



**Escuela Universitaria de
Ingeniería
Técnica Industrial
Universidad Zaragoza**

PROYECTO FINAL DE CARRERA

PROCESADO, MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS
DE FIBRAS CERÁMICAS EUTÉCTICAS $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$

AUTOR

Javier González Berna

DIRECTORES

Patricia B. Oliete Terraz; M. Cristina Mesa Capapé

ESPECIALIDAD

Mecánica

CONVOCATORIA

09 2011



AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Ingeniería de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, más concretamente al Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, y en especial, a mis directoras de proyecto, Dra. Dña. Patricia B. Oliete Terraz y Dña. M. Cristina Mesa Capapé, a quienes agradezco su ayuda, dedicación y consejos recibidos a lo largo del presente proyecto.

Al Dr. Rafael Cases Andreu por su gran colaboración y ayuda en el proyecto, más específicamente en la caracterización óptica.

Al proyecto de investigación MAT 2009 – 13979 – C03 – 03 por financiar dicho estudio, así como al Servicio de la Universidad de Zaragoza, en especial al Servicio de Apoyo a la Investigación de Microscopía Electrónica.

*A mis padres, Carmelo y Mª Pilar, mi hermana, Miren, a mis amigos y compañeros de universidad, a Marta, por su ayuda y apoyo en todo momento.
A todos ellos, GRACIAS.*

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. MATERIAL	3
2.1. Introducción	3
2.2. Diagrama de fases	4
2.3. Estructuras cristalinas de las fases eutécticas	6
3. PROCESADO DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS	8
3.1 Introducción	8
3.2. Preparación de la mezcla eutéctica	8
3.3. Conformación de la cerámica	11
3.4. Sinterizado	13
3.5. Fusión por zona flotante asistida por láser	14
3.6. Condiciones y parámetros de crecimiento	17
4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS	18
4.1. Caracterización microscopio electrónico de barrido	19
4.2. Procedimiento experimental de las muestras	22
4.3. Observación de las muestras	23
4.3.1. Muestra crecida a 25 mm/h	23
4.3.2. Muestra crecida a 100 mm/h	26
4.3.3. Muestra crecida a 350 mm/h	28
4.4. Discusión de los resultados de la microestructura	30
5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS	34
5.1. Introducción	34
5.2. Niveles electrónicos del Eu ³⁺	37
5.3. Procedimiento experimental	39

5.4. Experimentos de luminiscencia	39
5.4.1. Experimento de emisión	39
5.4.2. Experimento de excitación	42
6. CONCLUSIONES	46
7. BIBLIOGRAFÍA	48

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, con los grandes esfuerzos de investigación en el campo de los materiales, encontramos un apartado dedicado a los cerámicos, puesto que poseen propiedades interesantes para su estudio, como son las propiedades mecánicas, con las cuales existen diversas aplicaciones estructurales a altas temperaturas, debido a su elevada resistencia a la fluencia, así como estabilidad estructural. Pero también nos podemos encontrar otro tipo de propiedades, como son las funcionales, destacando propiedades tanto eléctricas, como magnéticas u ópticas.

Pero existe un problema con estos materiales cerámicos, que pese a sus diversas propiedades, siempre está presente, y es la fragilidad y la moderada resistencia mecánica, por eso se utilizan eutécticos cerámicos, es decir, microcomposites que se forman a partir del fundido de la cerámica, dando mayor estabilidad y unión entre las fases que se forman en ellos.

En este caso, este estudio se centra en eutécticos basados en Al₂O₃, materiales que poseen muy buenas propiedades mecánicas. Estudiando sistemas binarios y ternarios basados en Al₂O₃, nos encontramos con varios estudios realizados en los sistemas Al₂O₃-Y₂O₃ y Al₂O₃- Y₂O₃- ZrO₂, en donde las composiciones eutécticas de estos sistemas han permitido obtener materiales con elevadas propiedades mecánicas (Parthasarathy et al., 1990; Matson y Hecht, 1999; Ramírez-Rico et al., 2006). Las propiedades mecánicas de dichos eutécticos resultaron presentar una fuerte dependencia de la microestructura, apareciendo mejores resultados de resistencia a la flexión a medida que disminuye el tamaño de las fases (Salazar et al., 2005; Pastor et al., 2005).

Además de su excelente rendimiento como material estructural, si se le incorpora tierras raras en el sistema eutéctico, se puede extender su uso a aplicaciones funcionales, como por ejemplo introduciendo erbio, que puede ampliar el campo a aplicaciones termofotovoltaicas, pero en particular, la incorporación de tierras raras, como es el caso del europio en su composición, los hacen candidatos a ser materiales con interesantes propiedades ópticas. En particular, el ión Eu³⁺ presenta aplicaciones como fósforo y puede ser utilizado como una fuente de luz roja excitándolo con luz UV.

Para este estudio, se trabajó con barras eutécticas Al₂O₃-GdAlO₃ dopadas con europio, donde estos fueron procesados mediante la técnica de fusión por zona flotante (LFZ) asistida con láser. Este método presenta importantes ventajas, como el caso de que no es necesario un crisol, evitando de este modo la contaminación de las muestras. Además, la atmósfera de crecimiento puede ser modificada y se pueden lograr grandes gradientes térmicos que crecer a elevadas velocidades de procesado y, con ello, obtener microestructuras submicrométricas.

El objetivo de este proyecto es el estudio de barras eutécticas Al₂O₃-GdAlO₃ dopadas con europio procesadas por fusión zonal con láser. Se ha procesado a distintas velocidades de procesado para ver el efecto en la microestructura y propiedades ópticas.

Se ha caracterizado la microestructura utilizando el microscopio electrónico de barrido y el comportamiento óptico a partir de experimentos de emisión y excitación.

2. MATERIAL

2.1. INTRODUCCIÓN

El material que va a ser objeto de este estudio parte del sistema Al₂O₃ – Gd₂O₃ (1% Eu₂O₃), en el que 1% de los átomos de Gd van a ser sustituidos por Eu, para conferirle propiedades ópticas de interés.

A continuación se describe brevemente cada uno de los componentes del sistema y el elemento con el que hemos dopado:

- El óxido de aluminio o alúmina (Al₂O₃), patentado en 1889 por Karl Bayer, se extrae del mineral conocido como bauxita (roca natural), utilizándose tanto de forma cristalina como de forma amorfa, y se puede encontrar en herramientas de corte, productos abrasivos, rodamientos, válvulas y, al ser biocompatible, es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas.
- El óxido de gadolinio (Gd₂O₃) es un elemento químico metálico, perteneciente al grupo de las tierras raras. Se llama así en honor del científico sueco J. Gadolin. Este óxido, Gd₂O₃, en forma de polvo, es blanco y las soluciones de sus sales son incoloras.
- El Europio (Eu) es un elemento químico que forma parte del grupo de las denominadas tierras raras, es ampliamente usado como sustancia fluorescente en los aparatos de televisión y como un activador de otros fosforescentes basados en el itrio. Es el más reactivo y luminiscente de todos los elementos de las tierras raras.

Con la presencia de oxígeno, reacciona rápidamente, formando el óxido de Europio (Eu₂O₃).

Con el oxígeno, se encuentran dos estados de oxidación (II y III), con los que se producen los colores azul y rojo, respectivamente.

El europio (II) es poco estable y tiene tendencia a oxidarse a europio (III).

De este modo, el análisis de este proyecto son las aplicaciones en el campo óptico.

2.2. DIAGRAMA DE FASES

El diagrama de fases del sistema binario que forman el óxido de aluminio (Al_2O_3) y el óxido de gadolinio (Gd_2O_3) se muestra en la *figura 1* y fue calculado termodinámicamente (Wu and Pelton, 1992), siendo los puntos en el diagrama correspondientes a datos experimentales obtenidos por Mizuno et al. (1977).

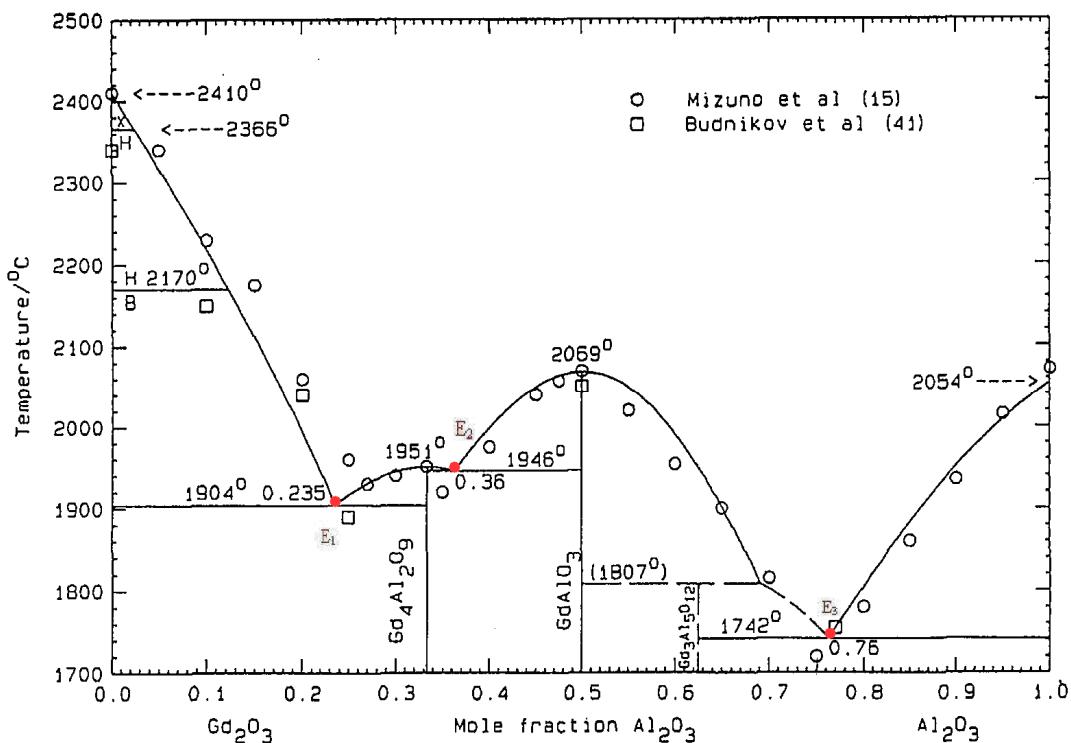


Figura 1, Diagrama de Fases Sistema binario Al_2O_3 – Gd_2O_3 calculado termodinámicamente (Wu y Pelton, 1992).

El diagrama de fases se representa gráficamente las diversas fases presentes en un sistema, en este caso Al_2O_3 – Gd_2O_3 , a varias temperaturas y composiciones. Este

diagrama es de gran importancia porque existe una estrecha relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas, y porque el desarrollo de la microestructura está relacionado con las características de su diagrama de fases.

En él encontramos varios puntos eutécticos o puntos mínimos que alcanza la línea de liquidus (por encima de ella las fases están en estado líquido) en su intersección con la línea de solidus (por debajo de ella las fases están en estado sólido).

En este punto o puntos, la solidificación se realiza a una sola temperatura específica, la temperatura eutéctica (*TE*), que es la mayor temperatura a la que se puede producir la mayor cristalización de líquido y sólido, o la temperatura más baja a la cual se puede fundir la mezcla de dichos componentes de la composición fija.

Como se puede ver en el diagrama de fases, el sistema binario Al₂O₃ – Gd₂O₃ tiene tres puntos eutécticos (*E1*, *E2*, *E3*), puntos en el que el líquido solidifica dando lugar a dos fases sólidas (L ↔ sólido 1 + sólido 2), cuyas composiciones y temperaturas eutécticas teóricas son las siguientes:

- Punto eutéctico E1:

Temperatura eutéctica → 1904 °C

Composición eutéctica → 23.5 % mol Al₂O₃ – 76.5 % mol Gd₂O₃

Fases sólidas eutécticas → Gd₂O₃ – Gd₄Al₁₂O₉

- Punto eutéctico E2:

Temperatura eutéctica → 1946 °C

Composición eutéctica → 36 % mol Al₂O₃ – 64 % mol Gd₂O₃

Fases sólidas eutécticas → Gd₄Al₁₂O₉ – GdAlO₃

- Punto eutéctico E3:

Temperatura eutéctica → 1742 °C

Composición eutéctica → 76 % mol Al₂O₃ – 24 % mol Gd₂O₃

Fases sólidas eutécticas → GdAlO₃ – Al₂O₃

Para el desarrollo de este proyecto se va a estudiar el punto eutéctico *E3*, en el que la fase líquida mencionada se transforma en dos fases sólidas (Al₂O₃ y GdAlO₃). La elección de este eutéctico es debido a la aparición de la fase Al₂O₃ que dará al eutéctico las esperadas propiedades a altas temperaturas de resistencia a la fluencia y estabilidad microestructural.

Además, un 1% de Gd₂O₃ será sustituido por 1% de Eu₂O₃ para introducir el ión Eu³⁺ como dopante en el material y poder ampliar el campo de aplicación del material al óptico, gracias a sus propiedades luminiscentes.

2.3 ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS FASES EUTÉCTICAS

La alúmina, Al₂O₃, presenta una estructura trigonal en la que los iones oxígeno forman una red hexagonal compacta, *figura 2 (a)*, y los iones aluminio ocupan dos tercios de los intersticios octaédricos de la red.

