores de la corrosión o bien como aislantes eléctricos.

En la fig. 1.3 se muestran algunas de las rutas por las cuales se consiguen las diferentes estructuras de  $Al_2O_3$  [14, 15, 16, 17].

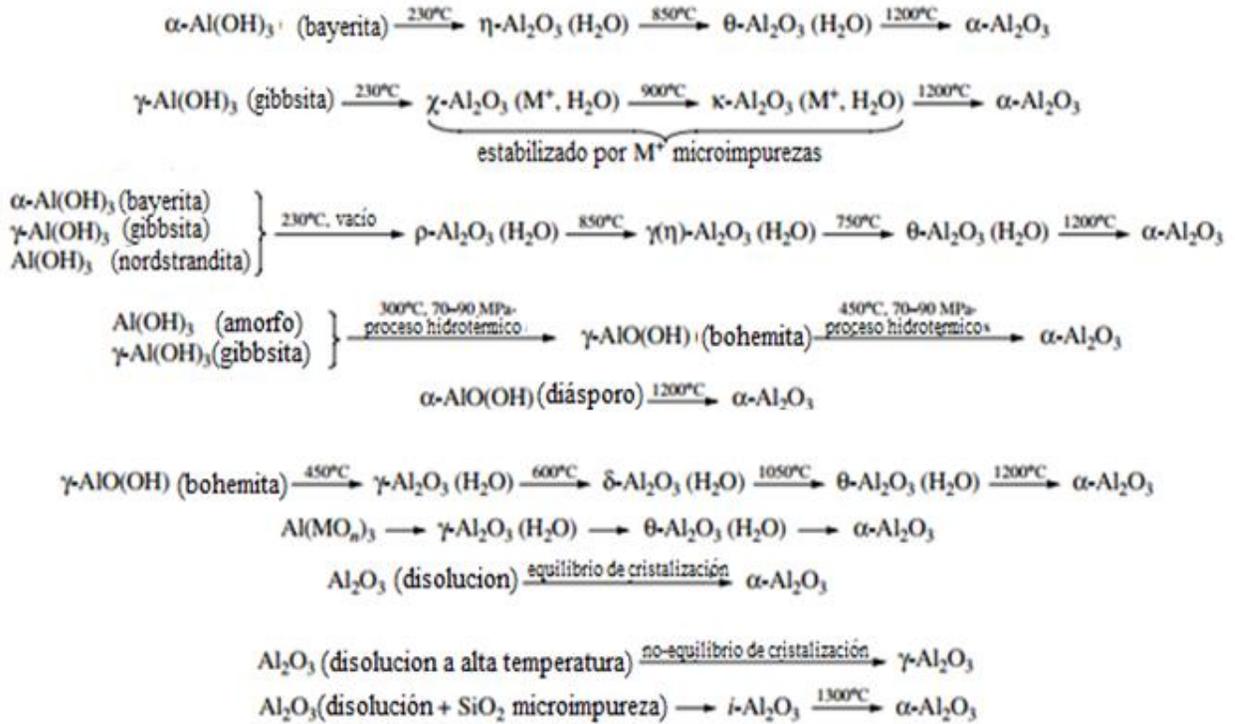


Fig. 1.3. Esquemas de resultados de transformación de varias fases cristalinas de alúmina [18].

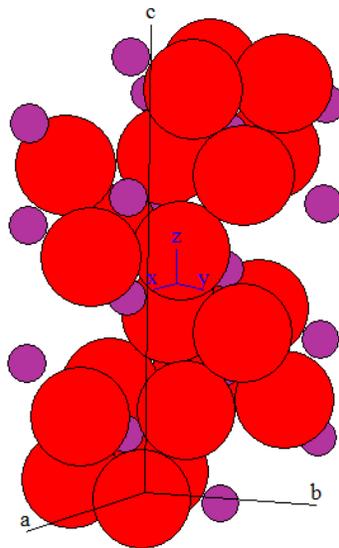
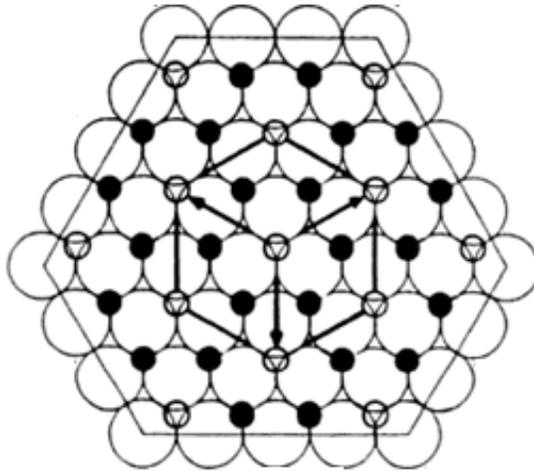


Fig. 1.4. Estructura cristalina de una celda unitaria de alúmina ( $Al_2O_3$ )

La estructura cristalina de  $\alpha$ -Alúmina, mostrada en la fig. 1.4, representa como las esferas color rojo (grandes) a los átomos de  $O^{2-}$ , mientras que las esferas moradas (pequeñas) representan los átomos de  $Al^{3+}$ , las estructuras hexagonales describen comúnmente la  $\alpha$ -alúmina como podemos observar en la figura 1.5.



*Fig. 1.5. Plano basal de  $\alpha$ -alúmina mostrando el empaquetamiento hexagonal de la subred de aniones (círculos más grandes) y de los cationes ocupando dos tercios de los intersticios octaédricos (círculos negros pequeños); los círculos pequeños sin color son intersticios octaédricos vacíos.*

La estructura cristalina es comúnmente descrita teniendo aniones de  $O^{2-}$  en un arreglo aproximado al hexagonal compacto con cationes de  $Al^{3+}$  ocupando dos tercios de los intersticios octaédricos, como se muestra en la figura 1.5. Los espacios vacíos en la subred de los cationes son utilizados para definir las esquinas de la celda unitaria (figura 1.6.)

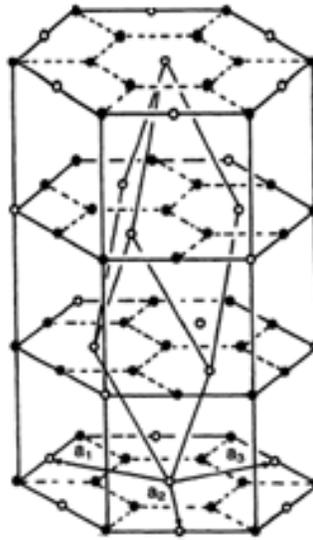


Fig. 1.6. Subred de cationes en  $\alpha$ -alúmina. Los círculos negros son Al, mientras que los círculos blancos representan los sitios intersticiales octaédricos vacíos [19].

En  $\alpha$ -Alúmina  $Al^{3+}$  presenta número de coordinación 6 lo cual nos indica que está rodeado de 6  $O^{2-}$  y forma octaedros unidos por vértices; y el grupo espacial que la representa es el  $R\bar{3}c$ .

### 1.3 Soluciones sólidas

Al describir la constitución de muchos materiales cerámicos, existen dos términos esenciales: soluto y solvente. El soluto es el componente (o componentes) en menor cantidad que se agrega al disolvente (o matriz), que a su vez es el compuesto en mayor cantidad [20].

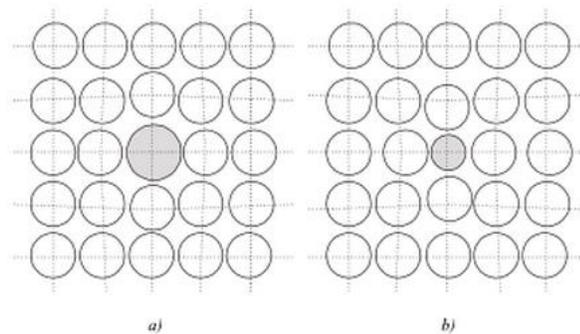
Dado que los dos (o más) componentes, están en estado sólido al final de la combinación, el conjunto se denomina solución sólida [21], siempre que durante esta mezcla se mantenga la estructura cristalina particular del disolvente, y las impurezas o dopantes (solutos) se encuentren entre 0.1 y 1 %.

Una solución sólida se define entonces, como un una fase cristalina que tiene composición variable [22]. Sin embargo al ser necesaria la convivencia de dos átomos distintos en una misma red, se genera un defecto cristalino.

La clasificación de los defectos cristalinos depende del número de dimensiones involucradas en los defectos, y consta de cuatro grupos: puntuales, lineales, plantares y volumétricos [23].

Los defectos en un cristal también pueden caracterizarse de acuerdo a la composición. Se denominan de tipo intrínseco, si ellos no cambian la estequiometría del compuesto cristalino, y de tipo extrínseco si están relacionados con impurezas o dopantes que si cambian la estequiometría. En este último caso los dopantes o impurezas pueden generar defectos sustitucionales o intersticiales dentro de la red cristalina [24]. Por objetivos de este trabajo nos centraremos en los defectos puntuales y específicamente en los defectos sustitucionales e intersticiales.

*\*Defecto sustitucional:* Es aquel que es producido por un átomo distinto que se coloca ocupando una posición propia de la red (fig. 1.7). Este tipo de defecto solo es posible en átomos con diferencias de tamaños pequeñas (15% - 20%), y cuanto menor sea esta diferencia, más fácil será la combinación de ambos. En estos casos puede presentarse solubilidad total, de manera que el soluto puede hallarse presente en cualquier proporción.

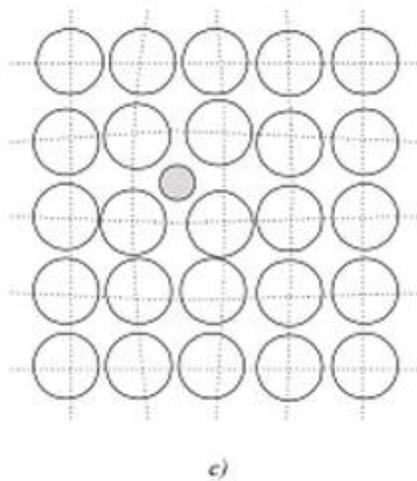


*Fig.1.7 Defecto sustitucional provocado por un átomo distinto y a) mayor b) menor que ocupa una posición en la red [21].*

Un ejemplo de solución sólida sustitucional es la serie de óxidos formados cuando reaccionan  $Al_2O_3$  y  $Cr_2O_3$  a temperaturas elevadas; ambos óxidos poseen estructura cristalina hexagonal y los iones  $Cr^{3+}$  y  $Al^{3+}$  ocupan sitios octaédricos es decir presentan números de coordinación 6, y se forma la solución sólida que se representa como  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  en donde  $x$  puede tomar valores entre  $0 < x < 2$ .

Además estos compuestos presentan propiedades diferentes a las que presentan el  $Al_2O_3$  y el  $Cr_2O_3$ . Alúmina,  $Al_2O_3$ , es de color blanco y es un material aislante, pero al adicionar pequeñas cantidades de  $Cr^{3+}$  (<1%) que sustituyen a los iones  $Al^{3+}$ , adquiere un color rojo brillante, esta es la composición de la gema preciosa rubí, que además presenta el efecto láser [22].

*\*Defectos intersticiales:* Se produce con átomos extraños de pequeño tamaño, los cuales se introducen en espacios que hay entre las posiciones de la red (fig. 1.8). Este tipo de defecto es característico en átomos como el hidrógeno o el carbono, que suelen introducirse en los intersticios de la red y que se denominan solutos intersticiales. La proporción de átomos extraños es limitada, como lo es la cantidad de huecos susceptibles de ser ocupados en una red cristalina.



*Fig.1.8 Defecto intersticial provocado por un átomo pequeño de soluto ubicado en un espacio intersticial [21].*

#### 1.4 Propiedades generales del $Al_{2-x}Cr_xO_3$

Las propiedades de un material se pueden agrupar en: magnéticas, eléctricas, térmicas, mecánicas, químicas ópticas, etcétera, de acuerdo al estímulo que reciben y la respuesta que dan. Lo que define estas propiedades es la constitución misma del material y en ocasiones depende del estado de pureza que posea [25].

Cuando a un material se le introduce en su estructura cristalina una impureza, es con el fin de que se dé lugar a modificaciones estructurales oportunas [26]. Tal es el caso de las propiedades que desarrolla el  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , como aquellas relacionadas con la interacción con la luz, en especial con el fenómeno de luminiscencia. Cuando se dopa  $Al_2O_3$  con  $Cr^{3+}$  se forma una solución sólida de tipo sustitucional cuya estequiometría es  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  y para un intervalo de  $x$  entre 0.01-0.03 presenta fluorescencia, se conoce con el nombre de rubí, debido a la coloración roja que adquiere cuando se obtiene en forma de monocristal (fig.1.9), aunque también se puede sintetizar en forma de policristales (polvos).

La solución sólida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , presenta defectos que son de carácter sustitucional ya que el valor de los radios iónicos para  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$  de acuerdo a la tabla de radios iónicos de Shannon-Prewitt para número de coordinación seis son:

$$Al^{3+} = 53.5 \text{ pm}$$

$$Cr^{3+} = 61.5 \text{ pm}$$

Cuya diferencia absoluta es de 14.9% [27].



Fig.1.9. Monocristal de Rubí ( $Al_{2-x}Cr_xO_3$ )

Las propiedades del  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ , dependerán principalmente de dos variables. Su método de obtención es el primero, ya que cuando se le extrae en forma natural, pueden encontrarse impurezas silíceas y de hierro, mientras que cuando se sintetiza en el laboratorio se puede controlar la cantidad de cromo que se adiciona, además el método de síntesis tiene consecuencias en las propiedades [28]. El tamaño de los cristales será la otra, es decir si es monocristalino (Fig.1.9) o policristalino (en el caso de ser policristalino también influye el tamaño de las partículas).

Por lo anterior resulta difícil enlistar las propiedades físicas del rubí, debido a que estas cambian dependiendo de la cantidad de impurezas sin embargo podemos generalizar algunas que se encuentran reportadas en la bibliografía.

#### Rubí (mono cristal)

- \*Dureza: 9 Mohs
- \*Densidad relativa: 4
- \*Índice de refracción: 1.76 - 1.768 [29].
- \*Punto de fusión: 2030°C
- \*Calor específico: 0.18 cal/g °C
- \*Conductividad térmica: 0.06 cal/cm s °C
- \*Módulo de Young:  $34.473 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>
- \*Coeficiente de rigidez:  $14.823 \cdot 10^{10}$  N/m<sup>2</sup> [30].

Rubí (micro 5% vol. Cr)

\*Dureza =  $736 \pm 29$  MPa

\*Tenacidad a la fractura =  $4 \pm 0.2$  MPa/ m<sup>1/2</sup> [28].

## 1.5 Propiedades ópticas $Al_{2-x}Cr_xO_3$

Las propiedades ópticas son aquellas que ofrecen una respuesta cuando el estímulo es radiación electromagnética, las cuales por obvias razones pueden tener relación con la apariencia del material. Algunas de estas son, reflexión, absorción, refracción, emisión, transmitancia, reflectancia, etc [31].

Por ejemplo uno de los determinantes principales de la apariencia de un material transparente es su transmitancia, que es la relación entre las intensidades de la luz que lo atraviesa y la luz incidente sobre la muestra. Cuando un material es opaco se caracteriza por la relación de las intensidades de la luz reflejada y de la incidente, llamada reflectancia. Una sustancia translúcida es aquella que transmite una parte y refleja otra parte de la luz que incide sobre ella [32]. Sin embargo existen otras propiedades exclusivas de ciertos materiales en donde la luz también juega un papel importante.

En el caso del rubí ( $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ), la interacción que tiene con el espectro electromagnético visible ofrece ciertas particularidades, por eso nos centraremos en aquellas propiedades que son más relevantes para este trabajo, aquellas relacionadas con el fenómeno de luminiscencia.

### 1.5.1 Luminiscencia

La luminiscencia es el fenómeno que experimentan algunos materiales capaces de absorber energía y de emitirla en forma de radiación electromagnética en la región visible e infrarrojo [33]. Esta energía es mayor a la del equilibrio térmico, por lo que la naturaleza de la luminiscencia es diferente de la radiación de cuerpo negro. El fenómeno luminiscente puede ocurrir como resultado de diferentes clases de energía de excitación.

Cuando la energía absorbida se aporta como radiación electromagnética superior, (frecuentemente radiación ultravioleta) es llamada fotoluminiscencia. En el caso de la electroluminiscencia se usa energía eléctrica, para la cátodo luminiscencia la fuente de excitación son rayos catódicos o electrones para proveer energía y la bioluminiscencia y quimioluminiscencia utilizan energía de reacciones bioquímicas y químicas respectivamente [34].

En estos procesos los fotones emitidos se generan por transiciones electrónicas en el sólido. Se absorbe energía al promover un electrón a un estado excitado y se emite cuando este cae a un estado energético inferior [33]. El proceso de emisión es gobernado por las reglas de selección de la mecánica cuántica. Generalmente las bandas de emisión de transiciones prohibidas son de menor intensidad que las de transiciones ópticas permitidas [34].

El proceso de fotoluminiscencia puede resumirse en dos etapas, una es de absorción y la otra es de emisión de radiación electromagnética. Para poder comprender esta y otras propiedades es necesario conocer cómo se dan estas transiciones, las cuales pueden ser entendidas con base en la teoría del campo cristalino.

#### *1.5.1.1 Absorción*

Al interactuar la radiación electromagnética con cualquier material, se da lugar a una absorción [35]. Es decir parte del espectro electromagnético “se queda impregnado” en el material interactuando a nivel atómico. Este fenómeno es explicado por la teoría de campo cristalino.

Para conocer cuanta luz y de que longitud absorbe un material es necesario conocer su espectro de absorción. La interpretación de los espectros de absorción puede proporcionarnos gran información sobre el material, por ejemplo podemos conocer el margen de longitudes en el que el material es menos o más transparente, lo cual se encuentra íntimamente relacionado con la transmitancia. Por otra parte cuando se trata con materiales impurificados, muchas de

estas producen cambios de color, estos cambios se traducen en forma precisa en bandas de absorción, el análisis de estas, a su vez, nos puede llevar a conocer el tipo de impureza que posee. La intensidad de las bandas, proporciona además información sobre el número de impurezas presentes en el material [36].

En otros casos, la energía es necesaria para producir la luminiscencia, se da por medio de la absorción, esta toma lugar en la estructura huésped o en las impurezas. Esta energía puede ser transferida a la estructura huésped, pero la emisión se produce solo en los iones impureza. El color de la emisión puede ajustarse seleccionando el tipo de ion sin cambiar la estructura huésped [37].

El  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  no permanece ajeno a lo descrito anteriormente, ya que la intensidad de las bandas de absorción se ve afectada por la concentración de cromo tal como lo muestra la fig. 1.10 (incrementa cuando al aumentar la concentración) sin embargo siempre absorbe en longitudes cercanas a 400nm y 560nm, correspondientes los colores violeta y verde respectivamente (ver fig. 1.11).

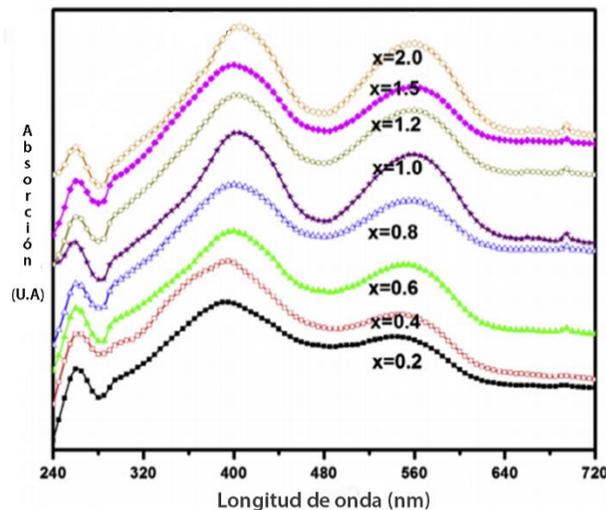


Fig. 1.10. Espectro de absorción de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ( $x=\%mol$ ) [38].

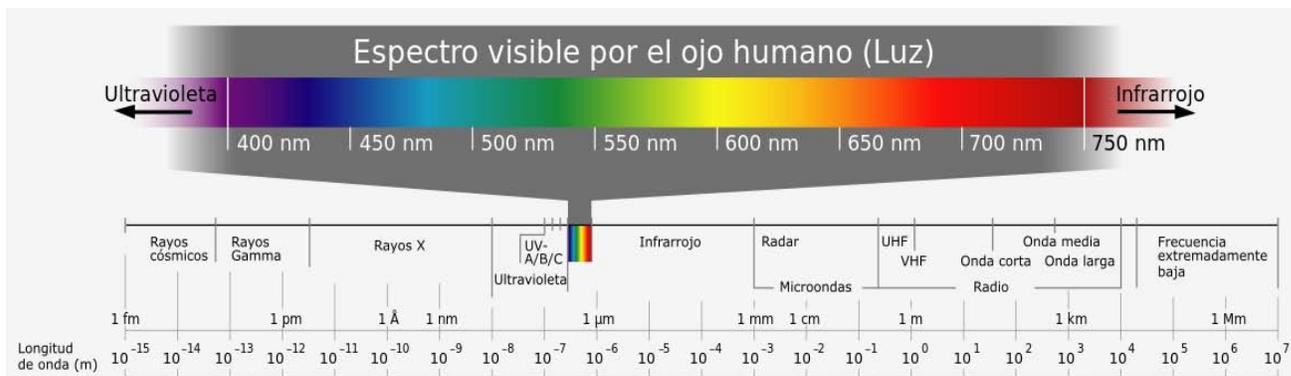


Fig. 1.11 espectro electromagnético

### 1.5.1.2 Teoría del campo cristalino

La teoría del campo cristalino fue originalmente desarrollada por Van Bleck para sólidos y aplicada a la química de coordinación. Existen algunas modificaciones de esta teoría en la actualidad, sin embargo sigue siendo aceptada de la forma más simple hasta hoy, debido a que explica propiedades magnéticas y el color de compuestos en los que se encuentran los metales de transición, que guardan relación con los electrones en los orbitales  $d$  [39]. En esta se tiene en cuenta únicamente las interacciones electrostáticas, sin considerar la transferencia electrónica.

La teoría establece que en el elemento central (un metal), los electrones de valencia se encuentran en los orbitales " $d$ ". Si el ion metálico -cuya carga neta es positiva- se encontrará aislado (sin ninguna especie que le rodee), los electrones no tendrían preferencia por ocupar ningún orbital, ya que los cinco se encuentran degenerados, es decir tienen el mismo nivel de energía [40].

Mas, al acercarse iones negativos (ligantes) al catión metálico en una red cristalina esto cambia, existe una repulsión entre los electrones de ambos iones, esto ejercerá una interacción con los orbitales de valencia debido al campo eléctrico del ligante (los ligantes son bases de Lewis que donan pares de electrones), esta interacción provocará que se rompa la degeneración en los orbitales [41].

La repulsión que se genere en los orbitales dependerá de la geometría que adopte el sistema [40]. En el caso del  $Cr^{3+}$  se genera una geometría octaédrica, donde los seis iones (considerados como cargas puntuales) se distribuirán de forma equidistante [42].

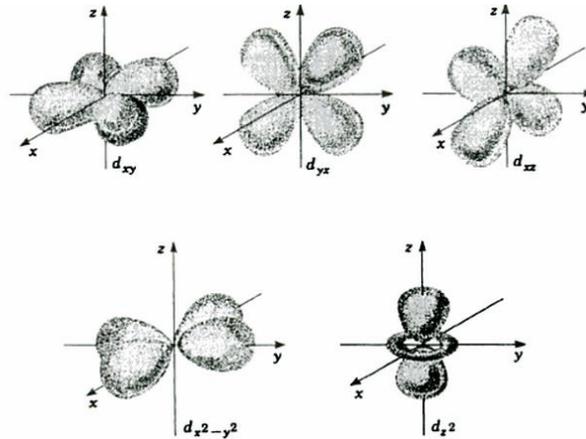


Fig. 1.12. Orbitales presentes en la geometría octaédrica [25].

El caso más común es para la geometría octaédrica ( $O_h$ ), en la cual el catión metálico se encuentra rodeado de 6 ligantes, en este caso, se considera que los ligantes entrarán sobre los ejes, así que los orbitales que se encuentran sobre los ejes ( $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{z^2}$ ) sufrirán un incremento de energía debido a la interacción directa con el campo de los ligantes, por el contrario, los orbitales que se encuentran entre los ejes bajarán su energía, por lo que los electrones se desdoblaron en dos niveles de energía distintos:  $e_g$  (para los orbitales de energía superior) y  $t_{2g}$  (para los orbitales de energía inferior).

Esto se muestra en la fig. 1.13. El caso del nivel  $t_{2g}$ , esta se reduce  $4Dq$  ( $2/5 \Delta_0$ ) y la del nivel  $e_g$  aumenta  $6Dq$  ( $3/5 \Delta_0$ ), entonces existe una diferencia de energía entre estos dos, comúnmente llamada  $10Dq$ . Sin embargo el desdoblamiento no origina ningún cambio de energía neta en el sistema si los cinco orbitales  $d$  están igualmente ocupados.

$$6(-4Dq) + 4(6Dq) = -24Dq + 24Dq = 0$$

$$6(-2/5 \Delta_0) + 4(3/5 \Delta_0) = (-12/5 + 12/5) \Delta_0 = 0$$

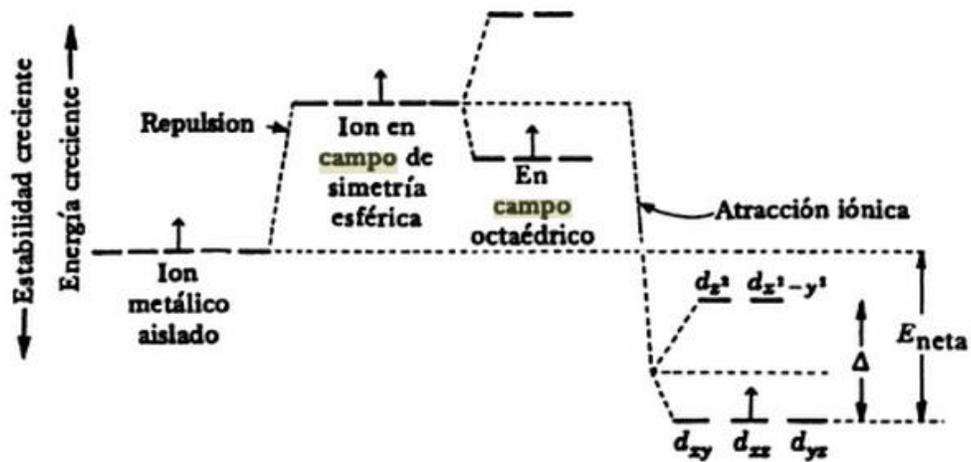


Fig. 1.13. Desdoblamiento de orbitales para una geometría octaédrica.

Sin embargo para configuraciones distintas en  $d^5$  y  $d^{10}$  el desdoblamiento generara una disminución en la energía neta del sistema, a esta disminución se le conoce como energía de estabilización del campo cristalino [43].

La diferencia de energía entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  depende directamente de la interacción entre el catión metálico con los ligantes, aquellos ligantes que desdoblen mucho el campo se llamarán ligantes de campo fuerte y los que desdoblen poco el campo ligantes de campo débil. También existen los compuestos de coordinación que presentan números de coordinación de 4, cuando el catión metálico está rodeado de 4 ligantes, entonces se forma un campo cristalino tetraédrico [44].

Cuando incide radiación electromagnética (ultravioleta o visible) sobre compuestos de coordinación en donde están involucrados cationes de metales de transición, se presenta el fenómeno de absorción de luz y genera transiciones electrónicas en los cationes metálicos. Existen tres niveles de intensidad de bandas que se observan en los espectros de absorción de UV-Visible de los complejos metálicos, los cuales se rigen por dos reglas de selección.

La regla de selección de Laporte la cual dice que cuando la luz interacciona con un compuesto y es absorbida, se presentan transiciones electrónicas en las cuales debe existir un cambio en el momento dipolar. La otra regla de selección es la de Spin, esta dice que las

transiciones que implican un cambio en la multiplicidad (o número de electrones desapareados) son prohibidas.

Estas transiciones, las cuales son inducidas por interacciones entre el elemento de dipolo eléctrico y el campo eléctrico de la radiación incidente, son llamadas transiciones dipolares eléctricas. Las transiciones ópticas que puedan ocurrir entre los niveles de energía estarán sujetas a un conjunto de reglas de selección que reflejan las restricciones sobre los cambios de estado disponibles para un átomo o molécula, es decir, no todas las transiciones entre estados están permitidas y cualquier transición que viole una regla de selección se considera prohibida [45].

Por lo tanto el desdoblamiento de los orbitales  $d$  en niveles cuyas energías difieren un poco, permite la excitación de un electrón de nivel inferior a nivel superior por absorción de energía (como luz). En consecuencia el compuesto aparece coloreado e inclusive algunos al regresar al nivel inferior de energía emiten fotones [46].

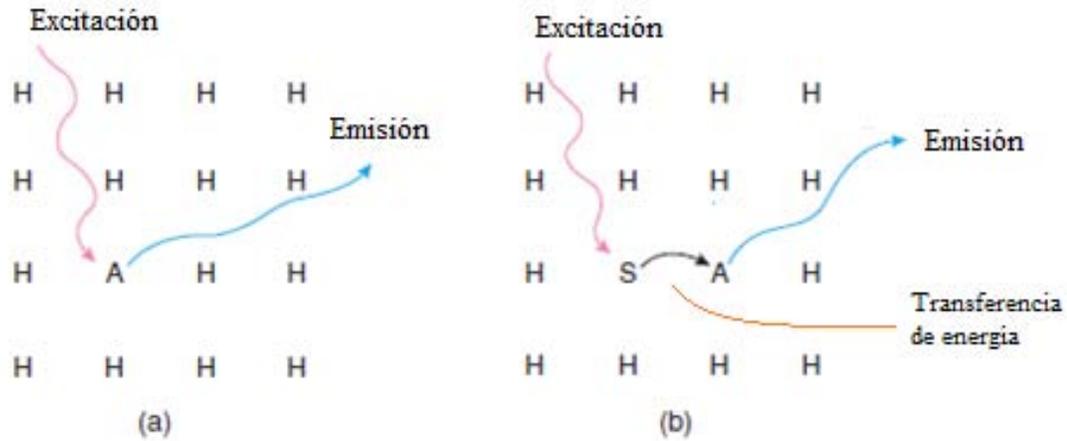
### 1.5.1.3 Fotoluminiscencia

Dentro de la luminiscencia, cuando la energía aportada para su futura emisión es de carácter electromagnético, se le denomina fotoluminiscencia y se clasifica según el tiempo que dura la emisión de luz después de la absorción. Si la emisión dura entre  $10^{-8}$  s a  $10^{-4}$  s, el fenómeno se denomina fluorescencia y si dura más se denomina fosforescencia [33,47].

El modo de operación de materiales inorgánicos fotoluminiscentes, se basa en que la energía de la luz emitida es generalmente menor que la de excitación, y por lo tanto es de mayor longitud de onda, este incremento efectivo en la longitud de onda se conoce como corrimiento de Stokes [47].

Mayoritariamente los materiales puros no presentan esta propiedad, pero aquellos que tienen impurezas controladas sí [33]. Estos materiales generalmente están compuestos por un cristal huésped que es dopado con una pequeña cantidad de *activador*. En ocasiones se incluye

un segundo dopante en muy poca cantidad denominado *sensibilizador*. Los materiales inorgánicos fotoluminiscentes regularmente son conocidos como *fósforos* y siguen el modo de operación de la figura 1.14 [48].



