



Crecimiento y caracterización óptica de nanocristales de
 CaF_2 en la vitrocerámica $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

Cristhian Stiven Oviedo Suarez

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Civil

Ibagué, 2019



Crecimiento y caracterización óptica de nanocristales de
 CaF_2 en la vitrocerámica $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

Cristhian Stiven Oviedo Suarez

Trabajo de grado que se presenta como requisito parcial para optar al título de:

Ingeniero Civil

Directora:

Doctora Luz Patricia Naranjo Riaño

Profesora Asociada área de Física Universidad de Ibagué

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Civil

Ibagué, 2019



Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein.



Agradecimientos

Esta asistencia de investigación, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte del autor y su directora de investigación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de la profesora Luz Patricia Naranjo Riaño, profesora asociada del área de Física de la Universidad de Ibagué y directora de la presente investigación, por la colaboración, paciencia, apoyo en momentos de angustia y desesperación.

Resumen

El proyecto tiene como objetivo estudiar la emisión de los nanocristales de CaF_2 , y el análisis de cuál fue el tratamiento térmico más eficiente en la producción de los nanocristales en la emisión del vidrio cuya matriz vítrea es de 70% B_2O_3 - 30% CaF_2 . Haciendo un muestreo periódico de los vidrios a diferentes procesos de cocción con temperaturas de 550 °C y obteniendo sus respectivos espectros de absorción, emisión y excitación de forma sistemática, se monitoreo algún cambio en la absorción de la matriz que reflejo la producción de los cristales, se evaluó cuál tratamiento térmico genera la mayor emisión. Encontrando las absorciones y emisiones típicas se procederá al diseño de una técnica óptica de modo que, el proceso que se logró del estudio y caracterización óptica de nanocristales de CaF_2 en la vitrocerámica $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ permita la implementación de un dispositivo portable empleado para la determinación de la composición de la materia orgánica en suelos. Por tal modo, se confirmó que el tratamiento térmico de 76 horas en el vidrio favorece a la creación de nanocristales en la matriz vítrea de CaF_2 debido al aumento de la absorción representada y se comprobó que los nanocristales de CaF_2 se incrementan desde 15nm-45nm posterior a un tratamiento térmico de 640°C y finalmente a 110nm después de 715°C de tratamiento.

Palabras clave: nanocristales, absorción, emisión, fluorescencia, espectro, excitación, espectroscopia.

Abstract

The objective of the project is to study the emission of CaF_2 nanocrystals, and the analysis of which is the most efficient heat treatment in the production of nanocrystals in the emission of glass whose glass matrix is 70% B_2O_3 - 30% CaF_2 . Periodically sampling the glasses at different firing processes with temperatures of 550 °C and obtaining their respective spectra of absorption, emission and excitation in a systematic way, some change in the absorption of the matrix that reflected the production of the crystals was monitored, it was evaluated which thermal treatment generates the greatest emission. Finding the typical absorptions and emissions, an optical technique will be designed so that the process achieved from the study and optical characterization of CaF_2 nanocrystals in the $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ glass-ceramic allows the implementation of a portable device used to determine the composition of organic matter in soils. Therefore, it was confirmed that the thermal treatment of 76 hours in the glass favors the creation of nanocrystals in the vitreous matrix of CaF_2 due to the increase of the represented



absorption and it was verified that the nanocrystals of CaF_2 increase from 15nm-45nm after a thermal treatment of 640°C and finally to 110nm after 715°C of treatment.

Keywords: nanocrystals, absorption, emission, fluorescence, spectrum, excitation, spectroscopy.



Contenido

Introducción	13
Capítulo 1	15
Interacción de la luz con la materia	15
Absorción.....	16
Luminiscencia	17
Capítulo 2	19
Características ópticas de los nanocristales de CaF_2	19
Proceso de obtención de los nanocristales de CaF_2	20
Capítulo 3	22
Formación de la vitrocerámica B_2O_3 - CaF_2	22
Tratamiento térmico de las muestras	22
Obtención de los espectros de absorción	23
Obtención del espectro de emisión	23
Obtención del espectro de excitación.....	24
Obtención del XRD	24
Capítulo 4	25
Análisis y resultados	25
5. Conclusiones y recomendaciones	29
Conclusiones y perspectivas.....	29
Recomendaciones	29
Referencias bibliográficas.....	30



Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Cuantización de la energía.....	16
Figura 1-2: Espectro absorción del compuesto $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ antes y después del tratamiento térmico.....	17
Figura 1-3: Espectro de emisión del compuesto $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ antes y después del tratamiento térmico.....	18
Figura 3-1: Esquema de funcionamiento del espectro fotómetro y del fluorímetro.....	23
Figura 4-1: Espectro absorción antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas	25
Figura 4-2: Espectro emisión antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas	26
Figura 4-3: Espectro excitación antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas	27



Introducción

La tecnología de la vidrio cerámica se basa en la nucleación controlada y la cristalización del vidrio precursor, que es térmicamente convertida en una vitrocerámica formada por una fase nanocrystalina dispersa dentro de una matriz de vidrio. El crecimiento de los cristalitos en la vitrocerámica se basa en la expansión de los centros de nucleación o "semillas" cuya generación es crítica para la formación de cualquier vitrocerámica. Los centros de nucleación pueden ser del mismo tipo como los cristalitos finales (es decir, "crecimiento homogéneo") o puede ser de un compuesto completamente diferente (es decir, "crecimiento heterogéneo"). Por lo tanto, la ceramización del vidrio involucra dos distintos estados: la formación de núcleos estables y el crecimiento a gran escala de la nueva fase. [4]

Cabe añadir que, entre los fluoruros, el cristal de CaF_2 es un elemento óptico e importante material con alta solubilidad de sensibilizador y activador de iones de tierra rara. [4]

Con todo y lo anterior, para crecer los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea, se somete la muestra vítrea a tratamientos térmicos de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Para cada tratamiento térmico se obtienen los espectros de absorción, excitación y emisión. La evidencia de la obtención de los nanocristales se hace a través de la difracción de rayos x en las muestras. Por último se valorará cuál es el tratamiento térmico más eficiente en la emisión del vidrio y se analizará el proceso de crecimiento de los nanocristales en esta matriz.

