



Trabajo Fin de Grado

Síntesis de materiales tipo cerámico. Aplicaciones en el campo de energías renovables

Natalia Sánchez Jorge

Tutor: Antonio Diego Lozano Gorrín

Cotutor: Pedro Carlos Esparza Ferrera

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer este trabajo a todas las personas que no sólo me han apoyado y ayudado a lo largo de todos estos años, sino que han hecho posible haber llevado a cabo este proyecto.

En primer lugar, quiero hacer una mención a mi director de trabajo de fin de grado, Antonio Diego Lozano y cotutor Pedro Carlos Esparza Ferrera, por la paciencia, asesoramiento y ayuda en esta investigación, y por darme la oportunidad de trabajar con ellos. Además, me gustaría agradecer al profesor Víctor Lavín quien con total desinterés decidió ayudarme en muchos de los proyectos planteados.

Quiero mencionar también a María del Carmen Arévalo, una de las mejores profesoras que he tenido a lo largo de esta etapa y que hizo que el camino fuera mucho más ameno.

En segundo lugar, me dirijo a mi familia, en especial a mis padres y hermanos que siempre me han mostrado su cariño y apoyo, y que han hecho posible el haber conseguido disfrutar y estudiar el grado en Química.

También, agradezco a mi segunda familia, que son todos mis amigos que han permanecido a mi lado dándome sus mejores consejos, compartiendo buenos momentos y ayudándome en otros no tan buenos.

RESUMEN

La demanda de nanomateriales innovadores con propiedades excepcionales está creciendo, impulsada por su potencial en aplicaciones tecnológicas y científicas.¹ Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de materiales cerámicos tipo scheelita, más concretamente el wolframato de bario (BaWO_4), que muestra propiedades como su luminiscencia y una estructura de tipo tetragonal $I4_1/a$. A través de diversas técnicas avanzadas como difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y UV-Visible, este estudio aborda cómo estos materiales pueden contribuir al desarrollo de dispositivos electroópticos y otras aplicaciones en energías sostenibles. Además, se intenta investigar la modificación de estas propiedades mediante el uso de diferentes métodos sintéticos como el sol-gel y la liofilización, originando un compendio de datos que apoyan la viabilidad de estos compuestos en tecnologías emergentes.

PALABRAS CLAVE

Scheelita, aislante, dispositivos electroópticos, catalizadores, difracción de rayos X, espectroscopía Raman, caracterización estructural, liofilización, método sol-gel.

ABSTRACT

The demand for innovative nanomaterials with exceptional properties is growing, driven by their potential in scientific and technological applications. This work focuses on the synthesis and characterization of scheelite-type ceramic materials, specifically barium tungstate (BaWO_4), which exhibits properties such as its luminescence and tetragonal type structure $I4_1/a$ structure. Through various advanced techniques such as X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and UV-Visible spectroscopy, this study addresses how these materials can contribute to the development of electro-optic devices and other applications in sustainable energies. Additionally, an attempt is made to investigate the modification of these properties using different synthetic methods such as sol-gel and lyophilization, producing a compendium of data that supports the viability of these compounds in emerging technologies.

KEYWORDS

Scheelite, insulator, electro-optic devices, catalysts, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, structural characterization, lyophilization, sol-gel method.

ÍNDICE

.....	1
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Contexto actual.....	7
1.2. Energías renovables.....	8
1.2.1. Historia energías renovables.....	9
1.2.2. Tipos de energías renovables.....	11
1.2.3. Formas útiles de generar energía de manera renovable.....	11
1.3. Teoría de Semiconductores	13
1.4. Tungstato o wolframato.....	15
1.4.1. Scheelita	16
1.4.2. Composición estructural	17
1.4.3. Características estructurales.	18
1.4.4. Propiedades scheelita.....	19
2. OBJETIVO	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. Cálculos.....	22
3.2. Procedimiento teórico realizado.....	23
3.2.1. Esquema de calentamiento o tratamiento térmico para la descomposición inicial de carbonato.	24
3.2.2. Esquema de calentamiento o tratamiento térmico para la descomposición final de carbonato.	24
3.3. Técnicas de caracterización.....	25
3.3.1. Difracción rayos X (DRX)	26
3.3.2. Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (RD): determinación del band-gap ...	28
3.3.3. Espectroscopía Raman (FT-Raman) (RS)	31
3.3.4. Espectroscopía de absorción en la región infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	33
3.3.5. Análisis de fotoluminiscencia (PL)	34
3.4. Síntesis de monocristales de $Ba_{(1-x)}Sm_xWO_4$	36
3.4.1. Dopaje $Ba_{0,95}Sm_{0,05}WO_4$	36
3.5. Método de síntesis	37
3.5.1. Liofilización.....	37
3.5.2. Método sol-gel.....	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1. Difracción rayos X	39

4.2.	Medidas de reflectancia difusa. Determinación del band-gap	41
4.3.	Espectroscopía Raman (FT-Raman).....	44
4.4.	FT-IR	45
4.5.	Caracterización de fotoluminiscencia	47
5.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	49
5.1.	Líneas futuras de trabajo	49
5.2.	Conclusión.....	50
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Generación de energía basa en fuentes de Australia en (a) 1990 y (b) 2021 ³	8
Figura 2. Generación de electricidad comparada con otros países a partir de fuentes de energía renovables en el mundo. Años 2019-20 y 2020-21 ³	8
Figura 3. Esquema de la producción de hidrógeno libre.	13
Figura 4. Bandas de valencia y de conducción en un sólido ⁵⁹	15
Figura 5. Estructura cristalina de nanofósforo MWO ₄ (M=Ba, Ca y Sr).....	18
Figura 6. Representación poliédrica de la celda unitaria BaWO ₄ . La coordinación local correspondiente a los grupos dodecaedros [BaO ₈] y tetraédricos [WO ₄] se representa para los átomos de Ba y W, respectivamente ²⁸	19
Figura 7. Vista esquemática de la estructura cristalina de BaWO ₄ ⁴⁷	21
Figura 8. Representación fenómeno de difracción de rayos X sobre un plano.....	26
Figura 9. Instrumento utilizado para la difracción de rayos X. Imagen obtenida de panalytical ³⁴	28
Figura 10. (a) y (b) Espectrofotómetro (Cary 5000).....	31
Figura 11. (a) Microscopio Raman Renishaw inVia integrado con microscopio de fuerza atómica (b) Aumento microscopio.....	33
Figura 12. Espectro electromagnético ⁴³	34
Figura 13. Esquema de la fotoluminiscencia (PL) ⁶⁰	35
Figura 14. Espectrofotómetro de luminiscencia Andor Newton 303i ⁴⁵	35
Figura 15. Esquema del proceso sol-gel ⁵¹	38
Figura 16. Difractograma XRD del nanopolvo de BaWO ₄ obtenido por el equipo.....	40
Figura 17. Tauc plot por R _∞ (%) Basado en el método Tauc. Dependencia energética calculada de las propiedades ópticas del cristal BaWO ₄	42
Figura 18. Nanopolvo scheelita BaWO ₄	42
Figura 19. Espectro Raman obtenido.....	44
Figura 20. Espectro de transmitancia obtenido experimentalmente.	46
Figura 21. (a) y (b) Espectrofotómetro (Andor 303i) con la muestra.	48

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto actual

La migración ha experimentado un avance sin precedentes en los últimos años, lo cual ha puesto de manifiesto un cambio significativo en el panorama energético mundial. En 2023, la capacidad global de energía renovable se incrementó en un 50% con respecto al año anterior, siendo impulsado por medidas de asistencia de más de 130 países. Este avance se debe sobre todo a la expansión de China, que durante los últimos 5 años ha experimentado un incremento con respecto a las energías sostenibles. Esta tendencia se puede apreciar en la intención global de incrementar la capacidad de energía renovable para 2030.

Las energías renovables están previstas para transformar el “mix energético global”, y se prevé que representará el 42% de la producción eléctrica mundial en 2028. La solar fotovoltaica y la eólica, que ahora son más económicas que sus alternativas fósiles y no fósiles, lideran esta expansión, lo cual representará el 96% del crecimiento previsto. Este cambio es importante no solo para combatir el calentamiento global, sino para reforzar la seguridad energética e impulsar un desarrollo económico sostenible.

En el impulso renovable, se observa dificultades entre ellas en lo que respecta a la financiación en economías emergentes y en desarrollo, lo cual requiere de una mayor atención para asegurar una distribución equitativa de los recursos energéticos sostenibles. Poder superar estos obstáculos es esencial para alcanzar los objetivos globales y asegurar una transición energética justa².

Estas dinámicas, destacan la relevancia que tienen algunos materiales como en este caso el wolframato de bario ($BaWO_4$), el cual podría desempeñar un papel crucial en la mejora de la eficiencia y capacidad de tecnologías sostenibles, en especial, en el desarrollo de dispositivos electroópticos que podría optimizar la conversión de energía.

La figura 1, muestra el cambio porcentual comparativo de generación de energía entre 1990 y 2021. La figura 2 muestra la comparativa de otros países con respecto a las energías renovables utilizadas desde 2019-2021.

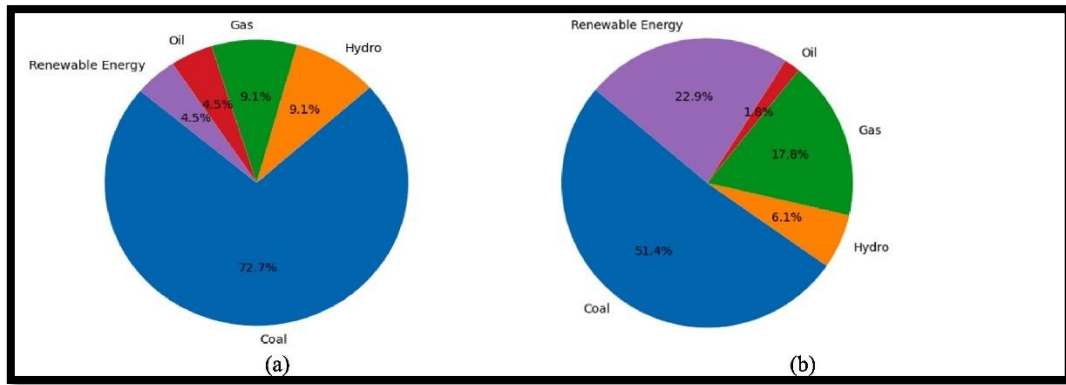


Figura 1. Generación de energía basa en fuentes de Australia en (a) 1990 y (b) 2021³.

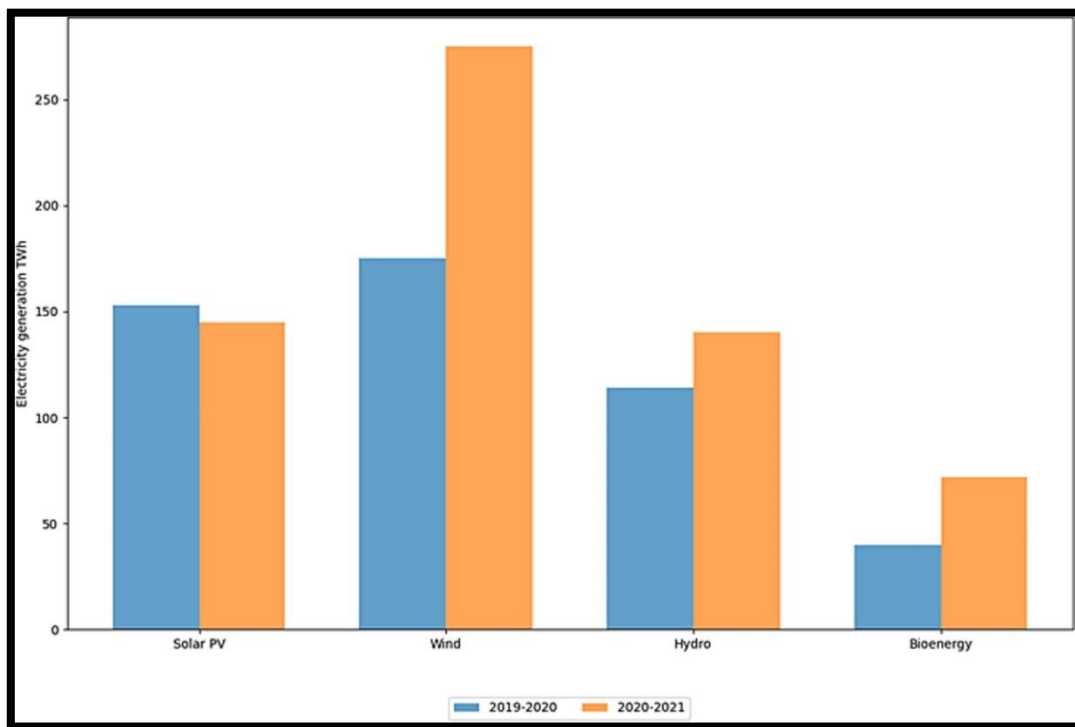


Figura 2. Generación de electricidad comparada con otros países a partir de fuentes de energía renovables en el mundo. Años 2019-20 y 2020-21³.