La fase GdAlO₃:Eu³⁺ presenta una estructura de perovskita distorsionada a la simetría ortorrómbica, *figura 2 (c)*. En la perovskita cúbica, *figura 2 (b)*, el ión Gd³⁺Eu³⁺ se encuentra en el centro de un cubo con un entorno dodecaédrico de oxígeno que se encuentran en el centro de las aristas. Sin embargo, en la simetría ortorrómbica, los cationes Gd³⁺ y los iones de oxígeno están desplazados de sus posiciones cúbicas. Los cuatro iones de gadolinio se encuentran en posiciones especiales, este desplazamiento de los iones tiene como consecuencia la distorsión del poliedro provocando que las distancias de enlace Gd-O cambien. En cambio los oxígenos del octaedro que rodea al Al³⁺ son afectados en menor grado manteniendo la forma octaédral, es decir, la estabilidad del octaedro AlO₆ es retenida mientras que la del poliedro GdO₁₂ es deformada.

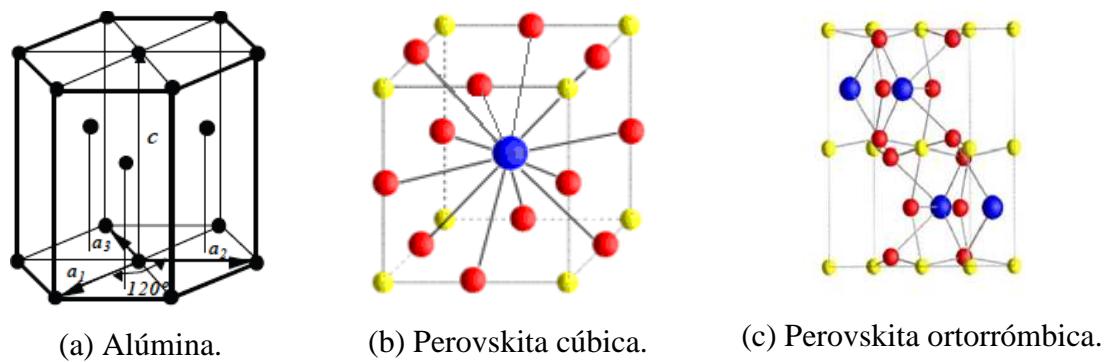


Figura 2, Estructuras cristalinas.

3. PROCESADO DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS

3.1. INTRODUCCIÓN

Procesar los materiales tiene como fin la obtención de la forma final del componente, del que partimos de la materia prima. En dicho caso, en el de los productos cerámicos, se fabrican compactando polvos o partículas de los diferentes materiales que componen la forma final entre sí, y sinterizando hasta obtener la microestructura final deseada.

Este procesado lo podemos dividir en varias etapas, las cuales son:

- 1) Preparación del material.
- 2) Compactación isostática.
- 3) Sinterizado.
- 4) Fusión por láser.

A continuación se presentan detalladamente las etapas para obtener la forma final a estudio.

3.2. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA EUTÉCTICA

La preparación de la mezcla eutéctica consiste en obtener el tamaño de partícula más adecuado para tener homogeneidad de la propia mezcla, que en este caso como los materiales son comerciales, la granulometría es la correcta para poder mezclar los tres materiales seleccionados para este estudio en la composición eutéctica.

Los materiales comerciales en este caso son:

- Al₂O₃, 99.99 % → Sigma – Aldrich.
- Gd₂O₃, REacton ®, 99.99 % (REO) → Johnson Matthey Company.
- Eu₂O₃, 99.99 % → Aldrich.

Si no hubiera sido el caso de que los materiales no fueran comerciales, con lo que no tuvieran la granulometría adecuada para la compactación, podemos obtenerlos mediante tres procesos simples como son: la trituración de las materias primas, el fraccionamiento de la molienda obtenida en distintos tamaños de grano y la adición de elementos como aglutinantes y lubricantes, que pueden ser mezclados en seco o en húmedo.

Para la preparación de los materiales, lo primero que nos tenemos que fijar es en el diagrama de fases, en el cual obtendremos la correcta composición de nuestra mezcla a estudio, la cual es:

- 76 % mol Al₂O₃.
- 23 % mol Gd₂O₃.
- 1 % mol Eu₂O₃.

Una vez conocida la composición deseada mediante el diagrama de fases, el paso siguiente que hay que realizar es la obtención del porcentaje en masa de los tres componentes, pues en el diagrama obtenemos los porcentajes en moles, así que con unos sencillos cálculos para pasar de porcentaje en moles a porcentaje en masa, obtenemos los siguientes resultados para una muestra de 5 gramos:

- Porcentaje en mol (% mol): 76 % mol Al₂O₃
24 % mol Gd₂O₃
1 % mol Eu₂O₃
- Masas Molares (g/mol): 101.96 g/mol de Al₂O₃
362.50 g/mol de Gd₂O₃
351.92 g/mol de Eu₂O₃

$$\left. \begin{array}{l} 0.76 \times 101.96 = 77.4896 \text{ g de } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.23 \times 362.50 = 83.375 \text{ g de } \text{Gd}_2\text{O}_3 \\ 0.01 \times 351.92 = 3.5192 \text{ g de } \text{Eu}_2\text{O}_3 \end{array} \right\} \quad \text{Masa total} = 164.3838 \text{ g.}$$

· Porcentaje en masa (% g):

$$\left. \begin{array}{l} \frac{77.4896}{164.3838} \times 100 = 47.1394 \% \text{ g de } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \frac{83.375}{164.3838} \times 100 = 50.7197 \% \text{ g de } \text{Gd}_2\text{O}_3 \\ \frac{3.5192}{164.3838} \times 100 = 2.1408 \% \text{ g de } \text{Eu}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$$

· Muestra de 5 gramos:

$$\left. \begin{array}{l} 0.471394 \times 5 = 2.3569 \text{ g de } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ 0.507197 \times 5 = 2.5359 \text{ g de } \text{Gd}_2\text{O}_3 \\ 0.21408 \times 5 = 0.10704 \text{ g de } \text{Eu}_2\text{O}_3 \end{array} \right\}$$

Una vez realizados todos los cálculos, podemos pasar a utilizar la báscula de precisión (0.0001 g) Sartorius TE 124S *figura 3 (a)*, la cual para un uso correcto, mediremos los materiales sobre un papel dándole forma de recipiente, y una vez este depositado en la báscula, ponemos la tara en cero antes de comenzar a introducir material en ella, para así obtener una medida correcta.

Ya puesta a cero la báscula, limpiamos los utensilios que se utilizan para cada material con alcohol 96° y así no contaminamos los materiales a mezclar.

Una vez medidos, se van depositando en un bote común, el cual tras las mediciones, lo agitaremos con fuerza para crear una mezcla homogénea.

El siguiente paso es insertar la mezcla en un mortero de ágata *figura 3 (b)*, en el cual también depositaremos unas gotas de polivinilo alcohol (PVA) *figura 3 (b)*, que actúa como aglutinante y nos ayudará a compactar las partículas.



(a)



(b)

Figura 3, Báscula de precisión (a) y mortero de ágata con gotas PVA (b).

3.3. CONFORMACIÓN DE LA CERÁMICA

Una vez obtenidos los polvos en la composición y el tamaño adecuados, es el momento de conformar la cerámica.

De los diferentes tipos de conformación cerámica que existen, tales como prensado en seco, compactación isostática, compresión en caliente, extrusión y moldeo en barbotina, vamos a utilizar en este caso la compactación isostática, proceso en el que el polvo cerámico se carga en una matriz flexible (látex) *figura 4*, hermético, el cual se deposita dentro de una cámara de fluido hidráulico, a la que se le aplica presión. La fuerza de esta presión compacta el polvo uniformemente en todas las direcciones, puesto que está con un material líquido, y finalmente toma la forma del contenedor flexible.

Para realizar todo este proceso, se parte de unas fundas de látex, de forma cilíndrica con un diámetro de unos 5 milímetros y una longitud de unos 12 centímetros, en el que vamos introduciendo los polvos de nuestro material a estudio.

Para llenar dicha funda, hay que introducir los polvos poco a poco y dándole pequeños golpes para que asiente correctamente y se cree una mezcla homogénea en su interior. Una vez llenado, se colocan en cada extremo unos tapones de latón reforzados con teflón y fuertemente sujetos con bridales de plásticos para obtener una muestra estanca y que no permita que entre ningún líquido que contamine la mezcla.

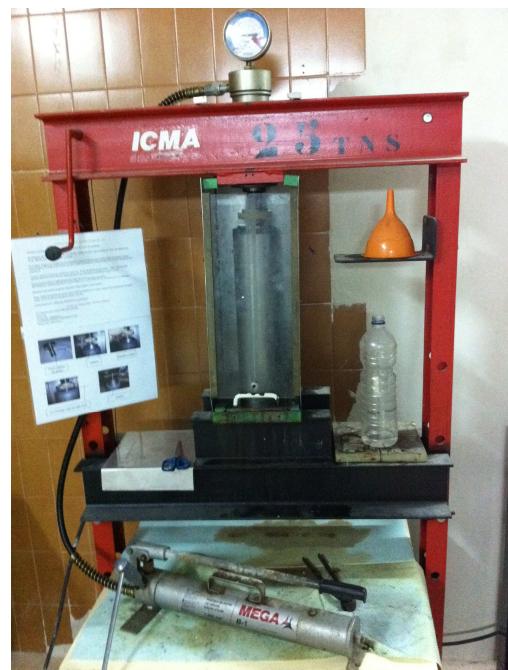
Ya obtenida la funda completa, la cual, estaba recubierta con anterioridad por una funda de latón con agujeros, *figura 4 (a)*, que permitirá que el líquido de la prensa pueda compactar homogéneamente toda la mezcla, es el momento de introducir la muestra en la prensa isostática *figura 4 (b)*, en la que se realiza una presión de 12 toneladas sobre la funda durante aproximadamente unos tres minutos. Una vez transcurrido este tiempo, se va quitando la presión gradualmente, ya que si se quita rápidamente, se produciría roturas de la funda, con lo que entraría líquido en la muestra y ya no serviría ésta.

Se extrae con cuidado la funda de la prensa y se procede a extraer el precursor cerámico que posteriormente será utilizado para el crecimiento con láser.

Estos precursores que obtenemos de la compactación isostática son muy frágiles y porosos, con los que es necesario realizarles un proceso que les de mayor densidad y resistencia. En este caso utilizaremos el proceso de sinterización que será explicado a continuación.



(a)



(b)

Figura 4, Funda de látex y latón (a) y prensa isostática (b).

3.4. SINTERIZADO

Proceso donde se va a producir una densificación de los precursores, consiguiendo éstos una mayor manejabilidad, así, de este modo no será necesario un trato tan delicado aunque siempre precavido.

Observando la definición técnica de sinterizado, *figura 5*, tratamiento térmico de un polvo a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas, se explica el proceso específico que nuestros precursores van a sufrir para obtener una mayor resistencia, en el que se consigue que pequeñas partículas del material se unan por difusión en el estado sólido, donde los iones de las partículas se difunden primero a lo largo de los límites y superficie de grano y hacia los puntos de contacto entre partículas, proporcionando una conexión y un puente entre los granos individuales.

En conclusión, una mayor difusión de los límites de grano cierra los poros, compactando el material e incrementando la densidad.

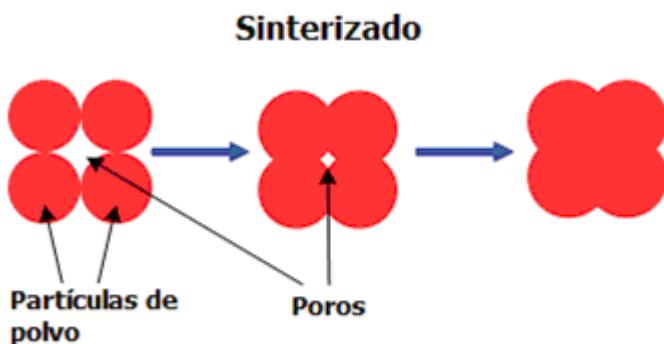


Figura 5, Proceso de sinterización.

En la siguiente gráfica, *figura 6*, observamos el proceso que se ha seguido para la sinterización, en la que se ha elevado la temperatura hasta 500 °C a una velocidad de 3 °C/min y se ha mantenido durante 1 hora para eliminar el aglutinante orgánico (PVA). Tras esta detención, se eleva la temperatura hasta 1350 °C a una velocidad de 3 °C/min y se mantiene de nuevo durante 12 horas, para acabar enfriando a una velocidad de 5 °C/min hasta temperatura ambiente. La sinterización se ha realizado en un horno, marca Hobersal MOD. XG8 – 16.