Así mismo, el objetivo de este trabajo es el estudio y análisis de la influencia del tratamiento térmico en la emisión de los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea $70\%\text{B}_2\text{O}_3$ - $30\%\text{CaF}_2$ y comprobar así la presencia de los nanocristales de CaF_2 mediante difractogramas de rayos X en el vidrio.

Por tal razón, el estudio de los nanocristales ha experimentado un gran crecimiento en los últimos años debido a la aplicabilidad de estos materiales en nanociencia y nanotecnología. Entre los diversos sistemas estudiados se encuentran los nanocompuestos a base de vidrio que desempeñen un papel importante como materiales fotónicos, debido a su bajo costo, facilidad de procesamiento y la posibilidad de adaptar su comportamiento óptico. En particular, la nueva vitrocerámica transparente de oxifluoruro, ofrece una alternativa económica con mejoras sustanciales en el rendimiento, ya que combinan las propiedades ópticas y al mismo tiempo las ventajas térmicas y químicas del óxido. Siendo así, en la actualidad de gran importancia e interés por sus posibles aplicaciones en dispositivos como pantallas en color, láseres y células solares, entre otros usos. De modo que, el proceso que se logró del estudio y caracterización óptica de nanocristales de CaF_2 en la vitrocerámica B_2O_3 - CaF_2 permita la implementación



de un dispositivo portable empleado para la determinación de la composición de la materia orgánica en suelos.

A fin de cuentas, este documento está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 1, se describió el marco conceptual o teórico destinado para dar culminación a la investigación. A continuación, en el capítulo 2, se formuló el proceso de cocción o tratamiento térmico de las muestras de vidrio. Igualmente, en el capítulo 3 se enuncio en detalle la obtención de los espectros de: absorción, emisión y excitación del vidrio dopado con CaF_2 , así como la difracción de rayos X, y finalmente en el capítulo 4 se propuso a presentar los análisis y resultados del estudio de la emisión de los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea $70\%\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\%\text{CaF}_2$.



Capítulo 1

Este capítulo contiene los conceptos y teoría de la interacción de la luz con la materia para entender la emisión de los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea con la perspectiva de crear un dispositivo portable empleado para la determinación de la composición de la materia orgánica en el agua y suelos.

Interacción de la luz con la materia

La espectroscopia es una extensa rama de las ciencias físicas o químicas, que se ocupa del estudio de los espectros, esto significa el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Este estudio es muy amplio y comprende desde los diversos métodos para la obtención de espectros, su medida y aplicaciones químicas, principalmente de tipo analítico, que constituyen lo que, a veces, se llama espectro químico, hasta su interpretación teórica más profunda en relación con la estructura atómica – molecular de la materia (J. Morcillo Rubio). La palabra espectro tiene varios significados ligeramente diferentes. El más importante, y que aquí nos ocupa, se refiere a la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En este sentido, un espectro puede definirse como una representación gráfica (o fotográfica) de la distribución de intensidad de la radiación electromagnética, emitida o absorbida por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda (o frecuencia) de dicha representación. Se distingue así en primer lugar, dos tipos de espectros: de emisión y de absorción. [1]

Los espectros de emisión se obtienen excitando adecuadamente una muestra de sustancia, para que emita radiación electromagnética, cuya intensidad se registra en función de su longitud de onda o de su frecuencia mediante un espectrógrafo. El espectro de emisión de una sustancia varía con el modo de excitación.

Por lo tanto, para obtener un espectro de absorción se ilumina una muestra de sustancia (en forma de capa) con radiación continua, como la emitida analizando mediante un espectrógrafo, la porción de radiación absorbida por la muestra en función a su longitud de onda o de su frecuencia. [6]

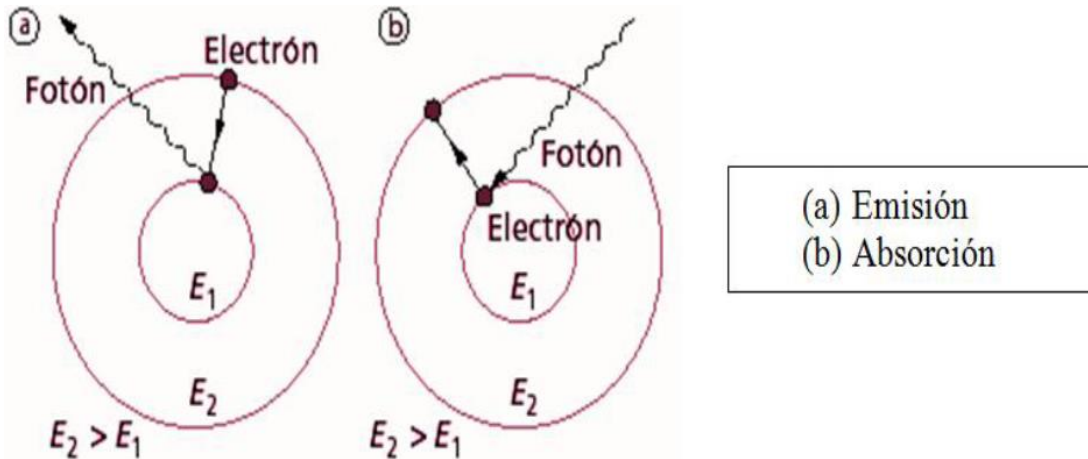
Por la cuantización de la energía los sistemas microscópicos, átomos o moléculas, solo pueden dividirse en ciertos estados de energía, caracterizados por valores discontinuos de energía, llamados niveles de energía (J. Morcillo Rubio). [6]

Más recientemente la invención del máser (1959) y del láser (1960) a frecuencias ópticas ha transformado el campo de la óptica y el de la espectroscopia en forma importante. En física atómica y molecular las aplicaciones de la radiación láser fueron inicialmente menos rápidas, sin embargo, siguiendo con el desarrollo de láseres de pigmento



sintonizable en 1970, el interés en éste campo de investigación ha experimentado un crecimiento explosivo. [2]

Figura 1-1: Cuantización de la energía



Fuente: Acosta, V. Curso de física moderna. [6]

En la Figura 1-1, se muestra la estructura del átomo de Bohr que ilustra de una manera didáctica los niveles de energía electrónicos cuantizados, la transición entre dos estados de distinta energía de un electrón, siendo el proceso (a) Emisión y (b) Absorción de radiación con una energía igual a la diferencia entre los niveles involucrados.