*Fig1.14 Representación esquemática del proceso de luminiscencia*  
 a) Un activador A en inmerso en el huésped H y b) Un sensibilizador y un activador

#### 1.5.1.4 Centros de luminiscencia

Los centros de luminiscencia son grupos atómicos o moleculares que son producidos por la presencia de determinados iones, iones complejos o átomos metálicos, en los que la energía de excitación se libera por una transición radiativa más bien que por la interacción mecánica directa con la red cristalina. El proceso inicial de ionización libera electrones de las diversas bandas electrónicas del sólido y algunas de las vacantes resultantes se llenan con electrones procedentes de centros de luminiscencia, cuando esto sucede se emite un fotón [49].

El entorno circundante de estos centros determina modificaciones energéticas importantes que se ponen de manifiesto en los espectros de luminiscencia, por lo que puede decirse que la luminiscencia aumenta con los iones formadores y con la intensidad de campo de los iones modificadores [50].

La fotoluminiscencia generada por estos centros puede consistir de bandas angostas o anchas, estas son observadas en muchas transiciones ópticas en metales de transición con orbitales  $d$  parcialmente llenos ( $d \rightarrow d$ ) y también para transiciones en los niveles  $5d$  y  $4f$  de iones de tierras raras ( $d \rightarrow f$ ) y para emisiones en iones  $s^2$  (estos iones poseen un par perdido de electrones  $s$ ) como en  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  o  $Sb^{3+}$ .

Bandas angostas son características de transiciones ópticas entre estados electrónicos con carácter de enlace químico el mismo para el estado fundamental y el excitado y por la misma razón para transiciones ópticas entre estados electrónicos que difícilmente participan en el enlace químico (transiciones  $f \rightarrow f$  en iones de tierras raras).

#### 1.5.1.5 Transiciones electrónicas del $Cr^{3+}$

Cuando la radiación electromagnética interacciona con un material, aquellas longitudes de onda cuyas energías corresponden exactamente a la diferencia de energía entre los niveles electrónicos son absorbidas, dando lugar a electrones que se excitan de un nivel a otro. Estos procesos electrónicos, son responsables de algunas propiedades características de dichos materiales y pueden clasificarse en transiciones de campo en cristales y en transiciones orbitales moleculares (o transferencia de carga).

Las transiciones de campo en cristales son aquellas que se dan entre orbitales  $d$  y  $f$  parcialmente llenos de elementos de transición o tierras raras. Los electrones en estos orbitales pueden ser excitados por cuantos de energía del espectro visible y estas transiciones son la base de la producción del color. Se explican satisfactoriamente por la teoría del campo cristalino.

A energías mayores que las de las bandas de absorción de campo cristalino se observan las transiciones de orbitales moleculares o transiciones con transferencia de carga. Estas se presentan en los materiales cuando los electrones de valencia efectúan un movimiento de “vaivén” entre los iones adyacentes. Los electrones contribuyen a los orbitales moleculares compartidos y por tanto están deslocalizados; es decir, los electrones de valencia de un átomo

constituyente no permanecen en los orbitales atómicos centrados del átomo. En estos casos no se aplica la teoría del campo cristalino y es la teoría orbital molecular la que mejor describe los espectros observados [51].

Existen dos tipos de estas transiciones: ligando-metal (reductiva) y metal-ligando (oxidativa). La primera ocurre cuando el electrón es transferido de un orbital en el ligando a uno en el metal, de esta forma el ligando se oxida y al metal se reduce. Estas transiciones son de relativa baja energía, y regularmente aparecen en la región V-UV cuando el metal se reduce fácilmente y/o el ligando se oxida fácilmente. En el segundo caso pasa totalmente lo contrario, es decir el metal se oxida y el ligante se reduce. Se da regularmente en aquellos metales que poseen bajos estados de oxidación con ligandos fácilmente reducibles. Las transiciones metal-ligando se presentan en compuestos de iones metálicos que tienen orbitales  $t_{2g}$  llenos o casi llenos con ligando que tienen orbitales vacíos de baja energía.

Los espectros de transferencia de carga ligando-metal se deben a transiciones electrónicas permitidas, siendo comúnmente del tipo *p-d*. La energía de ionización del ligando o su facilidad para oxidarse determinan esta energía de transición, más no hay energía de ionización neta, debido a la corta vida media del estado excitado [52].

En  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  el Cromo (III) presenta tres transiciones electrónicas, una de transferencia de carga y dos en campo cristalino. La primera ubicada cerca de 260nm (UV cercano) corresponde a una transferencia de tipo ligando-metal del tipo *p-d* debido a la facilidad de oxidarse del ion que lo rodea ( $O^{2-}$ ). Las transferencias de campo cristalino que presenta son dos: la primera ubicada ~400nm correspondiente a la transición:  ${}^3t_{2g} \rightarrow {}^2t_{2g} {}^1e_g$  y en la banda ubicada ~560 correspondiente a la transición electrónica:  ${}^2t_{2g} {}^1e_g \rightarrow {}^1t_{2g} {}^2e_g$ . Las tres se observan en la figura 1.10.

### 1.5.1.6 Emisión

Como se mencionó anteriormente que la fotoluminiscencia se debe a promociones electrónicas, estas se pueden describir con una curva como la de la figura 1.15 que muestra los estados basales y los excitados.

Primero la excitación se levanta desde su centro activo, es decir su estado basal (nivel A) hasta de un nivel alto vibracional (B) de estado excitado. Segundo, la energía es disipada cuando el ion se relaja un nivel más bajo (C), en el estado excitado. Esta energía es perdida en forma de calor. Tercero, el centro activo regresa a su estado basal (D o A) entonces es cuando emite luz. Desde que la energía de excitación  $A \rightarrow B$  es más grande que la emisión  $C \rightarrow D$  la radiación emitida es de longitud de onda más larga que la radiación de excitación.

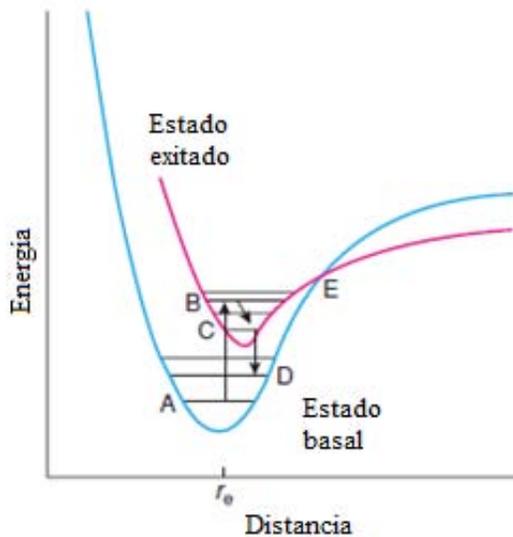


Fig.1.15 Representación de los estados energéticos donde se da la fotoluminiscencia [48].

Una característica fundamental del rubí ( $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ) la presencia de una fluorescencia inducida por “luz blanca”, especialmente por la banda que posee el amarillo- verde y violeta (ver fig 1.11), lo cual produce una emisión en el rojo ( $\sim 694\text{nm}$ ) (ver figuras 1.16 y 1.17), tal como lo muestra el espectro de excitación (fig 1.18) esta propiedad es la causante de la apariencia luminosa que llama la atención en la joyería y fue apreciada desde la antigua Grecia. [53].

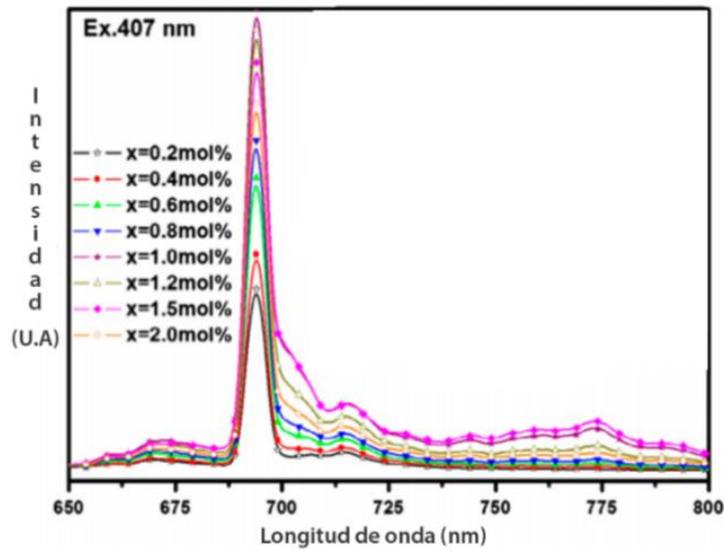


Fig. 1.16. Espectro de emisión (con 407nm) de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ( $x=\%mol$ )

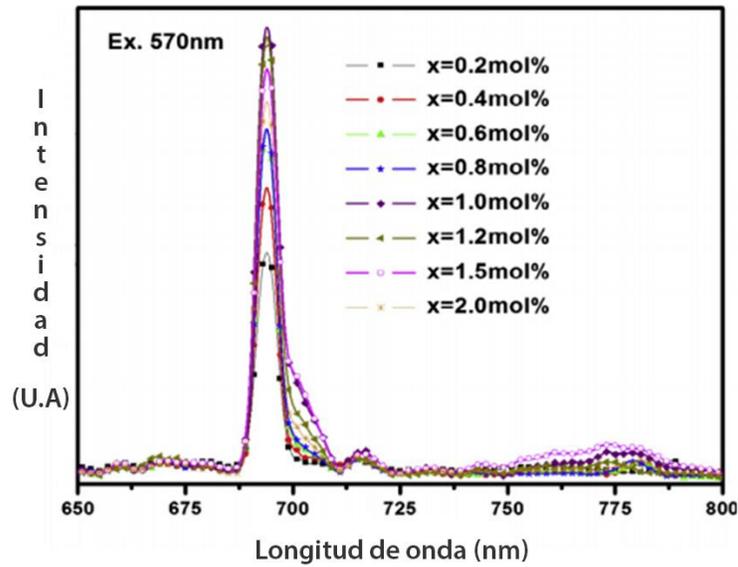


Fig. 1.17. Espectro de emisión (con 570nm) de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ( $x=\%mol$ )

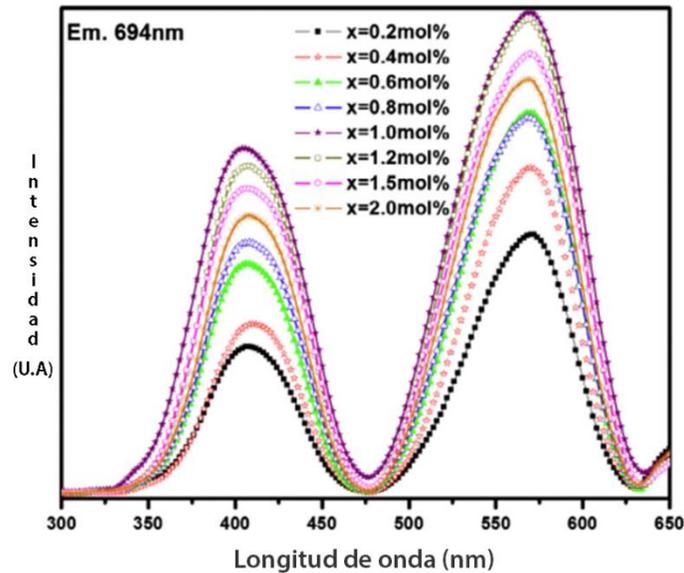
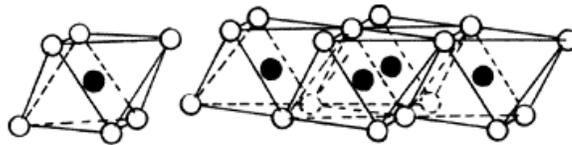


Fig. 1.18. Espectro de excitación de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ( $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5$  y  $2.0$ ) [38].

Como se mencionó anteriormente el  $Al_2O_3$  posee un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones  $O^{2-}$  con cationes  $Al^{3+}$  en  $2/3$  de los huecos octaédricos (fig. 1.19) y las unidades  $[AlO_6]$  comparten sus aristas y vértices [54].



[55].

Fig. 1.19. Estructuras octaédricas

La fluorescencia mencionada anteriormente se puede explicar debido a la pequeña proporción de  $Cr^{3+}$  que sustituye al  $Al^{3+}$ , la cual genera que en el campo octaédrico de los aniones oxido, los orbitales  $d$  del  $Cr^{3+}$  se desdoblan en dos conjuntos de orbitales ( $t_{2g}$  y  $e_g$ ), entre los que se dan transiciones electrónicas por absorción de luz, pasando los iones de la configuración fundamental  $t_{2g}^3 e_g^0$  a una excitada, llevándolo a niveles como  $t_{2g}^2 e_g^1$  [54]. En la figura 1.15 se observa este comportamiento, pasando del estado basa (curva azul) a estados excitados (curva roja).

Una vez en los niveles energéticos altos la transición es rápida y da hacia dos posibles subniveles, en uno de estos emitiendo un fotón cercano a 622.8 nm, mientras que si lo hace hacia el otro emitirá un fotón cercano a 694.3 nm de longitud de onda (fig. 1.14 y 1.15). Dado que, por razones estadísticas, es más probable encontrar al ion de cromo en el segundo estado [56].

Sin embargo el electrón excitado tiende a bajar su energía de dos formas:

- Por emisión espontánea
- Por emisión inducida o estimulada.

#### 1.5.1.6.1 Emisión espontánea

La emisión espontánea simplemente consiste en la producción de un fotón de igual o distinta frecuencia que la energía incidente. En el primer caso se le llama *resonancia* y se da casi exclusivamente en átomos aislados, en el segundo caso se le conoce como *fluorescencia* o *fosforescencia*, descritas en el inicio de este subtema [57].

Para una situación simple con dos niveles de energía  $E_0$  y  $E_1$ , separados por energía gap,  $\Delta E$  en una población inicial  $N_0$  de electrones en el nivel  $E_0$ , entonces depende de la temperatura,  $T$  (según la ecuación de Boltzman), un numero de electrones  $N_1$  ganaran la suficiente energía para ser promovidos al nivel  $E_1$ , esto se puede ver en la imagen 1.20.

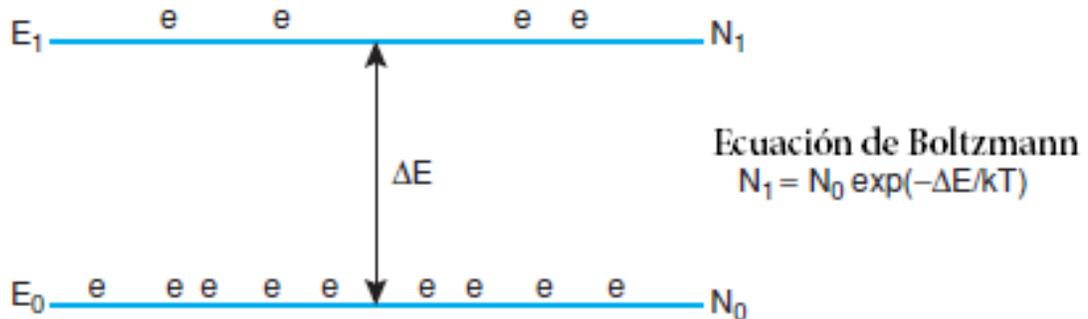


Fig. 1.20. Electrones ubicados en los niveles de energía [7]

Siempre que existan vacantes en el nivel de energía  $E_0$  los electrones en el nivel  $E_1$  espontáneamente caerán hacia un nivel más bajo, emitiendo energía ( $\Delta E$ ) en el proceso la cual es conocida como emisión espontánea. La energía se emite en forma de radiación electromagnética y la longitud de onda estará relacionado con la magnitud de  $\Delta E$  [58].

#### 1.5.1.6.2. Emisión estimulada

En resumen consiste en la emisión de un fotón sobre el cual incide otro fotón y le hace bajar de nivel: en este caso, se da la circunstancia (dependiendo el medio que lo rodea –una cavidad resonante- y que el material cuente con esta propiedad), de que el fotón producido sale en fase y en igual dirección que el inductor [54].

La emisión de un láser es llamada “emisión estimulada” y esta ocurre cuando un electrón ya excitado absorbe un fotón de igual energía y después vuelve a su estado en reposo (fig. 1.21) [59], de esta manera se liberan dos fotones de la misma frecuencia, dirección, polarización, fase y velocidad [60]. La energía requerida para este proceso es proporcionada por el dispositivo de bombeo. Cada vez que se repite el proceso, el número de fotones en la cavidad del láser aumenta. Láser representa las letras iniciales de lighth stimulated emission radiation.

Aunque existen diversas diferencias entre otros fenómenos ópticos de emisión -como la fluorescencia- el láser se diferencia por tres características: monocromaticidad (una sola longitud de onda), coherencia (ondas en fase espacio-tiempo) y colimación (el diámetro de rayo no cambia a través de la distancia si no hay otro elemento óptico presente) [61].

El tiempo de vida de excitación en el estado  $t_{2g}^2 e_g^1$  es bastante largo, cercano a  $5 \times 10^{-3}$  s, durante este periodo muchos iones son estimulados a decaer en pase uno tras otro, dando el pulso coherente de luz roja. La duración del pulso laser es de  $\sim 250 \mu s$ , con las energía típicas que van desde unos pequeños milijoules hasta cientos de joules.

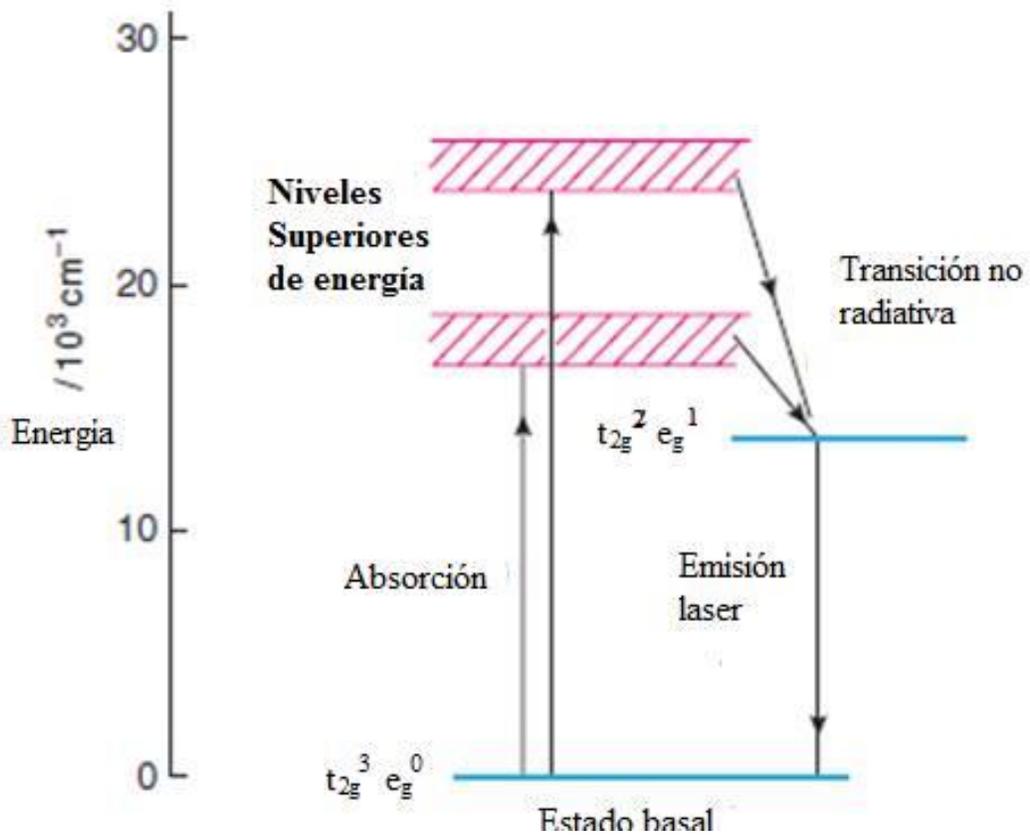


Fig.1.21 Esquema energético de la emisión laser [62].

### 1.5.1.6.3 Factores que afectan la emisión

La emisión del rubí además de ser afectada en intensidad por la concentración del ion  $Cr^{3+}$  (fig. 1.16. y 1.17) es afectada en la longitud de emisión por variables como la presión y la temperatura.

La presión y temperatura en el rubí, hacen que varíe proporcionalmente su espectro luminoso cuando es excitado con láser (Fig 1.22.). Las posibles emisiones mencionadas se denominan  $R_1$  (694 nm) y  $R_2$  (692 nm). La línea  $R_2$  y su variación se encargarán de dictaminar el estado de dicho compuesto.

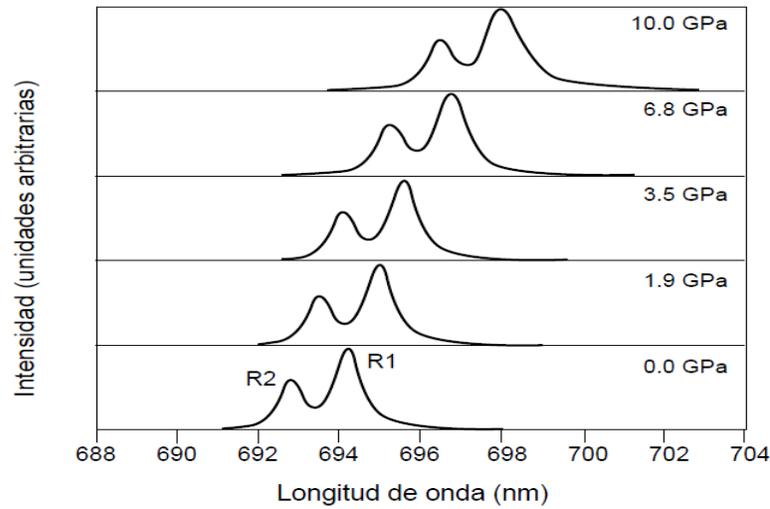


Fig. 1.22. Variación del espectro luminoso del rubí a diferentes presiones

Estos cambios pueden seguirse si se utiliza la siguiente ecuación empírica para calcular de la presión con base en la relación que tiene la línea  $R_2$  con la referencia.

$$P = \frac{R_2 - 692.8}{0.365}$$

$$P [=] GPa$$

$$R_2 [=] nm$$

Por su parte, la ecuación empírica hace referencia al caso donde se da la combinación de factores de presión y temperatura:

$$P = \frac{(R_2 - 0.0068 \Delta T) - 692.8}{0.365}$$

$$P [=] GPa$$

$$R_2 [=] nm$$

$$\Delta T [=] K$$

Se debe considerar al momento de utilizar ambas ecuaciones que, el valor de  $R_2$  a introducir, corresponde a la lectura en el momento en que se desee conocer la presión. El dato

de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) presente en la ecuación se toma entre la temperatura a la que se desea conocer la presión y la temperatura ambiental [63]. El cambio de línea de rubí tiene una dependencia lineal isobárica de cambio de la temperatura [64].

## 1.6 Aplicaciones

El  $Al_2O_3$  es ampliamente usado por sus propiedades refractarias, su resistencia y estabilidad química, sin embargo su relativa fragilidad limita sus aplicaciones. Incorporando fases metálicas dentro de su estructura, aparecen mejoras significativas en su resistencia a la fractura y tenacidad [28]. Como se mencionó en el apartado anterior, la cantidad del metal que se incorpore es determinante en sus propiedades, por lo tanto en su aplicación, las cuales van desde dispositivos que requieren  $Al_2O_3$  con una pequeña cantidad de Cr, hasta cermets.

Un cermet o cerámica negra es la combinación entre una fase cerámica y una metálica.

El cerámico suele dominar la mezcla y puede alcanzar hasta el 96% en volumen. La unión puede mejorarse mediante una ligera solubilidad entre las fases a las temperaturas elevadas que se usan en el procesamiento de estos compuestos [65]. Para el caso de la adición de Cr, después de ciertas concentraciones se encuentra más de una fase en el material. En concentraciones menores del  $x=0.5$  [28] se obtiene el rubí ( $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ), por otro lado la combinación de 70%  $Al_2O_3$  con 30% Cr da lugar a cermets de alta dureza y con gran resistencia a las altas temperaturas, pudiendo resistir  $33\text{kg/mm}^2$  a  $1000^\circ\text{C}$  [66].

Al tener propiedades físicas similares a la alúmina, se le pueden dar aplicaciones también en los mismos campos (por ejemplo: como abrasivo). Cuando cuenta con cierta dureza, se utiliza en policristales para lapidar ciertas piedras preciosas en sustitución del diamante. Sin embargo, al ser considerado piedra preciosa en sí misma y tener propiedades ópticas únicas, el rubí es utilizado con otros fines.

En el campo de la joyería varias piedras que contienen alúmina o poseen una dureza similar se les conoce como “corindones”. Entre ellas están: esmeralda, rubí blanco, rubí encarnado, amatista y topacio oriental. Aunque algunos de los anteriores solo poseen una

mínima cantidad de  $Al_2O_3$ , las variantes del rubí están principalmente constituidas por este. La diferencia entre los “rubíes” radica en su composición (algunos llegan a contener ácido crómico, magnesio sílice, etc.) [67], que a su vez tiene consecuencias en sus propiedades físicas, sin embargo esto queda fuera de los objetivos de este trabajo.

Finalmente los policristales pueden crecerse a monocristal por medio de distintos procesos como el Verneuil o “estiramiento de cristal”. También puede hacerse por el proceso fundente, Czochralski o hasta hidrotermal [68]. Además existen reportes de que también mezclas de  $Al_2O_3/Cr$  se han utilizado como catalizadores en el control de contaminación atmosférica (CO y NO) [69] y en procesos de des hidrogenación de  $C_3H_8$  [70].

### **1.6.1 Láser**

Además de las aplicaciones ornamentales, el rubí tiene propiedades físicas que han atraído la atención e interés histórico. Una de las aplicaciones más comunes es aquella donde es empleado como emisor de luz láser; muchos dispositivos de uso doméstico hoy utilizan esa propiedad.

Un hecho fundamental de la interacción de la luz-materia es la absorción por los cuerpos, aun cuando la luz atraviesa materiales transparentes parte de esta se absorbe y su intensidad decrece al atravesarlos. En el efecto laser ocurre lo contrario, la luz se amplifica al atravesar ciertos materiales en condiciones muy especiales (como se menciona anteriormente en este capítulo), de forma que su intensidad aumenta. Estos materiales que pueden dar lugar a amplificación de luz se llaman materiales ópticamente activos y el rubí es uno de ellos. Uno de los primeros láseres fue construido con un pequeño cilindro de rubí rosado (Cr 0.05%) en este los iones de  $Cr^{3+}$  son los responsables de la emisión laser (iones activos).

Los tres elementos fundamentales que componen un láser son: el material ópticamente activo o amplificador, el dispositivo de bombeo y la cavidad óptica resonante [71].

Existen distintos tipos de laser según su medio activo [72], cuando este es un sólido, los podemos dividir en dos tipos, con base en un semiconductor o en cristales o vidrios dopados [73].

Cuando se utiliza el rubí como sustancia óptimamente activa de un dispositivo laser, se adecuan barras que no sobrepasan los 20cm de longitud y secciones transversales de 2cm. En estas se utilizan lámparas helicoidales de destello hechas de cuarzo y un gas xenón en su interior. (fig. 1.23.) [74]

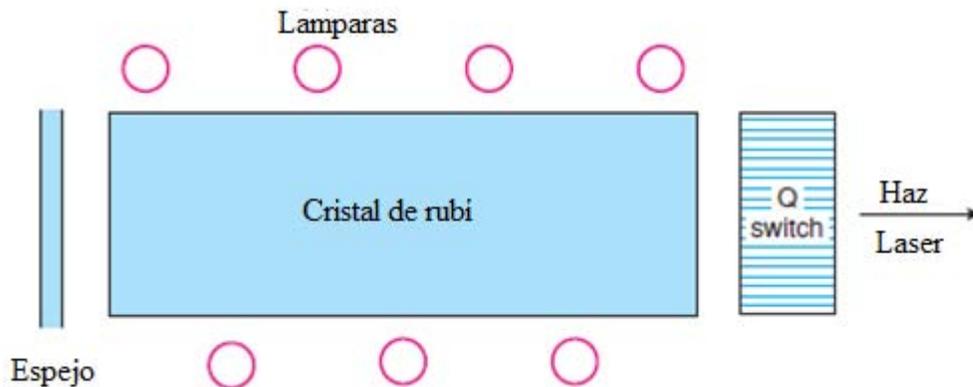


Fig.1.23. esquema de laser de rubí

Gracias a su resistencia mecánica, elevada conductividad, así como la posibilidad de crecer cristales de gran calidad óptica [75], el rubí proporciona las potencias de pico más altas; de rubíes de dos centímetros de diámetro, por ejemplo, se obtienen potencias de pico comprendidas entre  $10^9$  y  $10^{10}$  watts. Esto corresponde a un nivel de potencia por unidad de área en el cual el rubí mismo es dañado por generación de fotones. Muchos sólidos son dañados de este modo por densidades de potencia entre  $10^9$  y  $2 \times 10^9$  watts/cm<sup>2</sup>. A estas potencias extremas la duración del pulso es del orden de las decenas de nanosegundos, y la energía en el orden de decenas de joules.

Para pulsos más largos, de unos pocos milisegundos, el único rival es el vidrio dopado con neodimio cuando se requiere energía máxima; la homogeneidad óptica del vidrio en barras grandes es superior a la de los rubíes de gran tamaño. Pero aun en este caso, la mayor

resistencia al shock térmico y la mayor conductividad térmica del rubí lo hace un material superior. La longitud de onda de los láseres de rubí es de 694.3 nm a temperatura ambiente hasta los 693.4 nm a 77K [76].

Cuando se dopa con los activadores adecuados es un fósforo altamente sensible usado comúnmente para la dosimetría de radiación por termoluminiscencia. Existen reportes de estas nanopartículas de este material dopadas con Cr, son sintetizadas utilizando el método de combustión, obteniendo esferas de 25nm, las cuales pueden ser usadas para la dosimetría de comida y semillas. También pueden ser usadas como material termoluminiscente sensible para la alta exposición de rayos gamma [75].

Actualmente también está en investigación la construcción de un nuevo tipo de reactores nucleares de fusión, que consisten la utilización intensos pulsos láser, localizados en microesferas (de 0.1 a 1 mm de diámetro) las cuales contienen el combustible nuclear (átomos de hidrógeno y algunos de sus isótopos como el deuterio y tritio). Debido a la intensa radiación láser incidente impresa, la superficie de la microesfera (fig. 1.24) se volatiliza casi instantáneamente, produciendo plasma, en expansión alrededor de la esfera. Como reacción a la expansión de dicho plasma, el interior de la esfera se comprime (sufre una implosión) y alcanza temperaturas y densidades similares a las que ocurren en las estrellas. Así el combustible nuclear reacciona fusionándose y liberando energía que podría ser utilizada para generar electricidad.

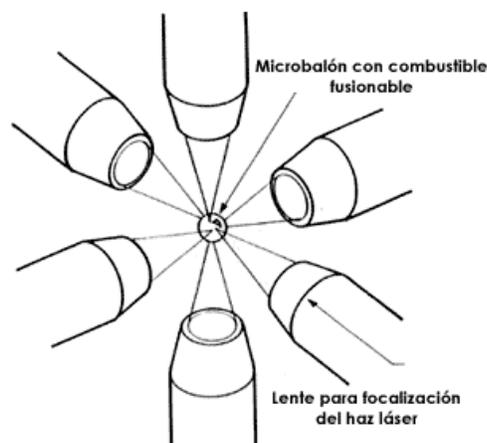


Fig. 1.24. Impulsos láser [76].

La importancia del láser radica en que no solo tiene aplicaciones cotidianas, sino también es utilizado en gran número de campos, desde la eliminación de tatuajes y pecas [77], hasta procesador de materiales a nivel industrial (corte y soldadura), en comunicaciones, biología, meteorología y metrología [78].

Existe una gran variedad de compuestos utilizados en sistemas laser, sin embargo en este trabajo no se profundizará en estos, ya que no es el fin del mismo.