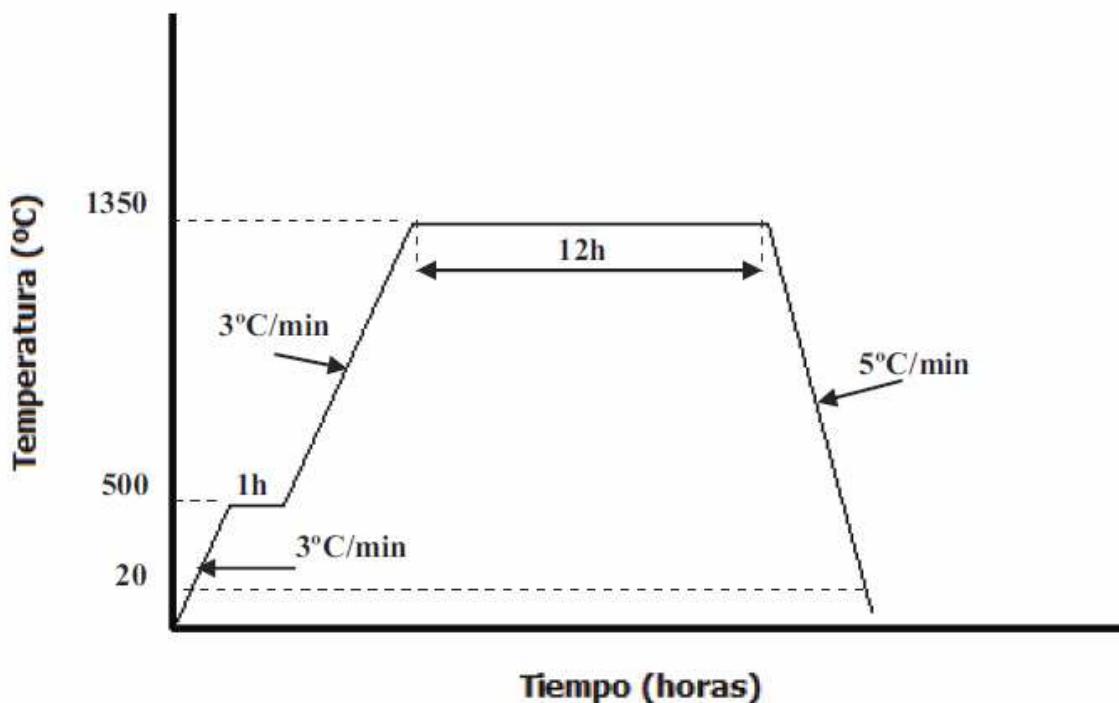


Figura 6, Gráfica del proceso de sinterización.

3.5. FUSIÓN POR ZONA FLOTANTE ASISTIDA POR LÁSER

La finalidad de este proyecto es el estudio de las fibras eutécticas, en especial su microestructura y la influencia de los parámetros del procesado. Esto se consigue con la técnica de solidificación direccional que se utiliza en este estudio, la técnica de fusión por zona flotante (LFZ) asistida con láser ya que con esta técnica se consiguen altos gradientes térmicos que permite utilizar elevadas velocidades de crecimiento y con ello obtener microestructuras finas con tamaños de fase submicrométricos.

La técnica de fusión por zona flotante (LFZ) asistida con láser tiene como funcionamiento la fusión de un pequeño volumen de material a través de la acción del láser.

En este caso se consigue que el fundido se mantenga suspendido por tensión superficial entre el precursor cerámico y una semilla del mismo, donde se ha incidido con el láser, y seguidamente se va desplazando el precursor para conseguir una zona

fundida conjunta. Mediante este desplazamiento de la zona fundida, se consigue la solidificación direccional de la fibra.

Concretando más acerca del proceso, éste consiste en trasladar una fuente de energía, en este caso el láser, a lo largo del eje de una muestra cilíndrica anteriormente creada.

En primer lugar, la barra se introduce en una cámara hermética, y sufrirá los movimientos producidos por un sistema mecánico, y la fuente de energía permanece inmóvil estableciendo una zona fundida, que estará formada por una fase fundida, una fase solidificada de la fibra producida y una fase gaseosa dentro del fundido. El gradiente térmico de la interfase líquido/sólido es muy grande, lo que permite usar un alto rango de velocidades de crecimiento y el control de la microestructura es posible en una amplia variedad de parámetros de crecimiento. La fuente de energía, en nuestro caso, corresponde a un láser de CO₂ cuya longitud de onda de emisión es de 10,6 μm.

Este proceso mediante láser, dispone de una cámara de crecimiento, que se muestra en la *figura 7*, que está compuesta por unas mordazas para agarrar las muestras, las cuales se eligen según el diámetro de la muestra y a continuación se limpian con alcohol para no contaminar las muestras y se colocan en el mecanismo ya con la muestra, el cual está asistido por ordenador, permitiendo el movimiento vertical y la rotación de los mismos, además de espejos planos, un reflexicono y un espejo parabólico que concentran el haz del láser formando un anillo alrededor de la barra de material. Mediante este anillo de láser formado alrededor de la barra, se concentra el calor en la periferia de la barra y se transfiere al centro de la misma por convección y conducción.

Una de las particularidades de este láser es que la cámara, al ser hermética, dispone de un sistema de vacío, y además, permite la entrada de gas, pudiéndose controlar de este modo la atmósfera con otro tipo de gas, como por ejemplo nitrógeno, pero para nuestro estudio no es necesario un control de la atmósfera, así que se realizaron todos los procesados en aire a presión atmosférica.

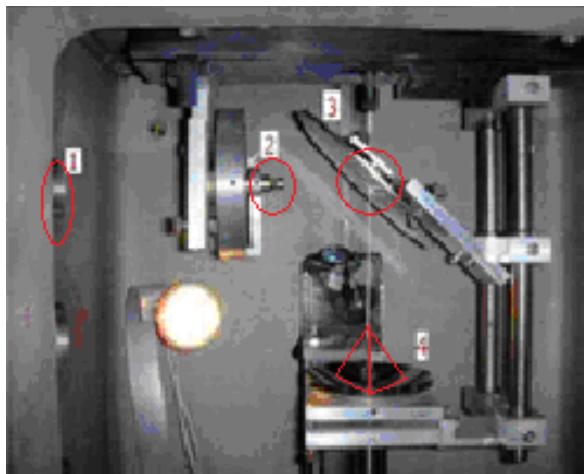


Figura 7, Cámara de crecimiento.

Durante el proceso, ya con las muestras colocadas de forma vertical mediante las mordazas ya citadas y fijadas por uno de sus extremos, se sitúan casi en contacto tanto la barra como la semilla. Tras su colocación y alineación mediante el control manual del ordenador, se comienza a calentar localmente la zona de contacto de cada barra mediante el láser, llegando a fundir cada extremo para, de este modo, ambas se unan quedando una pequeña zona fundida entre ellas que se sujet a mediante tensión superficial. Ya unidas, con el control automático del ordenador se produce el estiramiento de la fibra, es decir, con el programa informático del ordenador, se programa el movimiento de las fijaciones para que incida el láser sobre toda la longitud de la muestra.

La etapa previa que se realiza consiste en que una de las fijaciones se mueve a mayor velocidad que la otra y con una contrarrotación, consiguiendo de este modo densificar el precursor y disminuir la probabilidad de que aparezcan posteriormente burbujas atrapadas en el interior de la fibra, lo cual supondría un defecto de crecimiento. Al mover, con distintas velocidades fibra y precursor, se produce, así mismo, una disminución del diámetro de la cerámica.

Tras estirar, se cambia de sentido y se completa el proceso mediante el desplazamiento de la zona fundida a lo largo de toda la fibra con un movimiento vertical

hacia abajo de la misma, consiguiendo así la solidificación direccional de la fibra, sin contrarrotación, a distintas velocidades, controlando en todo momento la zona fundida para evitar engrosamientos y rotura de la misma.

3.6. CONDICIONES Y PARÁMETROS DE CRECIMIENTO

Las distintas velocidades van a permitir estudiar los defectos y controlar el tamaño de las fases presentes en la fibra. Las velocidades de crecimiento que se llevaron a cabo en este proyecto son 25, 100 y 350 mm/h.

Para denominar las fibras se ha usado la siguiente nomenclatura: se utilizan las siglas AGd para llamar a las fibras ya crecidas acompañadas de un número que indica la velocidad a la que fueron crecidas cada una ellas, por ejemplo, AGd100 indica que la velocidad de crecimiento para esa fibra fue de 100 mm/h.

Para las etapas previas de estiramientos se utilizaron potencias de 35 a 47 W y para el proceso final, potencias de 25 a 35 W aproximadamente. Esta diferenciación entre las etapas es de este modo puesto que para las etapas previas, la muestra aún es ``grande`` respecto del proceso final, en el que el diámetro ha disminuido y presenta mayor porosidad, lo que dificulta la conducción del calor y fusión del centro de la fibra, obligando a utilizar potencias mayores.

En este procesado el control de la muestra es un aspecto muy importante, puesto que para potencias altas, dará lugar a zonas fundidas muy largas, teniendo el peligro de fractura, y con potencias bajas, se pueden producir procesados en los que la parte interior de la fibra no se funda y no consigamos, por tanto, la microestructura deseada en toda la barra.

El control de la potencia se realiza observando la longitud de la zona fundida, teniendo ésta que estar comprendida entre 1 y 2 veces el diámetro de la fibra.

4. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS

4.1. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Una vez realizado el procesado por láser, con el que se obtiene las fibras eutécticas a estudio a las distintas velocidades de crecimiento, se realiza el estudio microestructural con el microscopio electrónico de barrido.

Puesto que el estudio es sobre microestructuras submicrométricas, es necesario tener una maquina o herramienta capaz de ayudarnos a alcanzar ese grado resolutivo para su análisis, que en este caso se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido (SEM, modelo 6400, Jeol, Tokio, Japón) cuya resolución es del orden de 3nm y consiste en la detección de los electrones que se reflejan en la superficie de la muestra, que comparando con un microscopio convencional, éstos suelen tener una resolución de 0.2 μm .

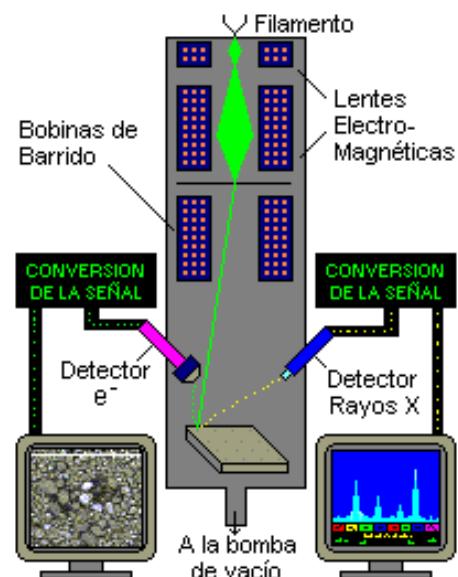
El microscopio electrónico de barrido, *figura 8*, que vamos a utilizar para esta observación esta compuesto por tres partes bien diferenciadas, las cuales son: la cámara de vacío, donde introduciremos la muestra a analizar, el chorro de electrones, los cuales actuarán sobre la muestra y el detector de señales, que es el encargado de formar la imagen, existiendo tres tipos de detectores, Rayos X (para cada fotón de rayos X incidente el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón), electrones secundarios (debido a la baja energía de los secundarios, en su viaje hacia el exterior de la muestra van perdiendo energía por diferentes interacciones, de forma que solo los que están muy próximos a la superficie tienen alguna probabilidad de escapar del material y llegar a nuestro detector) y electrones retrodispersados (a mayor número atómico, mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química), siendo estos últimos los que se van a utilizar, que tienen el proceso en el que tras la incisión de los electrones en la muestra, estos son retrodispersados manteniendo una energía más o menos alta y emitidos a través de la superficie de la muestra.

El proceso específico de este microscopio electrónico de barrido consiste en:

- Focalizar con el haz de electrones sobre un punto de la muestra.
- Los electrones se encargan de barrer toda la zona seleccionada y se detecta la señal en el detector de electrones retrodispersados.
- Visualizar en la pantalla dicha zona. En este apartado se puede realizar pequeñas microfotografías para poder estudiarlas posteriormente y también se puede realizar microanálisis por Rayos X, que permiten conocer las fases presentes en las muestras.



(a)



(b)

Figura 8, Microscopio electrónico de barrido (a) y fundamentos de la técnica (b).

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LAS MUESTRAS

Para llevar a cabo nuestra observación de las muestras a través del microscopio electrónico de barrido, es necesario preparar nuestras muestras específicamente para su

análisis. De este modo se detallan los diversos pasos para la preparación de dicha muestra:

1º Cortar las fibras para la observación longitudinal y transversal.

Como primer paso, únicamente tenemos que marcar con un rotulador el corte sobre la fibra que vamos a realizar, para, una vez ya marcado, pegar la fibra sobre un prisma de acero con parafina, ya que la cortadora no posee ningún tipo de sujeción para las fibras.

Para pegarlo, tan solo hay que darle calor a la parafina y una vez caliente y en estado semilíquido, depositar la fibra y con la temperatura ambiente se va convirtiendo en estado sólido hasta quedar perfectamente pegado.

El siguiente paso es la colocación del prisma con la fibra en la cortadora (Struers, mod. Minitom) *figura 9*, y con un disco de diamante poco a poco ir cortando la fibra hasta obtener los diferentes cortes, para mas adelante analizar los cortes transversales y longitudinales, obteniendo éste último desbastando la fibra longitudinalmente hasta el centro de la misma.



Figura 9, Cortadora Struer Minitom.