Absorción

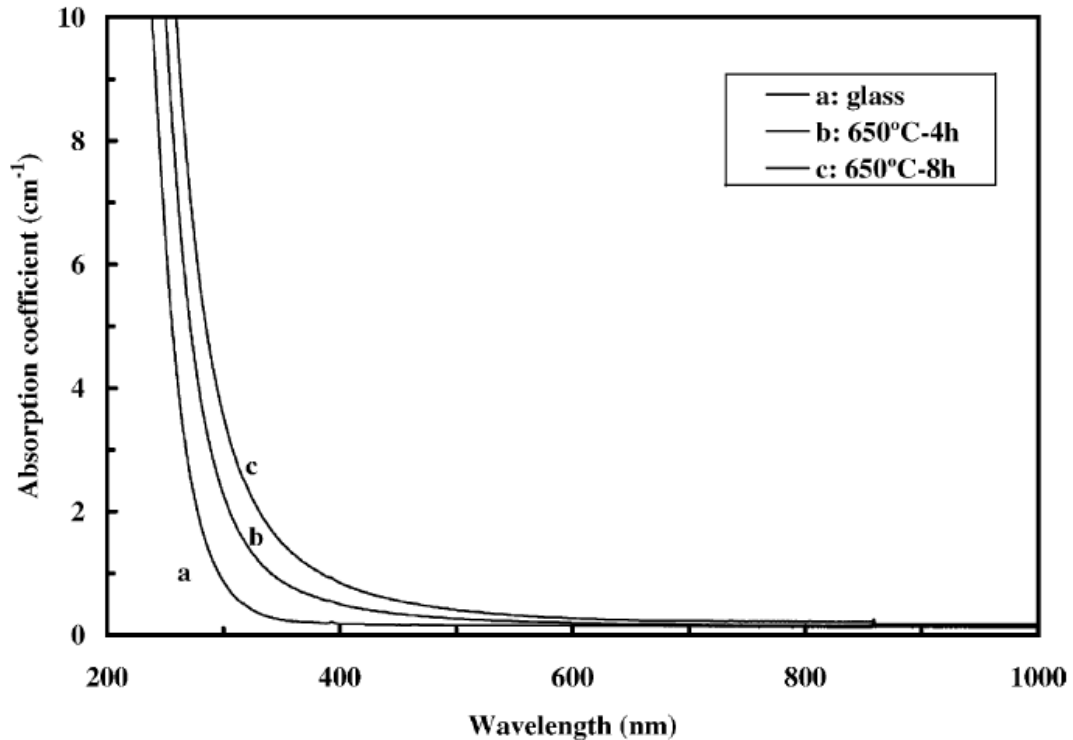
Cuando la radiación electromagnética interactúa con la materia, pueden ocurrir tres procesos fundamentales: absorción, emisión espontánea o emisión estimulada. Estos procesos de interacción básicos entre radiación electromagnética y átomos, pueden ser tratados por medio de una teoría fenomenológica simple debida a Einstein. La teoría permite un entendimiento cualitativo de una gran variedad de procesos radiativos, por ejemplo, la absorción y dispersión de luz por los átomos, y la amplificación de luz en los láseres [1]. [2]

Una molécula inicialmente en el nivel de energía E_0 puede absorber luz de frecuencia ν , excitándose al nivel S_1 , con energía mayor a S_0 , por una cantidad $E_1 - E_0 = h\nu$. Decimos que la molécula ha absorbido un fotón de energía $h\nu$. [2]

La probabilidad de que un fotón sea absorbido por unidad de tiempo, está dada por $W_{12}\rho(\nu)$, donde $\rho(\nu)$ es la densidad de radiación a frecuencia ν , y W_{12} es el coeficiente de absorción de Einstein. [2]

Desde el punto de vista molecular, cuando la radiación electromagnética incide sobre células, éstas absorben radiación, es decir, las moléculas que constituyen las células absorben la radiación electromagnética y se excitan provocando vibraciones en estas. [2]

Figura 1-2: Espectro absorción del compuesto $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ antes y después del tratamiento térmico



Fuente: Fu, Parker, Flower y Brown (2002:1847)

Cómo ejemplo de absorción en un material vítreo y vitrocerámica, la Figura 1-2 muestra los espectros de absorción de la matriz vítrea $45\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{CaO} - 25\text{CaF}_2$ antes y después del tratamiento térmico. Se puede determinar la transparencia del vidrio a partir de estos espectros, en este caso la matriz dopada con iones de Eu^{2+} , es transparente a partir de 300 nm y el borde de absorción se desplaza hacia una longitud de onda más larga debido a la cristalización, pero la transparencia en la región más allá de los 400 nm permanece casi inalterada.

Luminiscencia

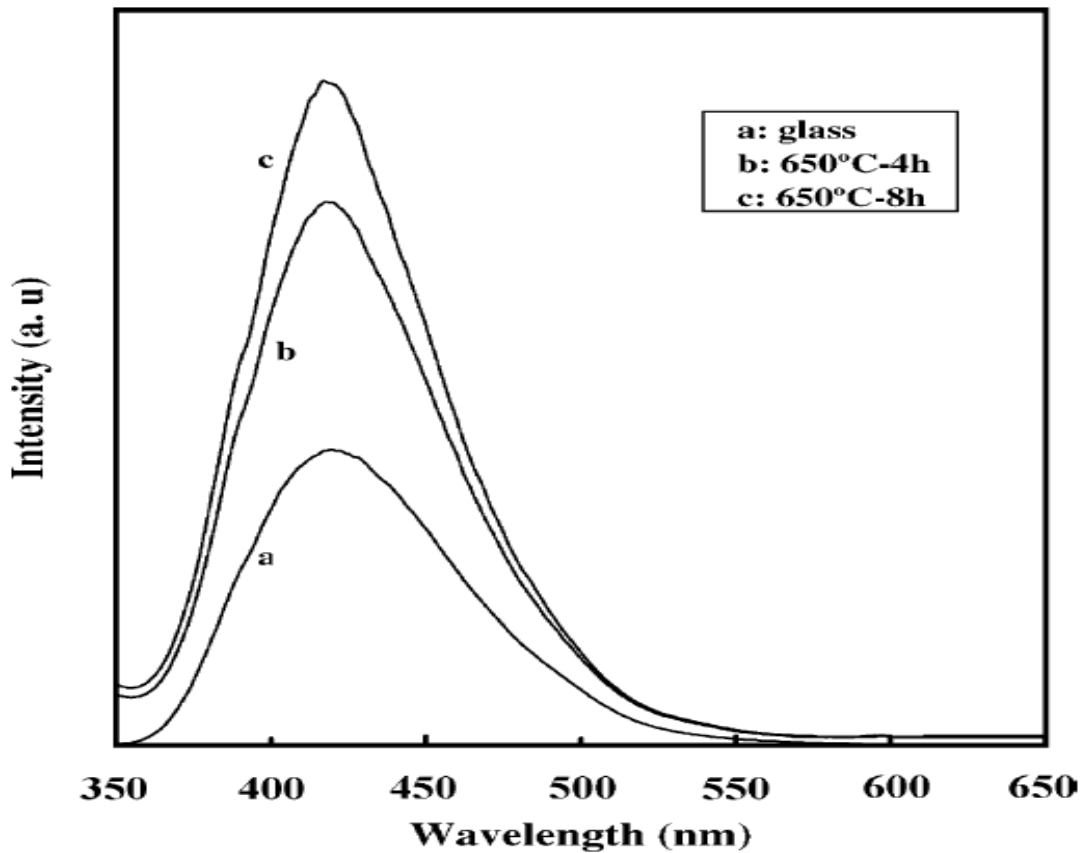
La luminiscencia se define [2] como la emisión de fotones a partir de estados excitados de moléculas. Hay dos tipos de luminiscencia; fluorescencia y fosforescencia. [2]