1.2. Energías renovables

Las tecnologías de energías renovables están teniendo un gran avance, impulsada por la urgencia de solventar el cambio climático y la necesidad de un cambio a una energía sostenible. En 2023, la energía renovable aumentó en casi un 50%, siendo este el crecimiento más rápido en las últimas dos décadas, con contribuciones en la energía solar fotovoltaica (PV) y la eólica³.

Las energías renovables son aquellas cuyo potencial es inagotable, es decir, provienen de la energía que llega a la Tierra de forma continua, como consecuencia de la radiación solar o de la atracción gravitatoria de la Luna que impulsa las mareas y lleva consigo la energía mareomotriz⁴.

Por otro lado, las energías no renovables son aquellas que existen en la naturaleza en una cantidad limitada, no se regeneran a corto plazo y, por ende, su utilización conlleva a su agotamiento. A diferencia de las energías renovables como la solar o la eólica, que pueden reponerse o son casi inagotables, las energías no renovables tardan millones de años en formarse. Los principales tipos de energía no renovables que se usan en el día a día son el carbón, el petróleo, el gas natural y el uranio. Por ello, al no poder reponerse rápidamente su uso implica su pérdida.

La energía se categoriza en tres tipos desde su origen hasta su uso final:

- Energía primaria: representa la energía obtenida por medio natural y sin procesar disponible se encuentra en recursos como el petróleo, carbón, gas natural, uranio... etc. Es la forma inicial de la energía antes de cualquier transformación.
- Energía secundaria: (conocida también como energía final) esta se produce a partir de la energía primaria. La electricidad y la gasolina son un ejemplo de ella, generada por la transformación de recursos primario.
- Energía útil: es la forma de energía que se utiliza para realizar trabajos útiles, como la energía mecánica empleada en un motor o la luz emitida por una bombilla. Algunas formas de energía primaria se convierten en energía útil sin necesidad de pasar por algunas formas de energía secundaria⁴

1.2.1. Historia energías renovables

Para poner un poco de contexto a lo que se refiere con las energías renovables y su importancia, se recalcará un poco en su origen.

Empezando desde sus inicios, la primera toma de contacto de la que se tiene evidencia como uso de una fuente de energía externa por parte de los humanos fue nada más y nada menos que el descubrimiento del fuego.

Avanzando en la historia, en la Edad Media surgen los molinos hidráulicos y de viento. A su vez, comenzó la proliferación del uso del carbón como fuente de energía por combustión

frente a la madera. Se debe a China el descubrimiento de la pólvora a finales de este siglo, el cual otorga un gran paso a las energías químicas.

En el siglo XVII y XVIII comienzan a hacerse lugar la física y química, con el desarrollo de la máquina de vapor, pilar de la Revolución Industrial. Aplicaciones en el transporte marítimo y en el ferrocarril.

Llegado el siglo XIX, la combustión de la madera junto con el petróleo y los combustibles fósiles tomaron gran protagonismo que hoy en día perdura. Con mayor conocimiento de la electricidad y electromagnetismo se hizo posible el paso de energía eléctrica a mecánica, llegando los motores de corriente continua, luego alterna, el transporte de la electricidad, el alumbrado eléctrico, etc. Finales de este siglo, Nikolaus August Otto inventa el motor de combustión interna, lo que comienza con la demanda de petróleo. A su vez, el consumo de electricidad continúa creciendo alimentado por las centrales hidroeléctricas y térmicas.

Siglo XX y XXI se descubren las bases de la energía nuclear “nueva etapa de la revolución industrial” se lleva a cabo la primera fisión nuclear del átomo de Uranio en 1938 de la mano de Otto Hahn. Cuatro años más tarde, Enrico Fermi construye el primer reactor nuclear. Se comienza con el desarrollo de aplicaciones bélicas usadas en los bombardeos de Hiroshima y Nagasaki, cuya amenaza marca la lo que se conoce como la Guerra Fría entre Estados Unidos y la Unión Soviética.

Finales de este siglo y principios del XXI, se empieza a hacer notable una preocupación por la contaminación, el cambio climático y la escasez de recursos fósiles. Entra el papel de la producción de **energías renovables**⁵.

“La hulla y el coque sustituyeron al carbón de leña, la luz de gas desplazó a la vela, la cocina de gas desalojó al hogar de carbón, y así sucesivamente. Y no había pasado un siglo desde la cruzada triunfal del gas cuando la electricidad vino, no sólo a conquistar nuevos territorios, sino a amenazar los dominios ya conquistados por el gas y a establecer sobre nuevas bases toda la economía energética⁶”

1.2.2. Tipos de energías renovables

Para abordar este problema, se ha observado un impulso global hacia la búsqueda de distintas alternativas para las energías renovables o verdes a los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural). Para entender de manera más clara lo que significan estos términos, se procede a conocer las fuentes de energía alternativas como pueden ser: la solar, la eólica, la mareomotriz y la biomasa⁷. Estas no son contaminantes, no son caducas y muchas de ellas gratuitas en su origen⁸.

1.2.3. Formas útiles de generar energía de manera renovable

Hoy en día, con vistas a obtener una energía 100% limpia, con nulas emisiones de CO₂ en su producción, el hidrógeno por el que se está apostando es por el hidrógeno verde obtenido a partir de fuentes renovables como la energía solar que emerge como un buen sustituto de los combustibles fósiles, principalmente a través de células fotovoltaicas que convierten la luz solar en electricidad⁹.

Un método efectivo para la energía generada es convertirla en lo que se conoce como “hidrógeno libre” o “hidrógeno verde” tiene muchas ventajas, ya que tiene fácil almacenamiento y transporte, una alta densidad energética y ausencia de emisiones de carbono ya que solo produce agua. El wolframato de bario se utiliza como catalizador en la producción de hidrógeno a través de la descomposición del agua bajo la irradiación de la luz visible. Esta técnica aprovecha la luz solar para desencadenar reacciones fotocatalíticas, lo que lo convierte en una técnica útil para la producción de hidrógeno. Gracias a sus propiedades fotocatalíticas, puede mejorar la eficiencia de las reacciones que convierten la luz solar en hidrógeno¹⁰.

La electrólisis del agua potenciada con la electricidad fotovoltaica destaca como una tecnología prometedora de producción de hidrógeno renovable, se proyecta que la energía fotovoltaica se convierta en la forma más económica de generación eléctrica en un futuro cercano¹¹.

Además, la fotocatalisis representa un proceso fotoquímico vital que transforma la energía solar en energía química utilizando la superficie de un catalizador semiconductor. Este proceso implica reacciones de oxidación y de reducción. Tiene múltiples aplicaciones, como la eliminación de contaminantes y la síntesis de compuestos químicos, además de la generación de hidrógeno a partir de agua. En la eliminación de contaminantes, se aprovecha el

uso de los catalizadores para oxidar los contaminantes bajo la exposición solar. Luego, en cuanto a la producción de hidrógeno, conocido como “hidrógeno verde” el fotocatalizador se coloca en un recipiente de agua y un agente reductor, como el etanol o metanol. La exposición a la luz solar hace una reacción química que separa el hidrógeno y el oxígeno del agua, liberando así el hidrógeno gaseoso.

El hidrógeno se presenta como una alternativa prometedora a los combustibles fósiles, gracias a su alta densidad energética gravimétrica y sin emisiones contaminantes, lo que hace que se trate de una energía limpia y renovable como alternativa a los combustibles fósiles. El desarrollo de células de división de agua como sistema eficiente de conversión y almacenamiento de energía tiene un papel importante en la producción de hidrógeno. En la figura 3 se muestra un esquema del proceso de formación del hidrógeno.

El TiO_2 , conocido por sus propiedades fotocatalíticas, tiene un papel importante bajo la irradiación UV, facilitando reacciones que producen especies reactivas como electrones y huecos. Estas especies impulsan reacciones de reducción y oxidación, respectivamente y se utilizan en aplicaciones que van desde la remediación ambiental hasta la generación de energía limpia¹².

Es importante tener también presente las pilas de combustible y biocombustibles como otra solución alternativa en el sector de transporte, la cual puede contribuir positivamente a la reducción de emisiones. Se estima que en 2050 el sector de transporte en la Unión Europea será del 75%. La tecnología principal serán los vehículos de pila de combustible¹³.

Finalmente, para 2050 entonces se prevé que las principales fuentes primarias sean las energías renovables (50%) y la electrólisis procedente de la nuclear (40%),¹⁴ reduciendo de esta manera la dependencia energética y aumentando la autonomía del país. Por ello, los diferentes estudios han dado como resultado altos valores de potencial de energías renovables, significando esto una autonomía energética mucho mayor de la actual⁴.

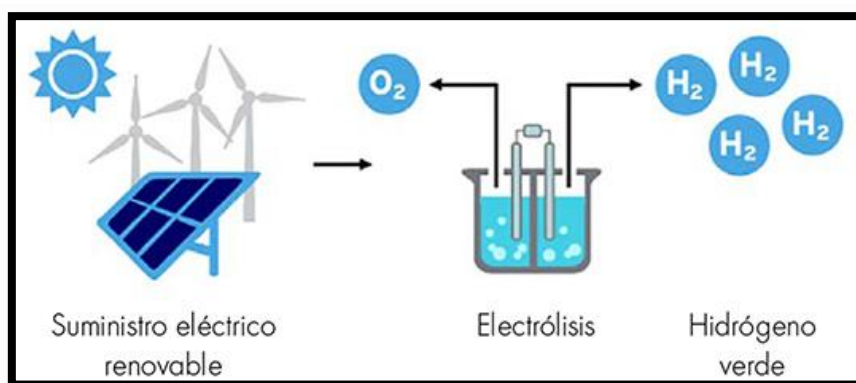


Figura 3. Esquema de la producción de hidrógeno libre¹⁵.

1.3. Teoría de Semiconductores

1.3.1. Modelo de bandas de energía

Para explicar las características de estos materiales, se deberán conocer sus propiedades eléctricas y estructurales.

Teniendo en cuenta una red cristalina formada por átomos, según los postulados de la Mecánica Cuántica, los electrones de un átomo aislado solo pueden mantenerse en ciertos estados de energía. Conforme disminuye la distancia interatómica se empieza a observar la interacción mutua entre los átomos hasta formarse un sistema electrónico único. Las fuerzas de repulsión y atracción en los átomos encuentran su equilibrio una vez los átomos están separados por la distancia interatómica típica del cristal que se trate. Esta separación entre átomos en el cristal es aquella para la cual la energía del sólido es mínima.

En un sólido el número de átomos es muy elevado, de forma que los niveles energéticos forman bandas continuas de energía. Los electrones asociados a los átomos del sólido llenan las bandas en orden ascendente.

La banda de mayor energía que se encuentra completamente ocupada se denomina banda de valencia (BV). La siguiente banda, denominada banda de conducción (BC) se encuentran parcialmente ocupada o vacía. Estas bandas se pueden encontrar separadas por otra banda de energía que corresponde a estados no permitidos, denominada band-gap o banda prohibida (E_g). La magnitud del band-gap determinará si un material actúa como conductor, aislante o semiconductor^{[16] [17]}.

En un conductor la E_g es muy baja y los electrones circulan fácilmente por la banda de conducción (band-gap suele ser próximo a 0 eV o 0 eV). En el caso de un material aislante se

necesita una energía muy alta para que los electrones puedan llegar de la BV a la BC, dado que E_g es muy alta ($E_g > 5$ eV). Sin embargo, en un semiconductor la E_g es más baja ($E_g < 5$ eV) de manera que los electrones pueden “saltar” a la banda de conducción con un aporte de energía¹⁸.

En resumen, para los semiconductores y aislantes, la BV está completamente llena y no existen niveles permitidos vacíos en su borde superior. Para hacerse libres, los electrones deben superar el intervalo prohibido de energía y acceder a los primeros niveles de energía de la BC. Esto es posible si se le suministra al electrón la energía equivalente a la diferencia de energía entre estos niveles (lo que se conoce como band-gap, E_g , energía de intervalo prohibido).

En los materiales semiconductores, el intervalo prohibido suele ser próximo a 1eV. Cuanto mayor es el intervalo prohibido de energía, menor es la conductividad eléctrica a una determinada temperatura, esto es debido, a que menos electrones lograrán dar el “salto”.

Al aumentar la temperatura, se produce un aumento de la energía térmica para excitar los electrones, por lo que, más electrones se promocionan de la BV a la BC, lo cual lleva aparejado un aumento de la conductividad.

Además, cada electrón excitado desde la BV a la BC deja un hueco en la BV, permitiendo así la movilidad de los electrones dentro de la propia banda de valencia. Estos huecos, proporciona un aumento de la conductividad.

Por tanto, se deduce que con el incremento de la temperatura también se eleva la cantidad de portadores de carga, permitiendo que más electrones de la BV tengan la energía necesaria para poder saltar a la BC.

La magnitud del band-gap, es decir su tamaño, es un factor importante de gran utilidad para un material. Con ello se pueden conocer múltiples aplicaciones electrónicas y ópticas, como los transistores, diodos y células solares. Una manipulación del band-gap como el dopaje de un material es fundamental en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos y electrónicos.