2º Empastillado de las fibras.

Una vez cortadas las fibras, se realiza un portamuestras de latón, *figura 10*, el cual hay que mecanizar específicamente para cada longitud de fibras a analizar.

Ya mecanizado el portamuestras, colocamos las muestras en cada posición específica y se endurecerán para un perfecto acople con resina epoxi, con la que la dejaremos curar unas 24 horas para asegurarnos de una perfecta fijación.



Figura 10, Portamuestras.

3º Desbaste.

Ya fijadas las muestras con resina epoxi, toca desbastar con diferentes discos de SiC para conseguir una superficie lisa y libre de impurezas.

Las lijas con las que se trabaja son de diferente tamaño de grano, empezando por el de mayor tamaño (320), disminuyendo el mismo (600, 800, 1200) hasta llegar a la lija más fina de (2500).

Para la correcta ejecución, se utiliza agua como refrigerante y a partir de la lija de 800, no solo se limpia con alcohol 96 °C, sino que se limpia con ultrasonidos, *figura 11*, durante unos 10 minutos en cada cambio de lija, para evitar que queden partículas del abrasivo anterior entre una lija y otra.



Figura 11, Máquina de ultrasonidos.

4º Pulido.

El penúltimo paso es para eliminar todas las rayas de la superficie de la muestra que se han ido generando en el desbaste. Para esta acción se utilizan paños, y con líquido de partículas de diamante, *figura 12*, de 3 µm, 1 µm y 0.25 µm, que se pasan sucesivamente por la superficie de la muestra.

En este caso, también se limpia con ultrasonidos en los intercambios de los distintos paños.



Figura 12, Líquido de partículas de diamante.

5º Recubrimiento de carbono.

Para la observación de la muestra en el microscopio electrónico de barrido, se recubre la superficie con carbono, así, de este manera, la superficie se vuelve conductora y se puede generar las imágenes necesarias para su análisis.

4.3. OBSERVACIÓN DE LAS MUESTRAS

Ejecutado ya el procesado por láser y depositadas cada muestra en el portamuestras, llega el momento de observar la influencia de la velocidad de crecimiento sobre la morfología y el tamaño de las fases, con la consecuente influencia sobre las propiedades mecánicas y ópticas en las tres muestras obtenidas, las cuales han sido realizadas a velocidades diferentes, 25, 100 y 350 mm/h.

Dependiendo de las velocidades de crecimiento, se puede diferenciar distinta morfología y tamaño de las fases en cada unas de las muestras.

A continuación se muestran diversas imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido para su análisis. Se discutirá, tal y como se ha explicado, la morfología y tamaño de la microestructura, y se analizará la influencia de la velocidad de solidificación.

4.3.1. MUESTRA CRECIDA A 25 mm/h

Se pasa a estudiar la microestructura correspondiente a la fibra crecida a una velocidad de 25 mm/h, AGd25 a partir de las microfotografías obtenidas con el SEM.

En la *figura 13* se muestra el corte transversal y longitudinal de la muestra, donde no se observa porosidad ni fases proeutécticas. Las fibras para esta velocidad tienen un diámetro de unos 1.23 mm.

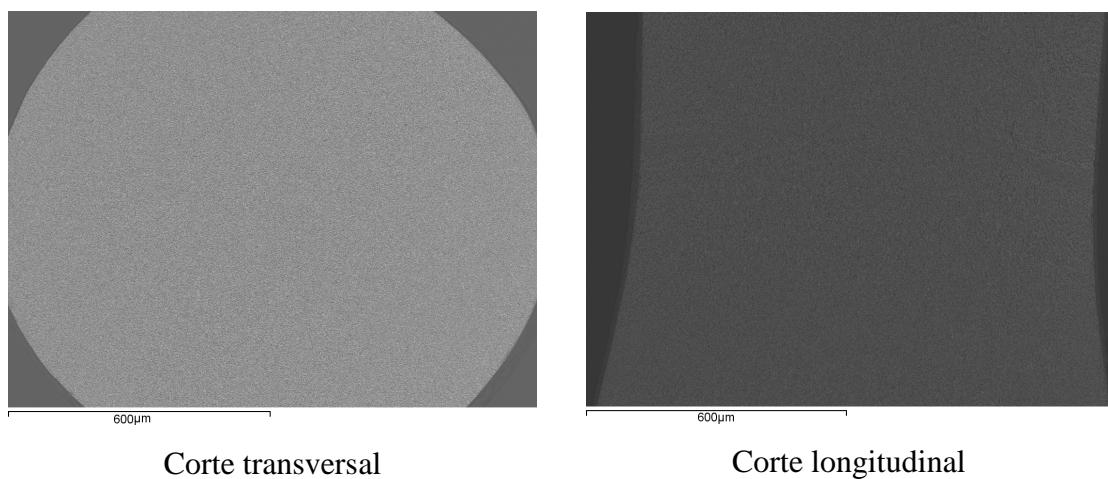


Figura 13, Vista general cortes a 25 mm/h.

En la *figura 14*, se puede observar el con detalle el corte transversal en la zona central (a) y en la zona periférica (b) de la muestra AGd25, donde no se observa ni porosidad ni fases proeutécticas. Se muestra que la microestructura consiste en una red interpenetrada de las dos fases eutécticas, Al_2O_3 (alúmina, fase negra) y $\text{GdAlO}_3 : \text{Eu}$ (perovskita, fase blanca). Así mismo, comparando la periferia y el centro queda patente la gran homogeneidad en la microestructura de estas muestras.

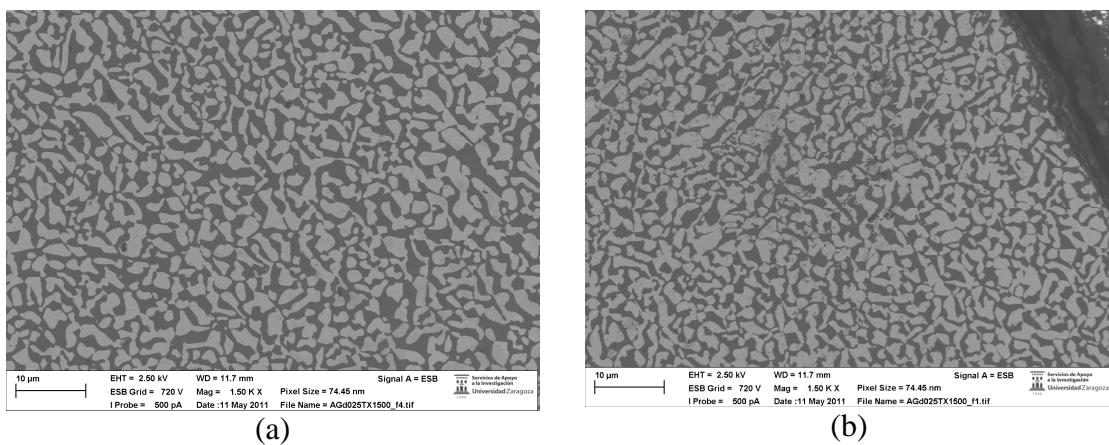
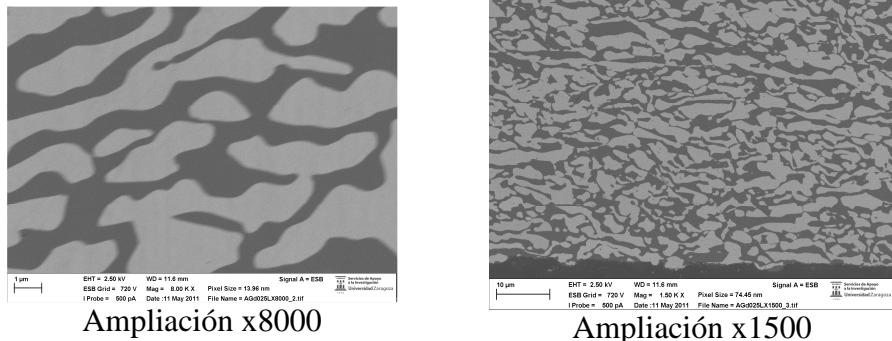


Figura 14, Zona central (a) y zona periférica (b).

La diferencia entre el corte transversal y longitudinal, *figura 15*, es la ligera elongación en la dirección de solidificación que se observa en este último, como corresponde a la solidificación direccional con la que hemos procesado las fibras.

Corte
longitudinal



Corte
transversal

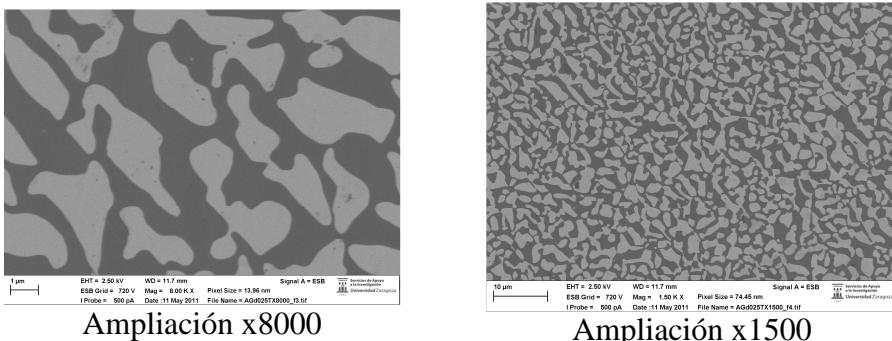


Figura 15, Microfotografías del corte longitudinal y transversal.

Por último gracias al microanálisis de Rayos X, figura 16, con el que se realiza un análisis composicional cuantitativo de la muestra y se ha determinado que la fase negra corresponde a Al_2O_3 y la fase blanca a GdAlO_3 : Eu tal y como se esperaba tras ver en el diagrama de fases del eutéctico correspondiente.

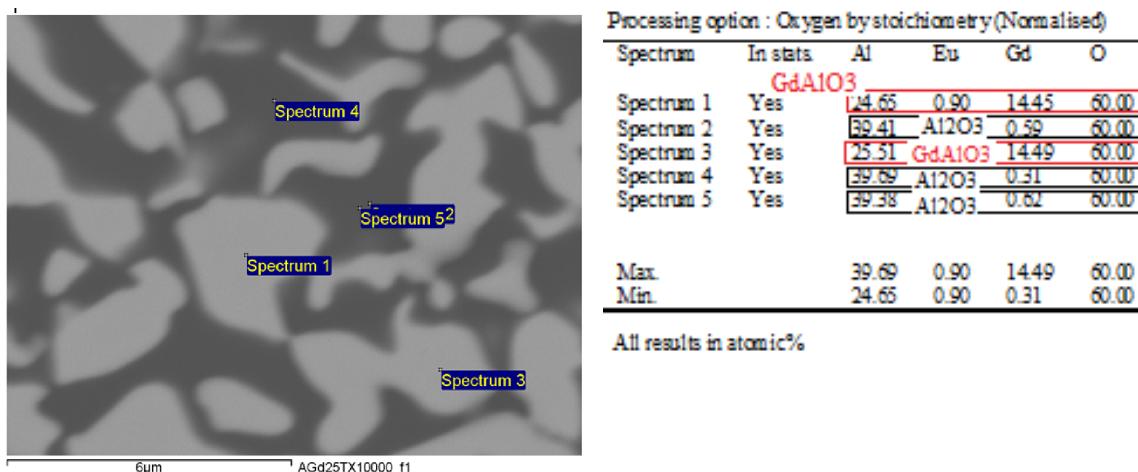
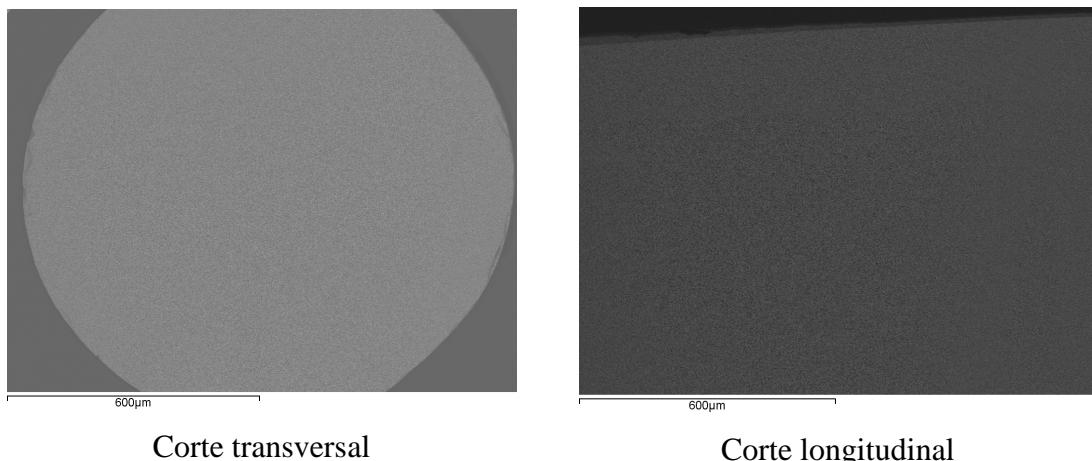


Figura 16, Microanálisis de Rayos X.