La fluorescencia surge debido a transiciones radiactivas entre estados singuletes de una molécula, mientras la fosforescencia es causada por transiciones radiactivas entre estados triplete y singulete. [2]



Las moléculas son considerablemente más complejas en estructura que los átomos, y por lo tanto las aplicaciones cuantitativas de la mecánica cuántica a problemas moleculares han sido menos perfeccionadas. [2]

Figura 1-3: Espectro de emisión del compuesto $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ antes y después del tratamiento térmico



Fuente: Fu, Parker, Flower y Brown (2002:1847)

En la Figura 1-3, se muestra el espectro de luminiscencia de la matriz vítrea $45\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{CaO} - 25\text{CaF}_2$ antes y después de ser tratados térmicamente. La emisión de todas las muestras en este caso la matriz dopada con iones de Eu^{2+} , es una banda ancha con un pico de aproximadamente 420 nm. No se observan diferencias notables en la posición del pico y en la anchura media total máxima.

Capítulo 2

Para ilustrar este capítulo, se optó por entender y comprender las características y el proceso de obtención de los nanocristales en la vitrocerámica. Por lo cual, el anterior capítulo 1 nos informó del marco fundamental, conceptual o teórico necesario para el estudio y caracterización óptica de nanocristales de CaF_2 en la vitrocerámica $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$.

■ Características ópticas de los nanocristales de CaF_2

En las nuevas cerámicas de vidrio de oxifluoruro transparente, en las que las particiones iónicas ópticamente activas de una fase de cristal de fluoruro ofrecen una alternativa económica con mejoras sustanciales de rendimiento sobre los vidrios de fluoruro, ya que combinan la ventaja óptica de un ambiente de fluoruro puro alrededor de los iones de tierras raras, mientras se mantienen las ventajas térmicas y químicas de los vidrios de óxido [1]. Se debe tener mucho cuidado al fabricar la vitrocerámica transparente al elegir el tratamiento térmico. El recocido (temperatura y tiempo) debe adaptarse para lograr un compromiso entre los tiempos más largos y/o la temperatura más alta, necesarios para obtener la estructura cristalina óptima alrededor de los iones activos y una mayor eficiencia de luminiscencia, mientras se arregla que los cristales no tengan un crecimiento masivo para que no reduzca significativamente la transparencia del material. [4]

Entre los fluoruros, el cristal de CaF_2 es un material óptico importante con alta solubilidad de los iones sensibilizadores y activadores de tierras raras. Hasta el momento se han llevado a cabo estudios sobre los métodos de preparación, cristalización y propiedades ópticas de nanocristales de CaF_2 dopados de tierras raras incrustados en sistemas vítreos [2–6]. La optimización de las propiedades de luminiscencia de estas vitrocerámicas para aplicaciones necesita un procedimiento de cristalización controlable ajustando los parámetros de recocido para los que es esencial comprender los procesos de cristalización [7]. [4]

Se han propuesto varios métodos para obtener los parámetros que caracterizan la cinética de la cristalización no isotérmica, el método Ozawa [8], el método Ozawa modificado [9], el método Avrami modificado [10] son algunos de los más populares. [4]

Además, los métodos experimentales como la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la difracción de rayos X (XRD) y la espectroscopía de absorción son bien conocidos y ampliamente utilizados en los experimentos de cristalización isotérmica de la cerámica de vidrio. [4]



Proceso de obtención de los nanocristales de CaF₂

Para desarrollar el proceso de obtención de los nanocristales CaF₂. El crecimiento de los nanocristales en la vitrocerámica se basa en la expansión de los centros de nucleación o "semillas" cuya generación es crítica para la formación de cualquier vitrocerámica. Los centros de nucleación pueden ser del mismo tipo como los cristalitas finales (es decir, "crecimiento homogéneo") o puede ser de un compuesto completamente diferente (es decir, "crecimiento heterogéneo"). Por lo tanto, la ceramización del vidrio involucra dos distintos estados: la formación de núcleos estables y el crecimiento a gran escala de la nueva fase. [4]

La cristalización del vidrio se alcanzó después de un tratamiento térmico posterior durante 1 hora a diferentes temperaturas en la región del pico de cristalización de la fase CaF₂ a 700 °C (Aldica y Secu 2010) como sigue: a 640 °C (inicio), a 680 °C (el medio), y a 715 °C. Los vidrios precursores eran transparentes, pero a medida que aumenta la temperatura de recocido se vuelven transparentes amarillentos (a 640 °C) a blanco lechoso (a 700 °C) como consecuencia de la cristalización del vidrio. [5]