### ***1.6.2 Medición de presión por fluorescencia***

Una de las propiedades identificativas del rubí es su fluorescencia, el rubí emite un color rojizo fácilmente perceptible [79]. Por ello el rubí es usado actualmente en mediciones de presión, siendo este de interés en la ciencia e ingeniería actual.

Como se mencionó anteriormente existe una de una relación proporcional entre las condiciones de presión y temperatura aplicadas, y la variación en la longitud de onda reflejada al excitar el rubí por medio de una señal láser. Otro aspecto es su casi nula reactividad, ante una amplia gama de compuestos hace que pueda ser añadido sin generar complicaciones experimentales. Esta condición es vital para censar la presión de un material y analizar su comportamiento. Al poder obtenerse también en partículas extremadamente pequeñas, permite la accesibilidad de este procedimiento a lugares con dimensiones microscópicas [63].

A grandes rasgos consiste en la colocación un cristal de rubí en el lugar donde se desea determinar la presión, en algunos casos se coloca también un fluido con el fin de mantener la condición hidrostática (la casi nula reactividad del rubí permite una amplia selección de estos), excitar con un láser azul o verde [80] y determinar la longitud de onda de emisión. Actualmente se encuentra patentado un sistema en el cual se utiliza una guía de fibra óptica instalada para la respuesta a la presión y que da salida de luz, la cual es transportada para su seguimiento.

Este método cuenta con una precisión que ronda  $\pm 0,5\%$  para mediciones por debajo de los 20 GPa y bajo condiciones hidrostáticas, que pueden ajustarse para cubrir otros ámbitos de

interés. Cabe resaltar que estas mediciones son recomendadas para espacio donde las técnicas de caracterización de materiales basadas en la aplicación de luz a una muestra, pueden ser empleadas [63].

### **1.6.3 Pigmento cerámico**

El color en el mundo actual posee una gran importancia en el mercado y la industria de las porcelanas no se queda atrás. Es por ello que la industria de la cerámica ha seguido durante mucho tiempo esta tendencia con el fin de satisfacer necesidades paralelas.

Los pigmentos cerámicos pueden ser clasificados de diversas maneras; desde aspectos de la mineralogía o química, como espinelas, mordientes, soluciones sólidas. También pueden clasificarse por medio de su principal componente o simplemente por el color que otorgan [81]. Un pigmento cerámico consiste en la mezcla de un compuesto inorgánico en una matriz vítrea o pasta porcelánica en proporciones 1-5% en peso. Este genera una coloración uniforme de las mismas y debe ser termoestable, insoluble en la matriz vítrea y no modificar las propiedades de esta [82a].

Otra de las aplicaciones que se le da al rubí es como pigmento cerámico, cuando se obtiene en forma policristalina (polvos) por diferentes métodos de síntesis, se obtiene de color rosa. Este presenta una buena estabilidad térmica aunque no tiene una buena resistencia a los vidriados transparentes que disuelven la alúmina. Por estas razones son utilizados en decoración bajo cubierta en porcelana, además de la decoración en masa de modernas pastas de gres porcelánico [82b].

También llamado “pigmento cromo-alúmina” fue desarrollado hacia el año 1900 y fue comercializado por primera vez, aproximadamente en 1939. Es una solución sólida de  $Al_2O_3$  y  $Cr_2O_3$  y puede considerarse esencialmente un rubí sintético. Las propiedades piroquímicas y físicas son muy parecidas a las de la alúmina: refractariedad, dureza, etc. Puede ser obtenido con y hasta 15 % de  $Cr_2O_3$  y 85% de  $Al_2O_3$ , pero usualmente se utilizan agregados auxiliares como el  $ZnO$ , boro o  $Fe_2O_3$ . Este tipo de óxido puede ser influenciado por la composición del

esmalte más que la mayor parte de los otros colores de cerámica y los tonos pueden variar del marrón al rosa. El esmalte no debe contener magnesio ni bario y ser bajo en calcio y boro, y un elevado contenido de alúmina y óxido de zinc es beneficioso [83].

#### 1.6.3.1 Propiedades del color (Aspectos fundamentales).

Cuando un fotón entra en una película pigmentada puede ocurrir uno de tres eventos:

- \*Puede ser absorbido por una partícula de pigmento.
- \*Puede ser dispersado por una partícula de pigmento.
- \*Puede simplemente pasar a través de la película.

Las propiedades físicas-ópticas de los pigmentos por lo tanto son la absorción y la dispersión de la luz. Si la absorción es muy pequeña comparada con la dispersión, entonces el pigmento es blanco. Si la absorción es mucho mayor que la dispersión en toda la región visible, el pigmento es negro. En un pigmento colorido, la absorción es selectiva ya que depende de la longitud de onda.

Los pigmentos y recubrimientos pueden ser caracterizados por su espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$  o su espectro del factor de reflectancia  $R(\lambda)$  como podemos ver en la figura 1.17. El espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$  o  $R(\lambda)$  así como las propiedades de color pueden además derivarse completamente de cantidades físicas como:

1. Colorimetría: Demuestra la calidad del color percibido al estímulo de color, el cual se basa en el espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$ .
2. La teoría de Kubelka-Munk.
3. La teoría de dispersiones múltiples.
4. La teoría de Mie's.

Para motivos prácticos del presente trabajo solo prestaremos atención a la colorimetría (Método CIE).

### 1.6.3.2 Colorimetría.

Los principios de colorimetría están basados en el hecho de que el color se puede simular simplemente por medio de la adición y mezclado de tres colores selectos. Un estímulo de color también puede ser producido por una mezcla de colores espectrales. Por lo tanto, tiene una distribución espectral, que en el caso de ser no luminoso, el color percibido es llamado espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$ . Después de definir tres estímulos de referencia, el principio tricromático permite un espacio de color en tres dimensiones en las cuales las coordenadas del color pueden interpretarse como componentes de un vector (Sistema CIE para estándares véase la tabla 1.3. “Colorimetría”; CIE: Comisión internacional de iluminación) los tres valores del estímulo del CIE dependen del espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$  y del espectro del iluminante  $S(\lambda)$  como sigue:

$$X = \int_{700}^{400} \bar{x}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d(\lambda)$$

$$Y = \int_{700}^{400} \bar{y}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d(\lambda)$$

$$Z = \int_{700}^{400} \bar{z}(\lambda)\rho(\lambda)S(\lambda)d(\lambda)$$

Donde  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  son los valores de CIE del espectro de color. Las coordenadas de cromaticidad CIE (x,y, y z) están dadas por:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z};$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z};$$

$$z = 1 - x - y$$

Estos son representados como coordenadas en un plano de color. Las coordenadas de cromaticidad “x” y “y” son utilizadas para especificar la saturación y el matiz de cualquier color en el diagrama de cromaticidad CIE. En el espectro CIE el valor de  $y(\lambda)$  corresponde a la curva de sensibilidad a la luminosidad del ojo humano. Por lo tanto, se especifica una tercera

variable de color además de "x" y "y", a saber, el valor de Y, que es una medida de la luminosidad.

Este sistema permite la medición exacta del color con el acuerdo de todo el mundo. Para las pruebas de pigmento, sin embargo, esto no es suficiente, ya que pequeñas diferencias de color por lo general tienen que ser determinado y evaluado.

Usando el sistema CIE, sin duda es posible decir que las distribuciones espectrales son visualmente idénticas, pero esto no es adecuado para determinar las diferencias de color. Aquí, los colores se organizan en tres dimensiones de tal manera que la distancia entre dos colores en cualquier dirección en el espacio corresponde a la diferencia percibida. Tal tipo de espacio de color se puede basar en las cualidades de color como luminosidad, tono y saturación. Para la determinación cuantitativa de las diferencias de color, las relaciones de transformación entre el sistema CIE y el sistema de color fisiológicamente equidistante deben ser establecidas. Las diferencias de color pueden ser calculados en este último sistema; el sistema Adams-Nickerson es un sistema conocido por varias décadas, derivado del sistema Munsell, los cuales son sistemas recomendados por el método CIE.

Las tres coordenadas denotadas como  $a^*$  (eje rojo-verde),  $b^*$  (eje amarillo-azul) y  $L^*$  (eje de luminosidad). Observe la figura 1.21 para una representación simple del sistema CIELAB.

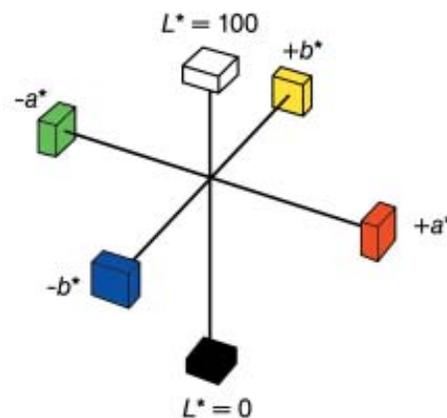


Fig. 1.25 Representación del sistema CIELAB

Para calcular las coordenadas de CIELAB X, Y y Z estas primero son convertidas en las funciones  $X^*$ ,  $Y^*$  y  $Z^*$  mediante el uso de una relación que tiene en cuenta las medidas de luminosidad fisiológicamente equidistantes:

$$\begin{aligned} X^* &= \sqrt[3]{X/X_n} \\ Y^* &= \sqrt[3]{Y/Y_n} \\ Z^* &= \sqrt[3]{Z/Z_n} \end{aligned}$$

Donde  $X_n$ ,  $Y_n$  y  $Z_n$  son los valores triestímulo CIE de la fuente luminosa, especialmente un iluminante estándar. Para radicandos  $\leq 0.008856$ , estas ecuaciones se convierten:

$$\begin{aligned} X^* &= \sqrt[3]{7.787X/X_n} + 0.138 \\ Y^* &= \sqrt[3]{7.787Y/Y_n} + 0.138 \\ Z^* &= \sqrt[3]{7.787Z/Z_n} + 0.138 \end{aligned}$$

Los valores de  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$  son obtenidos de los valores de  $X^*$ ,  $Y^*$  y  $Z^*$

$$\begin{aligned} a^* &= 500(X^* - Y^*) \\ b^* &= 200(Y^* - Z^*) \\ L^* &= 116Y^* - 16 \end{aligned}$$

Los componentes de la diferencia de color son obtenidos como diferencias entre la prueba muestra (T) y el pigmento de referencia (R).

$$\begin{aligned} \Delta a^* &= a_T^* - a_R^* \\ \Delta b^* &= b_T^* - b_R^* \\ \Delta L^* &= L_T^* - L_R^* \end{aligned}$$

La diferencia de color es finalmente calculada como la distancia geométrica entre dos posiciones en el espacio de color del CIELAB:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}$$

Un avance importante en el sistema CIELAB es que el resultado de la diferencia de color puede ser dividido en contribuciones de componentes que son luminosidad, saturación y matiz correspondiendo al arreglo en el espacio de color:

Diferencia de luminosidad:

$$\Delta L^* = L_T^* - L_R^*$$

Diferencia de saturación:

$$\Delta C_{ab}^* \sqrt{a_T^{*2} + b_T^{*2}} - \sqrt{a_R^{*2} + b_R^{*2}}$$

Diferencia de matiz:

$$\Delta H_{ab}^* \sqrt{\Delta E_{ab}^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C_{ab}^{*2}} \quad [84].$$

### 1.7. Métodos de síntesis de $Al_{2-x}Cr_xO_3$ .

En la síntesis de materiales factores como el tamaño de partícula o la concentración en una solución sólida son determinantes en sus propiedades y por lo tanto en sus aplicaciones. Por ello, es de interés del científico, conocer las posibles rutas de síntesis con el fin de comparar las ventajas y desventajas que ofrece cada método. Por fines de este trabajo nos centraremos en algunos métodos que permiten la obtención de polvos, mencionando algunos en forma general.

En el caso del rubí, existen registros de su síntesis desde finales del siglo XIX, sin embargo fue hasta principios del siglo XX cuando se publicó un método consiguió sintetizarlo de forma más efectiva. Este consiste en fundir el material con una llama de hidrógeno en una atmósfera de oxígeno, obteniendo el rubí en polvo previamente por calcinación de sulfato

alumínico-amónico hidratado y un compuesto de Cr (III), en los cuales se obtuvieron cristales color rosa y rojo. Este método es conocido como proceso de Verneuil o fusión por llama [85].

Hoy en día existen distintos métodos de síntesis de polvos disponibles, sin embargo en este trabajo nos enfocaremos en aquellos que permiten obtener policristales. Estos podemos dividirlos en dos categorías. La primera “de arriba hacia abajo” que consiste a grandes rasgos en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. La segunda “de abajo hacia arriba” que contrariamente ofrece la fabricación de nanopartículas (o micropartículas) a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución.

### ***1.7.1 Mecanosíntesis***

La forma más simple de transformar cualquier compuesto en polvos es la mecanosíntesis. Esta contempla la reducción de a partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia, en ocasiones se combina con temperaturas altas; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño manométrico. En algunas ocasiones la molienda puede causar una disminución de las energías de activación, llevando a cabo reacciones químicas en estado sólido.

La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales, de allí que mecanosíntesis por reacción entre metales y óxidos ha sido estudiada en algunos sistemas con el objeto de obtener materiales compuestos nanoestructurados [86].

### ***1.7.2 Depósito Físico de vapor***

Son procesos que se llevan al alto vacío, el metal que se va a depositar es evaporado a una temperatura elevada y a presiones muy por debajo de la atmosférica, así se deposita sobre el sustrato. Estas técnicas se pueden combinar con implantaciones iónicas. El equipamiento

necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones producida del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objeto [87].

### **1.7.3 Depósito químico de vapor (CVD)**

Una de las técnicas más usadas para la dispersión nano. Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material (puede darse en forma de capa delgada) [86]. Existen reportes del uso de este método para la síntesis de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  con  $Al_2O_3$  y  $Cr(CO)_6$  [88] y recubrimientos delgados con  $Al(acac)_3$  y  $Cr(acac)_3$  [89].

Las ventajas de este método están más allá de la síntesis, ya que es posible depositar materiales refractarios a temperaturas debajo de sus puntos de fusión o sinterizado, controlar el tamaño del grano, se puede realizar a presión ambiental [65].

Existe gran diversidad de los métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, sin embargo aquellos que utilizan procedimientos químicos, suelen ser más utilizados. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas.

### **1.7.4 Método de reducción y suspensión coloidal**

Regularmente se usa este método es utilizado para la síntesis de nanopartículas de metales aunque existen símiles aplicados a óxidos. Consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso), el cuál puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante [86].

Además del anterior existe una gran variedad de métodos coloidales, como el método sol-gel, de precursor polimérico, la ruta citratos (método Penchini), etc.

### ***1.7.5 Co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico***

Este método a grandes rasgos contempla la formación del o los precursores para una posterior calcinación y existen variantes. Al igual que algunos métodos coloidales incluye la formación de un gel que se da al momento de la síntesis, por lo regular son hidróxidos altamente higroscópicos.

Consiste en disolver en agua destilada sales del metal o metales del que se pretende sintetizar su óxido u óxidos para el producto final. Estos una vez en solución se mezclan y se llevan a agitación, mientras que por medio de la adición de una solución alcalina (preferente mente  $NH_4OH$  para evitar lavados posteriores) se genera su precipitación formando un gel.

El gel formado se seca, puede ser a condiciones ambientales o algunas de temperatura más elevadas, siempre y cuando esta no afecte al producto de reacción obtenido hasta el momento. Una vez completamente secos se lleva a calcinación a la temperatura requerida.

En algunas ocasiones se hace un ensayo de valoración para determinar el pH óptimo de la precipitación [90], aunque por lo regular se utiliza con precursores que no sean altamente higroscópicas y el producto obtenido después de agregar la solución alcalina requiere lavados. Cuando es así, se nombra método de precipitación controlada (MPC), cuyo fin es obtener partículas con diseño morfológico y dimensional específico y poder garantizar la reproducibilidad del mismo [91].

Otro método muy similar es el de coprecipitación de soluciones individuales, este consiste en llevar a precipitación cada uno de los hidróxidos de los metales del producto final (pudiendo determinar antes el pH) y posteriormente eliminar el solvente del sistema utilizando un tratamiento en rotavapor con el fin de tratar de erradicar el anión que tiene el precursor, evitando la pérdida de material. Este método es utilizado para ver el efecto de la interacción

solvente-compuestos (ya que no siempre se usa agua como disolvente) y la morfología que adquieren las partículas al final al eliminar el líquido inicial [92].

### **1.7.6 Método cerámico**

Uno de los principales métodos de síntesis utilizados para compuestos cerámicos es la de reacción en estado sólido o método cerámico el cual se realiza fundamentalmente a partir de óxidos.

Este procedimiento consiste en la mezcla de los reactivos en polvo, los cuales muchas veces se someten a procesos adicionales de molienda. Se produce la reacción por difusión de iones cuando la mezcla de los polvos es llevada a altas temperaturas, en ocasiones también requieren de atmosferas controladas. Este método es el más usado para síntesis de óxidos metálicos de transición y tierras raras.

En la forma más sencilla basta con dosificar las cantidades estequiometrias de los productos de partida y mezclar en un mortero inerte. En muchas ocasiones se hace uso de acetona u otros compuestos líquidos que no reaccionen con los precursores para ayudar a homogenizar la muestra [93]. Posteriormente se introduce a la mufla durante un tiempo determinado a temperaturas altas.

Los parámetros para escoger cada uno de estos dependerán de los objetivos de cada investigador [86].

Este método se puede utilizar de manera muy similar para obtener nano-cables de  $Al_2O_3:Cr^{3+}$  simplemente utilizando un soporte de una lámina de aluminio [94].

### **1.7.7 Molienda de alta energía**

La molienda de alta energía se puede llevar a cabo en un molino de bolas bajo atmósfera de argón 4 h. Utilizando alúmina pura (99.9%). La molienda reactiva utiliza tres polvos compuestos que tienen diferentes contenidos de cromo: 9, 21 y 36 vol % de Cr, Estos

últimos especímenes consisten de aglomerados de cristalitas micrónicas muy finas con un alto contenido interfacial. Tales polvos presentan una estructura de material compuesto con una distribución homogénea de metal y fases cerámicas en escalas nanométricas [95].

### ***1.7.8. Ruta Hidrotérmica***

Este se puede realizar utilizando poly-glicol (PEG) 99% se disuelve en agua desionizada para formar una solución clara donde se añade  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y la cantidad deseada de  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ . Después de que las sales se disuelven por completo se añade urea y esta solución se mezcla durante 1 hr para después transferirla a un autoclave dentro de un horno a 393 K, posterior a 24 hrs la autoclave se enfría a temperatura ambiente y el precipitado se recoge y se lava con agua desionizada y etanol para remover impurezas después se seca a 353K en un horno de vacío por 24 hrs. El surfactante se remueve por calcinación a 1573K por 2 hrs [96].

### ***1.7.9 Combustión de baja temperatura.***

Este método ha sido probado para ser un método efectivo en la fabricación de nanopolvos como  $Al_2O_3$  y  $SrTiO_3$  este método utiliza glucosa como agente dispersante.

Se utiliza  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , urea y glucosa. Todos los materiales se muelen hasta formar una pasta cremosa que se quemara a  $600^\circ C$  hasta obtener polvos color café, y estos polvos se llevan a una muflla a temperaturas no mayores a  $1200^\circ C$  y se obtienen los nano-polvos de  $Cr^{3+}:Al_2O_3$  con una tonalidad rosa claro [97].

## **1.8 Técnicas de caracterización de materiales**

Para el desarrollo actual de ciencia de materiales es imprescindible la caracterización de estos a través de técnicas de identificación, tales como la microscopia electrónica de

barrido o transmisión, la difracción de rayos X, distintas técnicas espectroscópicas, etc. Estas nos ayudan a conocer los atributos de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades ópticas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos.

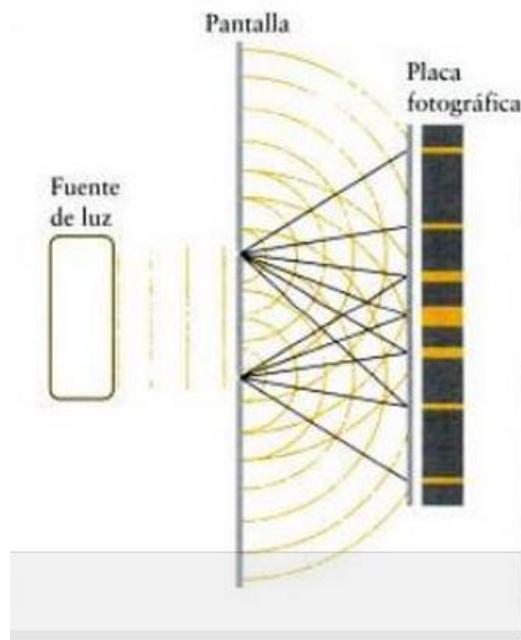
Se debe considerar que la síntesis de nuevos materiales y sus propiedades, dependerán no sólo de las propiedades de los compuestos de partida y sus síntesis, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación [98].

Existe una gran variedad de estas técnicas y se dan uso dependiendo de lo que se desea conocer del material, a continuación se describen las que fueron utilizadas para cumplir con los objetivos de este trabajo.

### ***1.8.1 Difracción de rayos X***

En el instante en que dos o más ondas pasan por una misma región del espacio, se da el fenómeno de interferencia, el cual consiste en una “combinación” de estas, pues ocurre un aumento o disminución de la amplitud total de la onda. Cuando ocurre lo primero, se le conoce como interferencia constructiva y cuando ocurre lo segundo como interferencia destructiva.

El fenómeno de difracción, es la interferencia o la desviación entre las ondas que se generan cuando hay un objeto en su trayecto. A pesar de que el fenómeno de difracción no es nada nuevo, permanece actual. Un ejemplo de esto es el experimento de la ranura de Young, la cual consiste en pasar a través de dos ranuras luz, lo cual origina un patrón sobre la pantalla en la que se proyectan, tal como lo muestra la fig. 1.22.



*Fig.1.26 Ejemplo del experimento de Young*

La difracción de rayos X es una versión elaborada del experimento antes mencionado, solo que las ranuras son las capas regulares de los átomos en un cristal, las cuales actúan como un conjunto tridimensional de ranuras y originan un patrón de difracción que varía a medida de que el cristal rota, acomodándose en distintas direcciones. Estos patrones determinan el espacio entre "las ranuras" (es decir entre los átomos del arreglo cristalino) que les dieron origen, proporcionando un esquema detallado de la estructura interna del material.

Se hace uso de los rayos X (10nm-0.01 nm) porque su longitud de onda es comparable con los espacios característicos dentro del objeto que causa la difracción, por lo que para obtener patrones de difracción de capas de átomos, se necesita utilizar radiación con una longitud de onda comparable. La separación entre las capas de átomos en un cristal es de alrededor de 0.1nm.

Los rayos X se generan acelerando electrones a muy alta velocidad y dejándolos luego chocar con un blanco metálico, sin embargo esto libera radiación de un intervalo amplio de longitud de onda y para las versiones actuales de difracción de rayos X, necesitamos una longitud de onda bien definida. Tal radiación se genera también cuando los electrones

colisionan con el blanco, pero por un segundo mecanismo. Los electrones acelerados chocan con electrones que ocupan orbitales en las capas internas de los átomos y los alejan de estos. Esta colisión deja un hueco en el átomo, que se ocupa cuando un electrón de otra capa cae en un lugar vacante. La diferencia de energía se libera como un fotón. Dado que la diferencia de energía entre capas es tan alta, el fotón tiene elevada energía, correspondiente a la región de los rayos X. Cuando se usa cobre como blanco por ejemplo la radiación X tiene una longitud de onda de 154 pm [99].

La técnica se divide básicamente en dos variantes y esta clasificación depende del tipo de muestra que se utilice, monocristal o policristales, y aunque pueden tener ciertas diferencias técnicas, y principalmente en el equipo, su fundamento es el mismo. Consiste dirigir la muestra un soporte (sean polvos o el monocristal), y la intensidad de la difracción se mide al instante que el detector se mueva diferentes ángulos. El patrón obtenido es característico del material de la muestra, y se le puede identificar comparándolo con una base de datos de patrones (en caso de ser un material estudiado con anterioridad) (fig. 1.27).

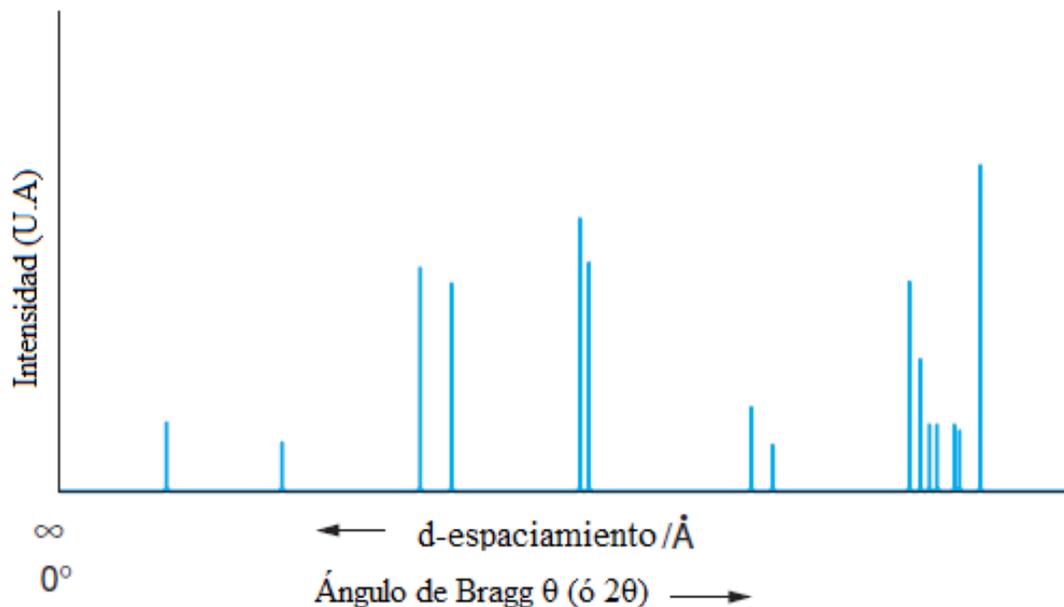


Fig. 1.27. Patrón esquemático de un experimento de difracción de rayos X [100].

La ecuación central para analizar los resultados de un experimento de difracción de polvo es la ecuación de Bragg (Fig. 1.28):

$$2d \operatorname{sen}\theta = \lambda$$

$d$  = distancia entre planos del cristal

$\theta$  = ángulo de difracción

$\lambda$  = longitud de onda de los rayos X

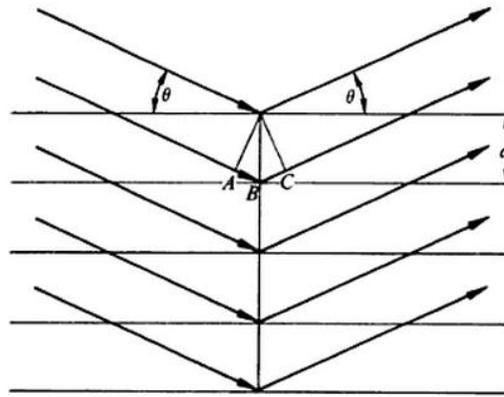


Fig. 1.28. Un haz de rayos x forma un ángulo  $\theta$  con un conjunto de planos con espaciado interplanar [101].

Las mezclas de compuestos también pueden ser identificadas, ya que los patrones de cada componente pueden estar disponibles para su comparación y como se mencionó anteriormente cada compuesto tiene un patrón de difracción propio, por lo que en una mezcla aparecerán ambos sobrepuestos [102a].

Con esta técnica también se puede llevar a cabo el cálculo del tamaño medio de los policristales o cristalitos, relacionando la anchura media de las líneas de difracción de rayos X por medio de la ecuación de Scherrer:

$$D = k \frac{\lambda}{B \operatorname{Cos}\theta_B}$$

Dónde:

$B$  = Tamaño promedio del cristal

$\lambda$  = Longitud de onda de los rayos X utilizados en la difracción

$k$  = Constante de forma del cristal (Normalmente es 0.9)

$B$  = Anchura a media altura del pico de difracción

$\theta_B$  = Ángulo de difracción [103].

### 1.8.2 Espectroscopia UV-Vis

Existen muchas técnicas de espectroscopia y todas funcionan con el principio de que bajo ciertas condiciones los materiales absorben o emiten energía. La energía puede tomar varias formas. Usualmente esta es radiación electromagnética, pero también pueden ser ondas de sonido, partículas de materia, etc. El espectro es usualmente una gráfica de intensidad de absorción o emisión como función de la energía y esta es usualmente expresada en frecuencia ( $f$ ) o como longitud de onda ( $\lambda$ ).

Las mediciones espectroscópicas en sólidos son un buen complemento para los resultados obtenidos en difracción de rayos x dado que la espectroscopia proporciona información sobre la estructura local, técnicas espectroscópicas pueden dar números de coordinación, simetrías sitio las impurezas e imperfecciones pueden ser detectadas.

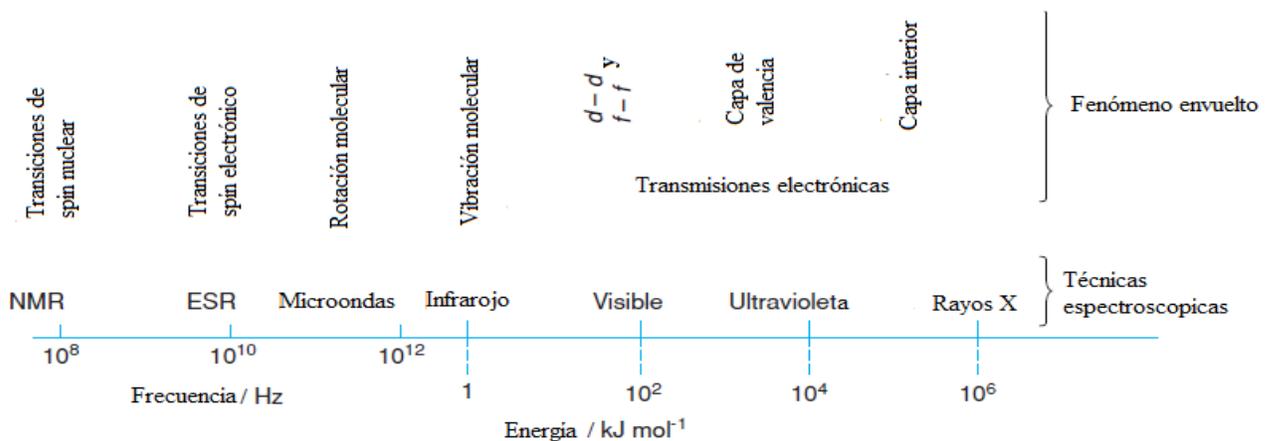


Fig. 1.29 Principales regiones del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas.

Las transiciones de electrones entre el ultimo nivel de energía está asociado con los cambios de energía en el rango de  $\sim 10^4$ - $10^5$   $cm^{-1}$  o  $10^2$ - $10^3$   $kJ mol^{-1}$ . Estas energías abarcan el infrarrojo cercano a través del visible a la región UV Fig. 1.25 y se asocian a menudo con el color. Sin embargo se pueden producir varios tipos de transiciones electrónicas, como lo muestra la figura 1.29.

Los dos átomos A y B (Fig. 1.30) son átomos vecinos en algún tipo de estructura sólida; pueden ser un anión y un catión en un cristal iónico. Las capas electrónicas interiores se localizan en los átomos individuales. Las capas exteriores pueden superponerse para formar bandas deslocalizadas en los niveles de energía.

Cuatro tipos básicos de transición están indicados en la fig. 1.30.

- (i) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a un orbital de mayor energía localizado en el mismo átomo. La banda de absorción asociada se conoce como una banda de excitación. Los ejemplos incluyen (a) Transiciones d-d y f-f en compuestos de metales de transición, (b) las transiciones de capa exterior en compuestos de metales pesados, por ejemplo,  $6s \rightarrow 6p$  en compuestos de plomo II, (c) las transiciones asociadas con defectos.