4.3.2. MUESTRA CRECIDA A 100 mm/h

A continuación, se pasa a estudiar la microestructura correspondiente a la fibra crecida a una velocidad de 100 mm/h, AGd100.

En la *figura 17* se muestra el corte transversal y longitudinal de la muestra, donde, de nuevo, no se observa porosidad ni fases proeutécticas. Las fibras en este caso tienen un diámetro de 1.2 mm.



Corte transversal

Corte longitudinal

Figura 17, Vista general cortes a 100 mm/h.

En la *figura 18*, de nuevo se puede observar el corte transversal en la zona central (a) y longitudinal en la zona periférica (b) de la muestra AGd100, en donde están ausentes las porosidades y las fases proeutécticas, y se muestra que la microestructura es homogénea con una microestructura interpenetrada de dos fases, tal y como ha ocurrido con la velocidad de 25 mm/h, salvo en la zona periférica en la que en algunas regiones se observa la aparición de microestructura fibrilar e interpenetrada. En cualquier caso, la estructura fibrilar es muy baja, prácticamente toda la muestra presenta microestructura interpenetrada.

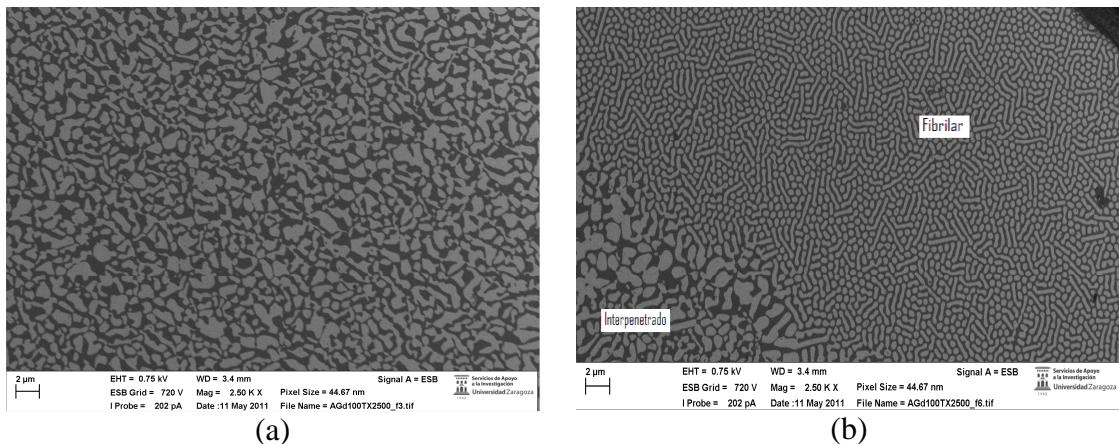
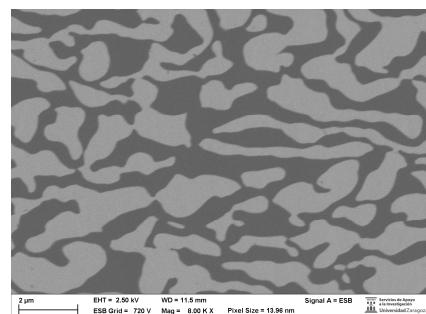


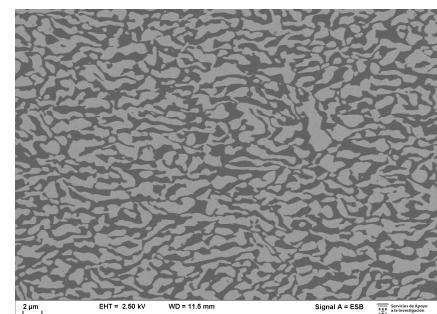
Figura 18, Zona central (a) y zona periférica (b).

De nuevo, la diferencia entre el corte transversal y longitudinal, figura 19, es la ligera elongación en la dirección de solidificación que se observa en este último, como corresponde a la solidificación direccional con la que hemos procesado las fibras.

Corte longitudinal

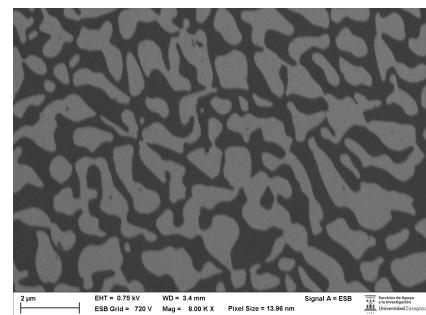


Ampliación x8000

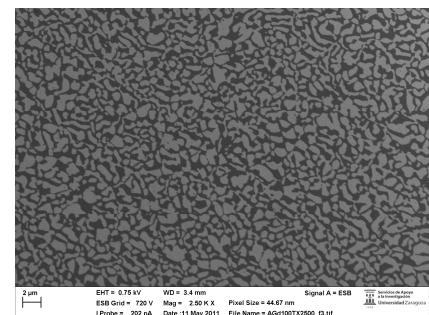


Ampliación x2500

Corte transversal



Ampliación x8000



Ampliación x2500

Figura 19, Microfotografías del corte longitudinal y transversal.

4.3.3. MUESTRA CRECIDA A 350 mm/h

También se procesó a una velocidad de 350 mm/h la muestra AGd350. En este caso el procesado, se llevó también a cabo en atmósfera oxidante, en aire.

En la *figura 20* se muestra el corte transversal y longitudinal de la muestra, donde no se observan fases proeutécticas. Las fibras en este caso tienen un diámetro de 1.35 mm.

En el corte transversal se ve un pequeño poro mientras que en el longitudinal está libre de inclusiones gaseosas. La aparición de poros a alta velocidad de procesado queda explicado al resultar más fácil que las burbujas del fundido queden atrapadas en el sólido cuando crecen rápido (Oliete y Peña, 2007). En cualquier caso, el % de porosidad es muy bajo ($< 0.5\%$), con lo que se puede pasar por alto.

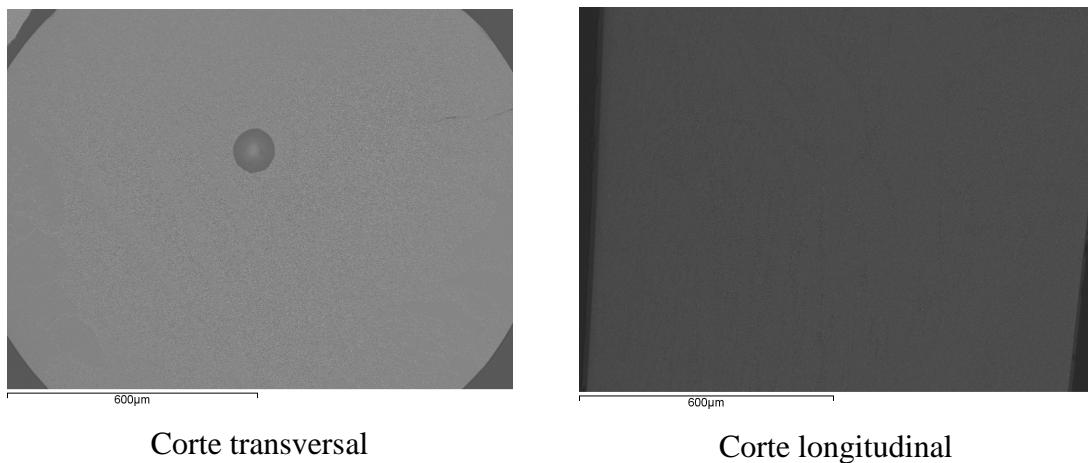


Figura 20, Vista general cortes a 350 mm/h.

En la *figura 21*, de nuevo se puede observar el corte transversal en la zona central (a) y longitudinal en la zona periférica (b) de la muestra AGd350, en donde tampoco se encuentra porosidad y fases proeutécticas, mostrándose también una microestructura en la que coexisten una microestructura interpenetrada de dos fases y una estructura fibrilar. En este caso la estructura fibrilar aparece en mayor proporción que en AGd100.

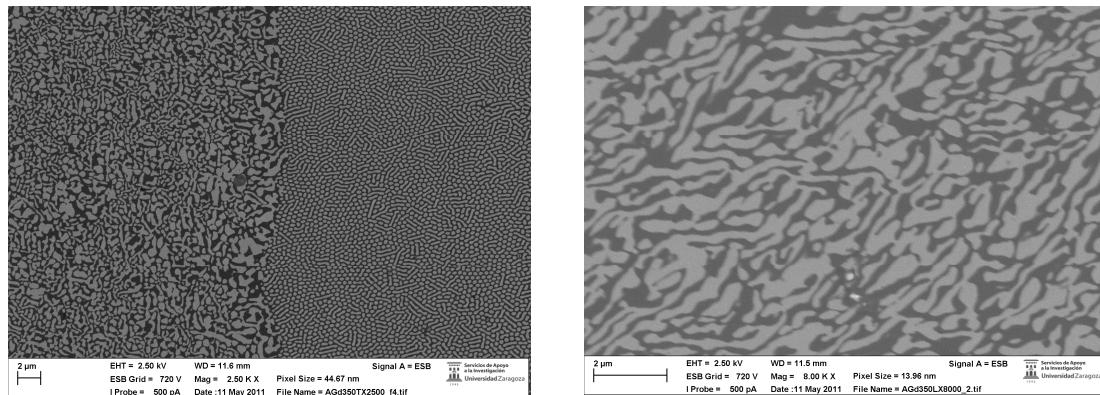
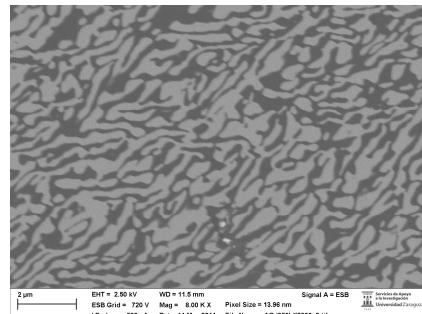


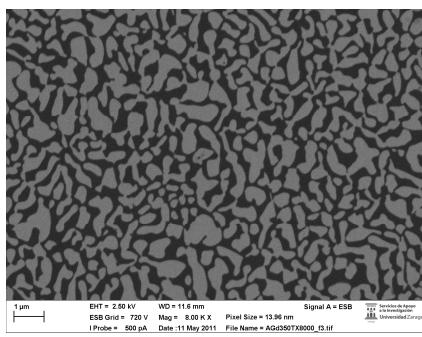
Figura 21, Zona central (a) y zona periférica (b).

De nuevo, la diferencia entre el corte transversal y longitudinal, *figura 22*, es la ligera elongación en la dirección de solidificación que se observa en este último, como corresponde a la solidificación direccional con la que hemos procesado las fibras.

Corte longitudinal

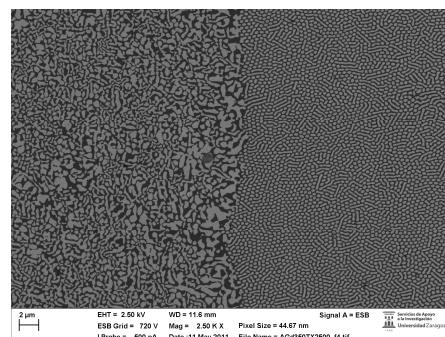
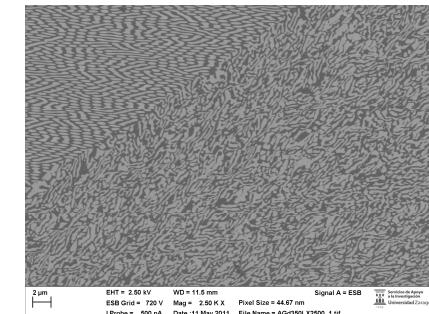


Corte transversal



Ampliación x8000

Ampliación x2500



Ampliación x8000

Ampliación x2500

Figura 22, Microfotografías de los cortes longitudinales y transversales.

4.4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE LA MICROESTRUCTURA

En este trabajo se ha realizado el procesado de fibras del sistema Al_2O_3 - Gd_2O_3 con 1% Eu_2O_3 . Esta composición fue procesada a diferentes velocidades: 25, 100 y 350 mm/h; estos cambios de velocidades influyen de manera importante en la microestructura de nuestras fibras, tanto en morfología como en tamaño de las fases.

En todas las velocidades de procesado obtenemos una microestructura con las dos fases presentes en el eutéctico, Al_2O_3 y $\text{GdAlO}_3 : \text{Eu}$. A bajas velocidades aparece una microestructura interpenetrada, que aparece en los eutécticos binarios Al_2O_3 -YAG (Pastor et al, 2005) y Al_2O_3 -ErAG (Mesa et al, 2010) hasta velocidades de 750 mm/h.

Sin embargo, en nuestro caso al aumentar la velocidad empiezan a aparecer dominios fibrilares, que van creciendo a medida que aumenta la velocidad de crecimiento. La coexistencia entre microestructura fibrilar e interpenetrada es clara en la muestra crecida a 350 mm/h.

Por otro lado, la velocidad influye de manera significativa en el tamaño de las fases, tamaño que se puede cuantificar con la medida del interespaciado o distancia interlaminar λ , que mediante la *figura 23* se puede ver visualmente la medición.