La ampliación de los picos se usó para estimar el tamaño promedio de los nanocristales. Suponiendo que las partículas están libres de estrés, el tamaño se estimó a partir de un único pico de difracción utilizando la ecuación de Scherrer (Scherrer 1918) aplicada (111) por la reflexión cubica de CaF₂ a 28.0°. El tamaño de los nanocristales de CaF₂ aumenta constantemente de ~15 nm (después del recocido de 640 °C) a ~45 nm (después del recocido de 680 °C) y finalmente a ~110 nm (después del recocido de 715 °C) (Aldica y Secu 2010). La fracción de cristalización viene dada por la relación entre las áreas bajo los picos XRD de los nanocristales de CaF₂ y el área total bajo la curva XRD; aumenta asintóticamente hasta aproximadamente 30% de la fase nanocristalina de CaF₂ dispersa dentro de la matriz de vidrio después de 1 hora de recocido. [5]

Para obtener los parámetros que caracterizan la cinética de la cristalización no isotérmica, se puede aplicar tanto el modelo Ozawa como el modelo Avrami [8-10]. [4]

En términos del modelo de Ozawa, a diferentes temperaturas deben ser lineales a un grado de temperatura dado, esto indica que el método Ozawa modificado se puede aplicar para evaluar la cristalización no isotérmica en las muestras. Por lo tanto, de la literatura científica referenciada se puede concluir que el modelo de Ozawa es el más adecuado para describir el comportamiento de la cristalización no isotérmica de la fase de CaF₂ dentro de la matriz de vidrio. [4]

El valor medio del exponente n es de 1.16 para el parámetro Avrami, es consistente con un proceso de crecimiento controlado por difusión de partículas en el sistema de vidrio con velocidad de nucleación cero [11]. Esto significa que hay suficientes centros de nucleación para la cristalización de la fase CaF₂, lo que indica el proceso de crecimiento controlado por difusión de nanopartículas en el sistema de vidrio con velocidad de

nucleación cero como mecanismo operativo único. La energía de activación de la cristalización obtenida mediante el método de Flynn-Wall-Ozawa es $E_d = 379 \pm 25$ kJ/mol (3.93 ± 0.26 eV). La energía de activación del crecimiento de nanocristales se calculó dentro del mismo modelo y coincide muy bien con la energía de activación de la cristalización. [4]

Por lo tanto el sistema óptico $B_2O_3-CaF_2$ con nanocristales de CaF_2 son muy atractivos puesto que este puede ser explotado como una plataforma para probar nuevos esquemas de aplicaciones fónicas. [7]

Capítulo 3

Con respecto al capítulo 2, se expone a presentar en este capítulo la formación de la vitrocerámica, el proceso de cocción de las muestras y los espectros para cada tratamiento térmico que se obtuvieron. En efecto, tanto los valores y graficas del seguimiento a las muestras vítreas antes y posterior al proceso de cocción, se evaluaron para comparar el proceso de crecimiento de los nanocristales en la matriz vítrea y así relacionar directamente a los espectros de: absorción, excitación y emisión, como datos esenciales en los que se trabajó.

Formación de la vitrocerámica B_2O_3 - CaF_2

Las muestras vítreas se prepararon con lo siguiente composición inicial (mol %): $70\%B_2O_3$ - $30\%CaF_2$, el vidrio se vuelve vitrocerámica porque con el tratamiento térmico se crean regiones cristalinas. [7]. En este caso, el reactivo fue fundido en un crisol de platino a $1100^\circ C$ durante 1 h y el material fundido fue vertido en un molde de latón precalentado a $450^\circ C$ para templarlo.

Tratamiento térmico de las muestras

Procede a generar el primer tratamiento térmico durante 4 horas a una temperatura de $550^\circ C$ dentro de una mufla en el laboratorio de la universidad de Ibagué.

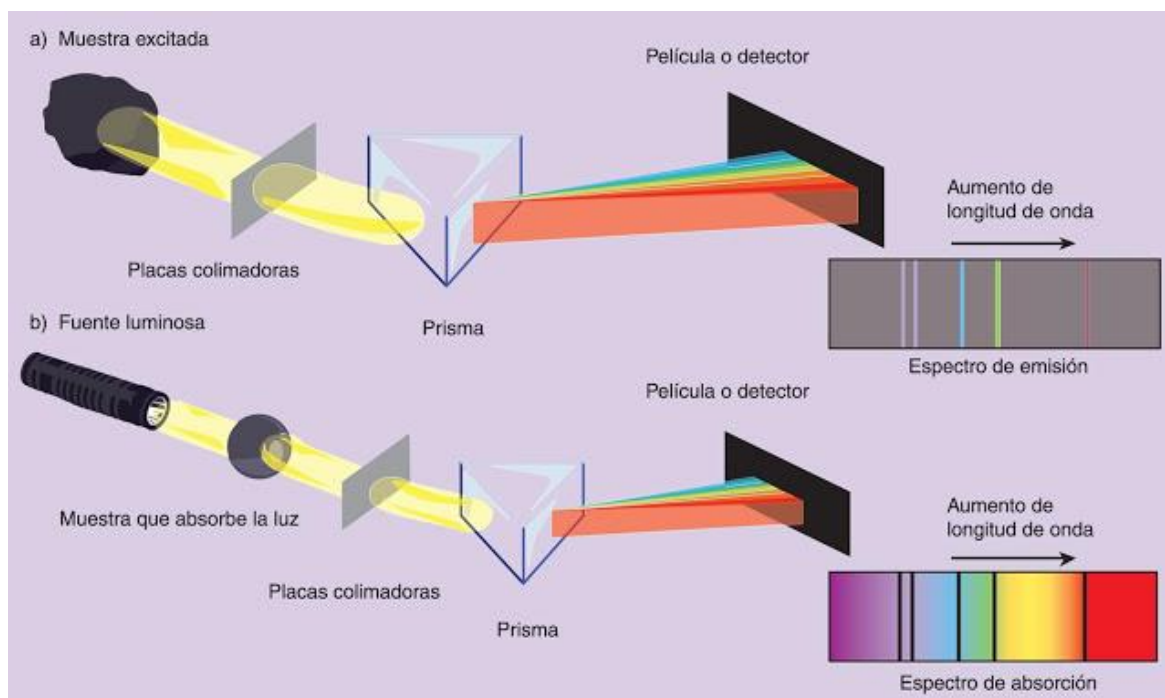
Posteriormente, se efectuaron nuevos tratamientos térmicos de la muestra vítrea de 0, 4, 24, 48 y 72 horas, asegurando que se mantenían las condiciones ideales y muy similares en las que se calentó con anterioridad.