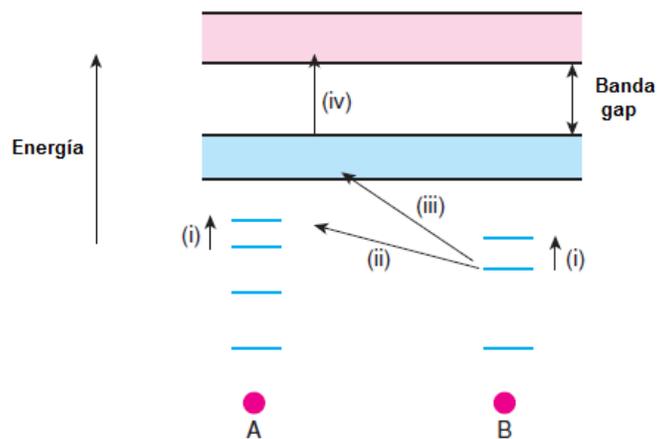


Fig. 1.30. Transiciones electrónicas posibles en un sólido. Estas involucran electrones en orbitales localizados y/o en bandas deslocalizadas

- (ii) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a un orbital de alta energía en un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas son conocidas como espectro de transferencia de carga. Las transiciones son regularmente "transiciones permitidas" de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas y por lo tanto las bandas de absorción son intensas.
- (iii) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada (la banda de conducción), que es característica de todo el sólido. En muchos sólidos, la energía requerida para provocar una transición de este tipo es muy alta, pero en otros, especialmente los que contienen elementos pesados la transición se produce en la región UV-Visible y los materiales son fotoconductores.
- (iv) Promoción de un electrón de una banda de energía (la banda de valencia), hacia otra banda de mayor energía (la banda de conducción). La magnitud de la banda gap en semiconductores como el Silicio, el Germanio, etc. puede ser determinada espectroscópicamente; un valor típico es  $96\text{kJ mol}^{-1}$  que reside entre las regiones de UV-Visible.

La apariencia de un espectro de absorción UV-Visible se muestra en la Fig. 1.31.

Contiene dos rasgos principales. Por encima de cierta energía o frecuencia conocida como borde de absorción, tiene lugar una absorción intensa; estos lugares límite de alta frecuencia en el rango del espectro deben ser estudiados. Las transiciones de los tipos (iii) y (iv) involucran la absorción límite. En sólidos iónicos aislantes electrónicos, el borde de absorción se puede producir en la región UV, pero en los materiales fotoconductores y semiconductores puede ocurrir en la región visible o de IR cercano.

La segunda característica es la aparición de picos de absorción anchos o bandas a frecuencias inferiores a la del corte de la absorción. Estos están generalmente asociados con las transiciones de tipo (i) y (ii)

La espectroscopia UV-Visible tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales esto es porque las posiciones de las bandas de absorción son sensibles al ambiente coordinación y carácter del enlace.

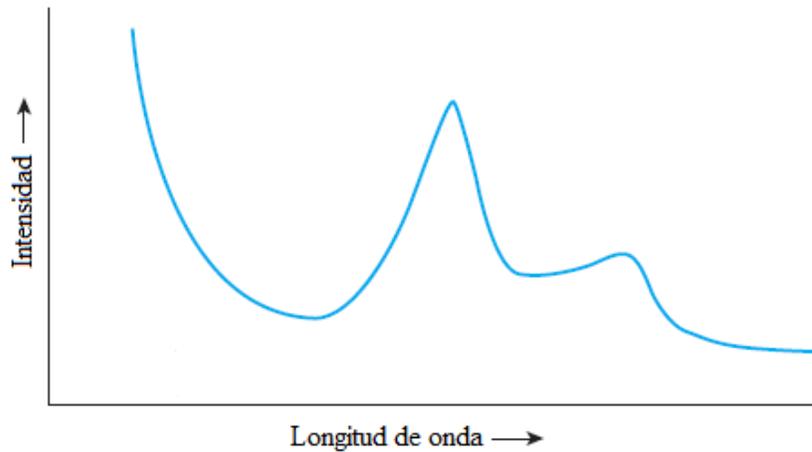


Fig. 1.31 Esquema de un espectro de absorción UV-Visible

Los materiales láser a menudo contienen un ion de metal de transición como especie activa: el láser de rubí es esencialmente  $Al_2O_3$  dopada con una pequeña cantidad de  $Cr^{3+}$ . La acción láser es resultado de que una gran cantidad de electrones son promovidos a un nivel de energía más alto, estos subsecuentemente caen a un estado de menor energía y al mismo tiempo emiten el haz del láser.

La espectroscopia de UV-Visible es ampliamente utilizada en química analítica para determinar las concentraciones de iones, moléculas o grupos funcionales que son responsables de algún pico de absorción en particular [102b].

### 1.8.3 Espectroscopia de fluorescencia

De todas las técnicas luminiscentes la más importante sin duda es la espectroscopia de fluorescencia (fluorimetría), en esta se excitan especies moleculares por irradiación con luz visible o ultravioleta. Con determinados compuestos, después de la absorción se produce una emisión de radiaciones características de longitud de onda mayor que la de excitación. Al excitar una molécula son posibles muy diversas transiciones energéticas de los electrones.

Los focos más empleados para excitar la fluorescencia son tubos especiales, lámparas de vapor de mercurio y lámparas de arco de xénon. Por medio de filtros o de un monocromador se aíslan bandas específicas de la radiación del foco las cuales se hacen incidir sobre la muestra. La radiación fluorescente procedente de la muestra se aísla luego con filtros o con un segundo monocromador, y su intensidad se mide mediante un fototubo sensible. En la figura 1.32 Se muestra el esquema de un fluorímetro.

La selección de la longitud de onda más adecuada para la excitación se rige por las siguientes consideraciones: Tiene que ser emitida muy intensamente por el foco, y también intensamente absorbida por la muestra; tiene que ser separable fácilmente de la radiación de fluorescencia, por ejemplo mediante filtros.

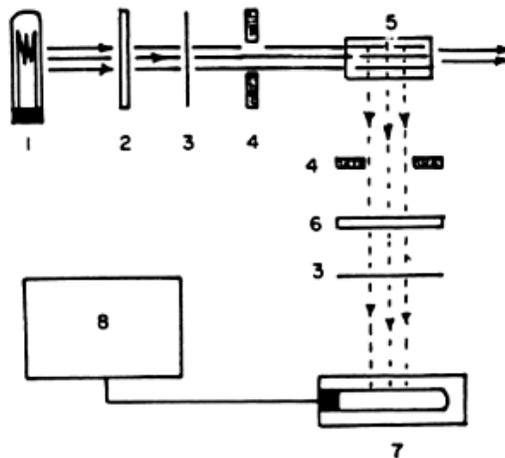


Fig.1.32. Esquema de un fluorímetro 1. Foco de radiación. 2. Filtro o monocromador de la radiación de excitación. 3. Obturadores. 4. Diafragma de apertura variable. 5. Muestra. 6. Filtro o monocromador de la radiación de fluorescencia. 7. Fototubo y sistema detector. 8.

Registrador o medidor

Una vez fijada la naturaleza del foco de excitación, la elección de la longitud de onda más adecuada para la medición de la intensidad de la fluorescencia, se hace simplemente observando esta intensidad de emisión en función de la longitud de onda.

La principal ventaja de los métodos de fluorescencia reside en su alta sensibilidad que permite detectar concentraciones muy pequeñas de la sustancia fluorescente. La aplicación analítica de esta técnica es limitada, pues solo presentan fluorescencia definida un reducido número de compuestos y elementos [104] sin embargo es de gran utilidad para determinar esta propiedad en sólidos.

#### ***1.8.4 Microscopía electrónica de barrido***

El límite de aumentos del microscopio óptico es de aproximadamente 2000 diámetros, mientras que mediante un microscopio electrónico es posible alcanzar 50 000 diámetros [105] es por ello que para áreas como las ciencias de materiales, se opte por la microscopía electrónica para el análisis estructural de un compuesto. Existen principalmente dos tipos: la microscopía electrónica de transmisión y la de barrido. Por fines de este trabajo, se da solo una breve introducción de la segunda, pues es la de nuestro interés.

El microscopio electrónico de barrido permite generar imágenes de una superficie, con una resolución alta y una apariencia tridimensional dentro de un intervalo amplio de aumentos lo cual facilita el estudio de los materiales. Un microscopio electrónico es en muchos aspectos similar a un microscopio óptico. En ambos existe un sistema emisor de radiación que converge sobre la muestra y es condensado para formar una imagen magnificada

Este construye imágenes aprovechando la emisión de electrones secundarios de una muestra, cuando sobre esta incide un haz enfocado de electrones de alta energía. La muestra también emite rayos x, los cuales pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material.

Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y las muestras un colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica, la cual utiliza para modelar la intensidad de una luz que incide sobre una pantalla de un tubo de rayos catódicos, de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de una muestra y el haz incidente en la pantalla del tubo de rayos catódicos, se produce en este un imagen de la muestra, la emisión de electrones y de rayos X de la muestra se origina por las colisiones de electrones de enlace incidente con electrones de los átomos de la muestra.

Los componentes básicos del microscopio electrónico de barrido se muestran en la fig. 1.33.

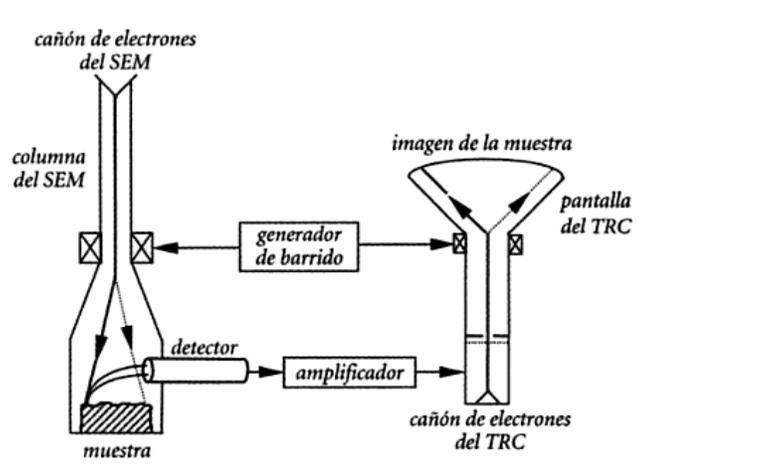


Fig1.33. Componentes de un MEB

-Cañón de electrones que produce un haz de energía entre 5 keV y 30 keV con un diámetro efectivo de 0.1  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ .

-Lentes electromagnéticas condensadoras que reducen el diámetro del haz, de manera que en la superficie de la muestra se tiene un diámetro para el aumento de la imagen.

-Apertura final la cual controla la divergencia del haz incidente en la muestra.

-Una lente objetivo que enfoca el haz en la superficie de la muestra.

-Sistema de barrido, el cual permite la construcción de la imagen en la pantalla de tubos de rayos catódicos por el barrido del haz en la superficie de la muestra.

-Detectores de señales emitidas por la muestra (electrones secundarios, rayos X, etc.)

[106].

## Capítulo II

### Metodología experimental

Para la síntesis del de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  se siguieron dos métodos:

- 1) Método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.
- 2) Método cerámico o reacción en estado sólido

Vale la pena resaltar que la temperatura de síntesis se determinó sometiendo a una de las muestras de reactivos a distintas temperaturas. Primero a  $700^{\circ}C$  (2h), en este proceso no se obtuvo la solución sólida esperada. Posteriormente se sometió a  $1200^{\circ}C$  (2h) logrando el producto de síntesis deseado, por lo cual se determinó esta última como el valor de temperatura para llevar a cabo la reacción durante el resto de la experimentación.

A continuación se registra la metodología seguida para cada método, así como el material utilizado y las concentraciones de trabajo.

#### **2.1 Síntesis de $Al_{2-x}Cr_xO_3$ por el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico.**

Se prepararon por esta vía las soluciones sólidas para  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15$  la hoja de cálculo para el compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  en todos los valores de  $x$  se encuentra en el Anexo 1.

Los precursores fueron cloruro de aluminio ( $AlCl_3$ ) y cloruro de cromo ( $CrCl_3$ ) ambos de alta pureza de marca Sigma-Aldrich, con los cuales se preparó una solución acuosa a la cual se le agregó hidróxido de amonio como agente precipitante, lo que formó hidróxidos de cromo y aluminio, los cuales formaron un precipitado.

La Figura 2.3 muestra un diagrama de bloques de las operaciones unitarias involucradas.

### 2.1.1 Reacciones

Las reacciones químicas propuestas son:



Para todos los valores propuestos de x se realizaron los cálculos estequiométricos para preparar 1g de producto, estos se encuentran en el anexo 1.

### 2.1.2 Materiales y reactivos

Se utilizaron los siguientes equipos y materiales para la elaboración del compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$

- Horno Sentro Sech Corp
- Crisoles de Platino
- Campana de extracción
- Cristalería de laboratorio

Los compuestos (alta pureza de marca Sigma-Aldrich) utilizados para la preparación fueron:

- $AlCl_3$
- $CrCl_3$
- $NH_4OH$
- Agua destilada

### 2.1.3 Metodología

- Mezclado: Teniendo los materiales, se tritularon juntos ( $AlCl_3$  y  $CrCl_3$ ). El polvo resultante de la mezcla posee una tonalidad de verde intenso.
- Disolución: El polvo obtenido en el paso anterior se disolvió en aproximadamente 15ml de agua destilada obteniendo una de una tonalidad de verde intenso. El pH en estas soluciones fue entre 1-2, el cual fue determinado por medio de tiras indicadoras.
- Precipitación: Se agregaron poco a poco gotas de  $NH_4OH$  hasta que todo dentro del vaso de precipitado se convirtió en un gel azul, la cantidad de líquido visible fue mínima. El pH que se alcanza esta entre 4-5. Fig. 2.1
- Secado: Se dejó secar a condiciones ambientales aproximadamente dos semanas.
- Una vez seco se volvió a triturar todo el contenido para obtener un polvo.
- Calcinación: El polvo obtenido se sometió a tratamiento térmico a  $1200^\circ C$  por dos horas obteniendo el compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  en una tonalidad de rosa que varía de acuerdo a la concentración de cromo utilizada.
- Una vez obtenido el producto se caracteriza, adquiriendo su patrón de difracción de rayos X, sus espectros de absorción y fluorescencia, así como sus imágenes de microscopía electrónica de barrido.



Fig. 2.1 Mezcla de reacción durante el proceso de gelación

## 2.2. Síntesis de $Al_{2-x}Cr_xO_3$ por el método cerámico reacción en estado sólido.

Se prepararon por esta vía las siguientes soluciones sólidas:

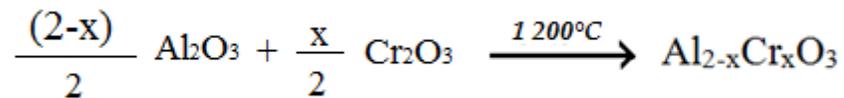
$Al_{2-x}Cr_xO_3$  para  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  la memoria de cálculo para el compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  para todos los valores de  $x$ , se encuentra en el Anexo 1.

Los precursores fueron el óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) y el óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) ambos de alta pureza de marca Sigma-Aldrich.

La Figura 2.3 muestra un diagrama de bloques de las operaciones unitarias involucradas.

### 2.2.1. Reacción

La reacción química propuesta es:



Para todos los valores propuestos de  $x$  se realizaron los cálculos estequiométricos para preparar 1g de producto, estos se encuentran en el anexo 1.

### 2.2.2. Materiales y reactivos

Se utilizaron los siguientes equipos para la elaboración del compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$

- Horno Sentro Sech Corp
- Crisoles de Platino
- Cristalería de laboratorio

Los compuestos utilizados para la preparación fueron:

- $Al_2O_3$
- $Cr_2O_3$

### 2.2.3. Metodología

- Mezclado: Teniendo los compuestos en la proporción deseada, se tritularon juntos ( $Al_2O_3$  y  $Cr_2O_3$ ). El polvo resultante de la mezcla posee una tonalidad de verde intenso
- Calcinado: El polvo se sometió a tratamiento térmico a  $1200^\circ C$  obteniendo el compuesto  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  en una tonalidad de rosa que varía de acuerdo a la concentración de cromo utilizada. Fig 2.2
- Una vez obtenido el producto se caracteriza, adquiriendo su patrón de difracción de rayos X, sus espectros de absorción y fluorescencia, así como sus imágenes de microscopia electrónica de barrido.



*Fig. 2.2 Producto terminado ( $x= 0.02$ )*

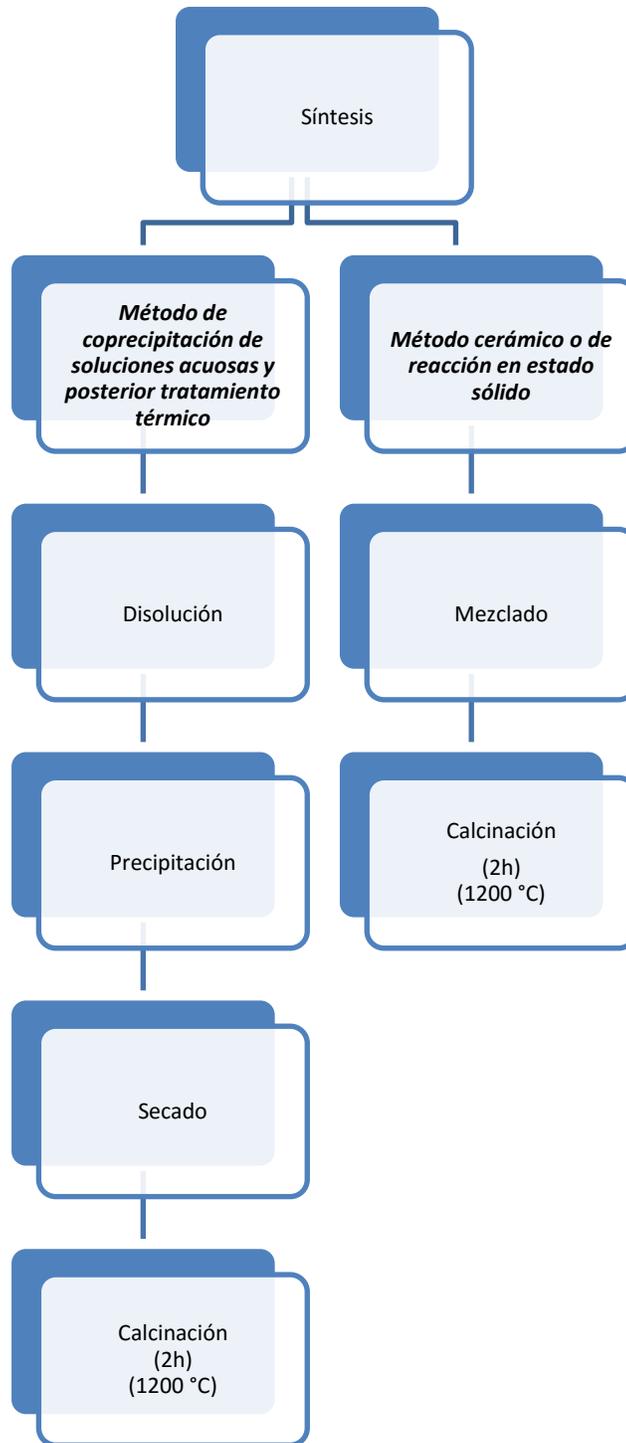


Fig. 2.3 Diagrama de operaciones unitarias involucradas en ambos métodos.

## Capítulo III

### Resultados y discusión

Los resultados que a continuación se presentan se obtuvieron con los siguientes equipos:

- \*Difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000.
- \*Espectrofotómetro de fluorescencia marca Hitachi modelo F7000.
- \*Espectrofotómetro de UV-Visible marca Ocean Optics modelo HR4000.
- \*Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6510LV.

A excepción del microscopio electrónico que se encuentra en las inmediaciones del instituto de física de la UNAM, los equipos forman parte los laboratorios de tecnología cerámica, ubicado en el campus 1 de la FES-Cuautitlán (UNAM).

#### **3.1 Resultados y discusión de las muestras obtenidas mediante el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico.**

##### ***3.1.1 Patrones de difracción***

Cada uno de los patrones de difracción de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico fue comparado con la base de datos del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD).

El tamaño promedio de partícula o cristalito de los policristales de cada una de las muestras presentadas a continuación, se determinó por medio del software X Powder, el cual usa como base la ecuación de Scherrer y los datos arrojados por el difractograma.

### 3.1.1.1 Patrón de difracción para $x=0.02$

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h

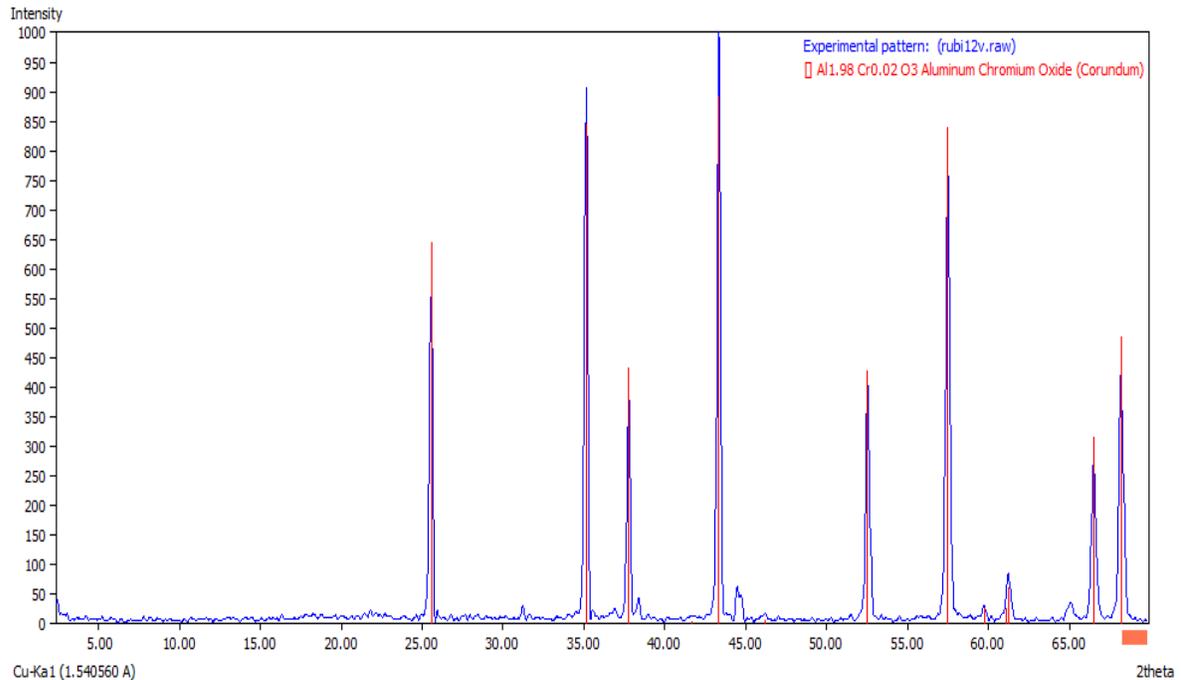


Figura 3.1 Patrón de difracción de la muestra de  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h

Se identifica como única fase con el número de tarjeta 00-088-0883 del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD) [107] que corresponde a  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ , óxido de cromo y aluminio (Corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son:  $a=4.759\text{Å}$   $b=4.759\text{Å}$ ,  $c=13.001\text{Å}$ . Todas las tarjetas de este trabajo aparecen en el anexo 2.

La muestra cuyo patrón de difracción se presenta en la fig. 3.1, posee un tamaño promedio de partícula o cristalito de 52nm. La muestra es un polvo fino de color rosa.

3.1.1.2 Patrón de difracción para la muestra  $x=0.04$ 

La figura 3.2 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h

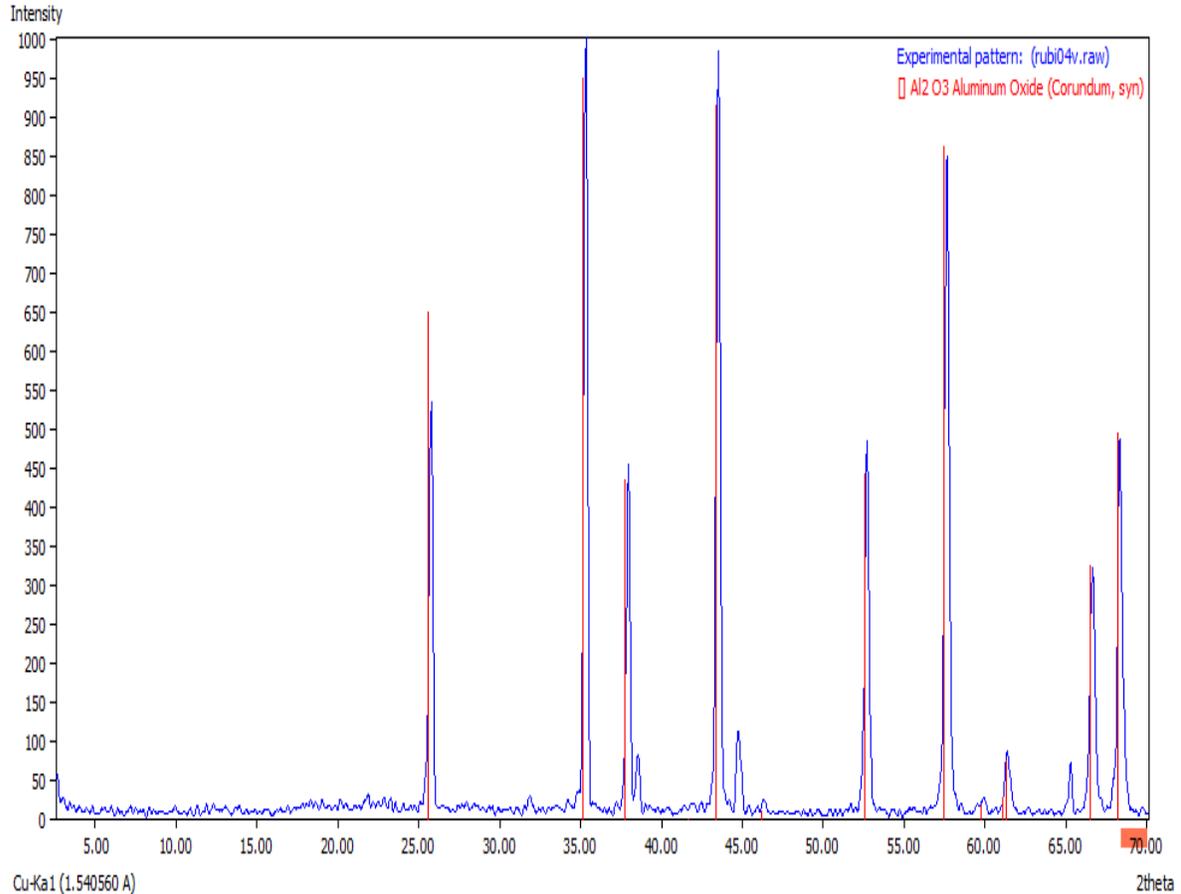


Figura 3.2 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h.

Se identifica como fase única de  $Al_2O_3$  (Corundum, syn) con el número de tarjeta 00-083-2080 del ICDD, presenta estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es el  $R\bar{3}c$  (167) con parámetros de red  $a=b= 4.760\text{\AA}$ ,  $c= 12.995\text{\AA}$ . Presenta un tamaño promedio de partícula de  $44.2\text{nm}$ .

3.1.1.3 Patrón de difracción para la muestra  $x=0.06$

La figura 3.3 presenta el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h

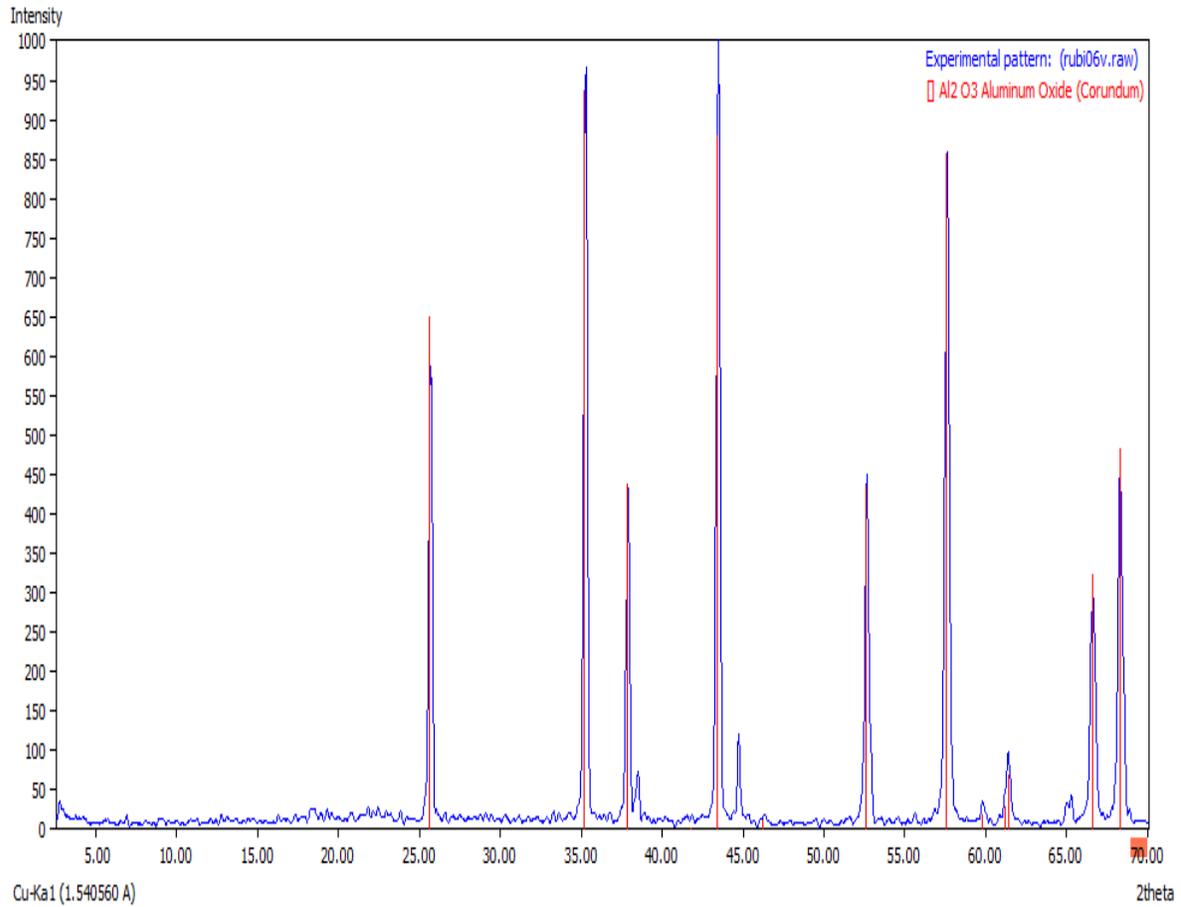


Figura 3.3 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-1124 que corresponde a  $Al_2O_3$  Oxido de aluminio (Corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son  $a=b= 4.754\text{Å}$ ,  $c=12.972\text{Å}$ . El tamaño de partícula que representa es de 44.1nm.

3.1.1.4 Patrón de difracción para la muestra  $x=0.1$ 

La figura 3.4 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h.