Es importante saber de qué tipo de material aislante se trata, pudiendo ser intrínseco o extrínseco. En el caso de la scheelita ($BaWO_4$), se trata de un material intrínseco. Estos son materiales puros que no han sido “dopados”. En este caso, el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia. Su carácter aislante se deberá a su alto band-gap¹⁹

Existe una relación entre el número de portadores intrínsecos y el band-gap que puede calcularse con la siguiente expresión:

$$n_i = 4,8290 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e \cdot m_e}\right)^{\frac{3}{4}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) m^{-3}$$

Donde E_g es la energía del intervalo prohibido, y los cocientes m_e^*/m_e y m_h^*/m_e son las masas efectivas de electrones y huecos respectivamente. *Constante de Boltzmann* (k_B) = $8,617 \cdot 10^{-5} eV \cdot K^{-1}$.²⁰

En cambio, para poner contexto, un material extrínseco será por tanto aquel que se encuentre “dopado” para mejorar su conductividad. Hay dos tipos: tipo p y tipo n. Los conductores **tipo p**, se le considera como aceptores, es decir, se crea una gran cantidad de huecos positivos producidos por la impureza, mientras que los **tipo n** crean una gran cantidad de portadores de carga negativa o electrones, aumentando así la conductividad debido a los electrones adicionales que entran en la banda de conducción^{[21] [22]}

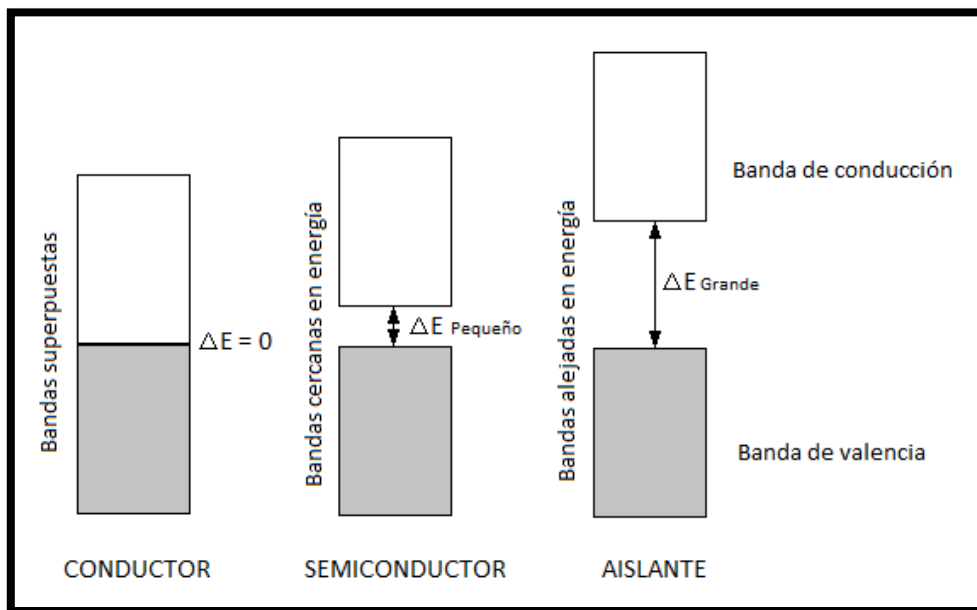


Figura 4. Bandas de valencia y de conducción en un sólido⁶⁰.

1.4. Tungstato o wolframato

Los tungstatos contienen tungsteno (W), un metal con un alto punto de fusión y notable dureza y resistencia, propiedades que los hacen valiosos para diversas aplicaciones técnicas y económicas. La investigación inicial del tungsteno comenzó en Suecia con Axel Fredrik

Cronstedt, quien en 1758 destacó el peso inusual del tungsteno, nombrándolo “tung-sten” (piedra pesada).

En el siglo XVII, mineros de Sajonia notaron que un mineral, más tarde identificado como wolframita, interfería en la reducción de la casiterita, un mineral de estaño, lo cual llevó al apodo de “wolfram” para el tungsteno. Esta etimología se refleja en su símbolo químico ‘W’. En 1779, el mineralogista irlandés Peter Woulfe dedujo que un nuevo elemento debía estar presente en lo que ahora se conoce como wolframita, y en 1781, el químico Carl Wilhelm Scheele descubrió que se podía obtener un mineral actualmente conocido como **scheelita**²³.

1.4.1. Scheelita

La demanda de estudios y de investigaciones sobre la scheelita ha aumentado en los últimos años debido a las propiedades de este material, lo que permite su aplicación en diversas áreas industriales, como por ejemplo en el desarrollo de dispositivos electroópticos.

La scheelita presentan en temperatura ambiente la fórmula general ABO_4 , donde B es el catión formador de red (Mo, W) y A es el catión modificador de la red.

Esta familia presenta propiedades intrínsecas que les confiere la capacidad de ser aplicadas en áreas industriales, y debido a estas propiedades especiales, han sido objeto de extensas investigaciones.

Dentro de la scheelita, un material que se destaca es el wolframato de bario ($BaWO_4$). Este material presenta una atractiva propiedad luminiscente, capaz de emitir en la región azul o verde a temperatura ambiente, lo que posibilita su uso en diversas aplicaciones²³.

La scheelita de estructura $BaWO_4$ se trata del wolframato de bario, un compuesto inorgánico de bario y el anión wolframato. Consiste en un sólido de color blanco que en condiciones normales cristaliza obteniéndose una estructura tetragonal similar a la scheelita $CaWO_4$ ²⁴.

Un sólido cristalino es un grupo de átomos organizados de manera ordenada, con sus núcleos dispuestos en un patrón específico y rodeados por electrones que están más o menos ligados a ellos. Comprender este tipo de sistema usando la mecánica cuántica puede resultar complicado, pero necesario, ya que la mecánica clásica no puede explicar muchas de las propiedades de los sólidos²⁵.

1.4.2. Composición estructural

La composición genérica de estos compuestos es ABO_4 . En “A” (con carga 3+) pueden incorporar cationes del grupo de los lantánidos confiriendo importantes propiedades ópticas al material¹. Por otro lado, en algunas partes de los cristales llamados sitios cristalográficos “B”, pueden añadirse ciertos tipos de iones como Mo^{6+} , W^{6+} , V^{3+} , Nb^{5+} , entre otros, que son pequeños y tienen una alta carga eléctrica. Estos iones metálicos forman enlaces fuertes con los iones de oxígeno, desempeñando un papel crucial en las propiedades eléctricas del material al contribuir con sus orbitales a la banda de conducción (BC), esta es la capa de electrones cerca del nivel de energía de Fermi, importante para la conductividad eléctrica²⁶.

Este tipo de compuestos cuenta con un radio iónico pequeño con una estructura monocíclica de tipo wolframita donde el átomo de tungsteno adopta una coordinación general de seis veces²⁷. El Ba^{2+} cuenta con un radio iónico de 1,35 Å y el W^{6+} cuenta con un radio alrededor de 0,42 Å.

Si estos iones metálicos no están correctamente alineados dentro del cristal, pueden causar cambios en la banda de conducción, reduciendo la diferencia de energía (band-gap) entre la banda de conducción y la banda de valencia, que consiste en los orbitales 2p del oxígeno (2px, 2py, 2pz). Estas propiedades pueden variar según el método de fabricación del material, el tamaño de las partículas y la presión a la que se someten, entre otros factores²⁶. En la figura 5 se muestra la estructura cristalina del compuesto.

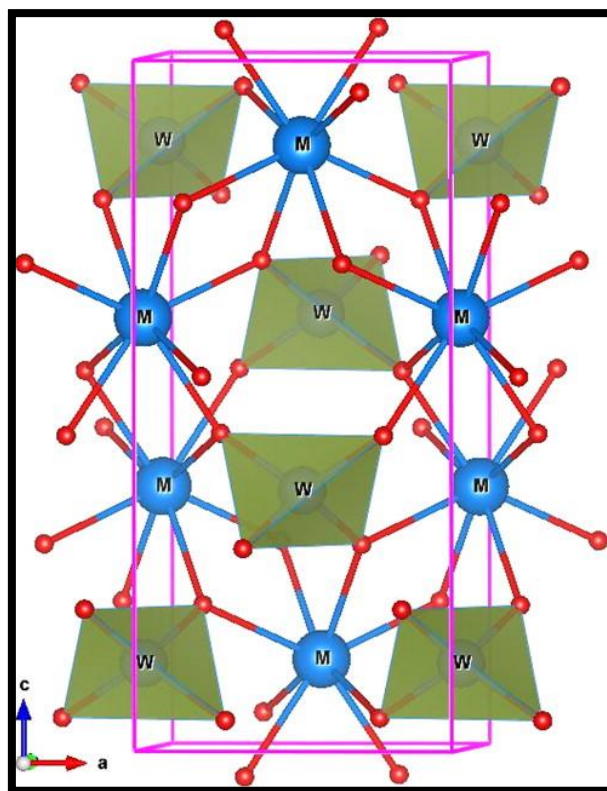


Figura 5. Estructura cristalina de nanofósforo MWO_4 ($M=Ba, Ca$ y Sr)

1.4.3. Características estructurales.

El wolframato de bario ($BaWO_4$), al igual que otros materiales de la familia de la scheelita, presenta una estructura cristalina tetragonal bajo el grupo espacial $I4_1/a$ y el grupo puntual (C_{4h5}) a temperatura ambiente. Estos cristales siguen la fórmula general ABO_4 y se caracterizan por tener una celda primitiva formada por los grupos iónicos A^{2+} y BO_4^{2-} . En el caso específico del $BaWO_4$, los cationes Ba^{2+} están coordinados por ocho átomos de oxígeno [AO_8] en una disposición que forma un poliedro tipo dodecaedro, mientras que los cationes W^{6+} están ligados tetraédricamente a cuatro átomos de O^{2-} .

Esta coordinación resulta en una estructura en la que Ba^{2+} presenta dos tipos de longitudes de enlace con oxígeno: cuatro más cortas de 2,766 Å y cuatro más largas de 2,721 Å. Asimismo, todos los enlaces entre W^{6+} y O^{2-} miden uniformemente 1,744 Å (ver figura 6 para una imagen más visual). Además, el O^{2-} está unido en una geometría de tres coordenadas a dos átomos equivalentes de Ba^{2+} y un átomo de W^{6+} . Esta estructura detallada no solo resalta la simetría y complejidad del $BaWO_4$, sino que también subraya sus propiedades únicas que lo hacen interesante para aplicaciones prácticas como en dispositivos electroópticos y

catalizadores, aprovechando su capacidad para emitir luminiscencia azul o verde a temperatura ambiente²⁸. Al ser una estructura tetragonal sus lados son $a=b \neq c$ y sus ángulos $\alpha=\beta=\gamma$

Tabla 1. Red convencional. Información extraída de Material Project.

a (Å)	5,67
b (Å)	5,67
c (Å)	12,74
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	409,06

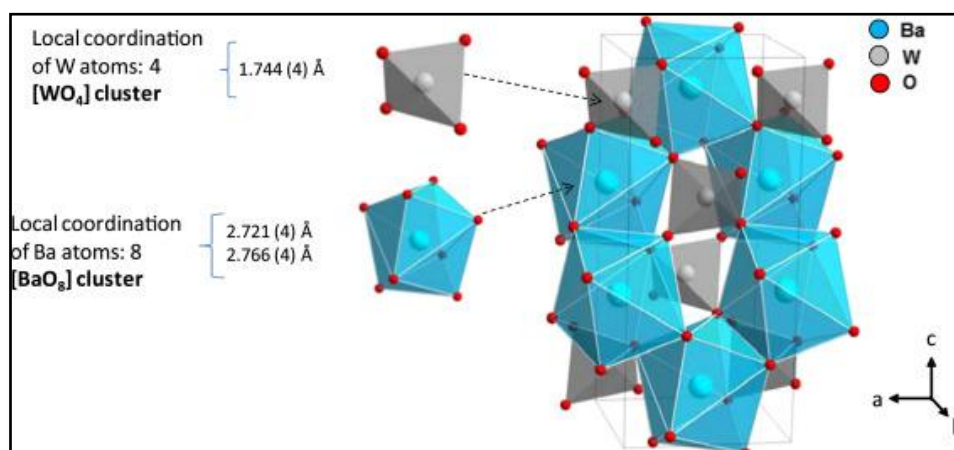


Figura 6. Representación poliédrica de la celda unitaria BaWO₄. La coordinación local correspondiente a los grupos dodecaedros [BaO₈] y tetraédricos [WO₄] se representa para los átomos de Ba y W, respectivamente²⁹.

1.4.4. Propiedades scheelita.

En los últimos 30 años, se han sintetizado scheelitas (ABO₄) con muchos cationes diferentes en sus sitios cristalográficos “A” lo que les otorga una amplia gama de aplicaciones. Estos materiales pueden incorporar metales alcalinos y alcalinotérreos, lo que les confiere propiedades desde catalíticas hasta semiconductoras para dispositivos tecnológicos como centelladores¹. La scheelita ABO₄ (A= Ba, Sr, Ca, Pb).