Para desarrollar el proceso de cocción en el vidrio dopado con nanocristales CaF_2 , se evidencio que en el préstamo o uso del mismo laboratorio, este contemplo diversos imprevistos que formularon más demoras para dar inicio a la revisión de los espectros de fluorescencia que notablemente reflejarían el proceso de crecimiento de los nanocristales por medio del tratamiento térmico efectuado. De esta manera, se tuvo presente que en este primer proceso resulta ser el de mayor importancia y de más cuidado en el aspecto de las condiciones de ambiente al ser llevada a la mufla.

Así mismo, se obtuvieron nanocristales donde se valorará con cual tratamiento térmico es el más eficiente y permite obtener propiedades que mejoren la matriz vítrea de CaF_2 .

Por consiguiente, las muestras serán más opacas a medida que aumenta la cocción y se espera mejore progresivamente la absorción, incluso los espectros de fluorescencia son los más pertinentes para dar respuesta y confirmar el más adecuado tratamiento térmico que permita la emisión de los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea $70\%B_2O_3$ - $30\%CaF_2$.

Figura 3-1: Esquema de funcionamiento del espectro fotómetro y del fluorímetro



Fuente: <https://vecinadelpicasso.files.wordpress.com/2013/09/guadiel-espectros.jpg>

Obtención de los espectros de absorción

En lo que se atañe, se encontraron espectros de absorción mediante el equipo de Espectrofluorímetro Cary Eclipse. Marca: Agilent que, al parecer reflejaron la producción de cristales, acto seguido es analizar los espectros de fluorescencia y de esta manera concluir como se comportó la matriz del crecimiento de los nanocristales. Por ende, este estudio se contempló durante 3 meses aproximadamente. Sin embargo, la hipótesis inicial se estableció como el aumento de la absorción frente al crecimiento de los nanocristales en la matriz vítrea debido al tratamiento térmico de 550°C efectuado en 0, 4, 24, 48 y 72 horas. De modo que, se analizó el espectro de absorción con tratamientos térmicos entre 0, 4 y 76 horas, de la matriz vítrea de CaF_2 , tal como se muestra en la Figura 3-1.

Paralelamente, se guió el estudio de investigación hasta corroborar la información del laboratorio en los espectros de emisión y excitación.

Obtención del espectro de emisión

En relación, a los espectros de emisión evaluados en el laboratorio de la Universidad de Ibagué con ayuda del Espectrofotómetro UV-Vis Cary 60. Marca: Agilent, se obtuvo en un periodo aproximado de tres meses, efectuando los análisis finales que logran confirmar si es válida o no la siguiente hipótesis inicial para este objetivo trazado en la investigación,



que se debió al encontrar posiblemente espectros de emisión mayores a medida que el tratamiento térmico de 0, 4, 24, 48 y 72 horas a 550°C se aumentó y con ello validarlos al dictaminar que las causas son debidas al crecimiento de nanocristales de CaF_2 dentro de la matriz vítrea. Dicho de otra manera, correlacionar la influencia del tratamiento térmico con el incremento en la emisión de los nanocristales en la matriz vítrea.

En tal sentido, el chequeo de la confrontación de resultados con anterioridad se distinguió en los espectros de emisión obtenidos, tal como se muestra en la Figura 3-2.

■ Obtención del espectro de excitación

Igualmente, se observó el comportamiento de los vidrios con diferentes procesos de cocción y se facilitó su análisis a profundidad con el espectro de excitación obtenido con el Espectrofotómetro UV-Vis Cary 60. Marca: Agilent, en un periodo muy similar al espectro de emisión de aproximadamente 3 meses, datos que se tomaron de la misma manera en la Universidad de Ibagué. Por tal motivo, de nuevo se sometió a los vidrios al proceso de cocción. De ello se desprende, obtener el comportamiento de las mismas muestras de vidrio dopado de CaF_2 bajo un espectro de excitación antes y después del tratamiento térmico de 0, 4 y 76 horas a 550°C , tal como se muestra en la Figura 3-3.

■ Obtención del XRD

Finalmente, las muestras de buena calidad óptica fueron cortadas y pulidas para los experimentos ópticos; las piezas pequeñas fueron molidas para la difracción de rayos X (XRD). Las mediciones XRD se realizaron con un difractómetro Siemens D5000 con radiación de Cu-K α (1.5418 Å) en el rango de barrido $10^\circ\text{-}90^\circ$ y las mediciones TEM se realizaron con un microscopio FEI-Tecnai20 (200 kV). Las mediciones de absorción óptica se realizaron utilizando un espectrofotómetro comercial. Para los experimentos de PL utilizamos una lámpara de 300W xenón seguida de un monocromador de 0,25m equipado con una rejilla holográfica (resolución de 0,5 nm). Las ópticas realizaron mediciones a temperatura ambiente. [7]

Capítulo 4

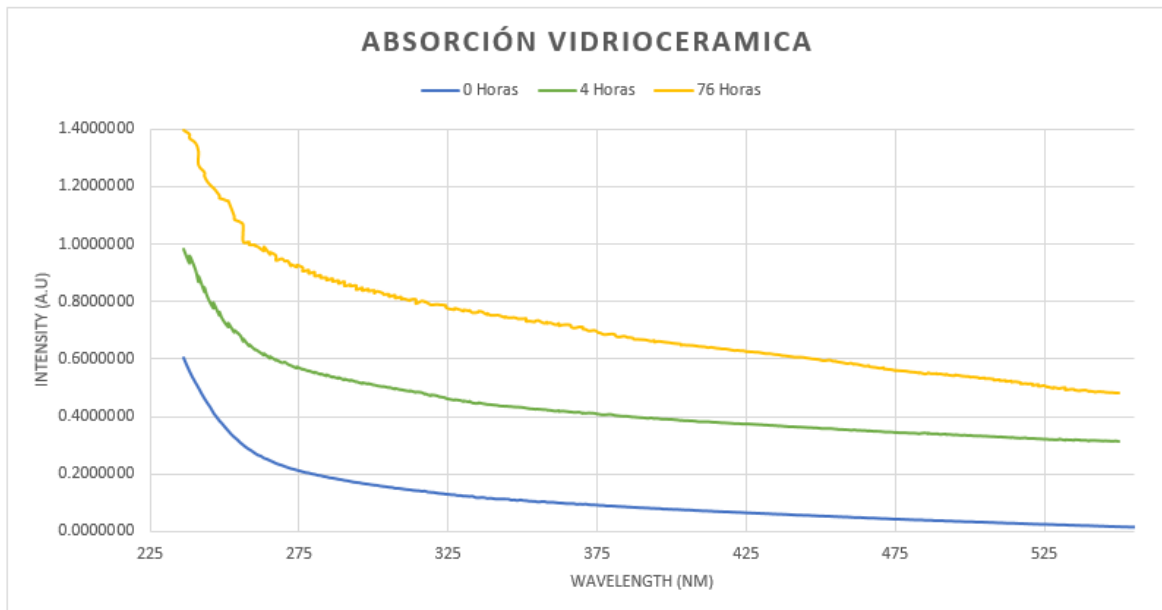
A continuación, con respecto a los capítulos 3, 2, 1 mencionados con anterioridad, que engloban en detalle el proceso que se logró del estudio y caracterización óptica de nanocristales de CaF_2 en la vitrocerámica $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ con la finalidad de crear una técnica óptica para la determinación de la materia orgánica de suelos se dedicó este capítulo a exponer el resultado obtenido