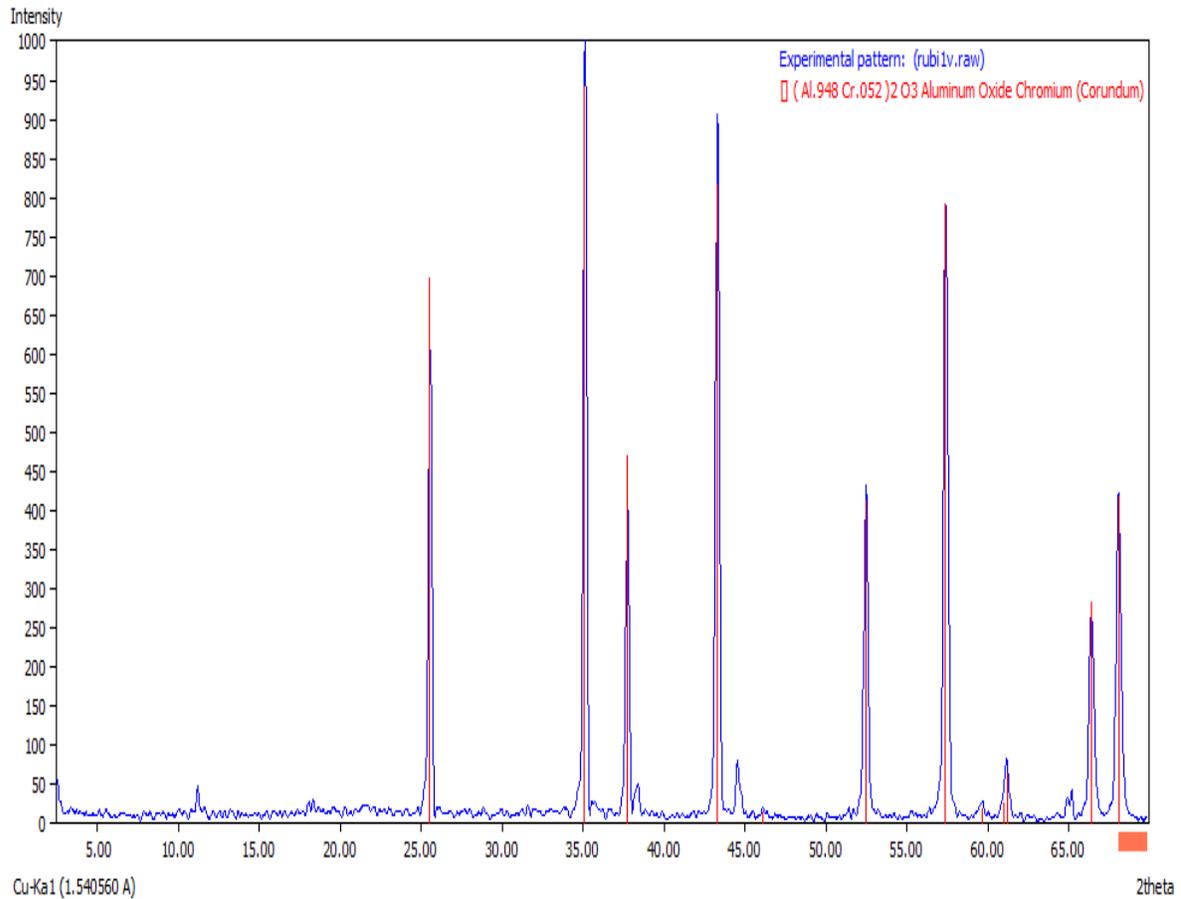


Figura 3.4 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-0958 que corresponde a la estructura de corundum con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son:  $a=b= 4.766\text{Å}$ ,  $c= 13.014\text{Å}$ . El tamaño de partícula que representa es de 48.3 nm.

3.1.1.5 Patrón de difracción para la muestra  $x=0.15$ 

La Figura 3.5 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h.

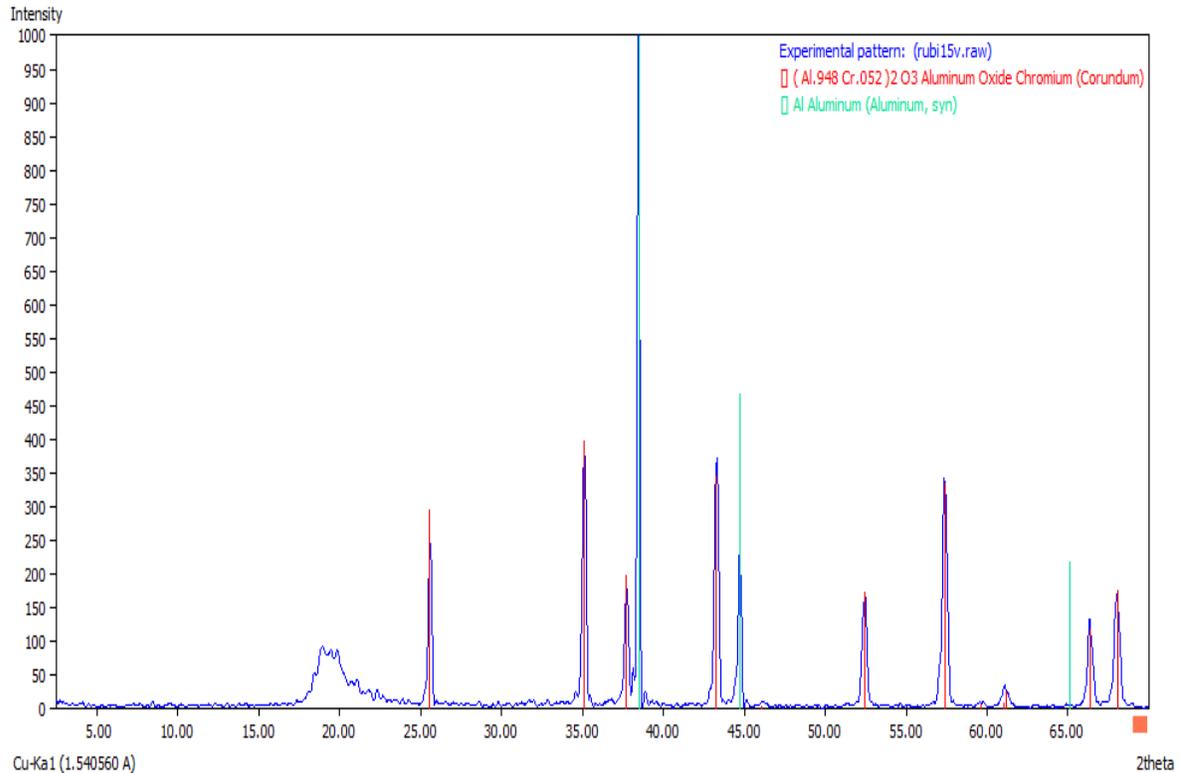


Figura 3.5 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-0958 que corresponde a  $(Al_{0.948}Cr_{0.052})_2O_3$  óxido de cromo aluminio (Corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) con parámetros de red:  $a=b=4.766\text{Å}$ ,  $c=13.014\text{Å}$ . El tamaño de partícula que representa es de 43.3nm.

Es importante señalar que en esta muestra se encontró una segunda fase cristalina esta es aluminio metálico.

### 3.1.2 Espectros de absorción de UV-Visible

#### 3.1.2.1 Espectro de absorción de UV-Visible de $Al_2O_3$

La figura 3.6 muestra el espectro de absorción de  $Al_2O_3$ .

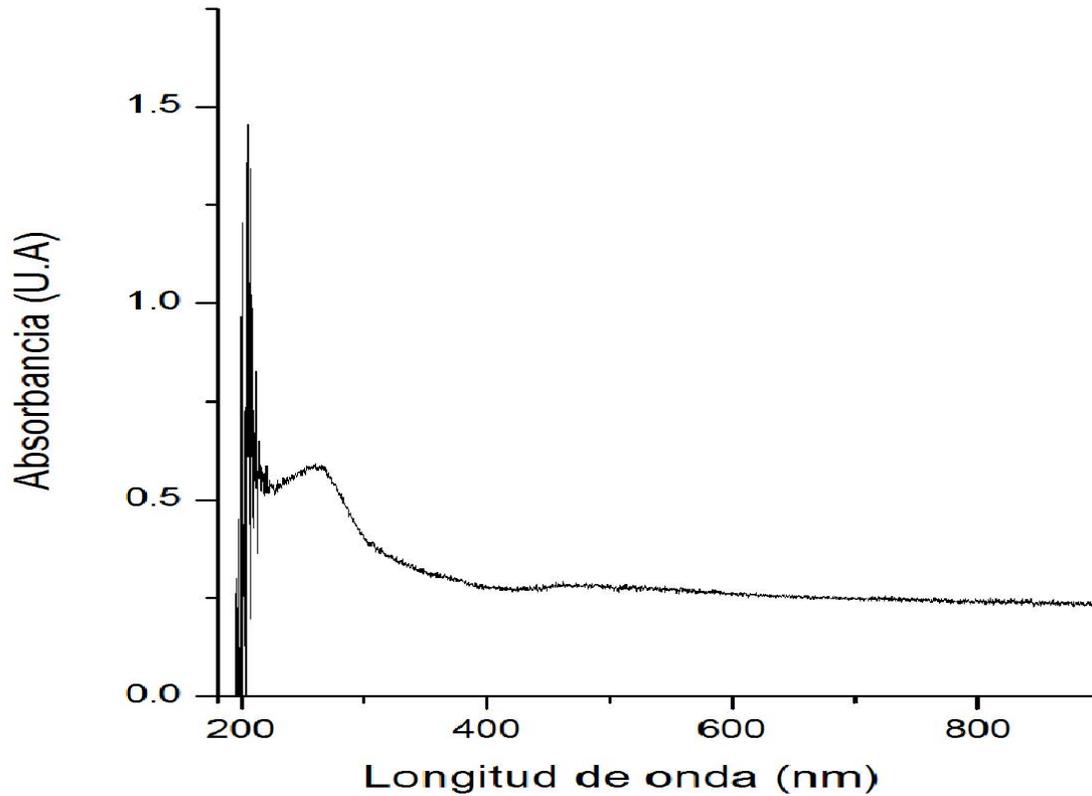


Fig. 3.6 Espectro de absorción  $Al_2O_3$  (sin dopar).

Se observa una banda ancha de absorción en la región UV asignada a transferencia de carga del  $O^{2-}$  al catión  $Al^{3+}$ . En la región visible no presenta bandas de absorción.  $Al_2O_3$  conocido como alúmina es un polvo de color blanco.

### 3.1.2.2 Espectros de absorción de UV-Visible de las muestras $Al_{2-x}Cr_xO_3$

Las Figuras 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11 muestran los espectros de absorción de las muestras:  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$ ,  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$ ,  $Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$ ,  $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$ , y  $Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$ , respectivamente.

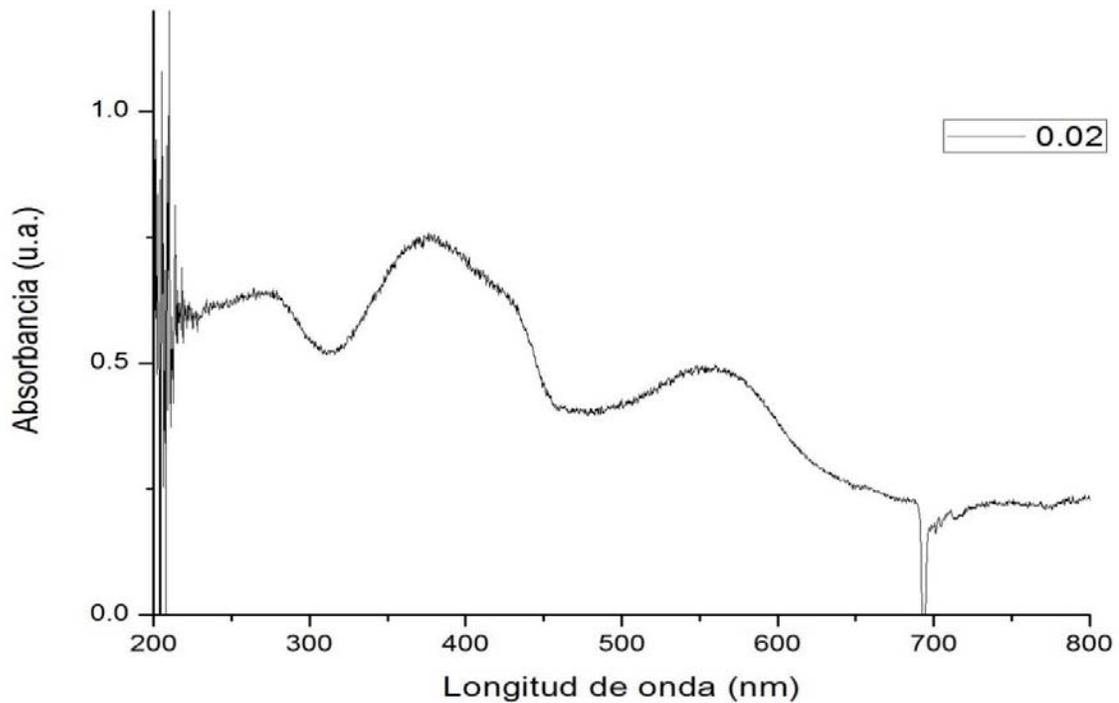


Figura 3.7 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$

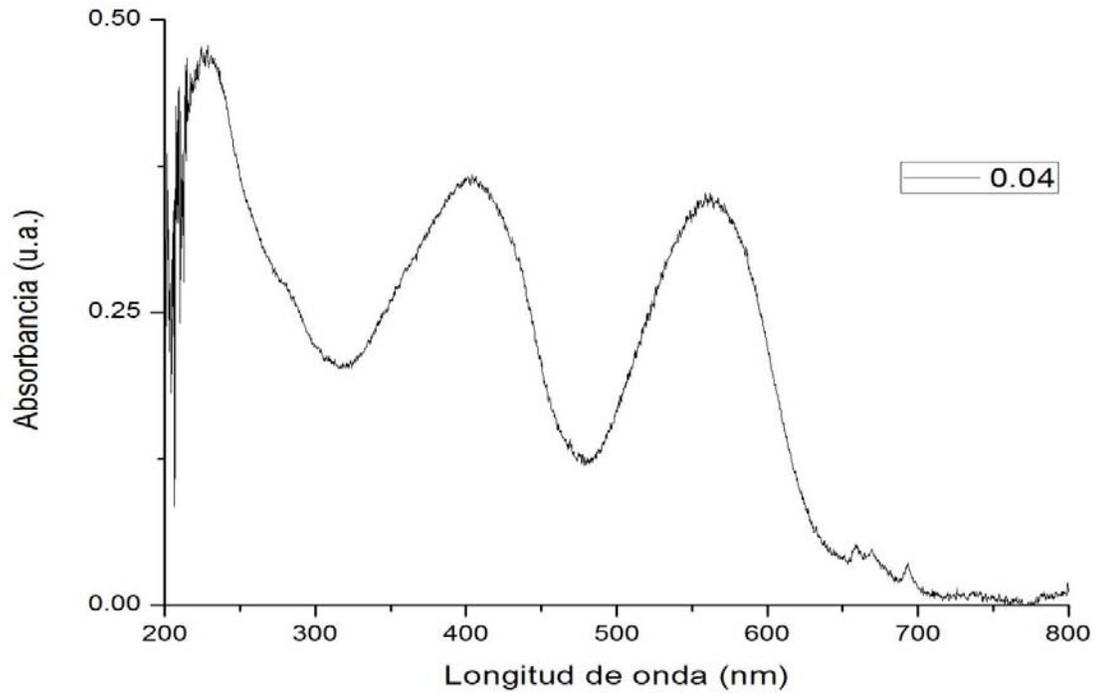


Figura 3.8 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$

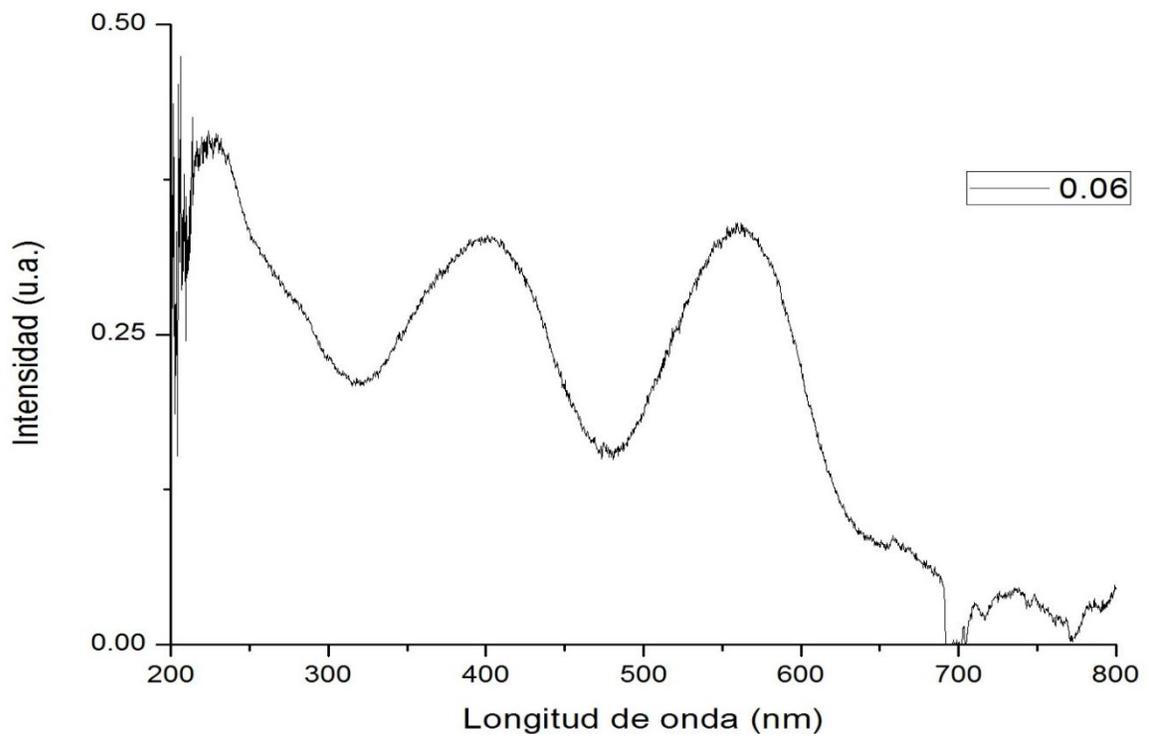


Figura 3.9 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$

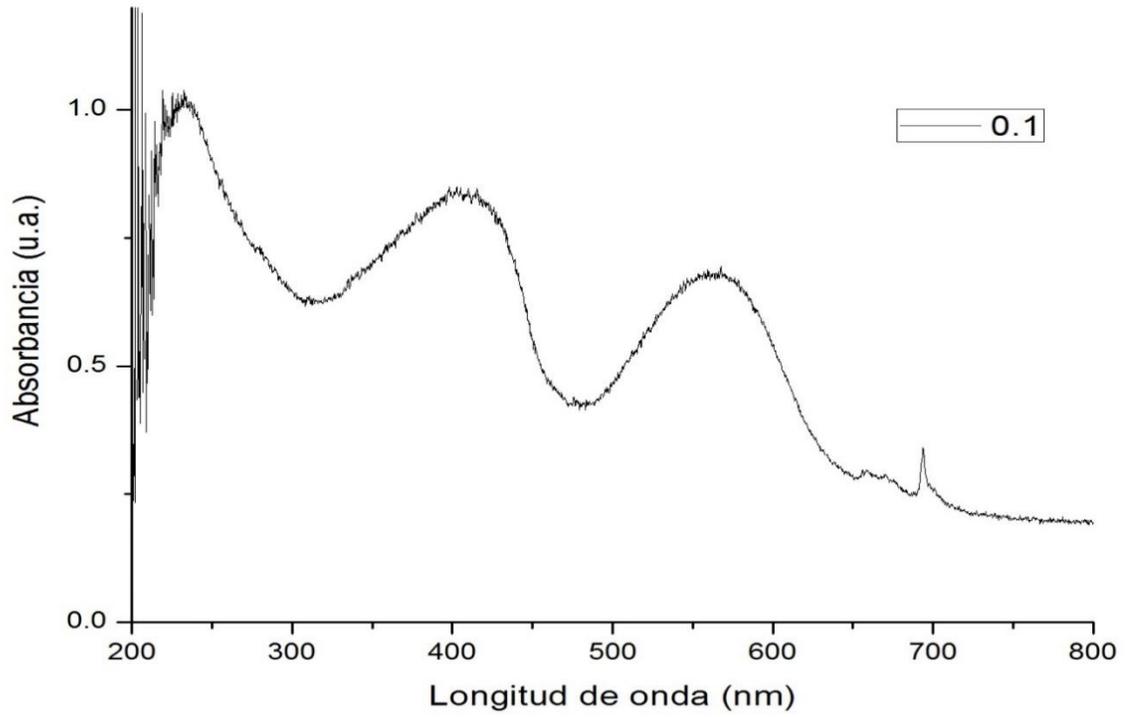


Figura 3.10 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$

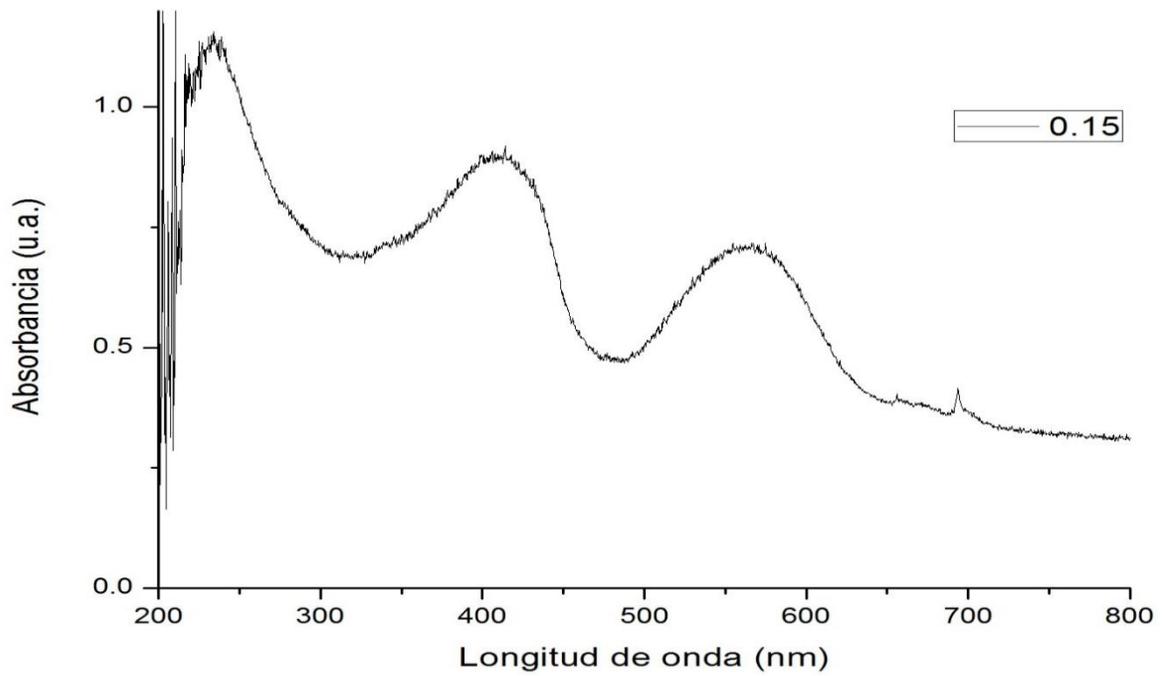


Figura 3.11 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$

Los espectros de absorción UV-Visible son muy similares en todas las muestras, en todos se observa una banda de absorción en la región UV que corresponde a transferencia de carga del  $O^{2-}$  al catión  $Al^{3+}$ . En la región visible aparecen dos bandas anchas, la primera centrada entre 372 - 414 nm; y la segunda centrada entre 561-564 nm como se muestra en la Tabla 3.1

<b>Concentración <math>Cr^{3+}</math> (x)</b>	<b>Primer banda (nm)</b>	<b>Segunda banda (nm)</b>
<b>0.02</b>	372	561
<b>0.04</b>	400	568
<b>0.06</b>	400	555
<b>0.1</b>	407	557
<b>0.15</b>	414	564

Tabla 3.1 Posición de las bandas de absorción en las diferentes muestras.

Comparando todos los espectros de absorción de la alúmina dopada con la que se encuentra pura, se aprecian dos bandas de absorción (mencionadas anteriormente), las cuales se atribuyen a la sustitución del  $Cr^{3+}$  dentro de la celda unitaria del  $Al_2O_3$ . Esto debido a que las bandas en la región visible corresponden a las transiciones electrónicas de  $Cr^{3+}$  en sitios octaédricos, que son transiciones permitidas de spin.

La banda ubicada ~400nm (372-414 nm) se asigna a la transición electrónica:  ${}^3t_{2g} \rightarrow {}^2t_{2g} {}^1e_g$  que corresponde a violeta- ultravioleta cercano (color complementario verde) y la banda ubicada ~560 (561-564 nm) se asigna a la transición electrónica:  ${}^2t_{2g} {}^1e_g \rightarrow {}^1t_{2g} {}^2e_g$  corresponde al amarillo (color complementario azul).

### 3.1.3 Colorimetría CIE (Comisión Internacional de Luminiscencia)

Los parámetros de color de acuerdo al método colorimétrico CIE de las muestras obtenidas se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Parámetros del color de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico

Muestra	L*	a*	b*
$Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$	65.3	8.3	5.5
$Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$	92.9	10.7	-2.6
$Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$	87.2	12	-4.1
$Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$	58.7	10.7	-1.5
$Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$	55.7	6.7	-0.2

Como se describió anteriormente este método,  $a^*$  y  $b^*$  representan dos ejes perpendiculares.  $a^*$  representa rojo/verde, en donde valores positivos de  $a^*$  representan color rojo y negativos verde;  $b^*$  representa amarillo/azul, valores positivos representan amarillo y negativos azul. El eje  $L^*$  es un eje perpendicular al plano formado por  $a^*$  y  $b^*$  y representa brillantes, cuando  $L^*= 0$  es negro y  $L^*= 100$  es blanco.

El color rosa se caracteriza por valores de  $a^*$  grandes y bajos valores de  $b^*$ , como se muestra en la tabla 3.2. En donde todas las muestras son de color rosa, las muestras con valor de  $L^* = 92.9$  y  $87.2$  muestran un color rosa ligero, y las muestras con  $L^* = 58.7$  y  $55.7$  muestran un color rosa más oscuro, es decir conforme aumenta la concentración del ion  $Cr^{3+}$ .

### 3.1.4 Espectros de fotoluminiscencia

La figura 3.12 muestra los espectros de foto-luminiscencia de las muestras  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  para  $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.1$  y  $0.15$  bajo una longitud de onda de excitación de 412nm la cual previamente se determinó en el mismo equipo.

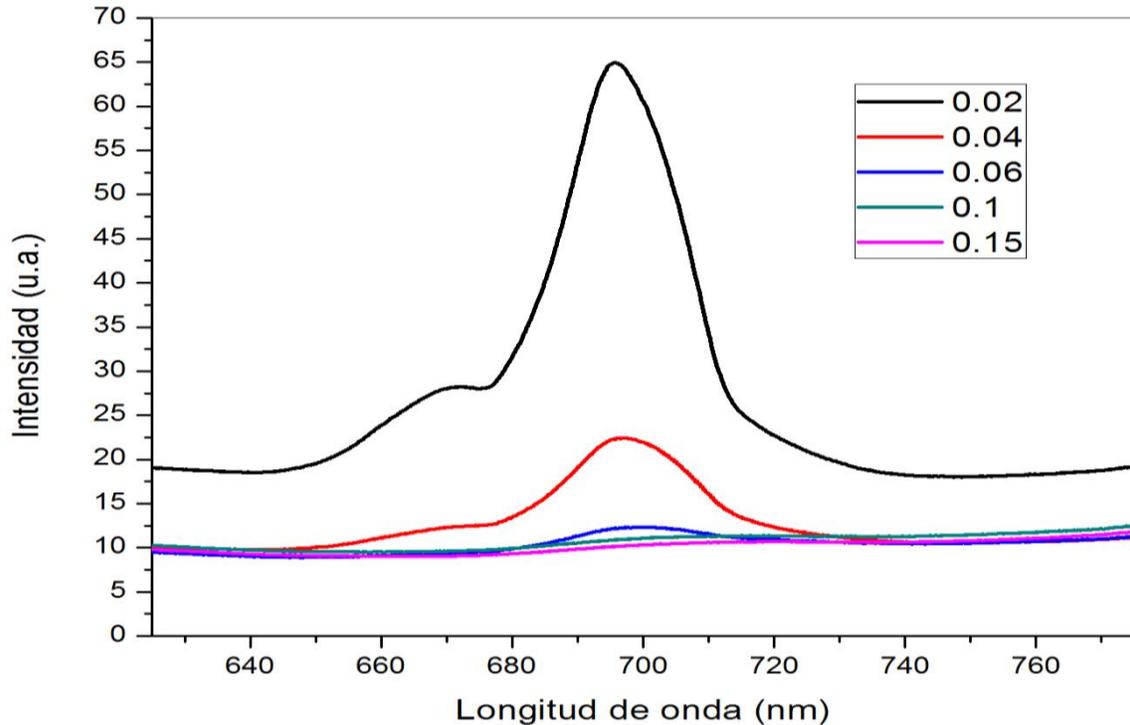


Figura 3.12 Espectro de fluorescencia de todas las muestras de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  obtenidas por método de coprecipitación de  $x=0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15$

Se observa que la solución sólida con mínima concentración de iones  $Cr^{3+}$ , es decir  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  es la que presenta mayor intensidad de emisión (Fig. 3.12); la banda de emisión en estos espectros se ubica en 690 nm y corresponde a una emisión en color rojo. Lo cual corresponde al color complementario de la combinación de los colores que absorbe (verde-azul). Vale la pena resaltar que las muestras que contienen concentraciones de 6, 10 y 15 % en mol de  $Cr^{3+}$  presentan una emisión baja.