Los cristales de wolframato tipo scheelita (AWO_4), tienen propiedades muy interesantes como la luminiscencia, actividad óptica, fotocatalisis, centelleo, láseres y fibras ópticas. Algunos de estos metales de transición divalentes han ganado un interés comercial en láseres y lámparas fluorescentes, y otros, son de gran importancia debido a su conductividad eléctrica y propiedades magnéticas. Incluso, estos materiales cuentan también con aplicaciones como catalizadores y sensores de humedad.

Además, estos compuestos son altamente valorados por sus excelentes propiedades físicas y químicas, especialmente en fotoluminiscencia, lo que hace que sean capaces de poder desarrollar dispositivos optoelectrónicos y aplicaciones biomédicas. Su morfología, tamaño y forma de las partículas de scheelita son útiles para optimizar su luminiscencia para bioimagen (técnica para visualizar estructuras biológicas) y mejorar su biocompatibilidad. Estos factores van a influir en cómo el material emite luz cuando se le excita, lo cual es de vital importancia para que sean seguros y efectivos en aplicaciones clínicas. Es decir, como se comporte este material a nivel microscópico determinará su utilidad médica³⁰.

Entre ellas se encuentra también la luminiscencia excitónica. Esto ocurre cuando la luz o alguna forma de energía excita los átomos del cristal, creando un par especial llamado “excitón”. Este par está formado por un electrón que ha saltado a un nivel más alto de energía y forma por tanto un hueco. En este tipo de cristales, el excitón se queda atrapado en una pequeña área dentro del cristal debido a la forma y estructura del grupo de átomos de wolframio y oxígeno, conocido como $(\text{WO}_4)^{2-}$. A esto se le conoce como “autolocalización”. Una vez el electrón vuelve a caer en el hueco, libera energía en forma de luz. Este proceso es lo que se denomina luminiscencia. Estos cristales pueden absorber energía y luego emitirla como luz visible, lo cual es útil para diversas aplicaciones tecnológicas²⁴.

En la figura 7 se muestra una vista esquemática de la estructura cristalina del sólido.

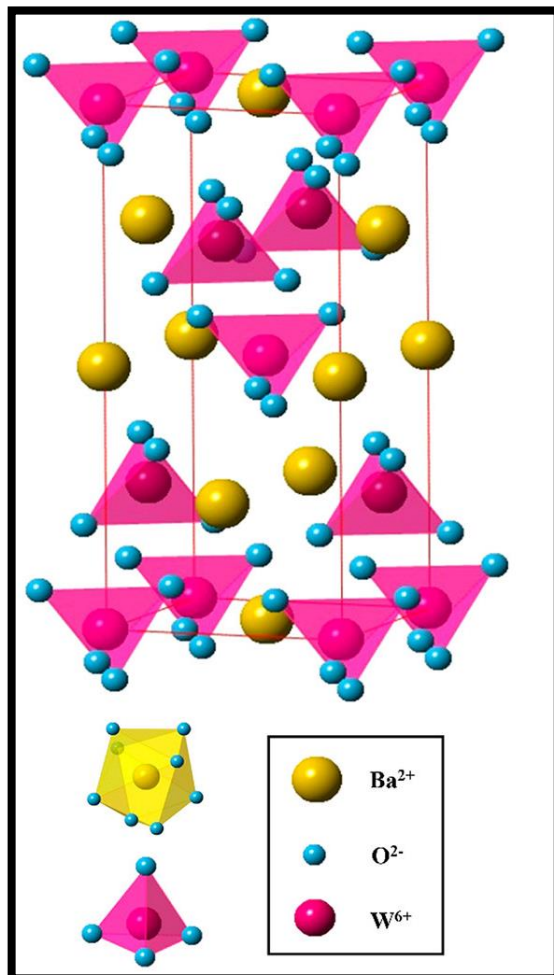


Figura 7. Vista esquemática de la estructura cristalina de BaWO₄⁴⁸.

2. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es realizar una síntesis y caracterización estructural de la scheelita con estructura BaWO₄. Para ello, se llevan a cabo medidas a través de diferentes técnicas como difracción de rayos X e infrarrojos (FT-IR). Además, se hacen medidas ópticas para obtener el valor del band gap mediante la técnica de reflectancia difusa y espectroscopía Raman, así como medidas espectroscópicas para determinar sus propiedades luminiscentes. Por último y para obtener un mejor resultado de las propiedades ópticas se plantea realizar un dopaje del compuesto con Sm²⁺.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Cálculos

Reactivos a utilizar:

Reactivos	Masa	Producto comercial y pureza
Carbonato de bario ($BaCO_3$)	0,536 g	98% Aldrich
Óxido de wolframio (VI) (WO_3)	0,641 g	99% Aldrich

A partir de 1g de $BaWO_4$, se procede a calcular los gramos de cada uno de los reactivos. La estequiometría de la reacción es 1:1.

$$1g BaWO_4 \cdot \frac{1mol}{384,667 g BaWO_4} = 2,60 \cdot 10^{-3} mol BaWO_4$$

$$2,60 \cdot 10^{-3} mol BaWO_4 = mol BaCO_3 = mol WO_3$$

$$2,60 \cdot 10^{-3} mol BaCO_3 \cdot \frac{197,35g}{1mol} = 0,51g BaCO_3 \rightarrow se\ pesaron\ 0,536g$$

$$2,60 \cdot 10^{-3} mol WO_3 \cdot \frac{231,85g}{1mol WO_3} = 0,60g WO_3 \rightarrow se\ pesaron\ 0,641g$$

Por otro lado, se sintetiza el mismo compuesto con dopaje de Sm^{2+} , los cálculos que se realizan teniendo en cuenta la nueva estequiometría de $Ba_{0,95}Sm_{0,05}WO_4$

Reactivos	Masa	Pureza
Carbonato de bario ($BaCO_3$)	0,561 g	98% Aldrich
Óxido de wolframio (VI) (WO_3)	0,683 g	99% Aldrich
Óxido de samario (SmO)	0,069 g	

3.2. Procedimiento teórico realizado

En la preparación de las muestras, se emplea una balanza analítica para pesar cada uno de los reactivos en vidrios de reloj de manera individual. Se comienza pensando el carbonato de bario, seguido por el óxido de tungsteno, tomando precauciones adicionales con este último debido a su toxicidad por inhalación y contacto.

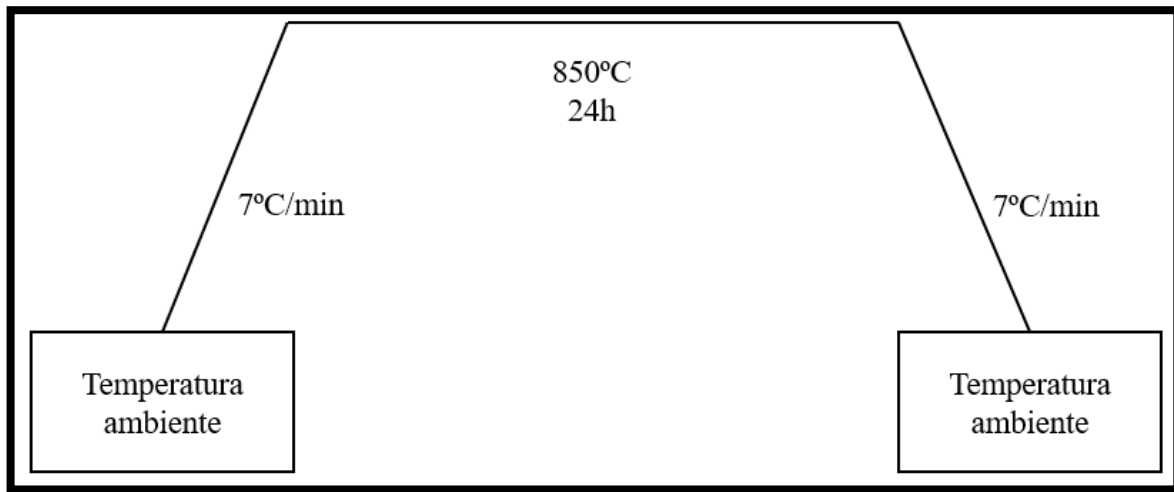
Los compuestos iniciales se combinan en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata, donde se mezclan hasta lograr homogeneidad, un proceso que generalmente toma cerca de 20 minutos. Una vez mezclados, los compuestos se transfieren a un crisol de alúmina (Al_2O_3) y se colocan en un horno precalentado a 850°C . Este tratamiento térmico se mantiene durante 24 horas para facilitar la descomposición completa del carbonato.

Después de la primera cocción, la mezcla se procesa de nuevo en el mortero de ágata para una segunda molienda, que dura otros 20 minutos, para asegurar una textura fina y uniforme. La mezcla molida se coloca luego en un crisol de alúmina y se expone a un segundo tratamiento térmico a 1050°C durante 24 horas adicionales.

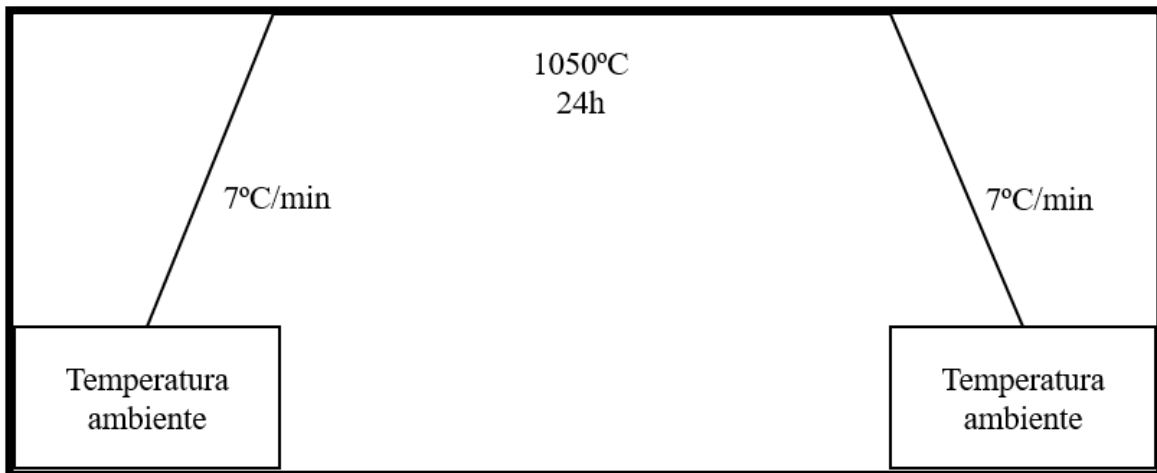
Este protocolo meticuloso está diseñado para optimizar la reacción química y obtener un producto final de alta pureza y uniformidad, adecuado para el análisis subsecuentes y aplicaciones prácticas en el campo de los materiales avanzados.

La velocidad de rampa de temperatura del horno se fijó en $7^\circ\text{C}/\text{min}$. El estudio de difracción de rayos X (DRX) se realizó a temperatura ambiente en el rango $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ con una velocidad de escaneo de $7^\circ/\text{min}$ mediante un difractómetro de rayos X.

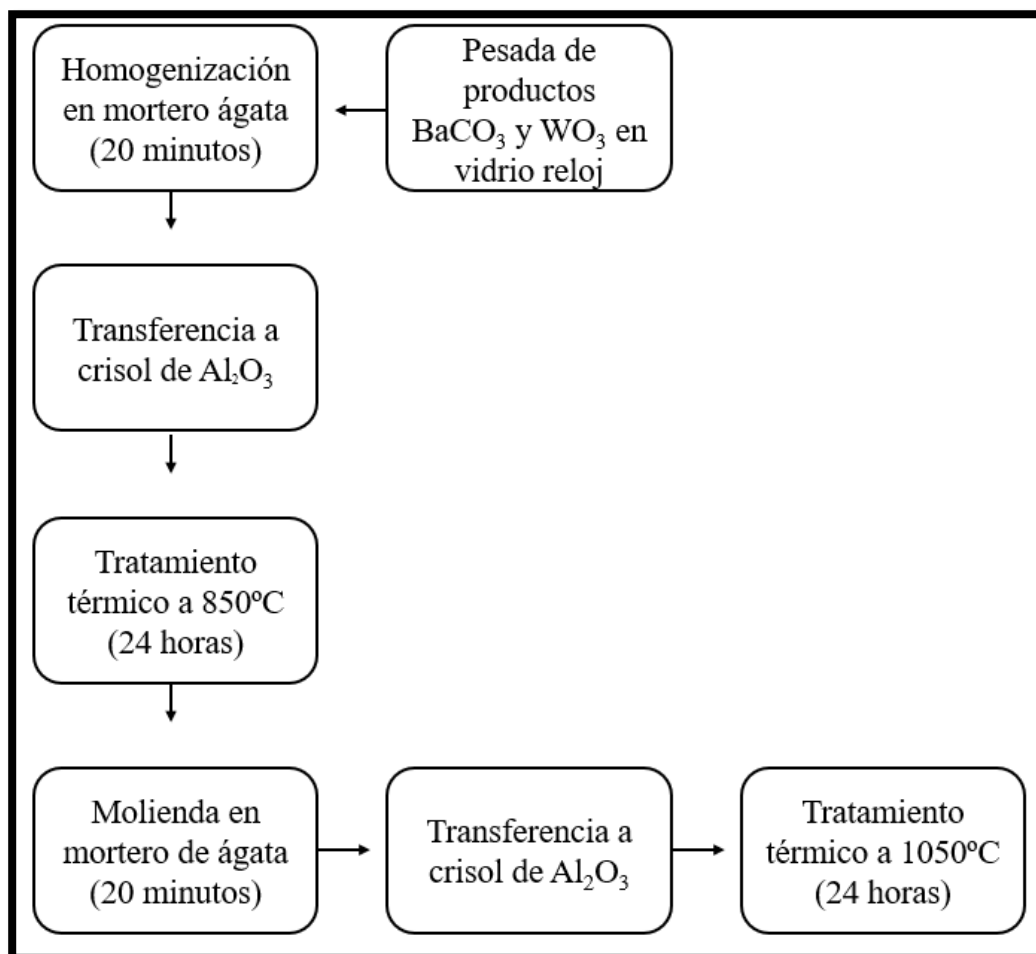
3.2.1. *Esquema de calentamiento o tratamiento térmico para la descomposición inicial de carbonato.*



3.2.2. *Esquema de calentamiento o tratamiento térmico para la descomposición final de carbonato.*



3.2.3. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la preparación de $BaWO_4$ mediante una ruta química blanda simple



3.3. Técnicas de caracterización

Para hacer una caracterización del nanocompuesto, es necesario el uso de algunas técnicas como son la difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Ultravioleta-Visible, infrarrojos (FT-IR) y espectroscopía luminiscente. En este apartado se va a dar unas notaciones teóricas de estas técnicas.