■ Análisis y resultados

En términos generales, se estudió la emisión de los nanocristales de CaF_2 en la matriz vítrea, se formuló mediante el análisis de los diferentes tratamientos térmicos efectuados.

En relación a lo anterior, la premisa o hipótesis inicial manejada, estuvo correcta y al parecer se logró un crecimiento de los nanocristales en la matriz vítrea dopada con CaF_2 . Aunque, cabe resaltar que el tratamiento térmico utilizado en la mufla del laboratorio de la Universidad de Ibagué fue de 550°C , a diferencia del expuesto en la literatura científica de 650°C con el estudio del espectro de luminiscencia antes y después del tratamiento térmico a 0, 4 y 8 horas, tal como se muestra en la Figura 1-1.

Figura 4-1: Espectro absorción antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas



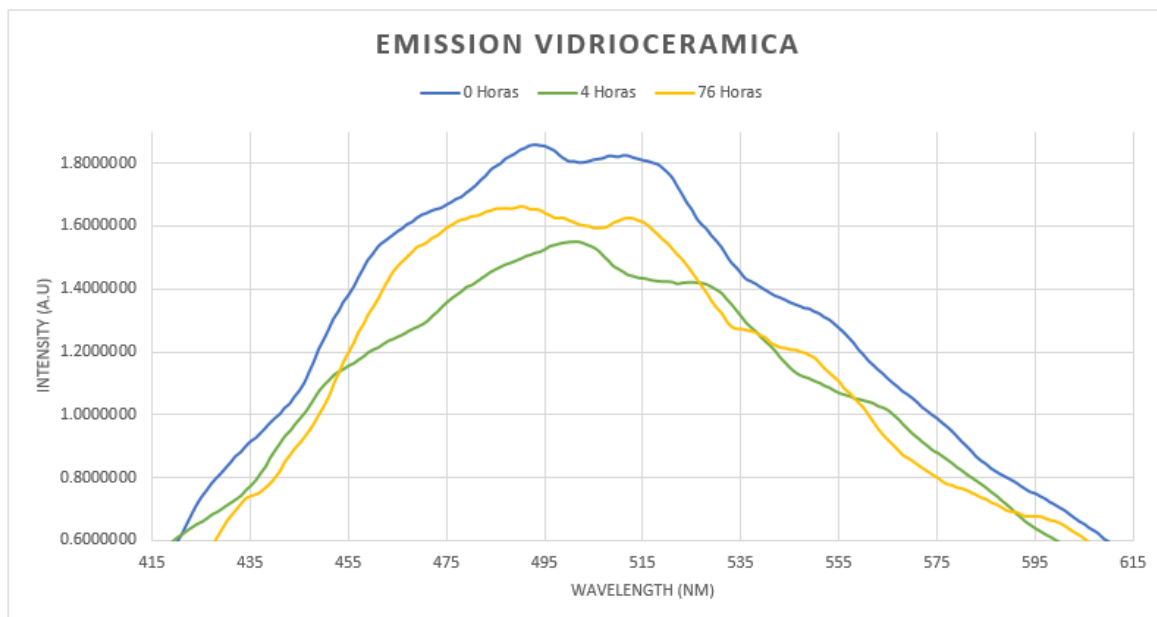
En la Figura 4-1, se muestra el espectro de absorción antes y después del tratamiento térmico de 0, 4 y 76 horas a una temperatura de 550°C , obteniendo así una mejor absorción evidenciada aproximadamente desde los 225 nm hasta los 530 nm, mejoría que confirma la validez del tratamiento térmico efectuado.



Al mismo tiempo, hasta cierto punto se vio comprometida la investigación respecto a los resultados que se obtuvo en los espectros de emisión antes y después del tratamiento térmico de 0, 4 y 76 horas a 550°C . En otras palabras, se analizó y confirmó que en los datos del vidrio al aumentar el proceso de cocción, la emisión no seguía este mismo aumento como se pronosticó inicialmente. Cabe resaltar, que un fallo en las circunstancias de ambiente y toma de las medidas del espectro, no fueran exactamente o de manera similar a las condiciones de cada vidrio al ser evaluado posterior al proceso de cocción provocó estas anomalías.

Recapitulando lo expuesto con anterioridad, se ofreció dar un mayor soporte al resultado de la fluorescencia obtenido, que permitió confirmar el comportamiento de la emisión frente al tratamiento térmico de la matriz vítrea CaF_2 y se visualizó el crecimiento, es decir la generación de los nanocristales y sus dimensiones. De esta forma, comprobar la presencia de los nanocristales de CaF_2 mediante difractogramas de rayos X en el vidrio tomado de las muestras expuestas a los diferentes procesos de cocción. Simultáneamente, se encontró que la difracción de rayos X de los nanocristales del vidrio CaF_2 presento tendencias muy similares en todas las muestras y muy insignificantes debido a los diferentes tratamientos térmicos previstos a 550°C , siendo la emisión y presencia de los nanocristales de CaF_2 despreciables o nulos en todo caso.