La banda de emisión corresponde a la relajación de la transición electrónica  ${}^2t_{2g} {}^1e_g \rightarrow {}^3t_{2g}$ . En  $Al_2O_3$  dopada con  $Cr^{3+}$ , los iones  $Cr^{3+}$  sustituyen a los iones  $Al^{3+}$  en sitios octaédricos y causan una distorsión en estos sitios, existen 3 iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) en los vértices de un triángulo situado en un plano arriba del ion  $Cr^{3+}$  y otros tres iones oxígeno situados en un plano abajo del ion  $Cr^{3+}$ , estos dos triángulos están rotados; entonces se pierde la operación de simetría conocida como centro de inversión y esto favorece el proceso de emisión. La presencia de bandas de absorción características de las transiciones electrónicas del  $Cr^{3+}$ , explica

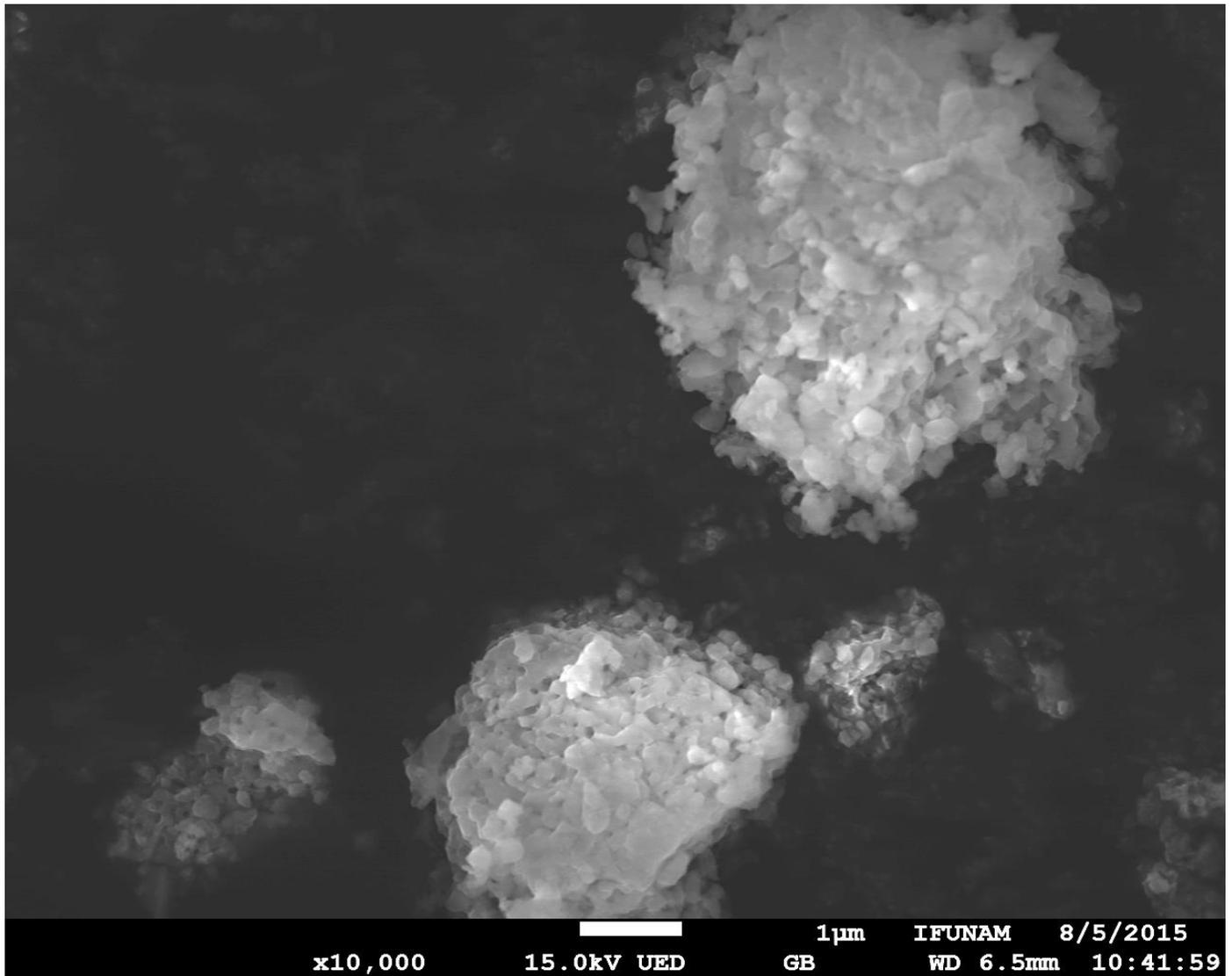
porque poseen color algunas muestras aun cuando no flourescen y se observa la deferencia de color con respecto a la concentración, en especial aquellas de concentraciones altas que se alejan del color característico en policristales (rosa).

Vale la pena resaltar que se desconoce con exactitud la cantidad de  $Cr^{3+}$  que se encuentra inmersa dentro de la estructura cristalina de  $Al_2O_3$ , ya que no se realizaron técnicas que permitieran conocerlo. Sin embargo solo en dos de las muestras ( $x=0.02$  y  $0.15$ ) mencionadas anteriormente coinciden con los patrones de las soluciones solidas esperadas. En especial en  $x=0.02$  que es donde se registra mayor intensidad fluorescente, lo que sugiere que fue la muestra en la que se llevó una mejor sustitución de los iones  $Al^{3+}$  por los  $Cr^{3+}$  según lo esperado.

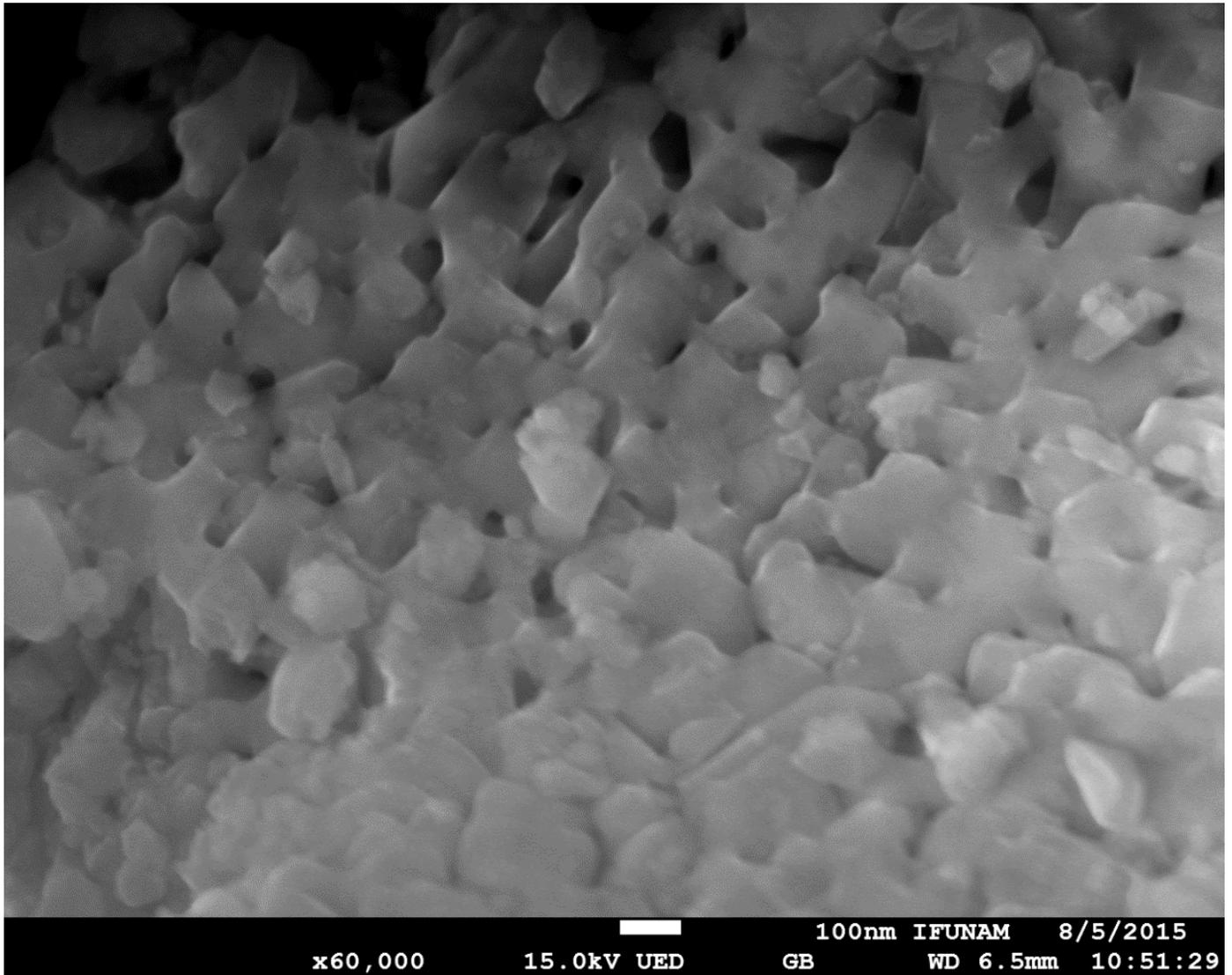
### ***3.1.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido***

Por medio e microscopía electrónica de barrido de observaron las muestras sintetizadas con el fin de poder visualizar las formas de los policristales. En estas se observa que forman aglomeraciones (fig.3.13) compuestas a su vez por gránulos independientes de forma poco definida (fig. 3.14)

Aun cuando se observa cierta periodicidad entra las partículas aglomeradas (fig. 3.14), debido a su forma poco definida resulta difícil poder determinar la forma que poseen, sin embargo se ve espaciamiento entre ellas, lo que concuerda con los resultados arrojados en la difracción de rayos X en cuanto al tamaño promedio de las partículas.



*Fig. 3.13 Micrografía de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  a escala de  $1\mu m$  obtenidas por el método de precipitación y posterior tratamiento térmico.*



*Fig. 3.14 Micrografía de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  a escala de 100nm obtenidas por el método de precipitación y posterior tratamiento térmico.*

## 3.2 Análisis de resultados correspondientes al método cerámico

### 3.2.1 Patrones de difracción

Cada uno de los patrones de difracción de las muestras obtenidas por el método cerámico fue comparado con la base de datos del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD).

El tamaño promedio de partícula o cristalito de los policristales de cada una de las muestras presentadas a continuación, se determinó por medio del software X Powder, el cual usa como base la ecuación de Scherrer y los datos arrojados por el difractograma.

#### 3.2.1.1 Patrón de difracción para la muestra $x=0.01$

La figura 3.15 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2 h.

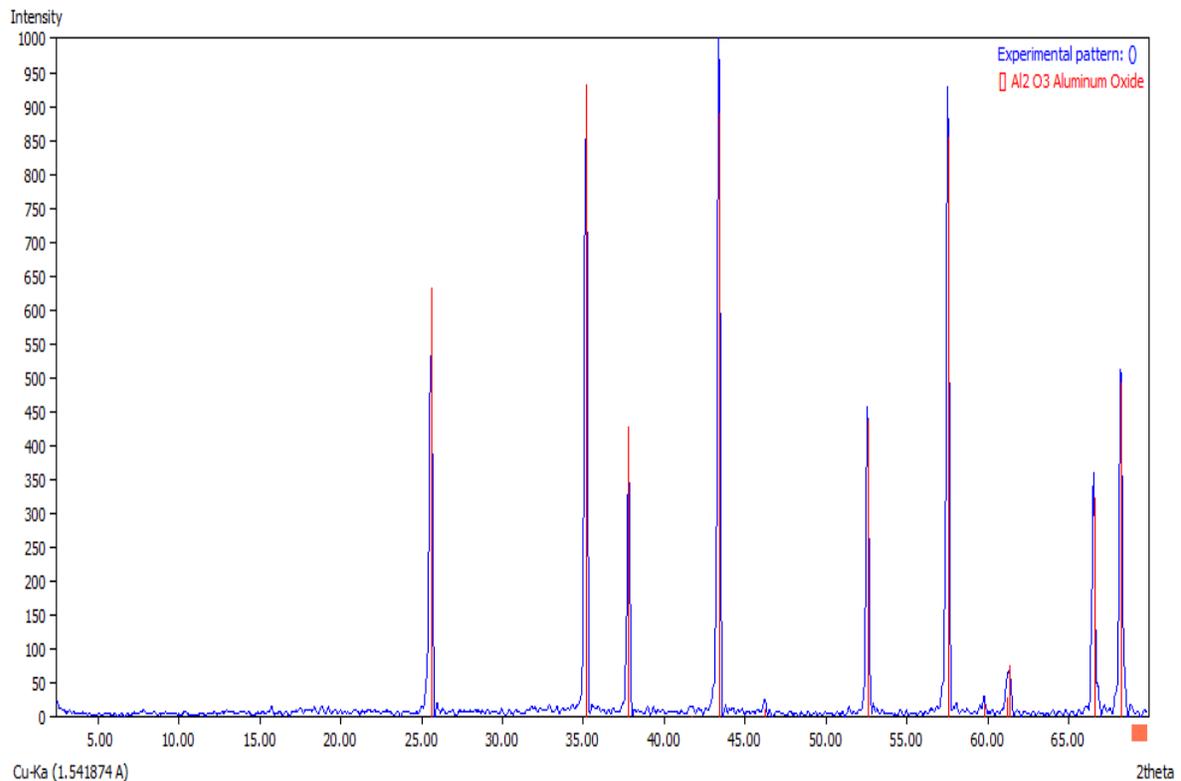


Figura 3.15 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2 h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-082-1467 que corresponde a  $Al_2O_3$  Oxido de aluminio con estructura hexagonal, el grupo espacial que representa es el  $R\bar{3}c$  (167), y sus parámetros de red son:  $a=b= 4.758\text{Å}$ ,  $c=12.991\text{Å}$ .

Para el caso de la muestra cuyo difractograma se presenta en la figura 3.15, posee un tamaño promedio de partícula de 60.6nm.

### 3.2.1.2 Patrón de difracción para la muestra $x=0.02$

En la figura 3.16 se muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 h.

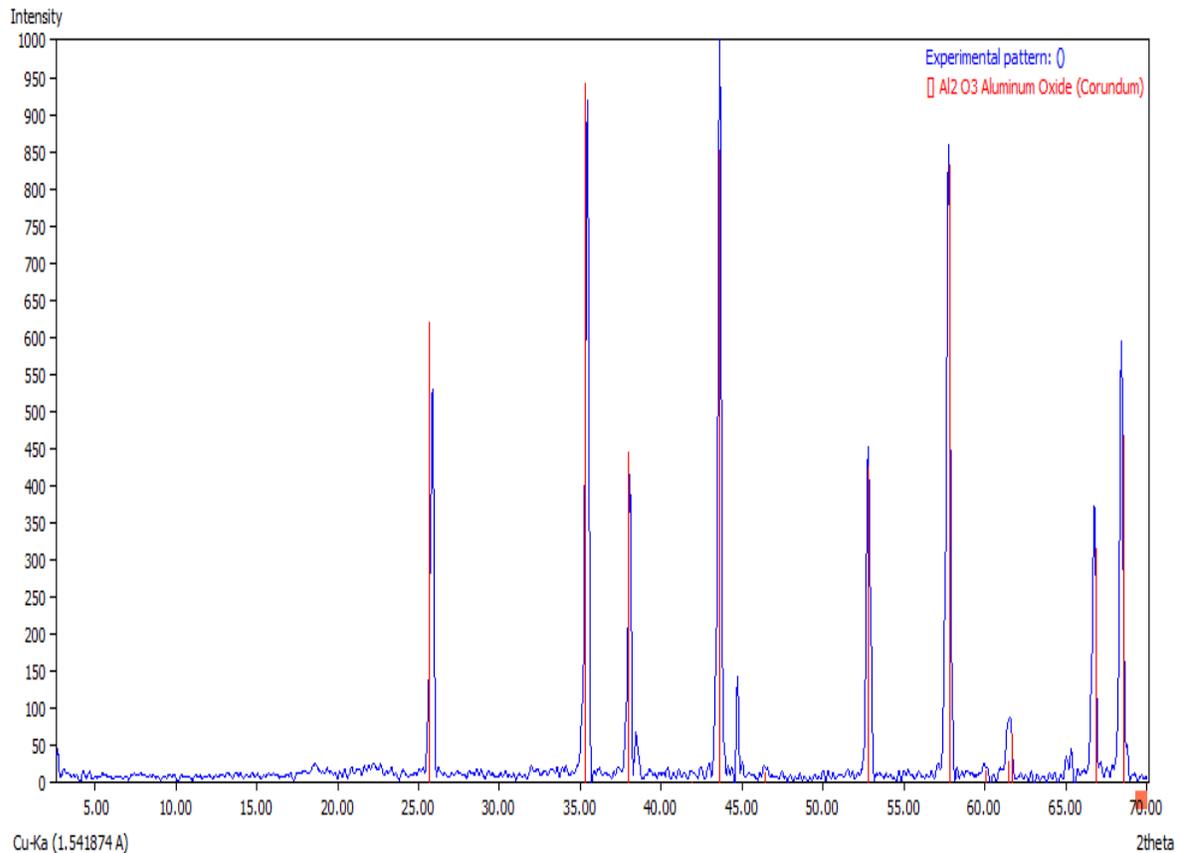


Figura 3.16 Patrón de difracción de la muestra de  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-1127 que corresponde a  $Al_2O_3$  Oxido de aluminio (corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es

$R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son  $a=b= 4.740\text{Å}$ ,  $c= 12.932\text{Å}$ . El tamaño de partícula que representa es de 43.1nm

### 3.2.1.3 Patrón de difracción para la muestra $x=0.03$

En la figura 3.17 se muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3$  llevada a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 h.

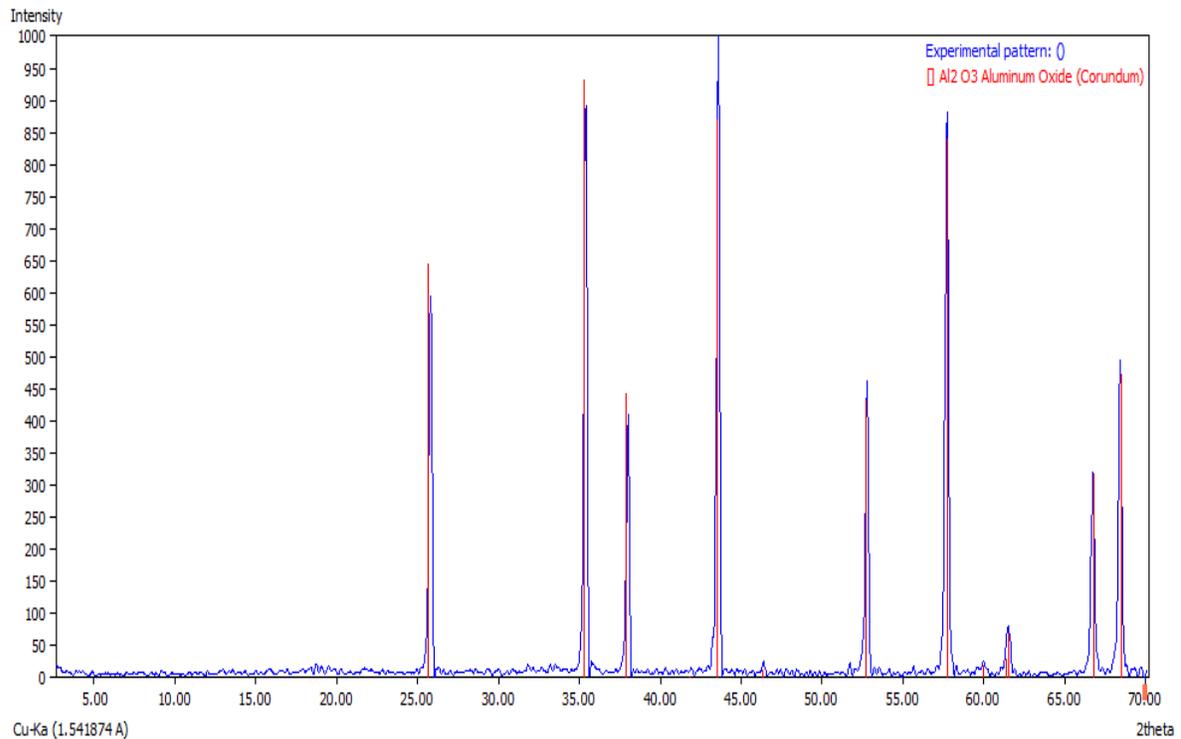


Figura 3.17 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3$  llevada a  $1200^\circ\text{C}$  por 2 h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-1125 que corresponde a  $Al_2O_3$  Oxido de aluminio (corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son:  $a=b= 4.747\text{Å}$ ,  $c=12.954\text{Å}$ . El tamaño promedio de la partícula es: 50.5nm

3.2.1.4 Patrón de difracción para la muestra  $x=0.04$

La figura 3.18 muestra el patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2 h.

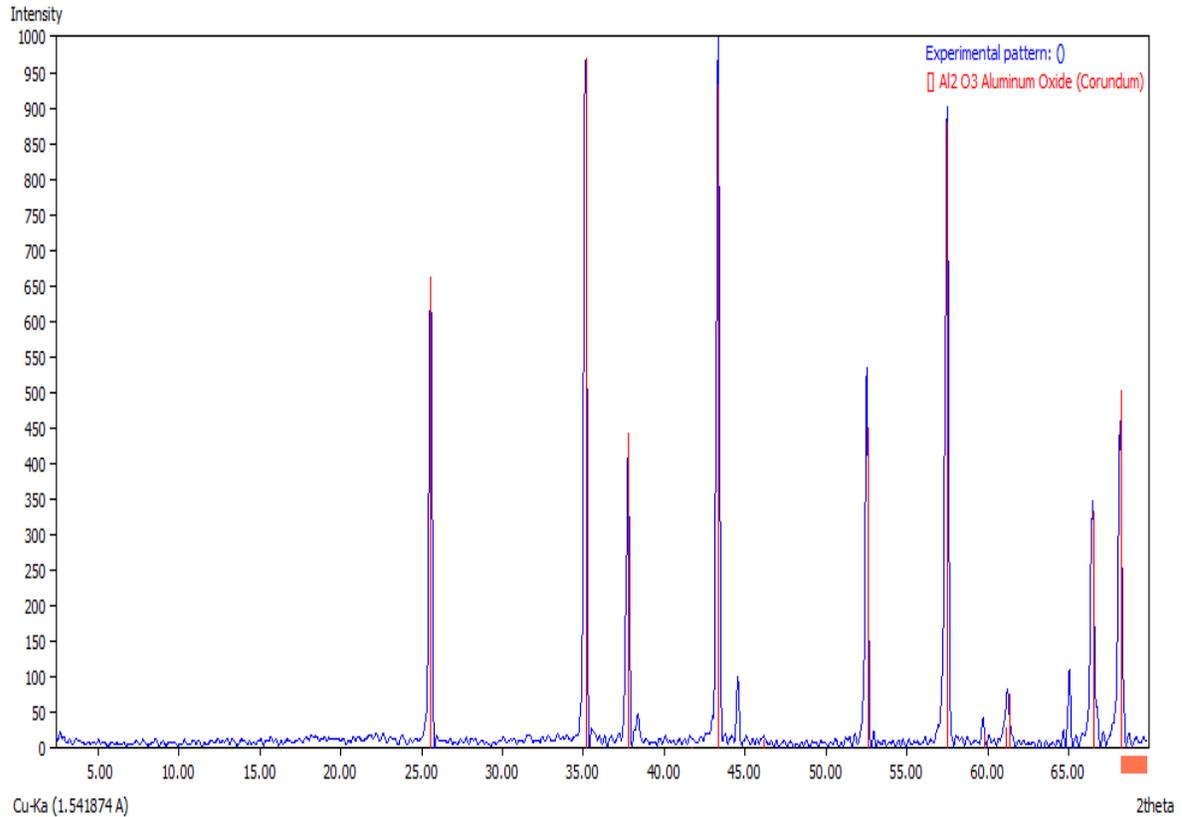


Figura 3.18 Patrón de difracción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2 h.

Se identifica con el número de tarjeta 00-071-1123 que corresponde a  $Al_2O_3$  Oxido de aluminio (corundum) con estructura hexagonal, el grupo espacial que la representa es  $R\bar{3}c$  (167) y sus parámetros de red son:  $a=b=4.761\text{Å}$ ,  $c=12.994\text{Å}$ , el tamaño promedio de partícula que muestra es de 49nm

### 3.2.2 Espectros de absorción UV-Visible

A continuación en las figuras 3.19, 3.20, 3.21 y 3.22 se muestran los espectros de absorción UV-Visible de las muestras.

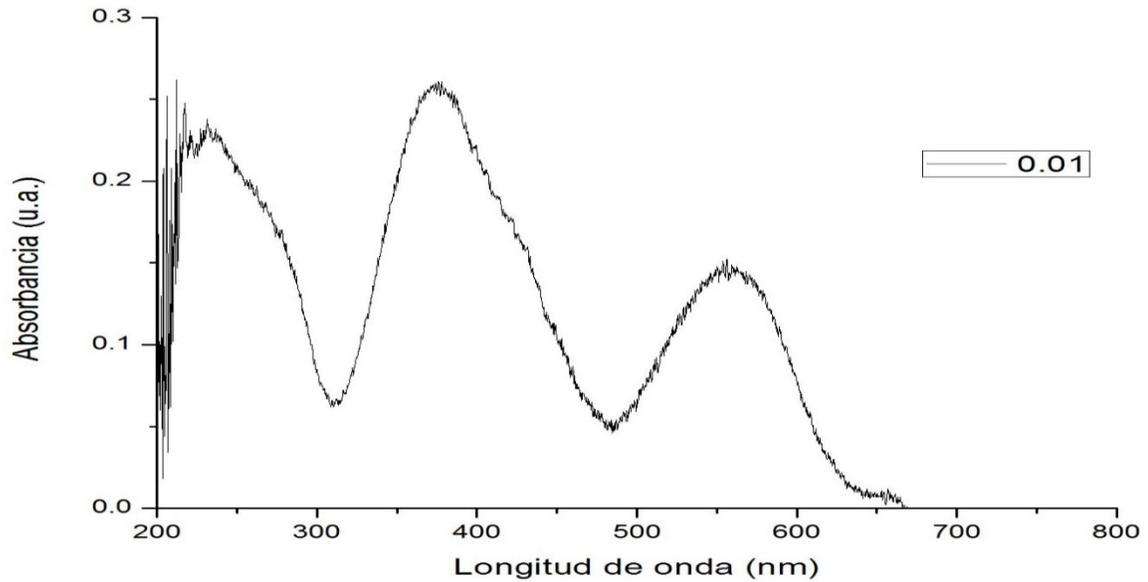


Figura 3.19 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$  llevada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

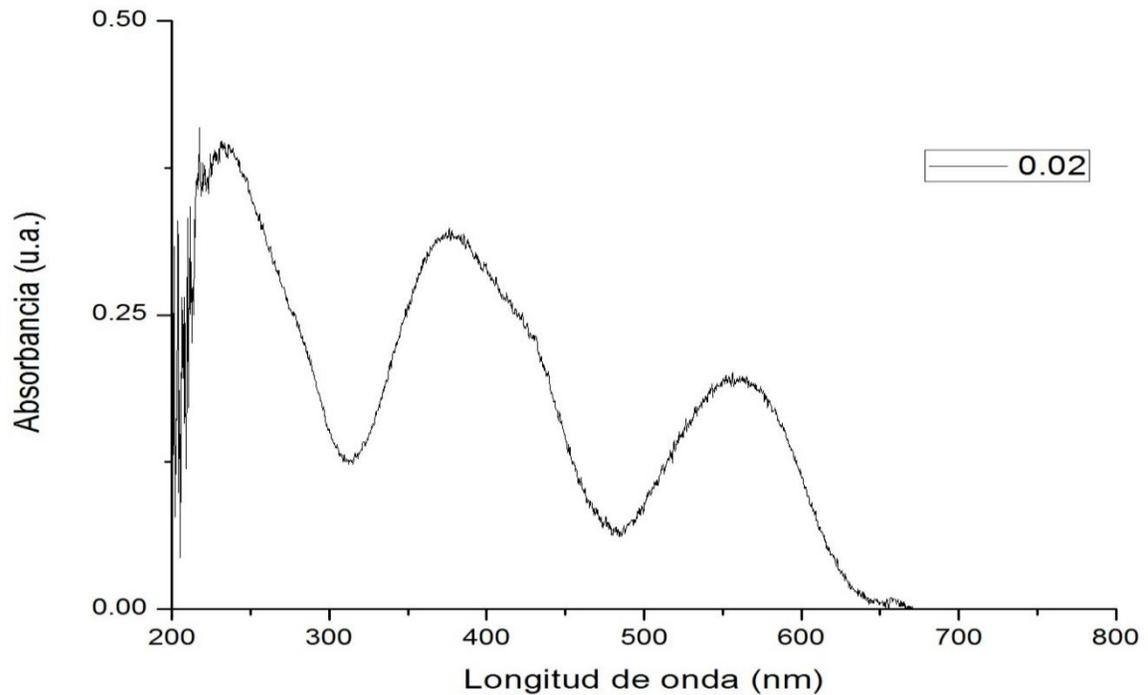


Figura 3.20 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

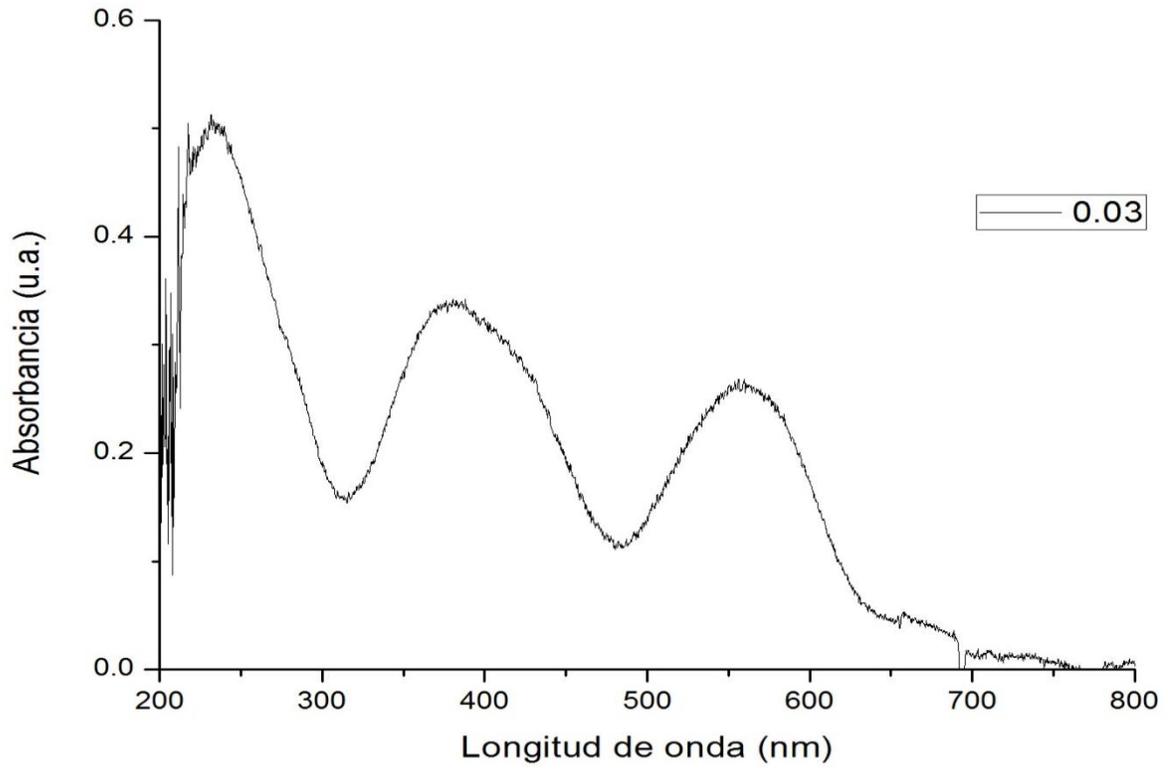


Figura 3.21 Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3$  llevada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

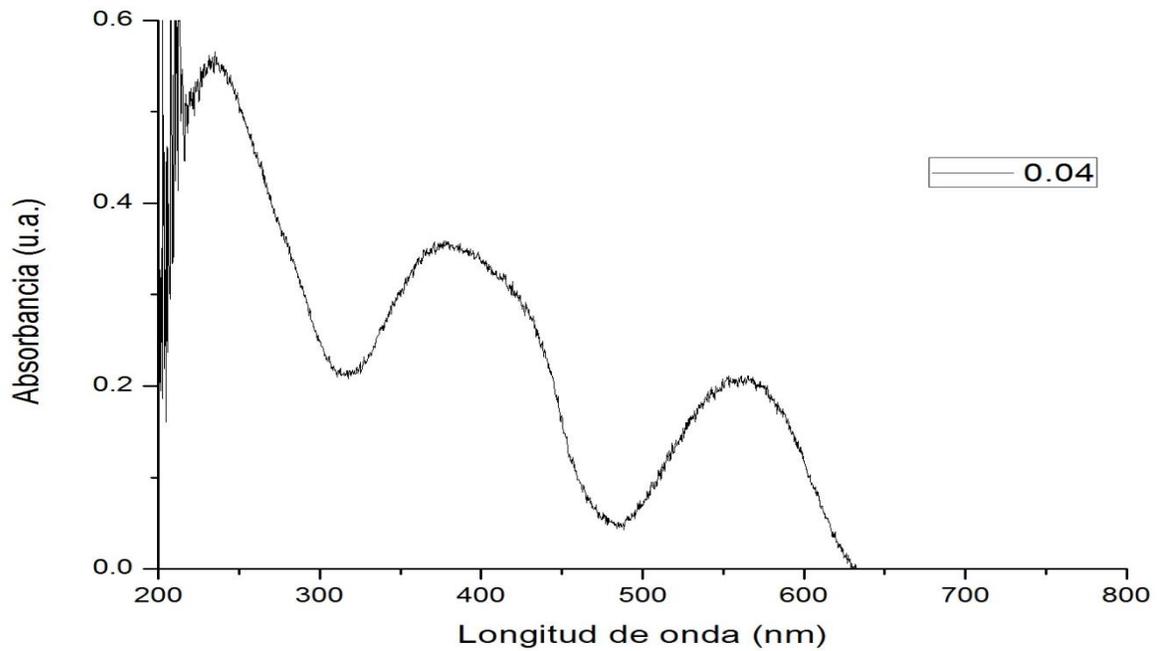


Figura 3.22. Espectro de absorción de la muestra  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h.