- Caracterizar estructuralmente los polvos de $BaWO_4$ por difracción de rayos X y por espectroscopía en la región del FT-IR.
- Analizar las propiedades ópticas de los materiales por medio de las medidas del “gap” óptico, utilizando espectroscopía en la región del UV-Vis. Además, se lleva a cabo espectroscopía Raman y se evalúan las propiedades de emisión luminiscentes del material.

3.3.1. Difracción rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de análisis no destructiva en la que un haz de rayos X, de una longitud de onda específica, incide sobre una muestra cristalina. Esta prueba permite determinar si un material es cristalino o amorfo, las posibles fases cristalinas presentes en los nanomateriales, y las diferencias estructurales o de cristalinidad entre ellos.

Para la identificación cristalográfica de la muestra, se usa la técnica de difracción de rayos X³¹ de polvos (DRX), estos emiten longitudes de onda del Cu K_{α1} (1,5405Å). Esta técnica permite descubrir qué se está sintetizando.

Se hace incidir un haz de rayos X que cruza ligeramente el material. Al tratarse de un material cristalino, tiene los átomos en posiciones fijas y periódicas en los tres ejes (x, y, z) por lo que cumple una serie de requisitos (Ecuación de Bragg) dando lugar a una difracción de ese haz que se recoge en un detector. El detector, según como llega el haz que rebota en la muestra, arroja unos picos de los cuales se obtiene una información de la estructura cristalina.

En la figura 8 se representa el camino que hacen dos haces de radiación incidentes al interactuar sobre una superficie de un plano ordenado³².

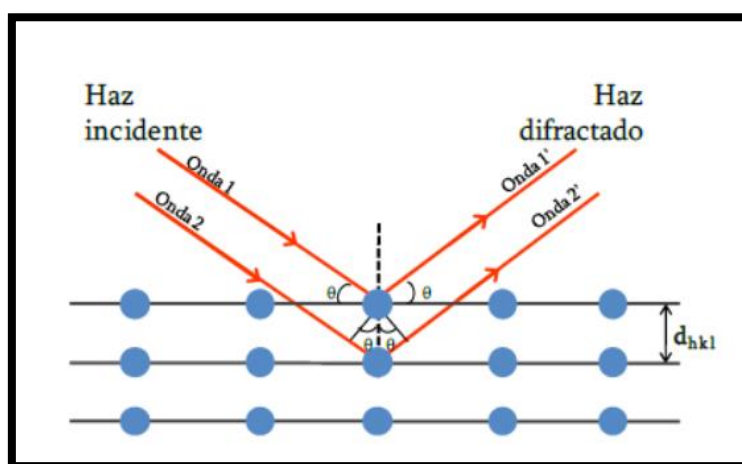


Figura 8. Representación fenómeno de difracción de rayos X sobre un plano

Demostrada la periodicidad de las posiciones atómicas en un cristal, el siguiente paso es obtener estas posiciones. En 1913, William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, ponen de manifiesto un modelo para hallar la estructura a partir del patrón de difracción y obtener información cualitativa y cuantitativa de la muestra en forma de polvo cristalino. Esta

técnica aporta sobre las fases cristalinas información de la muestra³³ y presentan lo que se conoce como ley de Bragg, con la cual se obtienen las condiciones de difracción³¹.

Ecuación 1. Ley de Bragg.

$$2d \cdot \text{sen}(\theta) = n\lambda$$

Donde:

- n es un número entero que presenta el orden de difracción (suele ser 1)
- λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X
- d es la distancia entre planos interatómicos que producen difracción
- θ es el ángulo de incidencia

Cada sólido se organiza de una manera distinta en el espacio, ya que la distancia entre los distintos planos que definen la red cristalina determina el valor del ángulo de Bragg. Este ángulo de Bragg se determina como una “huella de identidad” y permite que cada sólido ordenado tenga su propio difractograma de rayos X.

Esta técnica permite por tanto conocer gran cantidad de parámetros, como el tamaño de partícula, los parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina y las tensiones que hay dentro de ellas³³.

Para poder calcular el tamaño medio de los granos cristalinos se hace uso de la ecuación de Scherrer. Esta ecuación permite relacionar el tamaño medio de cristal con la anchura a mitad de altura del pico principal de mayor intensidad del difractograma:

Ecuación 2. Ecuación de Scherrer.

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Donde:

- k : Constante de Scherrer (0,94)
- λ : Longitud de onda de los rayos X (1,5405Å)
- β : Anchura a mitad de altura del pico utilizado
- θ : Ángulo de Bragg de la señal con intensidad más alta del difractograma³⁴

Cada difractograma, es una huella digital del material que se está midiendo. Cada compuesto y cada elemento químico, tiene un difractograma único. Pero ¿qué ocurre si el compuesto no es puro? Los picos pueden ser de varios compuestos mezclados y no se puede diferenciar cual es de un compuesto o cuales son de partida que no han reaccionado. Para solventar el problema, se usará una base de datos (colección de resultados publicados) en el que se realizará un solapamiento de los picos a través de una serie de interacciones con la base de datos, dando como resultado las posibles opciones de el resultado.

La figura 9, representa la imagen del instrumento utilizado para las medidas de rayos X.



Figura 9. Instrumento utilizado para la difracción de rayos X. Imagen obtenida de panalytical³⁵.

3.3.2. Espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (RD): determinación del band-gap

La reflectancia difusa es una técnica de caracterización no invasiva que se fundamenta en la capacidad de la luz para dispersarse en múltiples direcciones. Este efecto se intensifica en superficies más irregulares donde la luz impacta. Utilizando esta propiedad, la técnica de reflectancia difusa captura la luz que “rebota” en una superficie y se esparce en todas las direcciones. Para este fin, se emplea un dispositivo conocido como esfera integradora, que recoge toda la luz reflejada, excluyendo la luz reflejada de manera especular, y la canaliza hacia un detector.

El instrumento de medida utilizado es (ver fig.10) En este caso, la scheelita es una muestra sólida, por lo que la medida de reflectancia difusa es especialmente útil.

La reflectancia difusa se refiere al porcentaje de luz incidente que una muestra refleja en todas las direcciones. El espectro resultante se suele obtener como el porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda fija. Para calibrar estas mediciones, se usa como referencia el 100% de reflectancia de una muestra que no absorba luz en el espectro de longitudes de onda utilizado, como suele ser el caso de BaSO₄ que es una sal que no interfiere en las mediciones.

El espectro que se obtiene consta de una serie de bandas cuya intensidad no tiene relación directa con la concentración. Esto ocurre por las dispersiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente a una longitud de onda concreta.

El band gap, se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia de un compuesto. Si se conoce el valor del band gap, se puede determinar si se trata de un material semiconductor o de un aislante, sabiendo que estas propiedades son dependientes de la temperatura. Este parámetro resulta de gran interés ya que se puede definir una aplicabilidad del material³⁶.

Para poder realizar la interpretación de los datos obtenidos y obtener el band gap, se emplea la corrección de Kubelka-Munk propuesta en 1931, para linealizar los datos $f(x)$, donde se puede establecer una relación directa entre la intensidad y la concentración si la muestra no se encuentra diluida.

Esta teoría, la intensidad de la luz está relacionada con el área iluminada, suponiendo que el tamaño de partícula de la muestra es en escala nanométrica, y realizando algunas correcciones matemáticas, se puede relacionar la función de Kubelka-Munk con la energía para el band-gap directo del material:

Ecuación 3. Ecuación de Kubelka-Munk

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv FR_{\infty}$$

Donde R y S son los coeficientes de absorción y dispersión respectivamente. R_{∞} indica la reflectancia difusa del material y $F(R_{\infty})$ se define como la función de Kubelka-Munk.

La reflectancia se define como la relación entre la intensidad de la luz reflejada por una superficie y la intensidad de la luz que incide sobre ella.

El band gap está implícito en la ecuación de Tauc:

Ecuación 4. Ecuación de Tauc.

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_{gap})^n$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación ($h\nu$ es la energía del fotón), k es una constante de absorción que depende de las propiedades del material y n puede asumir los valores de 0,5 o 2 para transiciones directas o indirectas permitidas que depende de la naturaleza de la transición electrónica del material. En el caso de estudiar la primera transición $n=1/2$.

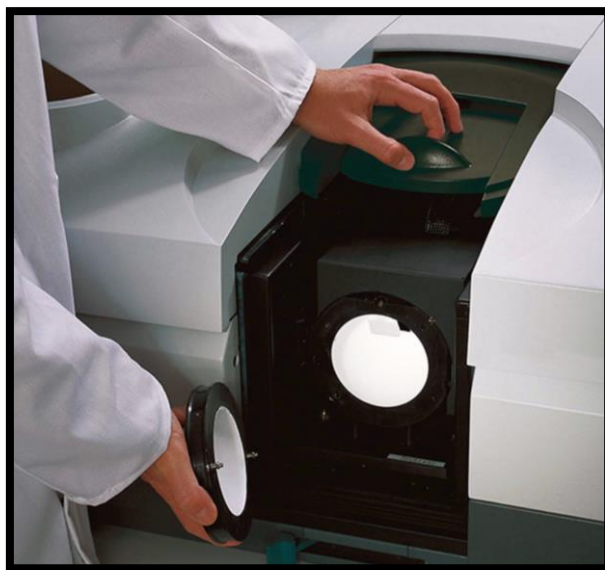
Dado que el espectro se determina haciendo uso de reflectancia difusa, K puede tomar el valor de 2α , suponiendo que el parámetro de dispersión no cambia con la longitud de onda, se puede obtener una correlación directa entre la función Kubelka-Munk y el band gap E_g ³⁷:

$$[F(R_\infty) h\nu]^2 = A (h\nu - E_g)$$

Representando $[F(R_\infty) h\nu]^2$ vs $h\nu$ se obtiene una recta en el borde de absorción, tangente a la curva representada, si se toma esta línea base como cero de absorción se puede tomar como valor de la energía de band-gap el punto de corte de dicha recta con línea base.³³



(a)



(b)

Figura 10. (a) y (b) Espectrofotómetro (Cary 5000)

3.3.3. Espectroscopía Raman (FT-Raman) (RS)

La espectroscopía Raman (RS) es una técnica de análisis químico no invasivo y no destructivo con una alta especificidad molecular utilizado entre otras cosas para la caracterización de semiconductores³⁸.

Se ha demostrado que la RS es una técnica analítica poderosa que permite adquirir información sobre las posiciones de las bandas en el espectro que ofrecen detalles sobre la composición, estructura y tensiones mecánicas del material. Al integrar la técnica Raman con un microscopio, es posible examinar las tensiones locales y estudiar dispositivos microelectrónicos en una escala más reducida³⁹.

Este funciona de manera que un láser incide en la muestra sólida que se desea analizar y mide en el mismo punto donde se está citando. Donde absorbe energía es la que dice el equipo.

La luz láser interacciona con las moléculas del material. La mayor parte de la luz se dispersa sin cambio, sin embargo, una pequeña parte se dispersa a energías un poco diferentes debido a la interacción con las vibraciones moleculares del material.

Esta pequeña diferencia en la energía de la luz dispersada ofrece información sobre las vibraciones moleculares específicas del material. Cada vibración es única para cada tipo de molécula, comportándose como una “huella digital”.

La dispersión Raman es un fenómeno óptico en el cual un fotón se dispersa al interactuar con un material, resultando en la emisión o absorción de un fonón, una partícula asociada con las vibraciones en el material. Cuando se aplica suficiente energía, se pueden generar dispersión Raman estimulada (SRS), que es un método eficaz para alterar la frecuencia de emisión hacia diferentes partes del espectro. Esta técnica ha sido implementada en líquidos, gases y sólidos.