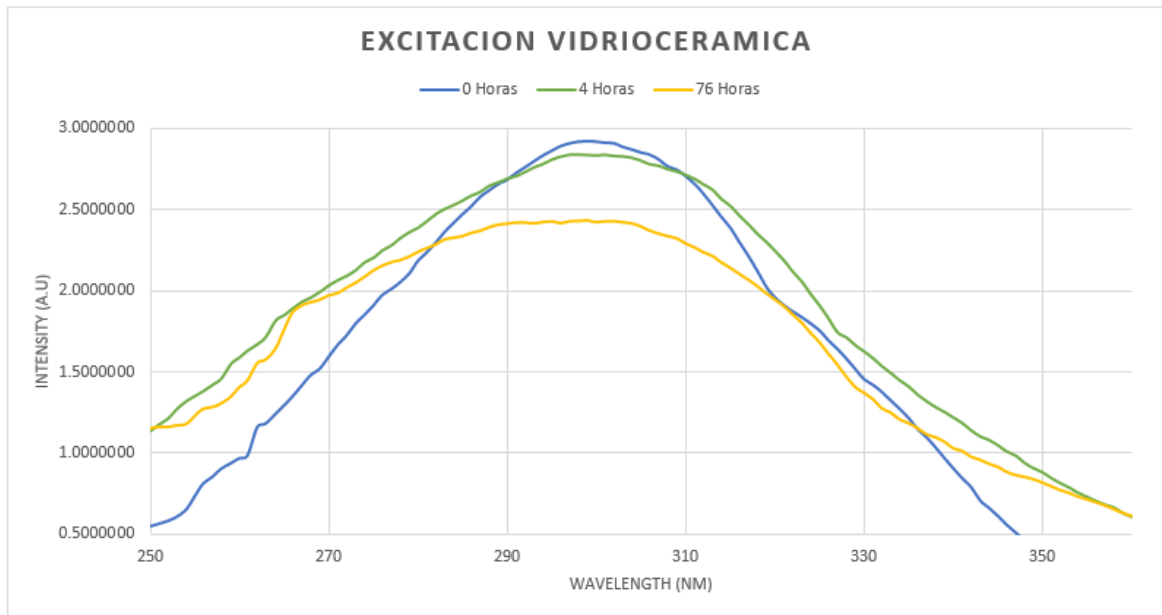
Figura 4-2: Espectro emisión antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas



En la Figura 4-2, se muestra el espectro de emisión antes y después del tratamiento térmico de 0, 4 y 76 horas a una temperatura de 550°C , adquiriendo estos picos que son

los cuestionables al hacer la comparación de la emisión obtenida con las de diferentes literaturas científicas en una longitud de onda entre 415 nm – 615 nm.

Figura 4-3: Espectro excitación antes y luego del tratamiento térmico 4 y 76 horas



En la Figura 4-3, se muestra el espectro de excitación antes y después del tratamiento térmico de 0, 4 y 76 horas a una temperatura de 550°C, alcanzando así un descenso en la excitación evidenciada aproximadamente desde los 250 nm hasta los 350 nm, espectro que favoreció a sostener dudas de la emisión de los nanocristales, puesto que los rangos de intensidad son bastante cercanos entre sí.

5. Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones y perspectivas

Frente a la evidencia recaudada, se confirmó que el tratamiento térmico de 76 horas en el vidrio favorece a la creación de nanocristales en la matriz vítrea de CaF₂ debido al aumento de la absorción representada, tal como se ilustra en la Figura 2-1, con las mediciones en el laboratorio y en base al aporte científico según Secu. M (2011). Pese a ello, la emisión presentó inconsistencia en lo esperado, debido a la redistribución de los nanocristales de manera no-homogénea en la matriz vítrea.

En particular, mediante el aporte según Secu. M (2011), se comprueba que los nanocristales de CaF₂ se incrementan desde 15nm-45nm posterior a un tratamiento térmico de 640°C y finalmente a 110nm después de 715°C de tratamiento. Lo anterior, se confirma con los datos de XRD, tal como se ilustra en la Figura 4-1. Esto indica que, un material vítreo dopado con CaF₂ logra adquirir mejores propiedades al ser sometido mediante tratamientos térmicos aumentando así su absorción y se espera que también su emisión convirtiéndose así en candidatos prometedores para láseres y amplificadores de conversión ascendente.

Finalmente, de acuerdo al aporte de Secu. M (2011), la densidad de las nanopartículas afecta a las propiedades de la óptica porque está relacionado con el tamaño de los nanocristales. Por lo tanto, a medida que la temperatura de recocido aumenta a 680°C y luego a 715°C, el tamaño de los nanocristales aumenta de 45 nm a 150 nm, respectivamente. Esperando que los efectos de volumen se vuelven cada vez más importantes y grandes superficies aumentan la disponibilidad de sitios activos en superficie y como resultado estos picos que son los cuestionables al hacer la comparación de la emisión obtenida con las de diferentes literaturas científicas.

Recomendaciones

Se recomienda en base a lo expuesto con anterioridad, mantener en lo mayor posible las mismas condiciones al tomar las medidas de los diferentes tratamientos térmicos, favoreciendo así a evitar dudas de la emisión de los nanocristales, puesto que los rangos de intensidad son bastante cercanos a diferencia de los datos frente a la matriz de absorción representada, tal como se ilustra en la Figura 4-2.

Referencias bibliográficas

- [1] Morcillo J, J Orza., (1972). *Espectroscopia: Estructura y espectros atómicos*. Madrid, España: Alhambra.
- [2] Silva, A., (1999). *Espectroscopia de fluorescencia laser en leucocitos de humano* (Tesis de maestría). Universidad autónoma metropolitana-iztapalapa. México.
- [3] J. Fu, J.M. Parker, P.S. Flower, R.M. Brown (2002) Eu²⁺ ions and CaF₂- containing transparent glass-ceramics. *Materials Research Bulletin* 37:1843-1849.
- [4] Aldica G, Secu M (2010) Investigations of the non-isothermal crystallization of CaF₂ nanoparticles in Sm-doped oxyfluoride glasses. *J Non Cryst Solids* 356:1631–1636.
- [5] Secu M (2011) Nanoparticles size effects in thermoluminescence of oxyfluoride glass-ceramics containing Sm³⁺-doped CaF₂ nanocrystals. *J Nanopart Res* 13:2727–2732.
- [6] Céspedes, J., (2014). *Creación de una curva de calibración para determinar la concentración de materia orgánica presente en el agua a partir del ftalato de potasio* (Tesis de pregrado). Universidad de Ibagué. Colombia.
- [7] Naranjo L, de Araújo C., (2018). Enhanced blue photoluminescence of B₂O₃-CaF₂ glass-ceramics containing silver nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 749:40e43.