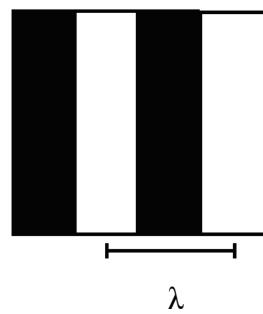


Figura 23, Distancia interlaminar.

Se ha comprobado que al aumentar la velocidad de procesado, la distancia interlaminar disminuye (Hunt y Jackson, 1966), esta relación queda reflejada en la siguiente ecuación:

$$\lambda^2 \times v = C$$

Donde λ es la distancia interlaminar, v es la velocidad de procesado y C es una constante que depende del material. Para esta constante interesan valores bajos, ya que darán lugar a microestructuras finas y, por tanto, con mejores propiedades mecánicas.

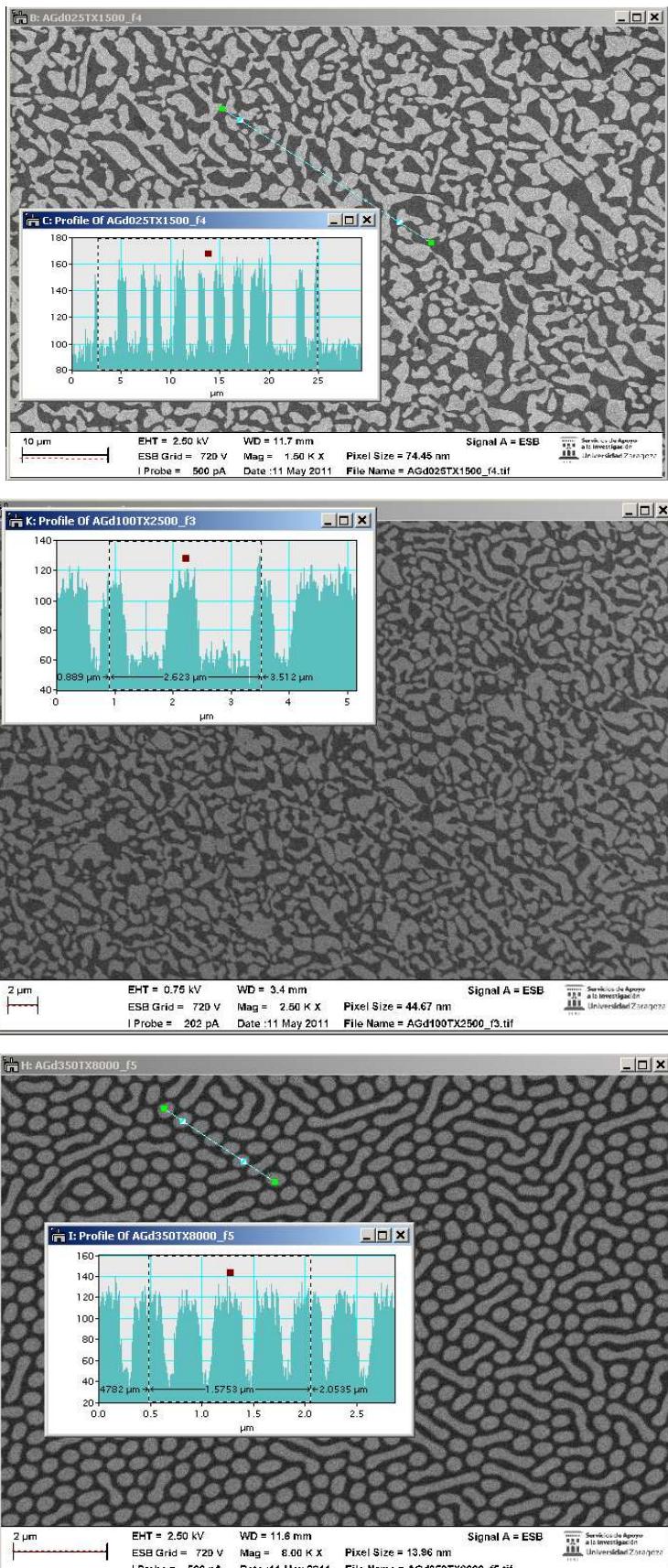
Para calcular la distancia interlaminar, λ , mencionada anteriormente, se han utilizado las microfotografías del SEM. Como criterio para la determinación de λ se define ésta como la distancia desde el centro de una de las fases blancas hasta el centro de la siguiente fase blanca.

En concreto, para realizar estas medidas, se han seleccionado las micrografías de secciones transversales de las muestras.

Se ha calculado la distancia tanto en las zonas interpenetradas, como en las zonas de tipo fibrilar, utilizando métodos de interpretación y el programa informático *Digital Micrograph*. Las medidas se realizan de la siguiente forma:

- En cada microfotografía se realiza un proceso de calibración.
- Se traza sobre las micrografías un mínimo de siete líneas de modo que intersecten varias interfaces.
- Realizada las trazas, se genera un histograma de niveles grises de las líneas que se han trazado, y a partir de dicho gráfico se obtiene un valor promedio de la distancia interlaminar.

A continuación se muestra en la *figura 24*, micrografías de las mediciones de la distancia interlaminar de las tres velocidades de procesado realizadas.



Medición de la distancia
interlaminar para una
velocidad de 25 mm/h.

Medición de la distancia
interlaminar para una
velocidad de 100 mm/h.

Medición de la distancia
interlaminar para una
velocidad de 350 mm/h.

Figura 24, Medición de la distancia interlaminar.

En la figura 25 se muestra un resumen donde se detallan los valores de λ para cada una de las fibras crecidas a distintas velocidades.

Velocidad (mm/h)	Tipo de microestructura	λ (μm)
25	Interpenetrada	2.4 ± 0.5
100	Interpenetrada	1.3 ± 0.3
	Fibrilar	1.0 ± 0.2
350	Interpenetrada	0.6 ± 0.2
	Fibrilar	0.4 ± 0.05

Figura 25, Resumen de los valores de λ .

Interpenetrado y fibrilar

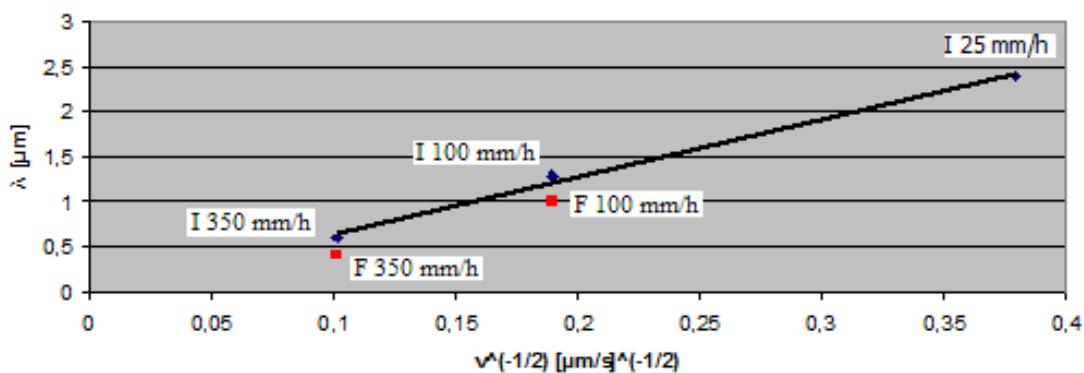


Figura 26, Representación $\lambda - v^{\frac{-1}{2}}$. (●) Puntos experimentales. (—) Ajuste lineal.

Como se puede observar, a medida que se aumenta la velocidad de crecimiento, el espaciado interfásico va disminuyendo.

Según la ley de Hunt-Jackson, citada anteriormente, se observa una dependencia lineal entre los dos parámetros, figura 26, estimándose una constante C ($\lambda v^{\frac{-1}{2}} = C$) de $6.4 \mu\text{m}^{\frac{3}{2}} \text{s}^{\frac{-1}{2}}$ ó $40.5 \mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$

Al comparar este resultado con los valores de los eutécticos Al_2O_3 - YAG, Al_2O_3 - $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, con valores de C de $110 \mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (Oliete et Peña, 2007) y $135 \mu\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (Mesa et al, 2010), se ve que es inferior, lo que indica que, para la misma velocidad, conseguimos estructuras más finas en el caso de los eutécticos con perovskita que en los eutécticos con granate.

5. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS FIBRAS EUTÉCTICAS

5.1. INTRODUCCIÓN

Una vez realizada la caracterización microestructural de las fibras eutécticas Al₂O₃ - GdAlO₃: Eu, dependiendo de la velocidad de crecimiento, se ha realizado la caracterización óptica de las muestras a temperatura ambiente. Para la caracterización óptica se ha determinado la luminiscencia utilizando un simple proceso con una luz blanca, monocromadores y un detector para observar su emisión, siendo en este caso el responsable de dicha emisión el Eu³⁺.

5.2. NIVELES ELECTRÓNICOS DEL Eu³⁺

Algunas propiedades de mayor importancia de los materiales sólidos son la disposición de los átomos y de las interacciones que existen entre los átomos y las moléculas constituyentes. Bien es sabido que los átomos constan de núcleos muy pequeños que, a su vez, están compuestos de protones y neutrones, todo esto rodeado de electrones en movimiento.

Cada elemento químico se caracteriza por el número de protones del núcleo o numero atómico (Z), que en el caso de los átomos eléctricamente neutros, el número atómico coincide con el número de electrones, cifra que asciende en nuestro caso a 63 para el Europio.

A finales del siglo XIX se estableció un conjunto de principios y leyes conocido como mecánica cuántica. La primera consecuencia de la mecánica cuántica fue el modelo atómico de Bohr simplificado, donde se supone que los electrones giran alrededor del núcleo atómico en orbitales discretos.

Un principio de la mecánica cuántica estipula que las energías de los electrones están cuantizados, es decir, los electrones sólo pueden tener valores específicos de energía. Resumiendo, un electrón puede cambiar de energía, pero al hacerlo deberá

realizar un salto cuántico a valores de energía permitidos, bien superiores (con absorción de energía), o bien inferiores (con emisión de energía), lo que quiere decir que, estas energías permitidas al electrón están asociadas con niveles o estados energéticos.

Puesto que el modelo atómico de Bohr presentaba algunas limitaciones significativas a causa de su incapacidad para explicar varios fenómenos relacionados con los electrones, se encontró la respuesta a estas deficiencias con la mecánica ondulatoria y un modelo más adecuado del átomo. En el modelo de la mecánica ondulatoria, se considera que el movimiento de un electrón se describe mediante los principios matemáticos que rigen el movimiento de las ondas.

Aplicando el modelo atómico de la mecánica ondulatoria, se puede caracterizar que cada electrón de un átomo está definido por cuatro parámetros, a los que llamamos números cuánticos, que determinan el tamaño, la forma y la orientación espacial de la densidad electrónica.

Estos números cuánticos separan los distintos niveles energéticos de Bohr en otros subniveles.

Dichos niveles están determinados por el número cuántico principal n, que corresponden a n: 1, 2, 3, 4, 5, etc.

El segundo, número cuántico del momento angular, l, significa el subnivel y esta definido mediante una letra minúscula: s, p, d, o f. (s → l=0, p → l=1, d → l=2, f → l=3). El número de estos subniveles está restringido por el valor de n. (l → desde 0 hasta n-1). El número de estados energéticos para cada subnivel está determinado por el tercer número cuántico, m_l. (m_l → Desde -l hasta +l).

Cada electrón tiene asociado un momento de espín, que puede estar orientado hacia arriba o hacia abajo. El cuarto número cuántico m_s, está relacionado con este momento de espín y tiene dos valores posibles ($\frac{\pm 1}{2}$), uno para cada orientación del espín.

Tras esta breve explicación sobre las características de los modelos atómicos, se va a concretar a este estudio, que en este caso se analiza el Eu³⁺.

El europio tiene un total de 63 electrones, figura 27, cuya distribución es la siguiente: En la primera capa tiene 2 electrones, en la segunda tiene 8 electrones, en su tercera capa tiene 18 electrones, en la cuarta, 25 electrones, en la quinta capa tiene 8 electrones y en la sexta, 2 electrones. En este caso, al ser Eu³⁺, el estado de oxidación es 3, lo que quiere decir que 2 electrones de la capa 6s y otro electrón de la capa 4f que se pierden, es decir, obtenemos una configuración electrónica de 4f6, que quiere decir que hay 6 electrones en la capa n = 4 dentro de los orbitales f, orbital obtenido mediante la regla de Hund, la cual dice que al llenar los orbitales de igual energía, los electrones se distribuyen, siempre que sea posible, con sus espines paralelos, queriendo decir que no se cruzan y, de este modo, la partícula subatómica es más estable (tiene menos energía).