En particular, los materiales sólidos con propiedades adecuadas para la SRS han sido investigados los últimos años por números equipos globales. Estos materiales han demostrado ser efectivos y fiables en diversas configuraciones de experimentación; debido a sus características como la solidez, compacidad y durabilidad⁴⁰. El instrumento que ha llevado a cabo este trabajo se puede ver en la figura 11.



(a)



(b)

Figura 11. (a) Microscopio Raman Renishaw inVia integrado con microscopio de fuerza atómica (b) Aumento microscopio

3.3.4. Espectroscopía de absorción en la región infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica analítica versátil que sirve para caracterizar químicamente muestras sin la destrucción de estas⁴¹. Esta técnica ofrece datos fundamentales acerca de la estructura molecular de los componentes tanto orgánicos como inorgánicos.

Además, ha sido la técnica dominante para medir los espectros de absorción y emisión infrarroja (IR) de muchos materiales, con ventajas en una mejor relación señal-ruido, resolución, velocidad y límites de detección. Una de sus principales ventajas sobre otros métodos espectroscópicos es que casi todos los compuestos muestran una absorción/emisión característica en la región espectral IR y, en base a esta propiedad, pueden analizarse tanto cualitativamente como cuantitativa⁴².

Su mecanismo de funcionamiento se basa en la absorción de una onda infrarroja que varía según los enlaces químicos y estructurales de las moléculas. Cuando un fotón interactúa con

una molécula y la excita a un nivel de energía superior, se produce la absorción de radiación infrarroja⁴³. Esto resulta en la vibración de los enlaces moleculares a diferentes frecuencias o números de onda dentro del espectro infrarrojo de luz. Cada pico de absorción IR es específico y se define por las características fisicoquímicas intrínsecas propias de molécula, permitiendo así identificar la huella dactilar molecular del grupo funcional en cuestión.

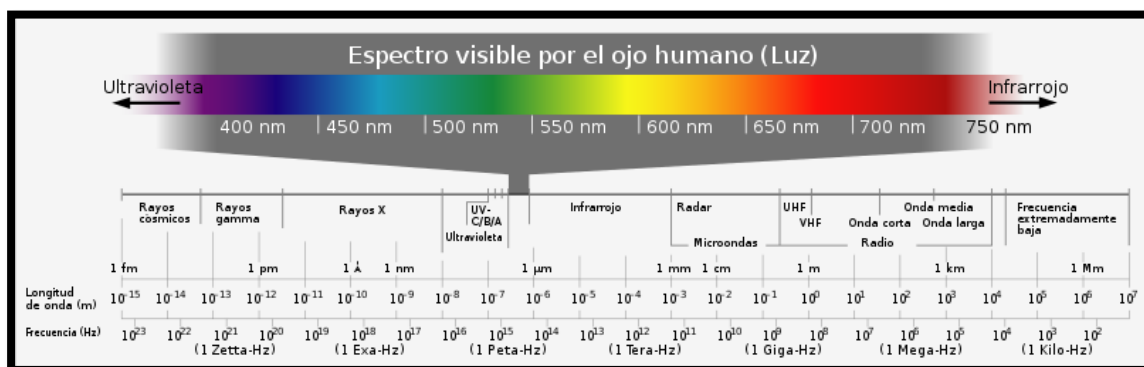


Figura 12. Espectro electromagnético⁴⁴.

3.3.5. Análisis de fotoluminiscencia (PL)

Un material es luminiscente, si al excitarlo mediante alguna forma de energía éste reacciona emitiendo luz visible. Se les conoce como materiales de fósforo. Estos materiales emiten energía en forma de luz que viene de un electrón excitado, esto significa que ocupa un nivel cuántico de energía por encima del estado base. La excitación de un electrón se produce por la absorción de energía de una fuente externa como de luz o un campo eléctrico. En el caso de los semiconductores y aislantes, el estado base se refiere a la banda de valencia, la cual está llena de electrones, y al aplicar una fuente de energía externa estos se excitan llegando a la banda de conducción. Estas dos bandas se encuentran separadas por una distancia denominada band gap. Se requiere por tanto ese mínimo de energía igual al band gap para excitar un electrón en un semiconductor o un aislante (como en el caso presente).

La luminiscencia se puede dar excitando electrones a niveles energéticos superiores, esta excitación se puede dar de distintas maneras: **fotoluminiscencia**, catodoluminiscencia, electroluminiscencia.

Cuando un aislante o semiconductor absorben radiación electromagnética un electrón puede ser excitado a estados cuánticos de mayor energía (banda de conducción). Una vez el electrón se encuentra excitado regresa o se relaja a un estado de menor energía radiando un fotón, este proceso es lo que se conoce como fotoluminiscencia (PL) (ver fig 13). Ciertas transiciones de relajamiento no están permitidas. La intensidad de fotoluminiscencia (PL) depende de la temperatura y de la energía de la luz con la que se excita⁴⁵.

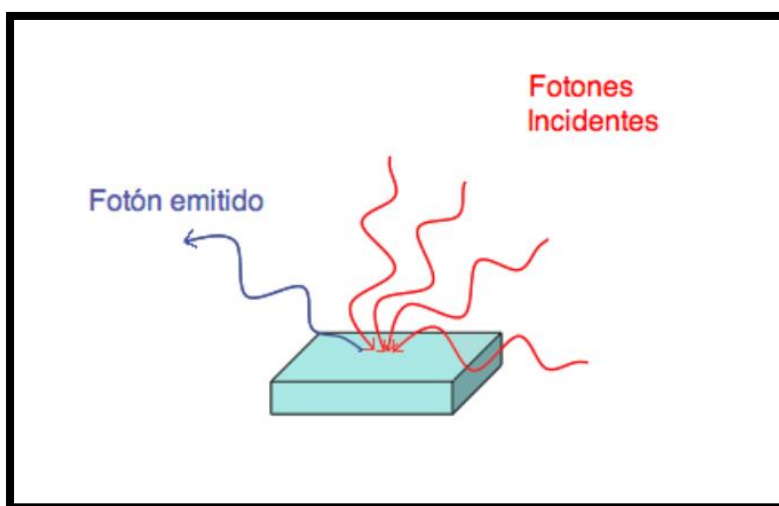


Figura 13. Esquema de la fotoluminiscencia (PL)⁶¹

3.3.5.1. Estudio de la luminiscencia

Estas medidas fueron realizadas con un espectrómetro (Andor 303i) de 300 m de focal con una red de difracción de 300 líneas/mm y máxima eficiencia en 500 nm. Lleva acoplado como detector una cámara CCD (Andor Newton) (Fig.14).



Figura 14. Espectrofotómetro de luminiscencia Andor Newton 303i⁴⁶.

3.4. Síntesis de monocristales de $Ba_{(1-x)}Sm_xWO_4$

Muchos wolfratos metálicos han sido estudiados por sus capacidades fotocatalíticas. En particular: $ZnWO_4$, $CoWO_4$, $FeWO_4$ y $NiWO_4$. Sin embargo, el $BaWO_4$, que tiene muchas aplicaciones, ha sido poco estudiado en el campo de la fotocatalisis debido a su baja estabilidad y su lenta transferencia de electrones. Para aumentar la absorción de este compuesto desde la región ultravioleta hasta la región del visible, es necesario disminuir la distancia de banda. Una absorción de la luz visible equivaldría a una disminución por tanto de la distancia de banda; esto es posible mediante el **dopaje** con especies que sean capaces de mejorar las **propiedades ópticas** (eficiencia catalítica, luminiscencia, etc).

Por ello, se obtienen wolfratos de bario puros y dopados con samario (2+) mediante un tratamiento térmico. La idea principal es que el Sm^{2+} a baja concentración sea capaz de entrar en la posición de Ba^{2+} , resaltando así la luminiscencia en detrimento del Ba^{2+} .

3.4.1. Dopaje $Ba_{0,95}Sm_{0,05}WO_4$

Los wolfratos metálicos que han sido dopados con iones de tierras raras (RE), destacan sus excepcionales **propiedades luminiscentes** y su robusta estabilidad química. Debido a estas características, se están llevando muchas investigaciones que incluyen una variedad de campos, como en la fabricación de células solares, láseres de estado sólido, diodos emisores de luz blanca (w-LED) y pantallas.

El wolfrato de bario, posee una estructura tetragonal que le hace ser prometedor como material huésped de fotones. Esto es debido a su capacidad de absorción en las regiones ultravioleta (UV) y azul del espectro, lo que facilita la creación de bandas de emisión específicas mediante la transferencia de energía desde los grupos WO_4^{2-} a los iones de tierras raras⁴⁷. Los wolfratos de tipo scheelita, son conocidos por ser buenos soportes para sistemas que producen luz (luminiscencia). Además, pueden emitir luz en los colores azul, verde y rojo por un fenómeno conocido como autoluminiscencia, que ocurre por unas transferencias de energía en la región cercana a la luz ultravioleta (UV). Sin embargo, la intensidad con la que emiten esta luz es insuficiente si se compara con los materiales que usan comercialmente para producir luz. Por ello, se añade un “centro luminiscente” para hacer que la luz se vuelva más intensa. Este paso es de gran importancia para que estos materiales puedan ser útiles en prácticas de iluminación, como en lámparas y pantallas⁴⁸.

El wolframato de tipo scheelita puede ser por tanto dopado con iones de tierras raras como es el Sm^{2+} ya que han demostrado ser más eficientes para producir energía de manera más efectiva y duradera. Pueden incluir estados energéticos adicionales dentro del band-gap, mejorando la absorción de luz y facilitando las reacciones redox en la superficie del material que puede ser excitados y después reemitir luz a diferentes longitudes de onda.

3.5. Método de síntesis

3.5.1. Liofilización

Se ha identificado la necesidad de explorar y optimizar una metodología que no solo permita la reducción de costos, sino que también preserve las características esenciales de pureza y desaglomeración de los nanopolvos. En este sentido, el método de liofilización (freeze-drying) o secado en frío emerge como una alternativa prometedora. Este método destaca por su capacidad de operar con pocos componentes, garantiza una alta pureza del material y se caracteriza por ser un método limpio, versátil y de relativa simplicidad⁴⁹. Permite mantener una distribución homogénea de los elementos químicos al evitar la segregación (agrupación o separación no deseada de ciertos elementos dentro de la mezcla) causada por precipitaciones selectivas a partir de una solución del compuesto deseado. Para obtener el producto final mediante este proceso, no se necesitan temperaturas de síntesis extremadamente altas; sin embargo, es esencial llevar a cabo la descomposición térmica de los contraiones (el anión WO_4^{4-} se considera como un contraión en relación con el catión Ba^{2+} . En la estructura de la scheelita, cada ion de bario está balanceado por un ion tungsteno para mantener la neutralidad eléctrica del compuesto) de modo que se utilizan sales orgánicas o nitratos⁵⁰.

Se planteó hacer este método sin embargo no se pudo por falta de tiempo.

3.5.2. Método sol-gel

Es adecuado poder desarrollar un método que garantice una alta pureza del material y una alta cristalinidad. Para ello se conocen varios métodos químicos para poder controlar las propiedades como la cristalinidad, morfología y tamaño de la partícula.

Existen cuatro métodos:

- Método de precipitación
- Método sol-gel
- Síntesis hidrotérmica

- Método de combustión en solución

Sin embargo, en este caso, se estudia solo el método sol-gel ya que es el más favorable

El método sol-gel es sencillo, versátil y eficiente dentro de los métodos precursores de síntesis en estado sólido. Este proceso comienza con la suspensión de reactivos en una solución, conocida como “sol”. A medida que se reduce la cantidad de disolvente en esta solución, con la ayuda de un agente gelificante, se forma un “gel” homogéneo donde los cationes están distribuidos de manera uniforme. Este gel, tras pasar por diversos tratamientos térmicos, permite obtener materiales con tamaños de partícula menores comparados con los producidos por métodos cerámicos.

El método sol-gel destaca por su capacidad para fabricar una amplia gama de materiales, y permite la incorporación de tierras raras. Además, se puede trabajar a bajas temperaturas, lo que los hace más económicos y menos exigentes en términos

Otro beneficio que presenta este método es que permite una distribución homogénea de los componentes y la formación de estructuras únicas y microestructuras que les dan muchas aplicaciones prácticas, en las que se encuentran: componentes ópticos, recubrimientos dieléctricos, superconductores, celdas solares... etc. Destacando así, su versatilidad para el desarrollo de tecnologías avanzadas⁵¹. El proceso sol-gel se esquematiza en la figura 15.