Los espectros de absorción UV-Visible son muy similares en todas las muestras, en todos se observa una banda de absorción en la región UV que corresponde a transferencia de carga del  $O^{2-}$  al catión  $Al^{3+}$ . En la región visible aparecen dos bandas anchas, la primera centrada entre 368 - 385 nm; y la segunda centrada entre 551-560 nm como se muestra en la Tabla 3.3

<b>Concentración <math>Cr^{3+}</math> (x)</b>	<b>Primer banda (nm)</b>	<b>Segunda banda (nm)</b>
<b>0.01</b>	375	559
<b>0.02</b>	368	551
<b>0.03</b>	380	555
<b>0.04</b>	385	560

*Tabla 3.3 Posición de las bandas de absorción de las diferentes muestras*

Al igual que en el método de síntesis anterior, todos los espectros de absorción de la alúmina dopada con la que se encuentra pura, se aprecian dos bandas de absorción (mencionadas anteriormente), las cuales se atribuyen a la sustitución del  $Cr^{3+}$  dentro de la celda unitaria del  $Al_2O_3$ . Esto debido a que las bandas en la región visible corresponden a las transiciones electrónicas de  $Cr^{3+}$  en sitios octaédricos, que son transiciones permitidas de spin.

La banda ubicada ~400nm (368-385nm) se asigna a la transición:  ${}^3t_{2g} \rightarrow {}^2t_{2g} {}^1e_g$  que corresponde a violeta- ultravioleta cercano (color complementario verde) y la banda ubicada ~560 (551-560nm) se asigna a la transición electrónica:  ${}^2t_{2g} {}^1e_g \rightarrow {}^1t_{2g} {}^2e_g$  corresponde al amarillo (color complementario azul).

### 3.2.3 Colorimetría CIE (Comisión Internacional de Luminiscencia)

Los parámetros de color de acuerdo al método colorimétrico CIE de las muestras obtenidas se muestran en la Tabla 3.4

Muestra	L*	a*	b*
$Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$	98.4	4.8	2.9
$Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$	95.6	6.3	4
$Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3$	94.3	7.2	1.6
$Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$	85.9	7.8	0.6

Tabla 3.4 Parámetros del color de las muestras obtenidas.

Los parámetros colorimétricos muestran color rosa que se hace más intenso conforme aumenta la concentración del ion  $Cr^{3+}$ .

Como se describió anteriormente este método,  $a^*$  y  $b^*$  representan dos ejes perpendiculares.  $a^*$  representa rojo/verde, en donde valores positivos de  $a^*$  representan color rojo y negativos verde;  $b^*$  representa amarillo/azul, valores positivos representan amarillo y negativos azul. El eje  $L^*$  es un eje perpendicular al plano formado por  $a^*$  y  $b^*$  y representa brillantes, cuando  $L^*=0$  es negro y  $L^*=100$  es blanco.

El color rosa se caracteriza por valores de  $a^*$  mayores a los de  $b^*$ , como se muestra en la tabla 3.4. En donde todas las muestras son de color rosa, las muestras con valor de  $L^* = 98.4$  y  $95.6$  muestran un color rosa ligero (aunque menor comparadas con el otro método), y las muestras con  $L^* = 94.3$  y  $85.9$  muestran un color morado tenue.

### 3.2.4 Espectros de fotoluminiscencia

La Figura 3.23 muestra los espectros de foto-luminiscencia de las muestras  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  para  $x=0.01, 0.02, 0.03$  y  $0.04$  bajo una longitud de onda de excitación de  $412\text{ nm}$ .

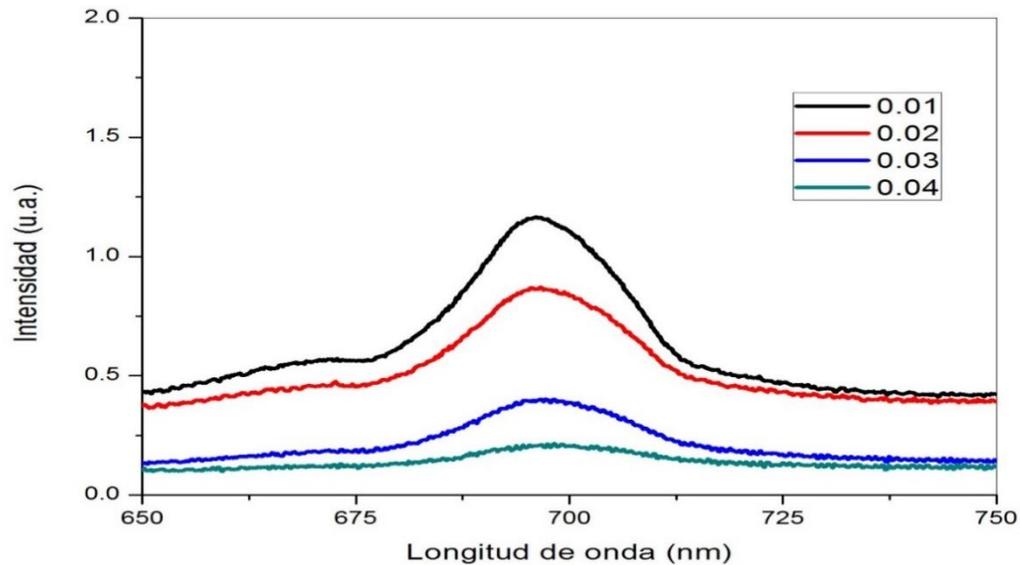


Figura 3.23. Espectro de fluorescencia de todas las muestras de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  obtenidas por método cerámico de concentraciones  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  de  $Cr^{3+}$

Se observa que la muestra con mínima concentración de iones  $Cr^{3+}$ , es decir la muestra  $Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$  es la que presenta mayor intensidad de emisión; la banda de estos espectros se ubica en  $694\text{ nm}$  (Fig 3.23) y corresponde a una emisión en color rojo. Lo cual corresponde al color complementario de la combinación de los colores que absorbe (verde-azul).

En el caso de las muestras que contienen concentraciones de  $x=0.03$   $x=0.04$  de  $Cr^{3+}$ , tomando en cuenta la escala de intensidad que se está manejando (en comparación con las realizadas por el método de coprecipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico), se aprecia que estas muestras preparadas por el método cerámico presenta fotoluminiscencia de baja intensidad.

La banda de emisión corresponde a la relajación de la transición electrónica  ${}^2t_{2g} \rightarrow {}^3t_{2g}$ .

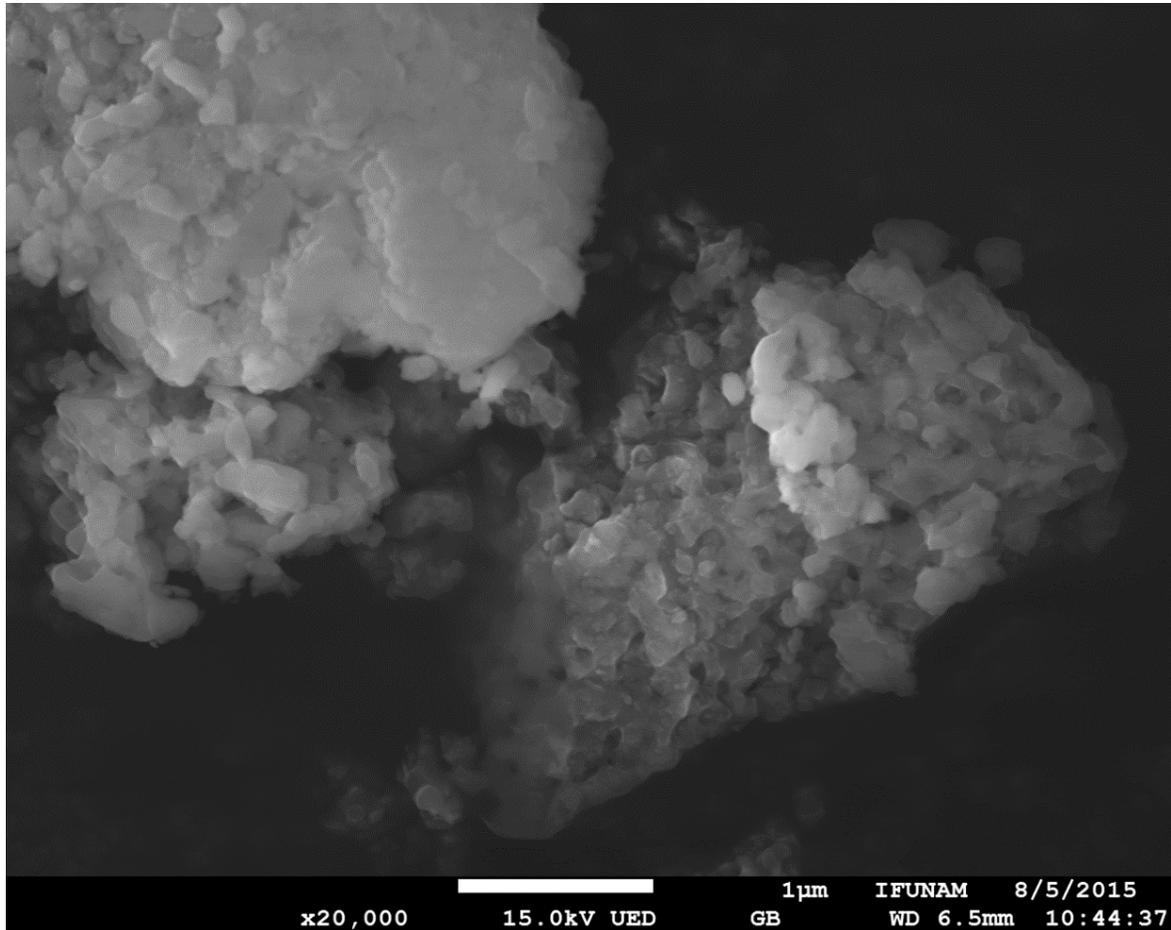
Como se mencionó anteriormente  $Al_2O_3$  dopada con  $Cr^{3+}$ , los iones  $Cr^{3+}$  sustituyen a los iones  $Al^{3+}$  en sitios octaédricos y causan una distorsión en estos sitios, esto favorece el proceso de emisión aún que en estos casos es mínimo.

La presencia bandas de absorción características de las transiciones electrónicas del  $Cr^{3+}$ , explica porque poseen color algunas muestras aun cuando no flourescen y se observa la deferencia de color con respecto a la concentración, en especial aquellas de concentraciones altas que se alejan del color característico en policristales (rosa).

Vale la pena resaltar que se desconoce con exactitud la cantidad de  $Cr^{3+}$  que se encuentra inmersa dentro de la estructura cristalina de  $Al_2O_3$  en cada una de las muestras, ya que no se realizaron técnicas que permitieran conocerlo y en estos casos, ningún patrón de difracción coincidió con los patrones registrados de las soluciones solidas deseadas.

### ***3.2.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido***

Por medio el microscopía electrónica de barrido de observaron las muestras sintetizadas con el fin de poder visualizar las formas de los policristales. En estas se aprecia que forman aglomeraciones (fig.3.24) compuestas a su vez por gránulos independientes de forma poco definida (fig. 3.25)



*La figura 3.24 Micrografía de la muestra  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  a escala de  $1\mu m$  obtenidas por el método cerámico*

## Conclusiones

De acuerdo a los objetivos planteados al inicio de este trabajo, la investigación bibliográfica y experimental realizada, se llega enlistan las conclusiones:

-Se realizó con éxito cada una de las concentraciones en las cuales se propuso la síntesis de la solución solida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ;  $x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  en el caso del método cerámico y  $x= 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.15$  caso del método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico.

El primer método de síntesis, conlleva pocos pasos, lo que lo hace más sencillo y rápido, sin embargo los reactivos utilizados tienen un precio monetario más alto en el mercado actual. En comparación con el método de coprecipitación, cuyo proceso de secado requiere mayor atención para evitar una reacción no deseada si se hace fuera de las condiciones ambientales, los reactivos utilizados tienen un menor costo, además de que ofrece mayor flexibilidad durante toda la ruta sintética, ya que se debe llegar -antes del tratamiento térmico- a los hidróxidos de Al y Cr, lo cual permite diversas modificaciones.

-Las estructuras cristalinas de cada uno de los productos obtenidos durante la investigación, se identificaron por medio de la técnica de difracción de rayos X, mediante la comparación de los patrones de difracción con la base de datos del Centro Internacional de datos de difracción (ICDD), identificando en cada una de ellas la estructura  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ó  $Al_2O_3$ .

Sin embargo en solo una de las muestras ( $x=0.15$ ) se observó que se encontraba más de una fase, una ajena los objetivos deseados: aluminio metálico. Esto sugiere que no a todas las concentraciones – especialmente a las altas- de  $Cr^{3+}$  se puede obtener la solución solida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  como producto único, al menos no mediante la metodología empleada en este trabajo, o bien que ocurrieron errores experimentales que no se tomaron en cuenta o pasaron desapercibidos y causaron el resultado observado.

-Cada uno de los productos obtenidos se sometió a una espectroscopia de UV-visible y de fluorescencia. En el primer caso en todas las muestras se observó las bandas de absorción deseadas, las cuales además de coincidir con lo reportado en la literatura, comprueba que se llevó a cabo el dopaje y reafirma la identidad del producto deseado. Sin embargo en el segundo caso, la espectroscopia de fluorescencia arrojó resultados más útiles y sorprendentes para el trabajo, ya que muestra la relación entre la concentración, el método de síntesis y la intensidad de emisión y marco una diferencia entre ambas rutas, siendo las obtenidas por el método coprecipitación y tratamiento térmico, las que mostraban mayor intensidad.

-En cuanto al estudio de la morfología de las nanopartículas, se realizó según el objetivo planteado, una microscopía electrónica de barrido, la cual muestra que los policristales se encuentran en microaglomerados, en los cuales es difícil visualizar con precisión la geometría de estas nanopartículas, ya que estas se encuentran aglomeradas mayoritariamente. Por ello no podemos relacionar su morfología con algunas de las propiedades ópticas.

- La solución sólida  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  además de mostrar una variación de color con respecto a la concentración, muestra una variación de color con respecto a la ruta de síntesis, tal y como lo muestran los análisis de colorimetría, por lo que si se desea usar como un pigmento cerámico es necesario contemplar ambos factores.

-Los productos de síntesis obtenidos por el método cerámico y por el método de coprecipitación y posterior tratamiento térmico difieren considerablemente en sus propiedades ópticas, siendo este segundo el que muestra mayor intensidad fluorescencia.

Ya que se ignora la cantidad exacta de inclusión del  $Cr^{3+}$  en la red cristalina de  $Al_2O_3$  (en todas las muestras), los resultados sugieren que este segundo método ofrece mejores resultados para la síntesis del producto planteado, no solo por ofrecer mayor fluorescencia, sino por ser el único en el que dos de las muestras ( $x=0.02$  y  $x=0.15$ ) fueron identificadas como una solución sólida mediante la comparación de los patrones de difracción, lo que sugiere que la sustitución de los iones  $Al^{3+}$  por los  $Cr^{3+}$  se logró según lo esperado.

Teniendo en cuenta lo anterior, valdría la pena realizar un refinamiento Rietveld a las muestras sintetizadas, con el fin de determinar la concentración exacta de  $Cr^{3+}$  inmersa en la estructura cristalina del  $Al_2O_3$ , ya que algunas aplicaciones requieren mayor control de la cantidad de Cr añadida, por ejemplo el crecimiento a monocristal con el fin de utilizarlo como material ópticamente activo.

Con todo lo anterior podemos concluir que el objetivo general se cumplió satisfactoriamente, ya que la síntesis se logró por ambas rutas planeadas, logrando una comparación entre ambas, las cuales muestran relativa facilidad a los métodos presentados actualmente en distintas publicaciones y dejan un precedente para futuras investigaciones.

## Bibliografía

- [1] Callister W.D. (1995) "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 1" Ed. Reverté, Barcelona, pag. 13, 16
- [2] Henderson B., Imbusch G. F. (1989) "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids" Ed. Oxford University Press Inc. Ney York pag 410
- [3] West A. R. (2014) "Solid State Chemistry and its applications Student edition" Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 482, 484
- [4] Blasse G., Grabmaier B.C. (1994) "Luminescent Materials" Ed. Springer-Verlag Berlín pag 211
- [5] Dörre E., Hübner H. (1984) "Alumina: processing, properties, and applications" Ed. Springer, Nueva York pag.1
- [6] Chandra A. (2008) "Melt compounding and characterizations of polymer alumina nanocomposites" University of Wisconsin-Madison, Estados Unidos. Pag 18
- [7] Kalpakjian S., Schmid S. R, (2002) "Manufactura, ingeniería y tecnología" Cuarta edición Ed. Prentice Hall México pag 206
- [8] Wayne V. J. (1997) "Risk Management for Hazardous Chemicals, Volume 1" CRC Press Inc United States of America page 97, 99
- [9] Barret C.S. (1952) "Structure of metals" Segunda edición, Ed.Mc Graw Hill New York pag 1
- [10] Sands D. E. (1969) "Introducción a la cristalografía" Ed. Reverté Nueva York pag 2
- [11] Cornelis K., Hurlburt C. S. (1996) "Manual de mineralogía" cuarta edición Ed. Reverté, España pag 18.
- [12] West A. R. (2014) "Solid State Chemistry and its applications Student edition" Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag a)1, b)3, c)4
- [13] Becker R. S., Wentworth W. E. (1997) "Química general" Universidad de Houston Ed. Reverté España pag 37
- [14] Albella M. J. M. (2003) "Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones" Ed. Solana e Hijos, España pag 550

- [15] Aldridge S., Down A. J. (2011) “The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical patterns and peculiarities” Ed. Wiley University of Oxford, Oxford, UK pag 491
- [16] Rупpi S. (2005). “*Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD  $\alpha$ - $Al_2O_3$  coatings*”. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, Vol. 23, pags 306-316.
- [17] Piña Y. (2012) “ $Al_2O_3$  como fotocatalizador en la mineralización de fenol” Universidad Autónoma Metropolitana México D.F. pag 13
- [18] Al'myasheva O. V., Korytkova E. N., Maslov A. V., Gusarov V. V. (2005) “*Preparation of Nanocrystalline Alumina Under Hydrothermal Conditions*” Inorganic materials Vol 41 pags 460-467
- [19] Lee W.E., Rainforth M. (1996) “Ceramic Microstructures: Property Control by Processing” Volume 47, June, pag 268
- [20] Kalpakjian S., Schmid S. R. (2002) “Manufactura, ingeniería y tecnología” Cuarta edición Ed. Prentice Hall México pag 104
- [21] Salán M. N. (2005) “Tecnología de Proceso y transformación de materiales” ediciones UPC, Barcelona. Pag 26
- [22] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 96
- [23] Nuñez C., Roca A., Jorba J. (2001) “Comportamiento mecánico de los materiales Vol. 1. Conceptos fundamentales” Universidad de Barcelona, segunda edición, España, Pag. 95
- [24] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 95
- [25] Gonzales W., Mancini H. L. (2003) “Ciencia de los materiales” Ed. Ariel Ciencia y Tecnología España pag 4
- [26] Luis B. A., Francisco L. (1990) “Materiales no metálicos resistentes a la corrosión” Ed. Mrcombo, España. pag.147
- [27] Shannon R. D., Prewitt C.T., (1969) “Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides” Acta Crystallogr. B25 pags 925-946.
- [28] Ji Y., Yeomans J.A. (2001) “*Processing and mechanical properties of  $Al_2O_3$ -5 vol.% Cr nanocomposites*” Journal of the European Ceramic Society Vol. 22 pag 1927-1936

- [29] Huguet J. S. (1984) "Gemas de ayer, de hoy y de mañana" Universidad de Barcelona, España. pag. 58
- [30] Kudo K., Shibuya T., Wakaki M., (2007) "Physical properties and data of optical materials" Taylor & Francis group Ed. CRC Press. pag 383
- [31] Callister W. D. (2007) "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 2" reverté, España pag. 720
- [32] Billmeyer F. W. (1975) "Ciencia de los polímeros" Ed. Reverté Barcelona España pag 133
- [33] Callister W. D. (2007) "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 2" reverté, España pag. 734
- [34] Blasse G., Grabmaier B.C. (1994) "Luminescent Materials" Ed. Springer-Verlag Berlín pag 34-41
- [35] Olsen E.D.(1990) "Métodos Ópticos de Análisis" Ed. Reverté España pag 61
- [36] Albella J.M, Cintas A.M, Miranda T., Serratosa J.M. (1993) "Introducción a la ciencia de los materiales: técnicas de preparación y caracterización" CSIC, España Pag. 351
- [37] Ropp R. (2003) "Luminescence and the Solid State", Ed. Elsevier, Warren. pags 36-45.
- [38] Rani G., Sahare P. D. (2014) " *Structural and photoluminescent propieties of  $Al_2O_3:Cr^{3+}$  nanoparticles via solution combustion synthesis method*" Advanced Powder Technology Vol. 25 pags. 722-767
- [39] Brown T. L., H. LeMay E., Bursten B. E., Burdge J. R. (2004) "Química: la ciencia central" novena edición Ed. Pearson pag. 968
- [40] Companion A. L. (2004) "Enlaces químicos" 1ra edición.Ed. Reverté España pag. 145-147
- [41] Ronda C., (2008) "Luminescence from Theory to Applications", Ed.Wiley-VCH, Alemania, pags 15-29.
- [42] Díaz P. M., Muntaner A. R. (1972) "Química física, Vol. 1" Ed. Alhambra, España pags 237,238
- [43] Bodie E. D., John J. A. (1994) "Conceptos y modelos de química inorgánica" segunda edición Ed.Reverté España pag. 256
- [44] Burns R.G. (1993) "Mineralogical Applications of Crystal Field Theory", segunda edición. Cambridge University Press, Cambridge pags. 67-84.

- [45] Huheey J.E., (1997) “Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad”, cuarta edición, Harper&Row Publisher Inc., Ed. Harla México pags 438-460
- [46] Garric M. P. (1979) “Química general” Ed. Reverté, España pag. 201
- [47] Kitai A. (2008) “Luminescent Materials and Applications”, John Wiley & Sons, Ontario pags 1-29
- [48] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pags 477-479
- [49] Burcham W. E. (2003) “Física Nuclear” Ed. Reverté España pag. 177
- [50] Fernández J. M. (2003) “El vidrio” CSIC, tercera edición, Ed. Reverté España pag. 493
- [51] Cornelis K., Hurlburt C. S. (1996) “Manual de mineralogía” cuarta edición Ed. Reverté, España pags 287-291
- [52] Bodie E. D., John J. A. (1994) “Conceptos y modelos de química inorgánica” segunda edición Ed.Reverté España pag. 275
- [53] Huguet J. S. (1984) “Gemas de ayer, de hoy y de mañana” Universidad de Barcelona, España. pag. 56
- [54] Castañeda M. E. Cedenilla M. O. (2001). “Grandes avances de la ciencia y la tecnología”, Secretaría general técnica, España pag 174.
- [55] Domínguez J. M., Schifter I. (2003) “Las Arcillas: El Barro Noble” La ciencia para todos. Segunda edición. Vol. 109 Fondo De Cultura Economica México capítulo I ¿Qué son las arcillas?
- [56] Aboites V., (1991) “El Láser” La Ciencia para Todos Vol. 105, Fondo de Cultura Económica, México. pág. 24
- [57] Fuentes X. A., Castiñeiras M. J. L., Compañó J. M. Q. (1998). “Bioquímica clínica y patología molecular I Vol.1” segunda edición, Reverté , España pag 191
- [58] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 474, 475
- [59] Goldberg D. (2006) “Laserterapia: Vascular, Pigmentacion, Cicatrices, Aplicaciones Medicas” Ed. Elsevier, España. Pag. 1
- [60] González É., (2003) “El láser: principios básicos”, Universidad Santo Tomás, Colombia pag 31.

- [61] Goldberg D. (2006) “Laserterapia: Vascular, Pigmentacion, Cicatrices, Aplicaciones Medicas” Ed. Elsevier, España. Pag. 2
- [62] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 485
- [63] Fallas C. J. C.; Chandra D., Covington A., Emmons E. (2010) “*Mediciones de presión con el método de fluorescencia del rubí*” Tecnología en Marcha, Vol. 23 Costa Rica pags. 57-65
- [64] Rekhi S, Dubrovinsky L, Saxena S, (1999), “*Temperature-induced ruby fluorescence shifts up to a pressure of 15 GPa in an externally heated diamond anvil cell*” High Temperatures - High Pressures Vol. 31 USA. 299 – 305
- [65] Groover M. P. (1997) “Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas” Prentice Hall, Mexico pag. 231
- [66] Yanagida H., Gijyutsu K. K. (1987) “Ceramics Databook” Gordon and Breach science publishers , Londres . pags.687-688
- [67] Casabó J. (2010) “Joyería” Ed. Alabastros, Argentina. Pag.88
- [68] Cornelis K., Hurlbut C. S. (1997) “Manual de mineralogía, Volume 2” Reverté, España pag 673
- [69] Munuera G., Valerga P., Rives V. (1978) “*Color y transferencia de carga en  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus soluciones solidas en  $\delta$  y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*” Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio, Universidad de Sevilla, España. pags 73-84
- [70] Tetsuya S., Kenichi S., Kentaro T., Tanaka T. (2012) “*Role of CO<sub>2</sub> in dehydrogenation of propane over Cr-based catalysts*” Catalysis today; Vol. 185. pags 151-156.
- [71] Albella J.M, Cintas A.M, Miranda T., Serratosa J.M (1993) “Introducción a la ciencia de los materiales: técnicas de preparación y caracterización” CSIC, España pags. 350-366
- [72] González É., (2003) “El láser: principios básicos”, Universidad Santo Tomás, Colombia pag. 52
- [73] Castells M. “Nuevas tecnologías, economía y sociedad en España” volumen 1 Ed. Alianza España pag 210
- [74] González É., (2003) “El láser: principios básicos”, Universidad Santo Tomás, Colombia pag. 57

- [75] Bachs L., Cuesta J., Careles N. (1988) “Aplicaciones industriales del láser” Marcombo, España pag. 47
- [76] Marshall S. L. (1972) “Laser: tecnología y aplicaciones” Reverté, España pags 68-74
- [75] Salah N., Khan Z. H., Habib S. S. (2011) “Nanoparticles of  $Al_2O_3:Cr$  as a sensitive thermoluminescent material for high exposures of gamma rays irradiations” Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Vol.269 pags 401-404
- [76] Aboites V., (1991) “El Láser” Vol. 105 La Ciencia para Todos, Fondo de Cultura Económica, México. pág 28
- [77] Goldberg D. (2006) “Laserterapia: Vascular, Pigmentacion, Cicatrices, Aplicaciones Medicas” Elsevier, España. pag. 1
- [78] Albella J.M, Cintas A.M, Miranda T., Serratosa J.M (1993) “Introducción a la ciencia de los materiales: técnicas de preparación y caracterización” CSIC, España pags. 370-372
- [79] Bará T. J. (2000) “Ondas electromagnéticas en comunicaciones” UPC, España. pag 243
- [80] Katrusiak A., McMillan P. (2004) “*High-Pressure Crystallography*” Nato Science Series II Vol. 140 Springer Science & Business Media, Italia pag. 98.
- [81] Lowery H., Scabbiolo D.R.P. (1978) “Colorantes antiguos y modernos para la industria cerámica” Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio, Universidad de Sevilla, España. pag. 53
- [82] Monros T. G. (2003) “El Color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesos en la industria cerámica” Publicaciones de la universidad de Jaume I, España pag. a)17, b)105
- [83] Lowery H., D.R.P Scabbiolo (1978) “Colorantes antiguos y modernos para la industria cerámica” Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio, Universidad de Sevilla, España. pag. 63
- [84] Gunter B., Gerhard P. (2005) “Industrial Inorganic Pigments” 3ra ed República Federal de Alemania. Pags 22-27
- [85] Huguet J. S. (1984) “Gemas de ayer, de hoy y de mañana” Universidad de Barcelona, España. pag. 98
- [86] Zanella R. (2012) “*Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño*” Mundo nano Vol. 5, pags 69-81

- [87] Kalpakjian S., Schmid S. R. (2002) “Manufactura, ingeniería y tecnología” Cuarta edición Ed. Prentice Hall México pags 908-910
- [88] Low I. M. (2014). “Advances in Ceramic Matrix Composites” Woodhead Publishing Limited, UK pag 222
- [89] Fahlman B. D., Barron A. R. (2001) “*CVD of Chromium-Doped Alumina Ruby Thin Films*” Chemical Vapor Deposition, Volume 7, pages 62–66.
- [90] Berrones M. de los Á., Lascano L. (2009) “*Síntesis de nanopartículas de hematita por el método de precipitación controlada*” Revista Politécnica, Vol. 30 pags 91–99
- [91] Rodríguez-Páez J. E. (2001) “*Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación*” Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, Vol.40 pags 173-184
- [92] Ávila H., Cruz A. M., Villegas M., Caballero A. C., Rodríguez-Páez J. E. (2004) “*Estudio comparativo de dos metodos de sintesis para la obtencion de polvos cerámicos de ZnO - Pr2O3 – CoO*” Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol 43 pags 740-744
- [93] Vera C. Y. (2012) “Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO3 mediante la dilución de la subred de Mn” Prensas universitarias de Zaragoza, España Pag. 18
- [94] Wang S., Shao M., Shao G., Wang H., Cheng L. (2008) “*Room temperature and long-lasting blue phosphorescence of Cr-doped  $\alpha$ -Al2O3 nanowires*” Chemical Physics Letters Vol. 460 pags 200-204
- [95] Guichard J.L., Mocellin A., Simonnot M.O., Remy J.F., Sardin M. (1998) “*Surface properties of mechanosynthesized Al2O3-Cr nanocomposite powders*” Powder Technology Vol. 99 pags 257-263
- [96] Dianguang L. (2013) “*Effects of Cr content and morphology on the luminescence properties of the Cr-doped alpha-Al2O3 powders*” Ceramics International Vol. 39 pags 4765-4769
- [97] Mi X., Zhang X., Ba X., Bai Z., Lu L., Wang X., Liu Q. (2009) “*Preparation and luminescent properties of  $Cr^{3+}:Al_2O_3$  nano-powders by low-temperature combustion synthesis*” Advanced Powder Technology Vol. 20 pags 164-168
- [98] Vargas, Y.; Obaya Valdivia A. E., Vargas Rodríguez G. I., Gómez-Vidales V., Chávez Carvayar J. A., García Bórquez A. (2013) "Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores" Revista Digital Universitaria Vol.14 México ISSN: 1607 – 6079

- [99] Atkins P. W., Jones L. (2006) “Principios de química: los caminos del descubrimiento” tercera edición Ed. Panamericana, Argentina pag 196-197
- [100] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag 240,241
- [101] Sands D. E. (1969) “Introducción a la cristalografía” Ed. Reverté Nueva York pag 91
- [102] West A. R. (2014) “Solid State Chemistry and its applications Student edition” Segunda edición Ed. John Wiley & Sons United Kingdom pag a)243, b) 291-298
- [103] García R.R., Mir M.A., Bitrián F.H. (2010) “Dam Maintenance and Rehabilitation II” CRC Press, E.U.A pag. 158
- [104] Pickering W. F. (1980) “Química analítica moderna” Ed. Reverté, España pags. 120-122
- [105] Callister W. D. (1995) “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volume 2” Ed. Reverté, España pag 86,88
- [106] Hernández A. H., Mora E. E. (2002) “Mecánica de fractura y análisis de falla” Universidad nacional de Colombia, Colombia pags 239-240
- [107] International center for diffraction data (ICDD) 12 Campos Boulevard Newton Square, P.A. 19073-3273 USA

## Anexo I

### Cálculos estequiométricos para la síntesis de $Al_{2-x}Cr_xO_3$

#### A1.1 Método de co-precipitación de soluciones acuosas y posterior tratamiento térmico

A continuación se muestran los cálculos estequiométricos realizados para preparar 1g de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  por el método de coprecipitación.