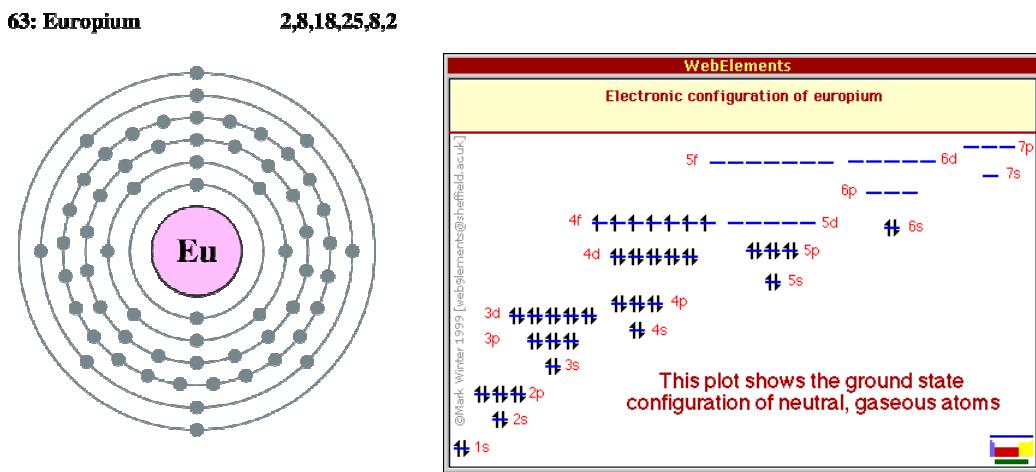


Figura 27, Configuración electrónica de Eu y Eu³⁺.

La designación de los niveles de configuración de 4f6 (Eu³⁺), mediante la degeneración de espín, expresada por la siguiente nomenclatura: $^{2S+1}L_J$, en la que el superíndice, que contiene la S, la cual se describe como el momento de espín total, teniendo en este caso 6 espines orientados en dirección ascendente y paralelos, con un valor de $\frac{1}{2}$ cada espín, se obtiene un valor de momento de espín (s) de 3. La L es el momento angular orbital total, que define las posiciones en los orbitales del mismo, obteniendo a través de la degeneración ($2L + 1$) un valor de L de 3, designado como F. El subíndice J o momento angular total, que se obtiene por el acoplamiento espín – órbita ($\lambda \bar{L} \cdot \bar{S}$), se obtiene de la suma y resta de L (3) y s (3), puesto que va desde $|L-S|$

hasta L+S, obteniendo en este caso 7 niveles que van del 0 al 6, siendo el 0 el nivel fundamental, es decir, el que menor energía posee.

En este estudio, los niveles electrónicos que obtenemos del ión Eu^{3+} son los representados en la *figura 28*.

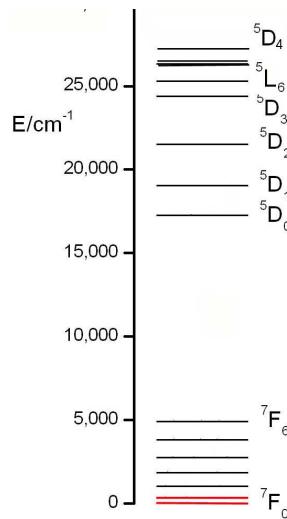


Figura 28, Niveles de electrónicos del ión Eu^{3+} .

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

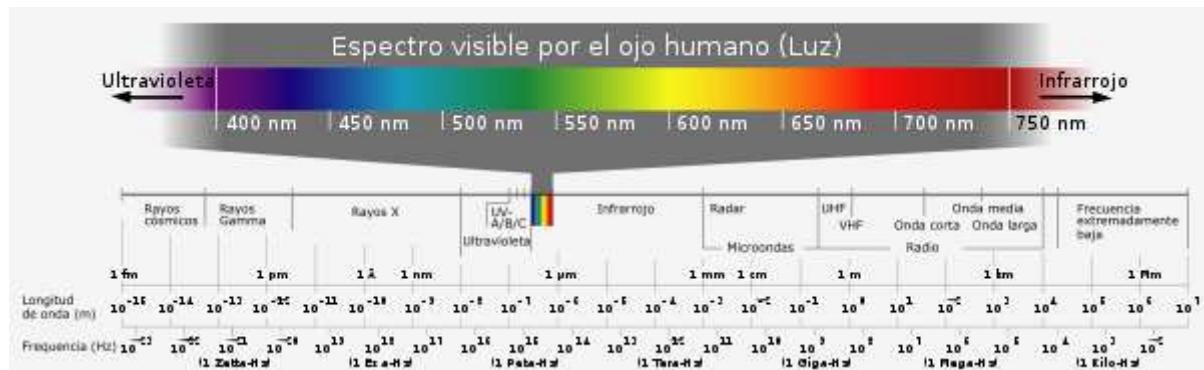
Ya sabida la configuración electrónica del ión luminiscente a estudio, se procede a la explicación del procedimiento experimental para obtener las propiedades ópticas del Eu^{3+} . El esquema general del experimento se presenta en la *figura 29*:



Figura 29, Esquema de la instalación experimental para estudiar la luminiscencia del material.

Para la realización del estudio, una fuente de luz blanca emite hacia un monocromador, el cual selecciona una longitud de onda (λ), la inversa de la energía, que excita a la muestra, y una vez esta muestra ha sido excitada, se desexcita emitiendo luz hacia el segundo monocromador, que gracias al detector, permite observar la intensidad de la luz emitida.

En este estudio se utilizan longitudes de onda (λ) de luz visible, rango que podemos observar en la *figura 30*.



5.4. EXPERIMENTOS DE LUMINISCENCIA

El estudio se ha realizado sobre dos muestras eutécticas Al_2O_3 - $\text{GdAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, las cuales han sido procesadas por láser a diferentes velocidades de solidificación, una a 100 mm/h y otra a 350 mm/h.

Sobre estas muestras se ha realizado un experimento de emisión y otro de excitación, que se explican a continuación.

5.4.1. EXPERIMENTO DE EMISIÓN

La emisión, es el proceso por el cual un átomo, una molécula o un núcleo, en un estado excitado, pasa a un estado de energía más bajo. Se puede observar el experimento de emisión fácilmente en la *figura 32*, en la que un electrón emite espontáneamente un fotón al efectuar un tránsito desde un estado excitado al estado fundamental.

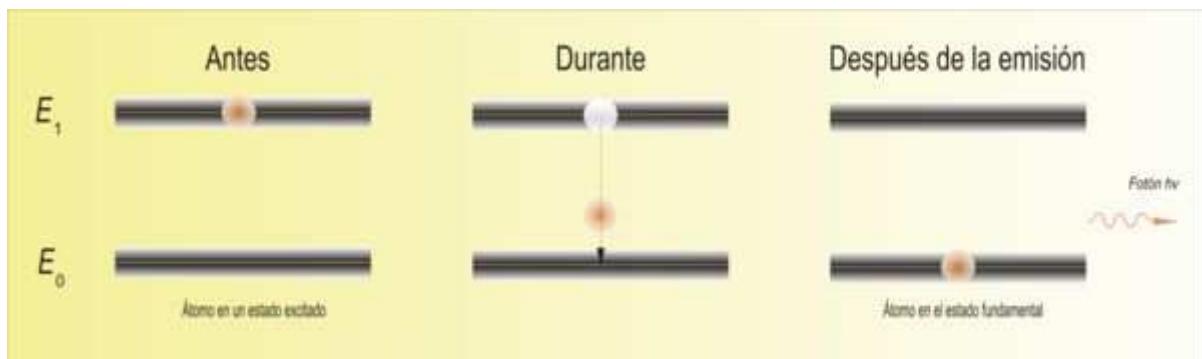
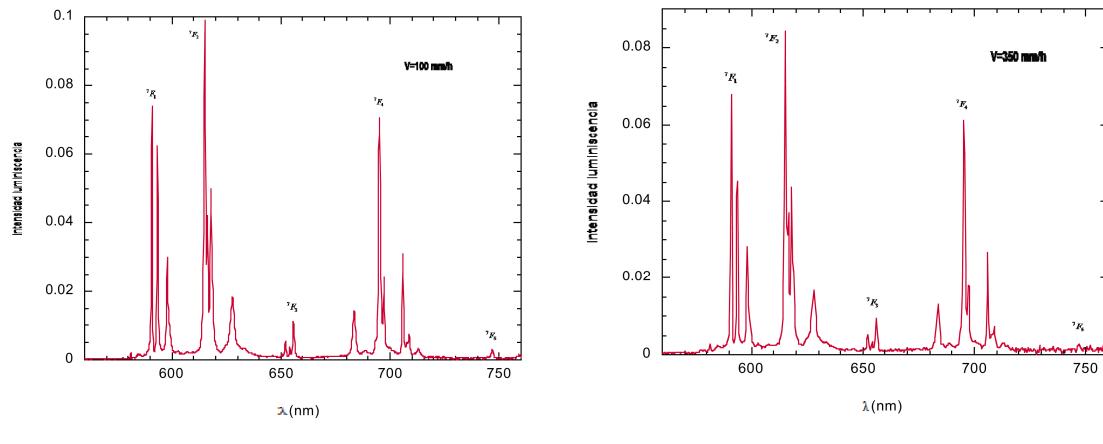


Figura 32, Secuencia de emisión.

En el caso de nuestras muestras, hemos excitado con luz violeta y observado una emisión roja. Se ha observado un máximo en la emisión cuando se excita con una $\lambda = 390$ nm, el cual ha sido seleccionado mediante un barrido en pantalla hasta encontrar la señal maximizada.

Excitando con una λ fija de 390 nm y barriendo con el segundo monocromador, la longitud de onda de la luz emitida obtenemos el siguiente espectro para las muestras crecida a 100 y a 350 mm/h.

Con la realización del estudio con una excitación a 390 nm, se recogió luz de emisión desde 400 hasta 800 nm. para las muestras procesadas con láser a velocidades de 100 y 350 mm/h. Puesto que entre los valores de 400 y 800 nm existe información que no revela datos importantes, se han ajustado las gráficas a valores de 590 y 750 nm, *figura 33*.



Luminiscencia a velocidad de 100 mm/h.

Luminiscencia a velocidad de 350 mm/h.

Figura 33, Comparación luminiscencia a diferentes velocidades.

Podemos observar que la emisión es muy similar en ambos eutécticos, en donde para ambos la emisión mas intensa corresponde a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, en 614 nm, correspondiente al rojo intenso que se observa visualmente en el experimento, lo cual indica que para el caso de propiedades ópticas, el tamaño de la microestructura no representa un parámetro a considerar.

¿A qué es debida la emisión observada? En principio la atribuimos al Eu^{3+} que se ha introducido como dopante en el eutéctico.

Para entender el mecanismo por el cual excitando con luz violeta se obtiene la luz roja, se va a los niveles de energía del ión luminiscente, *figura 34*.

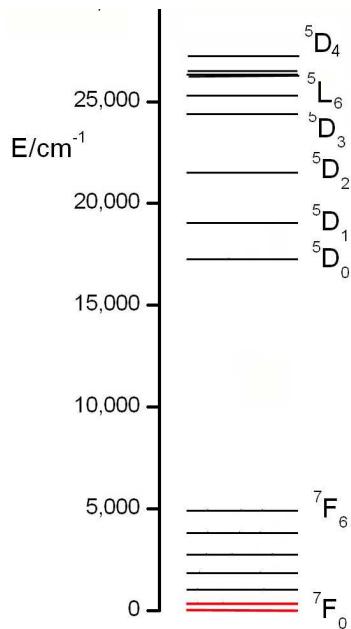


Figura 34, Niveles de energía del ión luminiscente.

Con los niveles electrónicos se puede observar que al seleccionar $\lambda = 390$ nm en la luz que llega a la muestra, el electrón que está en el nivel fundamental 7F_0 se excita al nivel 5L_6 . Desde allí se desexcita no radiativamente, a través de vibraciones de la red, hasta el nivel 5D_0 . Desde ese nivel se desexcita hasta a los niveles F emitiendo luz correspondiente a las distintas energías. El segundo monocromador va seleccionando las distintas λ de la luz de salida y se observan las distintas transiciones desde 5D_0 al 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 , 7F_5 .

La figura 35 presenta el espectro de emisión convenientemente etiquetado.

- 595 nm $\rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
- 614 nm $\rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
- 650 nm $\rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
- 700 nm $\rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
- 750 nm $\rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$

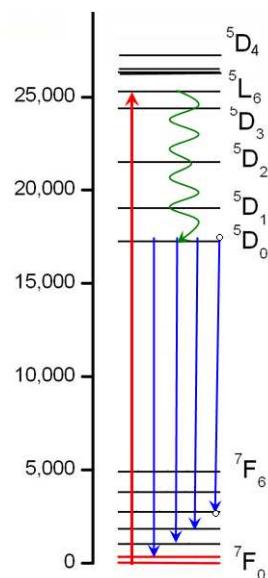


Figura 35, Valores energéticos.

5.4.2. EXPERIMENTO DE EXCITACIÓN

Este experimento se realiza para la comprobación de que los resultados obtenidos son propios del ión luminiscente que se esta analizando, es decir, Eu^{3+} .

Para realizarlo, el proceso se realiza dejando ``móvil'' el primer monocromador, que variará entre los 250 y 600 nm, y el segundo monocromador se deja ``fijo'' a 615 nm, el cual será el máximo de intensidad, y de este modo se va obteniendo el espectro de excitación, el cual tiene que coincidir lógicamente con el espectro de absorción propio del Eu^{3+} , figura 36, lo que significa que la luminiscencia corresponde a nuestro ión.