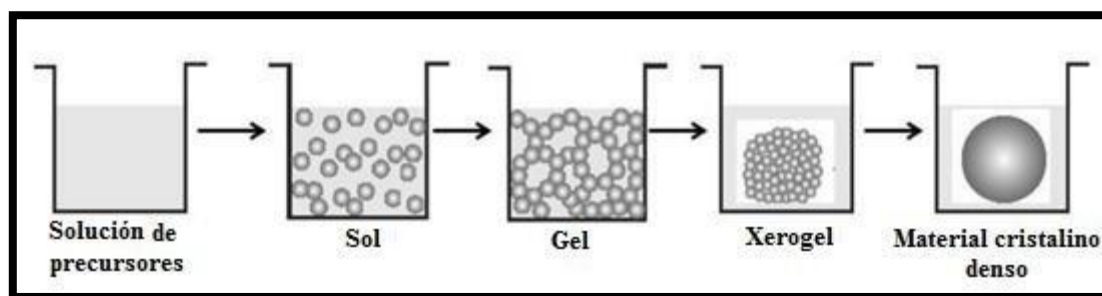


Figura 15. Esquema del proceso sol-gel⁵²

El “sol” es una mezcla coloidal donde partículas muy pequeñas, típicamente de 1 a 100 nm de diámetro, están dispersas en un líquido. A medida que esta mezcla se concentra, se forma un “gel”, una sustancia semirrígida en la que el líquido queda atrapado dentro de una matriz sólida. Este proceso se facilita comúnmente mediante el uso de un agente complejante como el EDTA o el ácido cítrico. Posteriormente, un tratamiento térmico ayuda a eliminar el líquido

del gel y a descomponer varios aniones para formar sus óxidos, lo que también permite que los átomos en la estructura se reorganicen.

Este método sol-gel es más eficiente en términos de tiempo y temperatura comparado con método cerámicos tradicionales, debido a que los átomos en el sol están más accesibles y expuestos, aumento significativamente su superficie de contacto⁵³.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se representan los resultados obtenidos en cada ensayo: difracción de rayos X, infrarrojos (FT-IR), medidas ópticas para obtener el valor del band gap mediante la técnica de reflectancia difusa, espectroscopía Raman y medidas espectroscópicas para determinar las propiedades luminiscentes.

4.1. Difracción rayos X

La difracción de rayos X resulta muy útil para conocer la estructura interna de los sólidos preparados. Más concretamente, sirve para corroborar si los sólidos sintetizados presentan cristalinidad o no. El resultado obtenido para esta técnica de caracterización se ha representado para el nanopolvo de BaWO₄ preparado como se puede observar en la imagen (ver fig. 16), contrastando el difractograma obtenido con datos previos que se usarán como patrón.

Observaciones tomadas al realizar el tratamiento:

- Una reacción en estado sólido es lenta, se necesitan altas temperaturas. Se necesita tratamiento térmico.
- La pureza de la fase se controla mediante difracción de rayos X. Se obtiene un difractograma (por razones estéricas, el W puede derivar en perovskita, pero en este caso, deriva en scheelita).
- Se obtiene 80.000 cuentas de intensidad que corroboran el alto grado de cristalinidad. A partir de 30.000 y 40.000 no es necesario un recalentamiento. Se obtiene por tanto una scheelita casi pura.
- En términos de cristalinidad, cuanto más intenso sea el pico, mayor grado de cristalinidad hay.

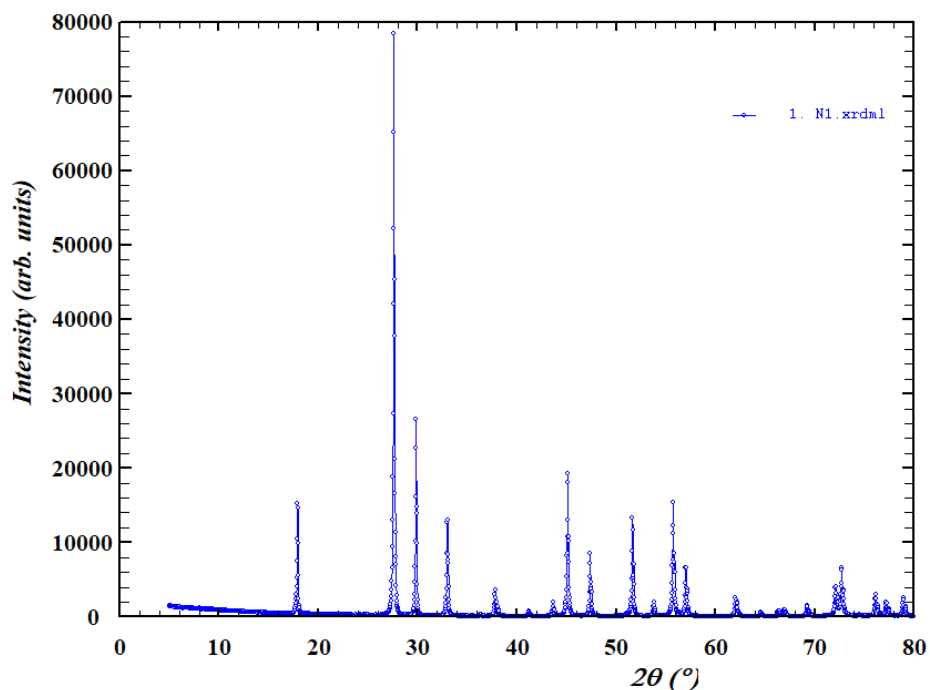


Figura 16. Difractograma XRD del nanopolvo de BaWO₄ obtenido por el equipo.

La estructura cristalina, los parámetros de red y las posiciones atómicas deberían haberse determinado mediante el método de Rietveld, sin embargo, no fue posible realizarlo debido a la falta del material necesario para llevar a cabo dichos análisis. No obstante, al comparar con los datos existentes en la literatura, recogió lo siguiente:

En un estudio previo realizado se recoge un difractograma muy similar a la muestra estudiada. Los parámetros de red y coordenada son los que se muestran a continuación en la tabla 2.

Tabla 2. Valores parámetros de red (a,c) y coordenadas atómicas de Ox, Oy, Oz.

Datos	Parámetros de celda		Coordinación oxígenos		
	$\alpha(\text{\AA})=\beta(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Ox	Oy	Oz
Teo.	5,5927	12,4055	0,2245	0,1219	0,04635
Exp.	5,6149	12,7326	0,2295	0,1294	0,05024

Con estos valores, se puede hacer una idea, de lo que se hubiese obtenido. Concluyendo con una buena calidad de los refinamientos estructurales. $a, b = 5,6149 \text{ \AA}$, $c = 12,7326 \text{ \AA}$ y $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) estimados a partir de los refinamientos corresponden a una estructura tetragonal con grupo espacial $I4_1/a$ (N° 88)²⁹.

Se representa la intensidad frente al doble del ángulo de Bragg. Esta información es objeto de estudio para obtener las posiciones de Bragg y poder saber la estructura espacial del compuesto de estudio.

Por otro lado, se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

K	0,9
λ	0,154 nm
B	0,00223
2θ	27,62°

Se elige por tanto la señal con intensidad más alta del difractograma; en este caso a 28°. Como esta a 2θ es la mitad de 27,62, por tanto 13,81°

Se procede a calcular la distancia interplanar aplicando la ecuación:

$$2d \cdot \sin(\theta) = n\lambda ; d = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} = \frac{0,154\text{nm}}{2 \cdot \sin(13,81)} = 0,0813 \text{ nm}$$

Luego con la ecuación de Scherrer se puede calcular el tamaño medio del cristalito (pequeños dominios dentro del cristal):

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} = \frac{0,9 \cdot 0,154\text{nm}}{0,00223 \cdot \cos(13,81)} = 193,40 \text{ nm tamaño del cristalito}$$

En términos nanométricos, el tamaño medio del cristalito suele ser en torno a 100. En este caso, el tamaño es relativamente grande.

4.2. Medidas de reflectancia difusa. Determinación del band-gap

En cuanto a sus propiedades ópticas y electrónicas, se realiza el cálculo del band-gap, se puede aplicar el modelo propuesto por Kubelka-Munk. Para realizar esto, basta con conocer la reflectancia de la muestra a diferentes longitudes de onda y realizar una representación de $[F(R_\infty) / hv]^2$ vs hv . Se representa la banda prohibida bastante amplia del BaWO₄ obteniéndose un valor de 5,02 eV (ver fig 17).

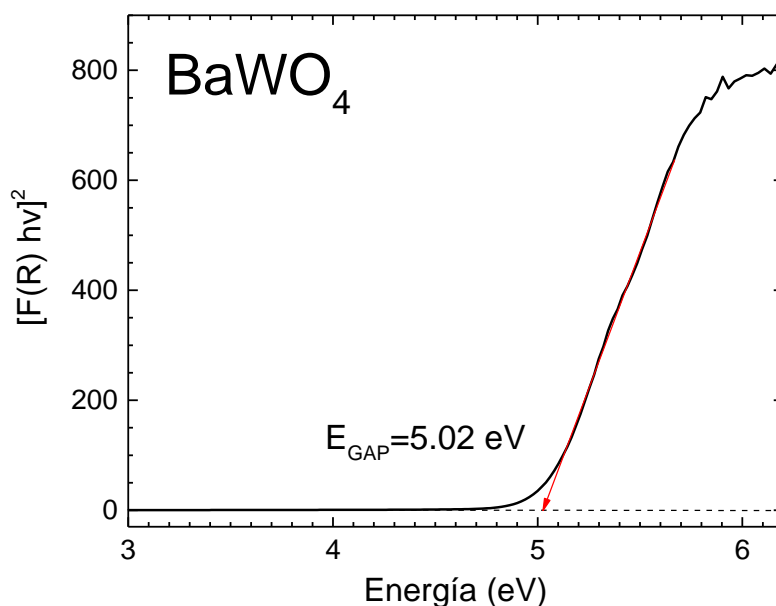


Figura 17. Tauc plot por $R_{\infty}(\%)$ Basado en el método Tauc. Dependencia energética calculada de las propiedades ópticas del cristal BaWO₄.

Presenta una banda relativamente grande por lo que afirma sus propiedades **aislantes**, lo que significa una baja conductividad eléctrica o nula en condiciones normales. Los electrones no se mueven con facilidad por lo que se limitan sus capacidades de conducir electricidad. Esta característica hace que este material, sea útil para materiales en los que se requiere transparencia a la luz visible o donde se puede aprovechar su respuesta al UV profundo.

El compuesto, por tanto, debería ser translúcido. En la figura 18 se observa el compuesto como un polvo fino blanco que si se aumentara con microscopio sería translúcido.



Figura 18. Nanopolvo scheelita BaWO₄.

La constante dieléctrica (capacidad para almacenar carga eléctrica en presencia de un campo eléctrico) puede ser inversa a la banda prohibida en el caso de los materiales aislantes o semiconductores. Cuanto mayor sea el valor del band-gap menor será su constante⁵⁴. Un band-gap de 5,02 eV es la energía que corresponde a los fotones con longitudes de ondas cortas en la región del UV. Aplicando la ecuación de Planck-Einstein:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (5)$$

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$c \text{ (velocidad de la luz)} = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Si se calcula la energía correspondiente a las longitudes de onda en la región del UV (a 400nm, que es aproximadamente el límite entre el UV y violeta), se obtiene:

$$E = \frac{(6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \cdot (3,00 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})}{400 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \approx 4,96 \text{ eV}$$

4,96 eV < 5,02 eV por lo que no absorbe en el visible (VIS) ni infrarrojo (IR) pudiendo tener algo de absorción en el ultravioleta profundo (UV) es decir a menos de 247 nm.

Debido a que casi no absorbe en la región del visible y su baja capacidad para conducir la electricidad, el wolframato de bario no muestra la capacidad para formar películas conductoras transparentes en capas de ventanas para células solares, así como revestimientos para calentamiento y control solar⁵⁴. Es más útil para aplicaciones que aprovechen su transparencia y resistencia a la radiación UV.

Por lo que, los valores obtenidos por extrapolación de la parte lineal del gráfico en correspondencia con el inicio de la absorción del material muestran que los materiales no exhiben propiedades ópticas en la región del visible (VIS) ni infrarrojo (IR).

4.3. Espectroscopía Raman (FT-Raman)

A modo de obtener información sobre la composición y el estado de la muestra sólida es necesario analizar los diferentes parámetros del espectro Raman obtenido (ver fig.19).

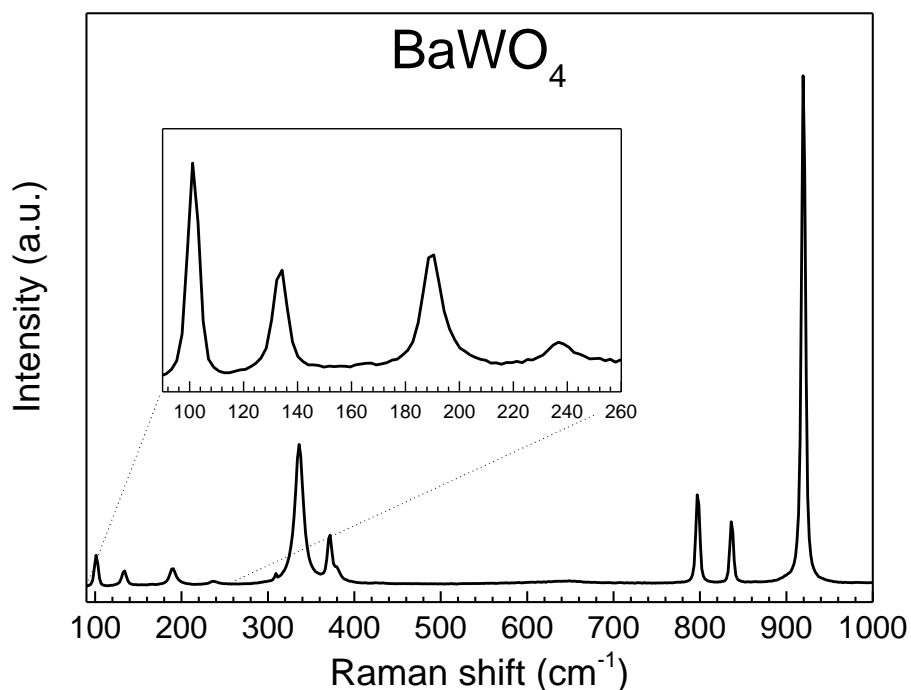


Figura 19. Espectro Raman obtenido.