Teniendo en cuenta la reacción:



##### A1.1.1. $x = 0.02$

$$Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3 = 102.46 \text{ g/mol}$$

$$AlCl_3 = 241.43 \text{ g/mol}$$

$$CrCl_3 = 266.45 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$1.98 * 241.43 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 0.02 * 266.45 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}$$

$$478.0314 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 5.329 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(478.0314 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}} = 4.6655 \text{g de } AlCl_3$$

$$\frac{\left(5.329 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}} = 0.052 \text{g de } CrCl_3$$

**AI.1.2.  $x=0.04$**

$$Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3 = 102.96 \text{ g/mol}$$

$$AlCl_3 = 241.43 \text{ g/mol}$$

$$CrCl_3 = 266.45 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$1.96 * 241.43 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 0.04 * 266.45 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}$$

$$473.2028 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 10.658 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(473.2028 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}} = 4.5946 \text{g de } AlCl_3$$

$$\frac{\left(10.658 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}} = 0.1034 \text{g de } CrCl_3$$

**AI.1.3.  $x=0.06$**

$$Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3 = 103.461 \text{ g/mol}$$

$$AlCl_3 = 241.43 \text{ g/mol}$$

$$CrCl_3 = 266.45 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$1.94 * 241.43 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 0.06 * 266.45 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 103.461 \frac{\text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{\text{mol}}$$

$$468.3742 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 15.987 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 103.461 \frac{\text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(468.3742 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{103.461 \frac{\text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{4.527 \text{g de } AlCl_3}$$

$$\frac{\left(15.987 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{103.461 \frac{\text{g de } Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.1545 \text{g de } CrCl_3}$$

#### **Al.1.4. x= 0.1**

$$Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3 = 104.4596 \text{ g/mol}$$

$$AlCl_3 = 241.43 \text{ g/mol}$$

$$CrCl_3 = 266.45 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$1.9 * 241.43 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 0.1 * 266.45 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 104.4596 \frac{\text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{\text{mol}}$$

$$458.717 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 26.645 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 104.4596 \frac{\text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(458.717 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{104.4596 \frac{\text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{4.3897 \text{g de } AlCl_3}$$

$$\frac{\left(26.645 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{104.4596 \frac{\text{g de } Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.2549 \text{g de } CrCl_3}$$

**A1.1.5.  $x = 0.15$**

$$Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3 = 105.7137 \text{ g/mol}$$

$$AlCl_3 = 241.43 \text{ g/mol}$$

$$CrCl_3 = 266.45 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$1.85 * 241.43 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 0.15 * 266.45 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 105.7137 \frac{\text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{\text{mol}}$$

$$446.6455 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}} + 39.9675 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}} \rightarrow 105.7137 \frac{\text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{\text{mol}}$$

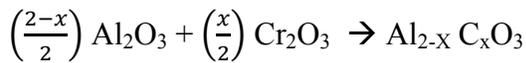
$$\frac{\left(446.6455 \frac{\text{g de } AlCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{105.7137 \frac{\text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{4.2207 \text{g de } AlCl_3}$$

$$\frac{\left(39.9675 \frac{\text{g de } CrCl_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{105.7137 \frac{\text{g de } Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.3776 \text{g de } CrCl_3}$$

**A1.2 Método de cerámico o de reacción en estado sólido**

A continuación se muestran los cálculos estequiométricos realizados para preparar 1g de  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  por el método cerámico

Teniendo en cuenta la reacción:

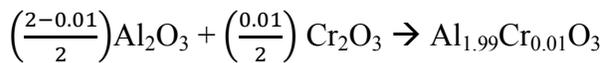
**A1.2.1.  $x=0.01$** 

$$Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3 = 102.2119 \text{ g/mol}$$

$$Al_2O_3 = 101.962 \text{ g/mol}$$

$$Cr_2O_3 = 151.992 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$\left(\frac{2-0.01}{2}\right) * 101.962 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + \left(\frac{0.01}{2}\right) 151.992 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.2119 \frac{\text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{\text{mol}}$$

$$101.45 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + 0.7599 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.2119 \frac{\text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(101.45 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{102.2119 \frac{\text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.9925 \text{ g de } Al_2O_3}$$

$$\frac{\left(0.7599 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{102.2119 \frac{\text{g de } Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.014 \text{ g de } Cr_2O_3}$$

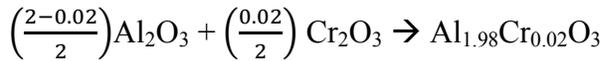
**A1.2.2. x= 0.02**

$$Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3 = 102.46 \text{ g/mol}$$

$$Al_2O_3 = 101.962 \text{ g/mol}$$

$$Cr_2O_3 = 151.992 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$\left(\frac{2-0.02}{2}\right) * 101.962 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + \left(\frac{0.02}{2}\right) 151.992 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}$$

$$100.94 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + 1.5199 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(100.94 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{102.46 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.9852 \text{g de } Al_2O_3}$$

$$\frac{\left(1.5199 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{102.2119 \frac{\text{g de } Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.0148 \text{g de } Cr_2O_3}$$

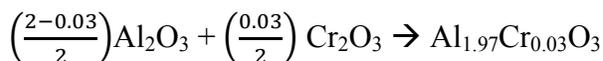
**A1.2.3. x= 0.03**

$$Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3 = 102.709 \text{ g/mol}$$

$$Al_2O_3 = 101.962 \text{ g/mol}$$

$$Cr_2O_3 = 151.992 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$\left(\frac{2-0.03}{2}\right) * 101.962 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + \left(\frac{0.03}{2}\right) 151.992 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.709 \frac{\text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{\text{mol}}$$

$$100.431 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + 2.2798 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.709 \frac{\text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(100.431 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{102.709 \frac{\text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.9778 \text{g de } Al_2O_3}$$

$$\frac{\left(2.2798 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{102.709 \frac{\text{g de } Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.0221 \text{g de } Cr_2O_3}$$

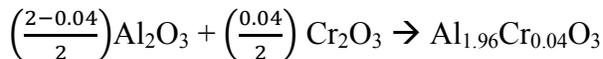
#### Al.2.4. $x = 0.04$

$$Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3 = 102.96 \text{ g/mol}$$

$$Al_2O_3 = 101.962 \text{ g/mol}$$

$$Cr_2O_3 = 151.992 \text{ g/mol}$$

Para obtener 1g.



$$\left(\frac{2-0.04}{2}\right) * 101.962 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + \left(\frac{0.04}{2}\right) 151.992 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}$$

$$99.92 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}} + 3.0398 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}} \rightarrow 102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}$$

$$\frac{\left(99.92 \frac{\text{g de } Al_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.9704 \text{g de } Al_2O_3}$$

$$\frac{\left(3.0398 \frac{\text{g de } Cr_2O_3}{\text{mol}}\right) * 1 \text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{102.96 \frac{\text{g de } Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3}{\text{mol}}} = \mathbf{0.0295 \text{g de } Cr_2O_3}$$

## Anexo II

## Tarjetas de identificación de las soluciones sintetizadas

## A2.1. Tarjetas de identificación de las muestras obtenidas por el método de coprecipitación.

88-0883	Quality: C	Al <sub>1.98</sub> Cr <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>												
CAS Number:		Aluminum Chromium Oxide												
Molecular Weight: 102.46		Ref. Calculated from ICSD using POWD-12++												
Volume[CD]: 255.08		Ref. Estifanos, B et al., Nor. Geol. Tidsskr., 77, 119 (1997)												
Dx: 4.002 Dm:														
Sys: Rhombohedral														
Lattice: Rhomb-centered														
S.G.: R $\bar{3}c$ (167)														
Cell Parameters:														
a 4.759	b	c 13.001												
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$												
I/lor: 1.01														
Rad: CuK $\alpha$ 1														
Lambda: 1.54060														
Filter:														
d-sp: calculated														
ICSD #: 085194														
Mineral Name:														
Corundum														
d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l	d(Å)	Int-f	h	k	l
3.4811	723	0	1	2	1.5150	31	1	2	2	1.1899	58	2	2	0
2.5523	945	1	0	4	1.5119	72	0	1	8	1.1603	5	3	0	6
2.3798	485	1	1	0	1.4049	354	2	1	4	1.1474	47	2	2	3
2.1668	6	0	0	6	1.3740	545	3	0	0	1.1388	3	1	3	1
2.0860	999 *	1	1	3	1.3364	15	1	2	5	1.1259	38	3	1	2
1.9646	10	2	0	2	1.2761	8	2	0	8	1.1246	22	1	2	8
1.7405	481	0	2	4	1.2399	153	1	0	10	1.0996	62	0	2	10
1.6022	940	1	1	6	1.2348	92	1	1	9					
1.5469	32	2	1	1	1.1936	10	2	1	7					

Figura A.2.1. Tarjeta de  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a 1200°C por 2h por el método de coprecipitación.

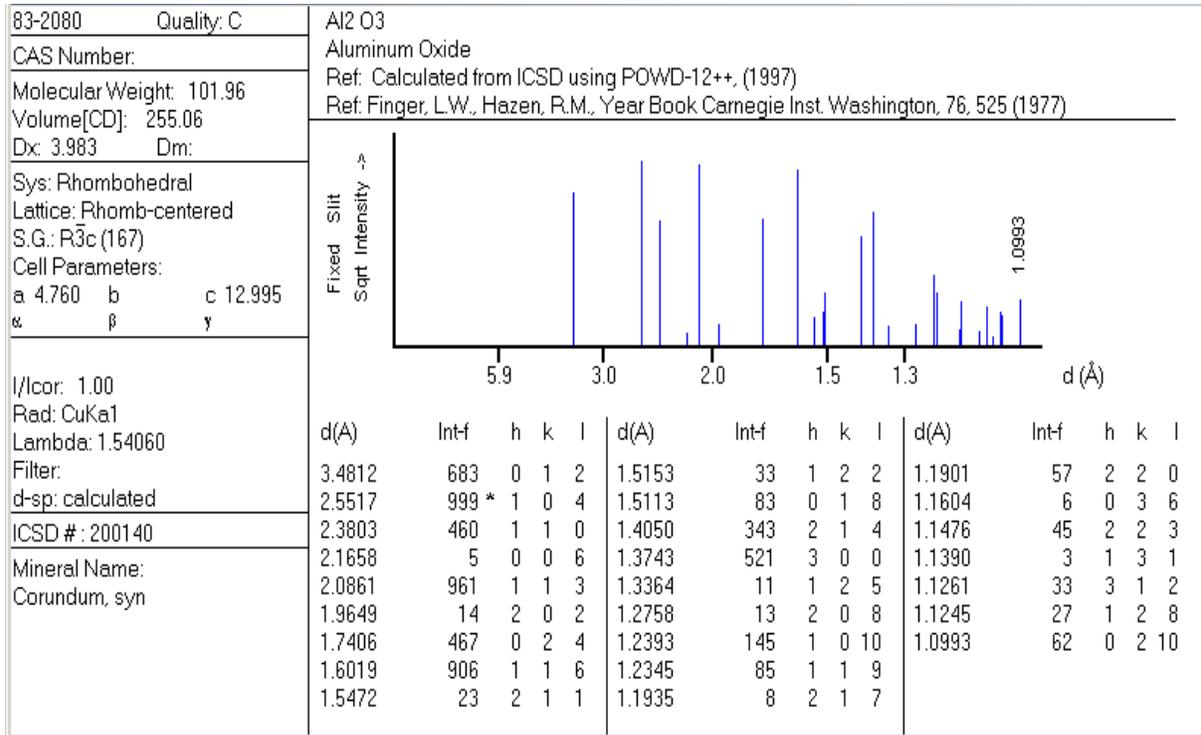


Figura A.2.2. Tarjeta de  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método de co-precipitación.

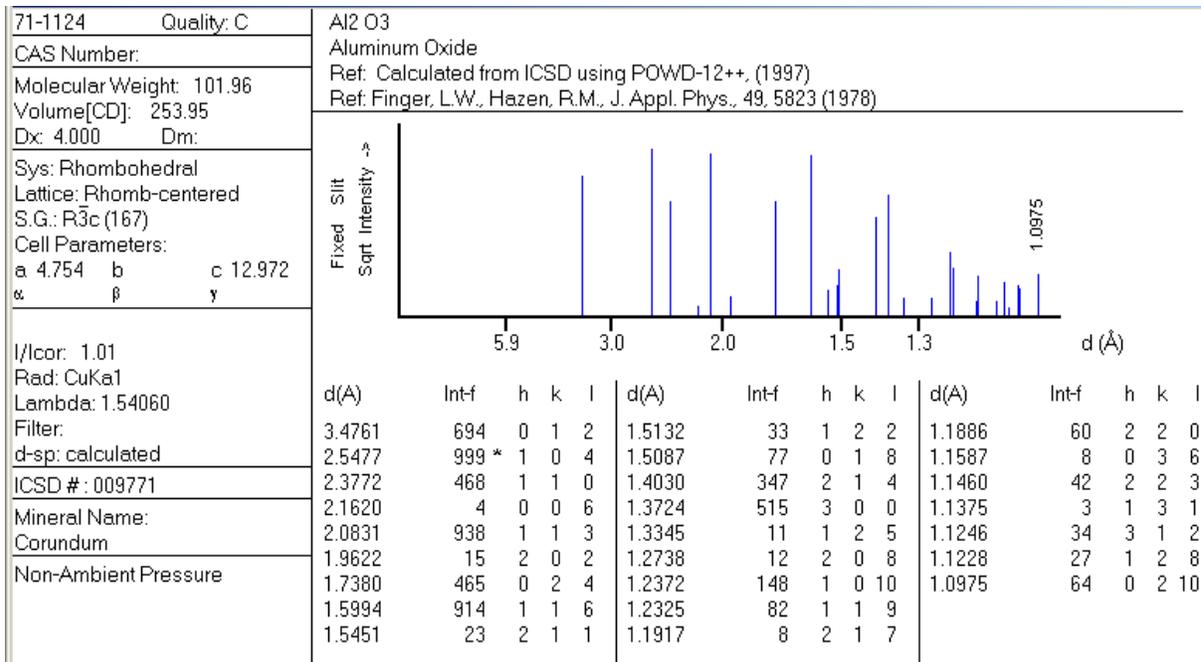


Figura A.2.3. Tarjeta de  $Al_{1.94}Cr_{0.06}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método de co-precipitación.

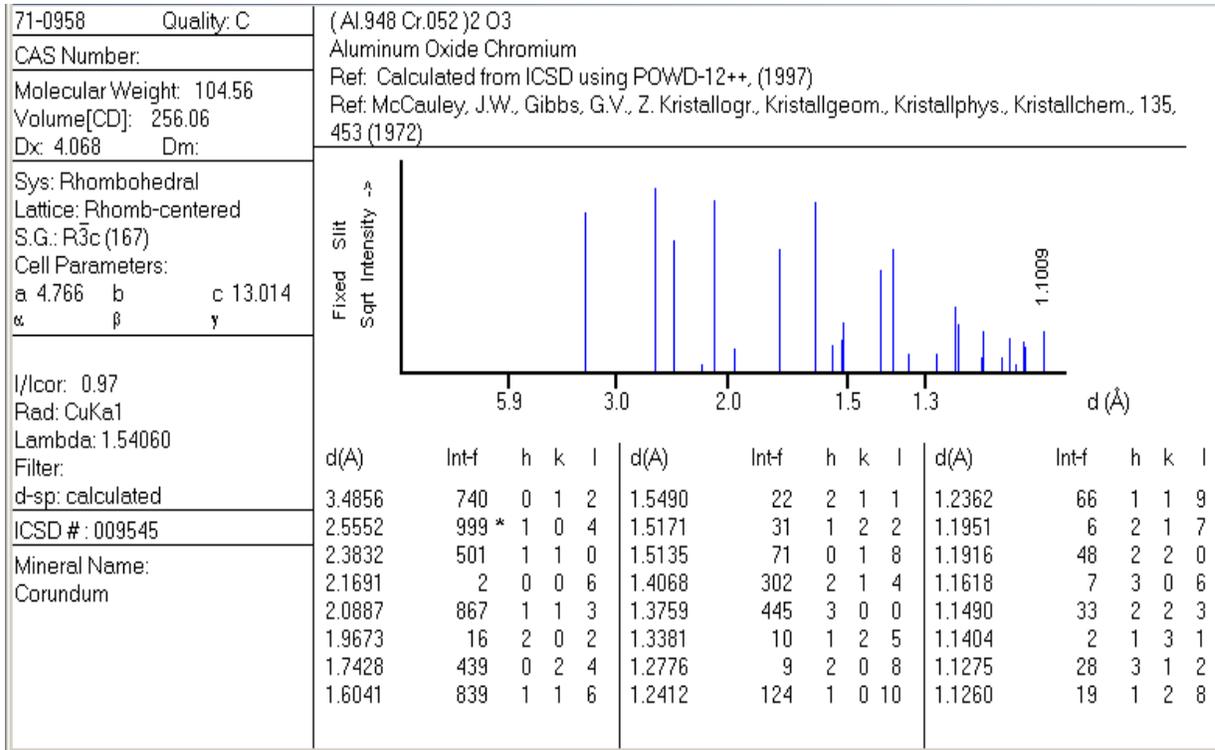


Figura A.2.4. Tarjeta de  $Al_{1.9}Cr_{0.1}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método de co-precipitación.

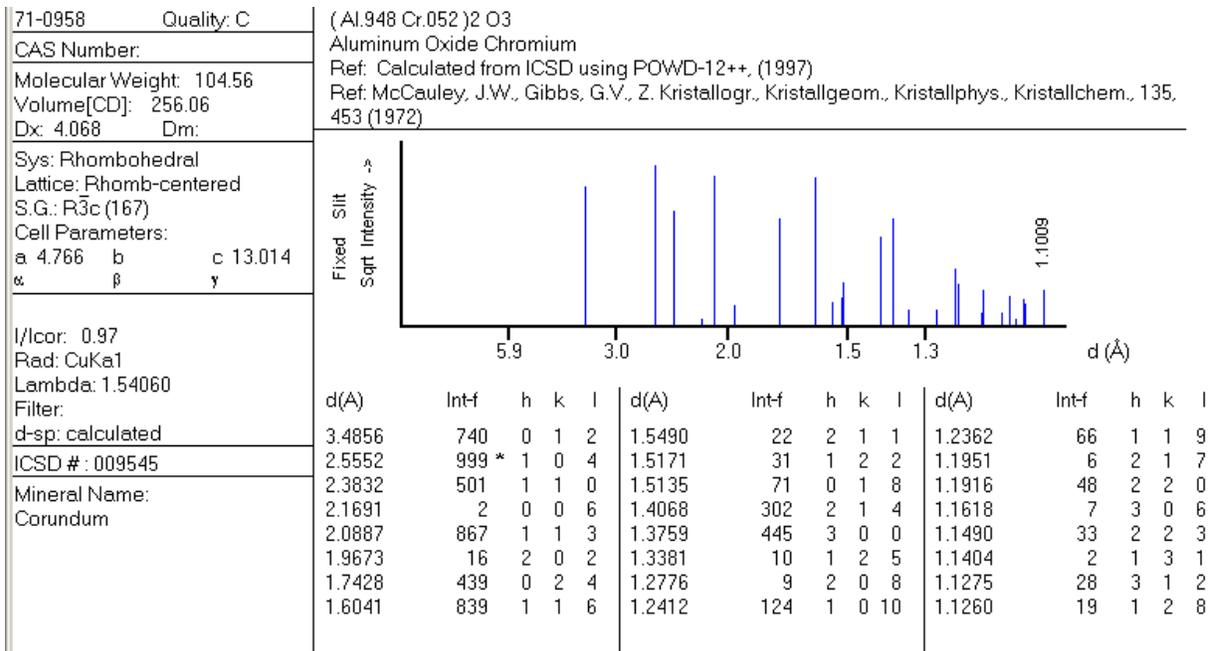


Figura A.2.5. Tarjeta de  $Al_{1.85}Cr_{0.15}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método de co-precipitación.

**A2.2. Tarjetas de identificación de las muestras obtenidas por el método cerámico**

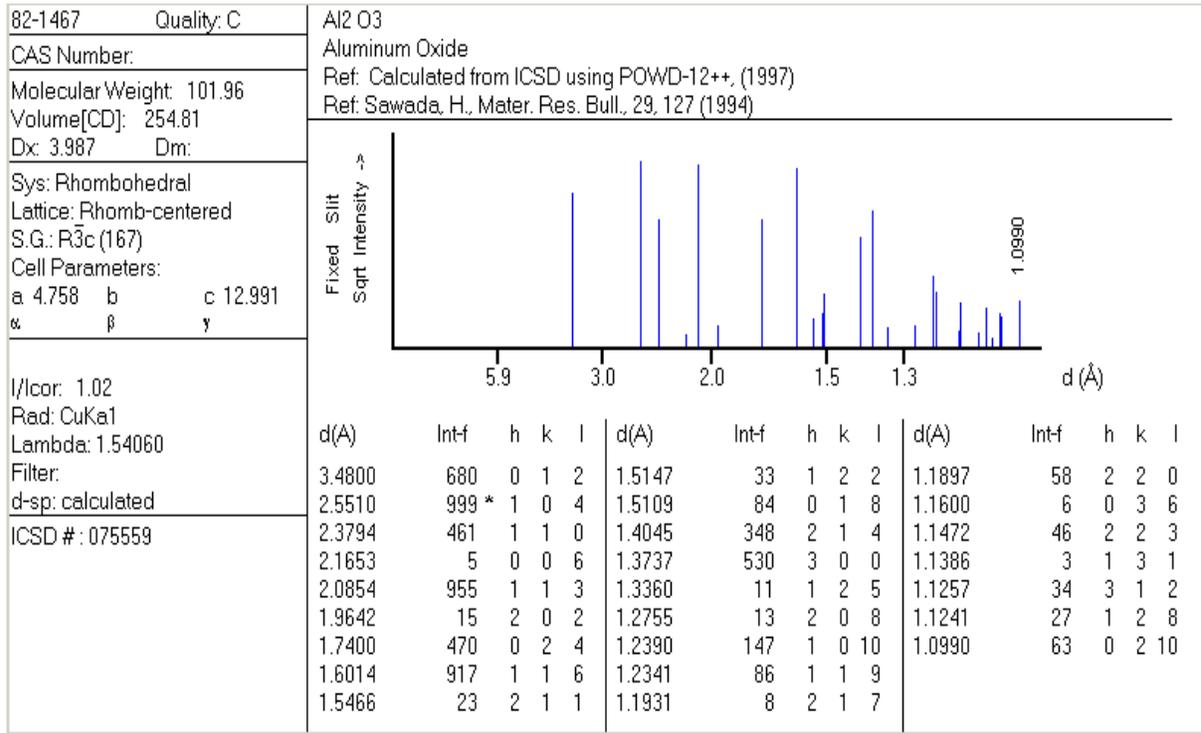


Figura A.2.6. Tarjeta de  $Al_{1.99}Cr_{0.01}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método cerámico.

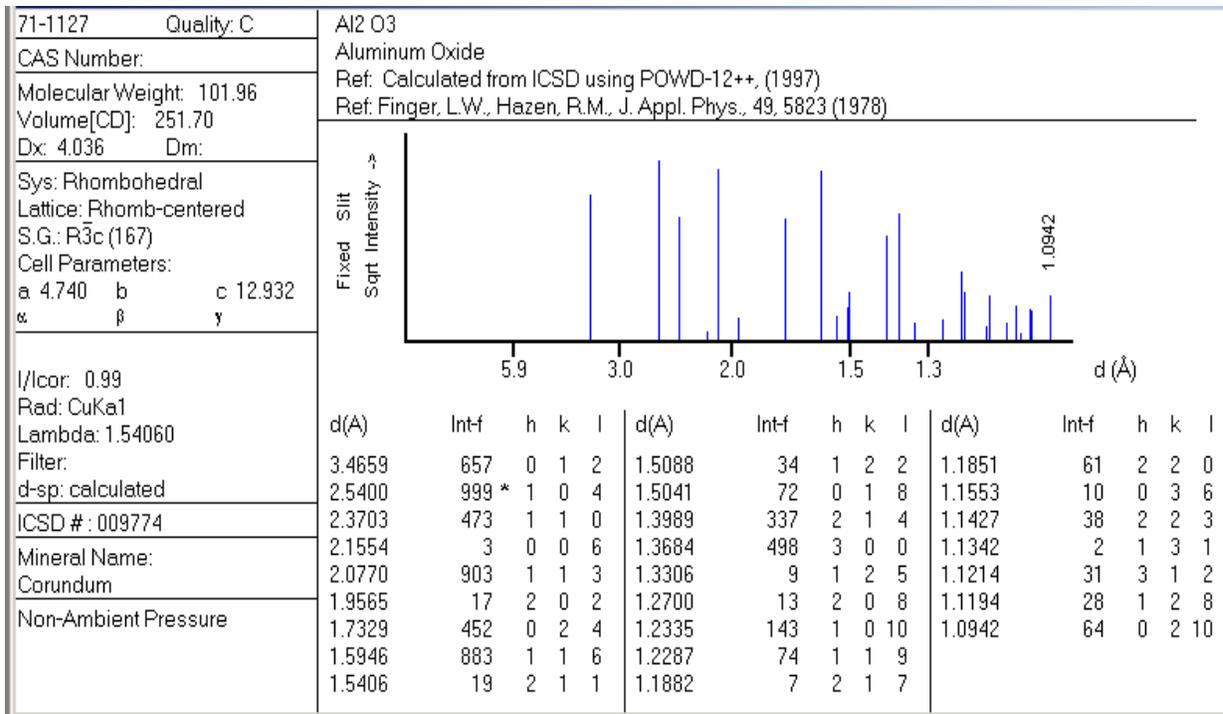


Figura A.2.7. Tarjeta de  $Al_{1.98}Cr_{0.02}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método cerámico.

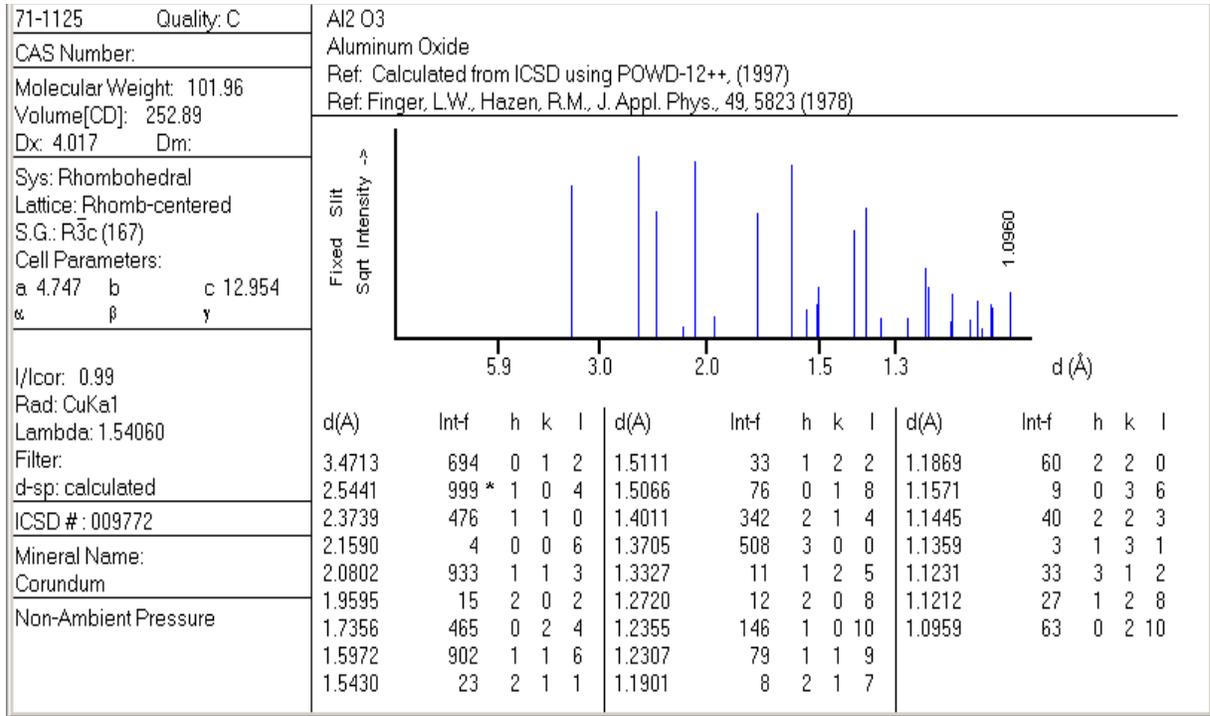


Figura A.2.8. Tarjeta de  $Al_{1.97}Cr_{0.03}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método cerámico.

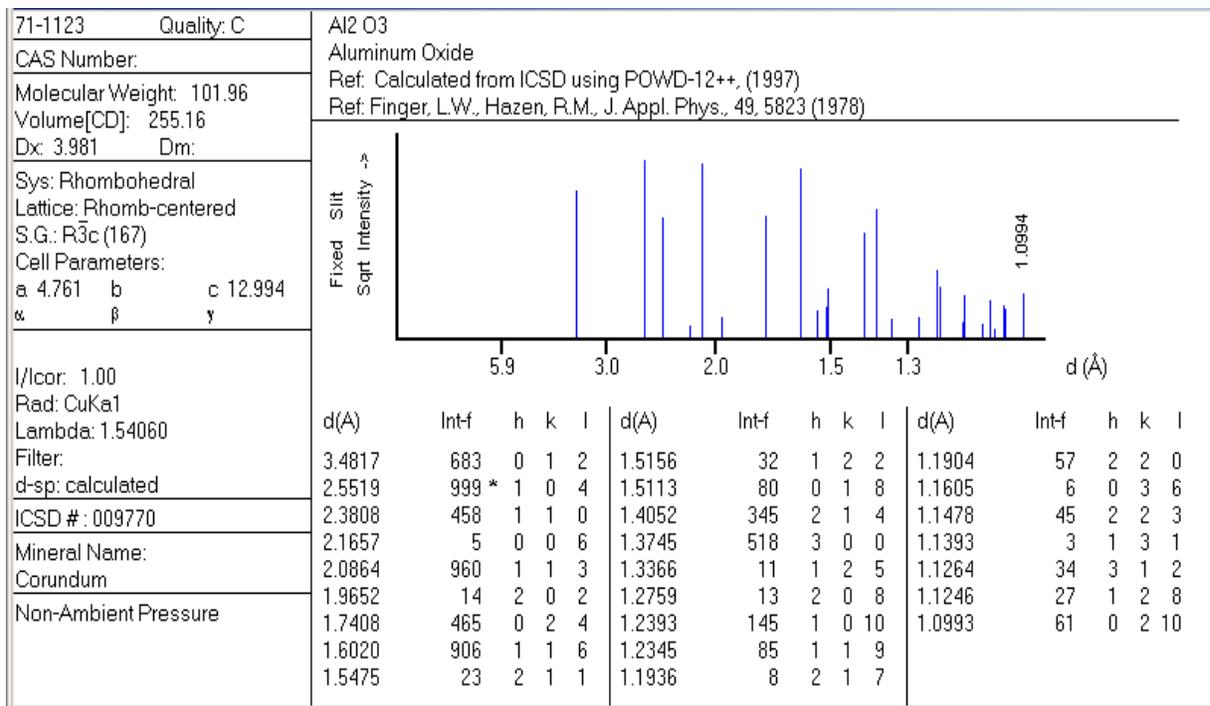


Figura A.2.9. Tarjeta de  $Al_{1.96}Cr_{0.04}O_3$  llevada a  $1200^\circ C$  por 2h por el método cerámico [107].