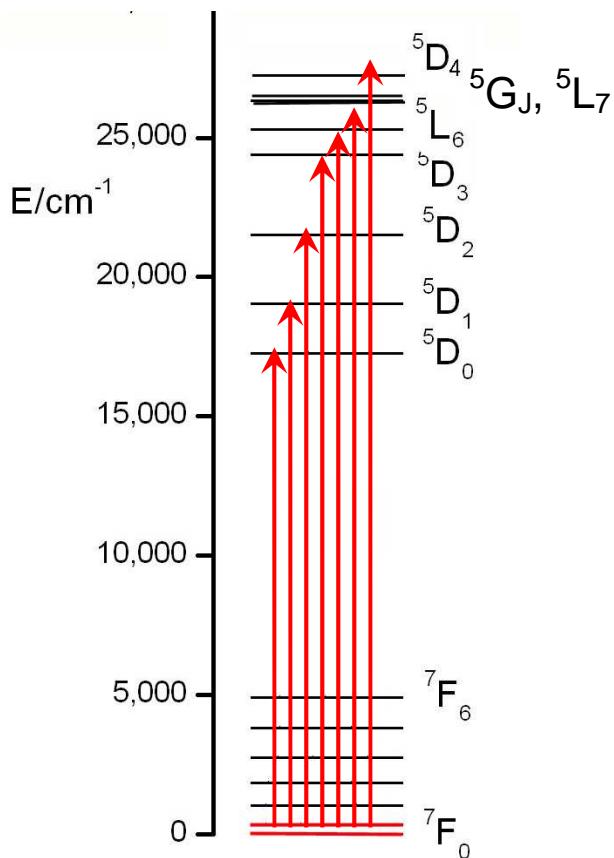


Figura 36, Espectro de absorción.

A continuación se muestran las graficas que ratifican dicha prueba y similitud con las intensidades del material a estudio:

Esta primera grafica, *figura 37*, recoge luz en 615 nm y excita entre 350 y 600 nm para la muestra realizada a una velocidad de 100 mm/h.

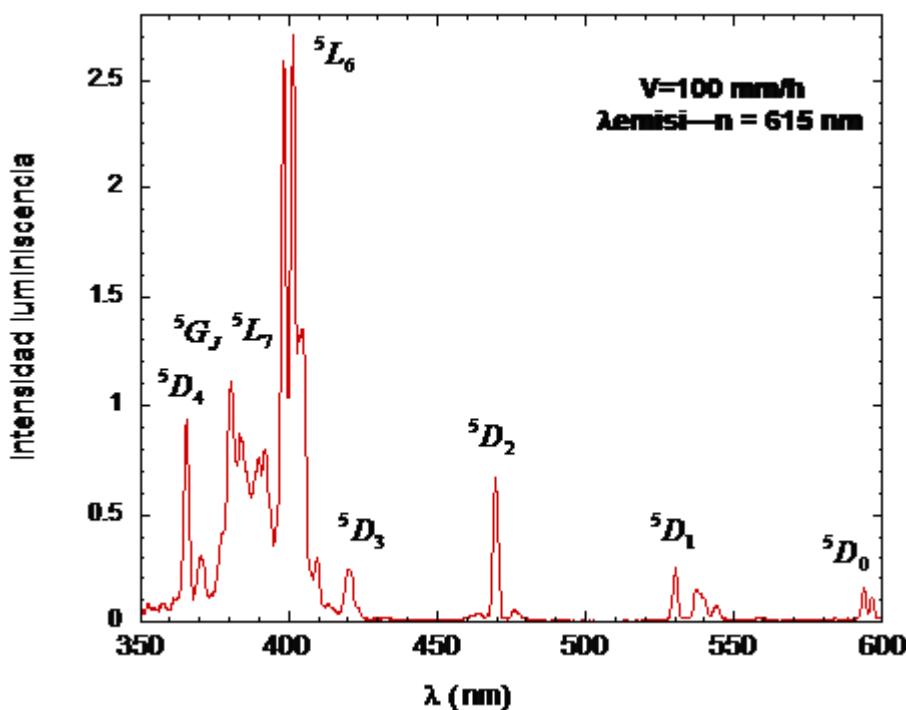


Figura 37, Diagrama de niveles de luminiscencia a velocidad de 100 mm/h.

En esta segunda gráfica, figura 38, recoge luz también en 615 nm y excita entre 350 y 600 nm para la muestra realizada a una velocidad de 350 mm/h.

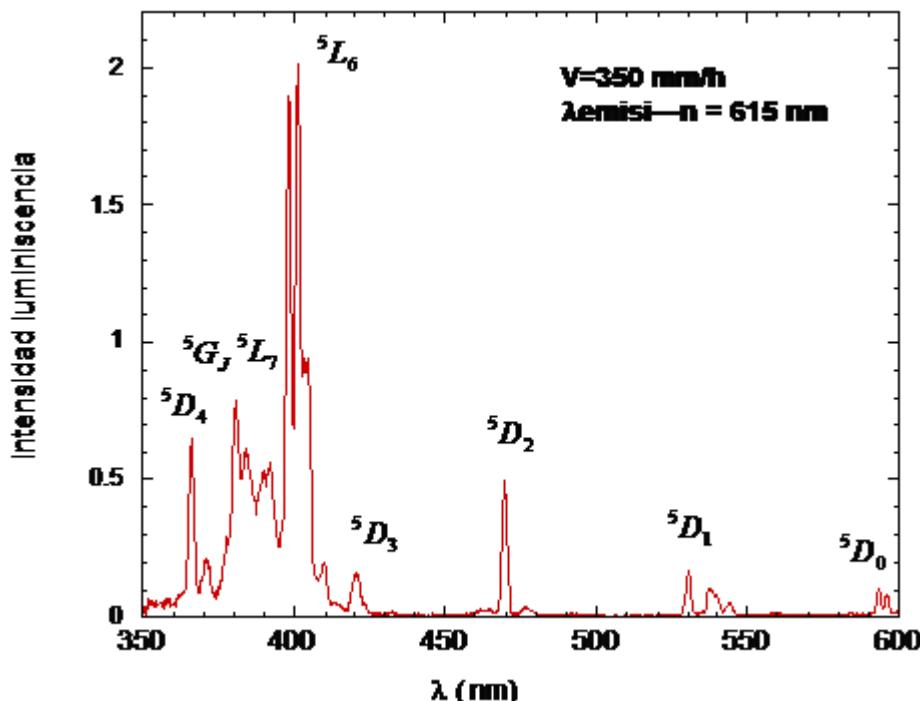


Figura 38, Diagrama de niveles de luminiscencia a velocidad de 350 mm/h.

En conclusión, como se observa rápidamente con las gráficas, la diferencia que existe entre procesar una muestra a 100 mm/h como a 350 mm/h, para pruebas de luminiscencia, apenas se aprecia, puesto que las intensidades son muy similares. De este modo, no hay diferencia en luminiscencia según la velocidad de procesado.

6. CONCLUSIONES

Durante el transcurso de este proyecto, se han procesado y analizado fibras cerámicas eutécticas Al₂O₃-GdAlO₃: Eu³⁺.

Se han procesado las fibras utilizando el método de zona flotante asistido por láser a distintas velocidades de crecimiento, que van desde 25 a 350 mm/h, obteniendo como resultado final, fibras cilíndricas con el objetivo de analizar sus características microestructurales y sus propiedades ópticas. La utilización de esta técnica de procesado ha permitido crecer a velocidades elevadas manteniendo el crecimiento eutéctico.

El estudio se centra en conocer como varían las propiedades y características en función de los parámetros de procesado, cuyo objetivo es obtener un material con un excelente comportamiento microestructural y óptico.

En cuanto al estudio de la microestructura por SEM se ha encontrado para todas las velocidades que las muestras se presentan libres de fases proeutécticas y prácticamente libres de poros, únicamente se ha observado porosidad, inferior al 0,5 %, en el caso de las muestras procesadas a 350 mm/h. La microestructura consiste en las 2 fases eutécticas, Al₂O₃ y GdAlO₃: Eu. La morfología y tamaño de las fases depende fuertemente de los parámetros de procesado. Para bajas velocidades → microestructura homogénea constante en una red interpenetrada de las 2 fases.

A medida que aumentamos la velocidad de procesado aparece microestructura fibrilar coexistiendo con la interpenetrada.

Así mismo, el tamaño de las fases decrece al aumentar la velocidad, siguiendo la ley cuadrática de Hunt-Jackson $\lambda^2 \times v = C$, obteniendo un valor de $C = 40.5 \mu\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, muy inferior a los valores obtenidos en otros eutécticos con fases granate, dando lugar por lo tanto a microestructuras más finas. El ajuste a dicha ley permite además, un control microestructural a partir de los parámetros de procesado.

Para obtener fibras con unas buenas propiedades es necesaria una microestructura completamente homogénea, fina y libre de imperfecciones. Para obtener una microestructura homogénea, sólo es posible a bajas velocidades de crecimiento (< 100 mm/h), dependiendo el tamaño de las fases presentes de esa velocidad, puesto que si se aumenta la velocidad, el tamaño de las fases de la microestructura es menor. Además, para conseguir una microestructura libre de imperfecciones es fundamental asegurarse de que se está utilizando la composición

correcta, evitando así la presencia de engrosamientos y/o fases proeutécticas, las cuales crean dificultades en las propiedades, obteniendo malos resultados, por eso, se debe realizar los crecimientos a bajas velocidades para evitar que pueda quedar gas atrapado en su interior al solidificar creando poros.

Como conclusión final podemos indicar que la microestructura puede ser controlada con los parámetros de procesado, pero no así las propiedades ópticas, que han resultado prácticamente independientes de la velocidad de crecimiento.

7. BIBLIOGRAFÍA

- J. Martín Sanjosé, M. A. Madre Sediles y J. M. Franco Gimeno. “Ingeniería de materiales para industria y construcción” Mira Editores, 2004.
- Pinto Gómez, A.R., et al., Influencia de la Microestructura en las Propiedades Mecánicas de Alta Temperatura de los Eutécticos Al₂O₃- Y₃Al₅O₁₂ Crecidos por Solidificación Direccional, Bol. Soc. Esp. Ceram., 44, 342-346 (2005).
- Ping Wu and Arthur D. Pelton. “Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems” Journal of Alloys and Compounds, 179 (1992) 259-287.
- P. B. Oliete et al. Advanced Materials 19 (2007) 2313.
- A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J. H. Lee, S. D. Durbin, B. M. Epelbaum, D. H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku. “Phase identification of Al₂O₃/ RE₃Al₅O₁₂ and Al₂O₃/ REAlO₃ (RE = Sm – Lu, Y) eutectics” Journal of Crystal Growth 218 (2000) 67-73.
- Ester, F.J. y Peña, J.I., Análisis de la zona fundida en el crecimiento del compuesto eutéctico Al₂O₃- ZrO₂ (Y₂O₃) por fusión zonal con láser, Bol. Soc. Esp. Ceram., 46, 240-246 (2007).
- L. Mazerolles, L. Perriere, S. Lartigue-Korinek, N. Piquet, M. Parlier. “Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites” Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 2301-2308.
- M. C. Mesa. “Procesado por fusión zonal con láser y caracterización de fibras eutécticas del sistema Al₂O₃- Er₂O₃” Memoria del trabajo fin de master.

- P. B. Oliete, J. I. Peña. "Study of the gas inclusions in Al₂O₃/ Y₃Al₅O₁₂ and Al₂O₃/ Y₃Al₅O₁₂/ ZrO₂ eutectic fibers grown by laser floating zone" Journal of Crystal Growth 304 (2007) 514-519.
- G. W. Young and A. Chait. "Steady-state thermal-solutal diffusion in a float zone" Journal of Crystal Growth 96 (1989) 65-95.
- R. Saéz, C. Cascales, P. Porcher, P. Maestro. "Tierras raras: Materiales avanzados" Real sociedad española de química (2000) 11-26.
- A. Briz, M. Fuente, L. Bautista, L. Aubouy, A. Paz, O. García, M. Varga, M. Tzvetkova, J. Parra. "Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones" Anuario de química (2006) 102 (4) 40-45.
- M. C. Mesa, P. B. Oliete, V. M. Orera, J. Y. Pastor, A. Martín, J. LLorca. "Microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ Er₃Al₅O₁₂ eutectic rods grown by the laser-heated floating zone method" Journal of the European Ceramic Society, 31 (7), 1241 – 1250, (2011).
- A. Salazar, J. Y. Pastor, J. LLorca, J. I. Peña, I. de Francisco, P. B. Oliete. "Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos Al₂O₃- ZrO₂ (Y₂O₃) y Al₂O₃- YAG procesados por solidificación direccional" Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 44(4) (2005) 193-198.
- J. Y. Pastor, J. Llorca, A. Salazar, P. B. Oliete, I. de Francisco, J. I. Peña. "Mechanical Properties of Melt - Grown Alumina – Yttrium Aluminum Garret Eutectics up to 1900 K". J. Am. Ceram. Soc 88 [6], 1488 – 1465, (2005).
- Hunt, J.D. y Jackson, K.A., Trans. Met. Soc. AIME 236, 843 852, (1966).
- Oliete, P.B. y Peña, J.I., Study of the gas inclusions in Al₂O₃- Y₃Al₅O₁₂ and Al₂O₃- Y₃Al₅O₁₂- ZrO₂ eutectic fibers grown by laser floating zone, Journal of Crystal Growth, 304, 514-519, (2007).