- El número de onda y la posición de las bandas y picos Raman identifican con precisión el tipo de material y especie química.
- La intensidad de bandas permite hacer estudios cuantitativos
- La anchura a media altura da información sobre la armonía vibracional e informa de la presencia de tensiones que afectan a las distancias de enlace involucradas en la dinámica vibracional y grado de cristalinidad⁵⁵.

Analizando el espectro obtenido, se observan:

Picos bajos en torno 300-100 cm⁻¹ puede verse relacionado con vibraciones de enlaces metálicos y movimientos en la estructura de la red cristalina, puede haber una presencia de fonones.

Picos medios en torno a 1500-300 cm⁻¹ se ven picos bien definidos los cuales son modos vibracionales muy fuertes de la matriz. Suelen deberse a vibraciones de estiramiento donde

los átomos en un enlace se encuentran vibrando, alejándose y acercándose entre sí a lo largo del enlace.

Se afirma que el Raman obtenido presenta una alta calidad del material sintetizado, con picos nítidos y muy poco ruido de fondo. Lo que se representa en el espectro (ver fig.19) son átomos en movimiento que están vibrando con la red. A temperatura ambiente la red cristalina se mueve, por lo que se demuestra que está en constante movimiento vibracional.

Según la literatura, los trece modos vibratorios presentes en el espectro Raman, se pueden dividir en dos grupos, 7 modos internos y 6 modos externos. Los modos internos se refieren a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces entre los átomos de $[\text{WO}_4]^{2-}$. Los modos externos por otro lado, se refiere a los 6 modos que involucran movimientos en la estructura cristalina, como vibraciones rotacionales y traslacionales.

Estos cristales muestran 26 modos vibracionales Raman según su comportamiento de acuerdo con la teoría de grupos:

$$T = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u$$

Todas las vibraciones pares A_g , B_g y E_g son modos activos Raman. A y B son modos no degenerados, es decir, solo están asociados a una frecuencia vibratoria. E es un modo degenerado. Los subíndices g y u indican simetría par e impar respectivamente con respecto al centro de inversión. Los modos A_u y B_u son acústicos, se propagan ondas sonoras a través del cristal y otros son modos ópticos. De estos 26 modos, solo 13 modos están activos⁵⁶:

$$T = 3A_g + 5B_g + 5E_u$$

Estos interactúan con la luz y puede ser detectados por tanto en la medición de espectroscopía Raman. Los modos “u” no suelen ser visibles en Raman a menos que se rompa la simetría del centro. Los modos impares $4A_u$ y $4E_u$ están activos solo en frecuencias infrarrojas y las cinco vibraciones restantes (A_u y B_u son modos y $3B_u$ están prohibidos) son modos IR inactivos⁵⁷.

4.4. FT-IR

Los equipos de espectroscopía conocidos como FT-IR funcionan mediante un proceso que utiliza la transformada de Fourier. Estos equipos típicamente realizan cerca de 50 mediciones consecutivas y después calculan el promedio de los resultados usando la transformada de Fourier para obtener datos precisos.

El espectro obtenido con este equipo (ver fig.20) es un espectro de transmitancia.

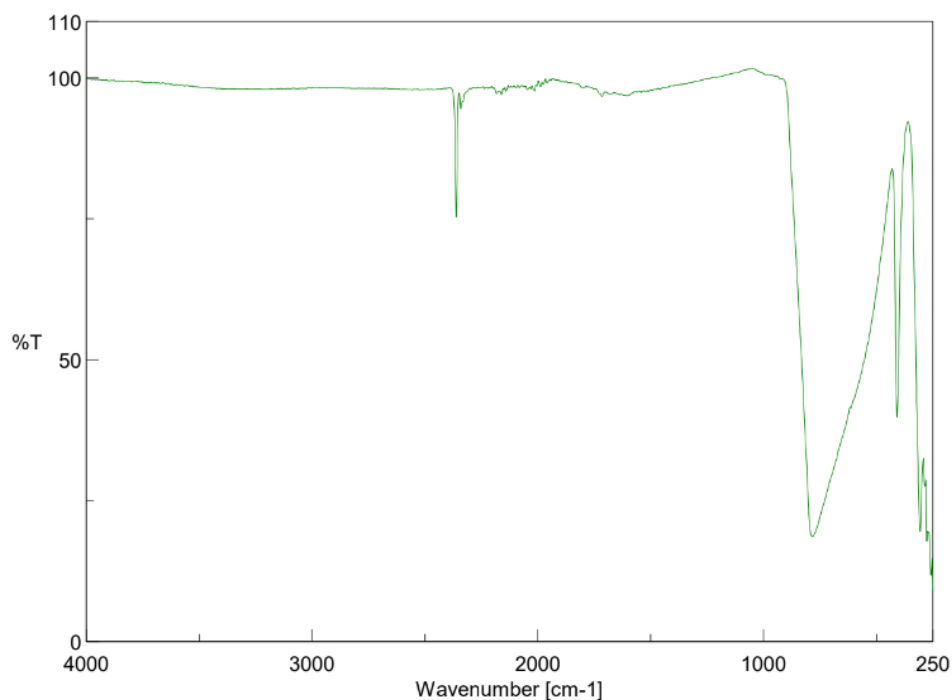


Figura 20. Espectro de transmitancia obtenido experimentalmente.

En la región de 1000 a 400 cm^{-1} son típicos de las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces metal-oxígeno, en este caso, puede deberse a los enlaces W-O en la estructura tetraédrica $[\text{WO}_4]^{2-}$ y posiblemente los enlaces entre Ba^{2+} y oxígeno.

En la región de 900-600 cm^{-1} se puede relacionar con vibraciones de estiramiento W-O.

En la región de 600-400 cm^{-1} se puede relacionar con vibraciones de flexión C-H y C-N.

Según estudios previos realizados para el análisis de la muestra, se ha elaborado una tabla con los grupos moleculares para cada banda de absorción y poder así comparar con la literatura:

Tabla 3. Estudios previos de los grupos moleculares para cada banda de absorción.

Estudio	Banda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
Características espectrales FT-IR ⁵⁸	4000-650	Enlaces Ba ²⁺
	780	Estiramientos W-O
	1448-2098	Vibración de flexión C-H y C-N
Características espectrales FT-IR ⁵⁷	4000-650	Enlaces Ba ²⁺
	817-444	Estiramientos W-O
	1441	Vibración de flexión C-H y C-N

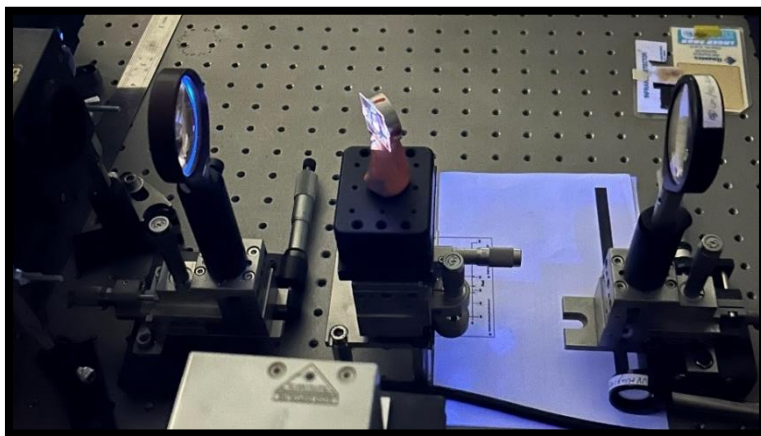
Según otros estudios previos, nanofósforos MWO₄ de M= Ba, Sr y Ca, detectaron moléculas de agua absorbidas en la superficie de la muestra a 1631cm⁻¹ aproximadamente para cada una. La actividad fotocatalítica está estrechamente relacionado con el número de grupos OH en la superficie del catalizador porque los huecos generados (h⁺) reaccionan con el agua y generan radicales OH, que pueden oxidar los contaminantes orgánicos. Por tanto, un aumento en el número de grupos OH superficiales podría mejorar la actividad fotocatalítica⁵⁷.

4.5. Caracterización de fotoluminiscencia

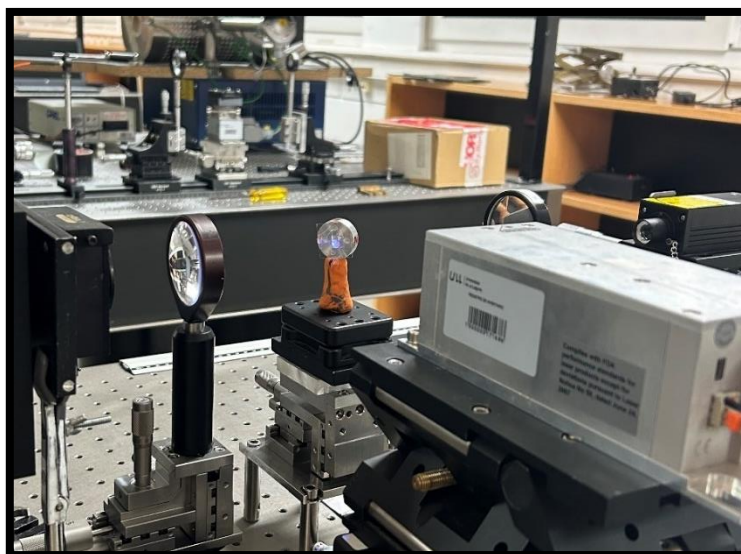
Con el objeto de realizar una caracterización de las propiedades ópticas de la muestra, se realizaron medidas en los espectros de emisión fotoluminiscente.

Sin embargo, el wolframato de bario en este caso, no emite fotoluminiscencia en el rango del ultravioleta (UV) y parte de la banda visible hasta 478 nm. Esto indica que, bajo las condiciones experimentales dadas y en este rango de longitud de onda, el material no exhibe emisión detectable tras ser excitado. Concuerda con su banda prohibida ancha de 5,02 eV.

A continuación, la figura 21 muestra el aparato con el que se llevó a cabo este proceso y como el láser incide en la muestra.



(a)



(b)

Figura 21. (a) y (b) Espectrofotómetro (Andor 303i) con la muestra.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. Líneas futuras de trabajo

La incorporación de dopantes de tierras raras no solo con Sm^{2+} puede ser interesante a la hora de aumentar las propiedades ópticas y de fotoluminiscencia. Se ha demostrado que los wolframatos dopados con tierras raras (RE) son excelentes materiales de luminiscencia. Como iones centrales luminiscentes, los iones de tierras raras, como Sm^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} y Pr^{3+} , suelen estar dopados de wolframatos con diferentes microestructuras

Buscando en la literatura, se ven diversos dopajes realizados, entre ellos con los iones de Tb^{3+} , dando resultados que indican que el BWO:Tb es un candidato potencial para su aplicación en lámparas fluorescentes⁵⁹. Además, se podrían incorporar técnicas de caracterización como la difracción de neutrones o la espectroscopía de absorción de rayos X extendida (EXAFS), para tener así la posición exacta de los dopantes.

En cuanto aplicaciones más prácticas en la vida cotidiana, el wolframato de bario debido a que casi no absorbe en la región del visible y su baja capacidad para conducir la electricidad, el wolframato de bario no muestra la capacidad para la fabricación de capas para células solares, así como revestimientos para calentamiento y control solar⁵⁴. Es más útil para aplicaciones que aprovechen su transparencia y resistencia a la radiación UV, en aplicaciones como en gafas de sol hasta en mobiliario exterior que necesite protección contra la luz solar.

Por otro lado, aunque no presenta propiedades conductoras en su forma pura, tiene una alta capacidad para absorber en el UV haciéndolo útil como catalizador en procesos de fotocatalisis, en los que la energía UV se utiliza para activar reacciones químicas que pueden destruir contaminantes orgánicos en el agua y aire. Además, investigaciones en dopar o en modificar la estructura del wolframato de bario puede mejorar sus propiedades electrónicas confiriéndole un nuevo uso para tecnologías fotovoltaicas.

5.2. Conclusión

Durante la fase de síntesis se siguieron dos procedimientos térmicos con molienda intermedia para la llegar a la obtención de la scheelita (BaWO_4), confirmada mediante la difracción de rayos X. Además, se han estudiado también algunas características ópticas y luminiscentes como la espectroscopía FT-IR, medidas de reflectancia difusa y espectroscopía Raman.

El estudio que se ha realizado afirma que el wolframato de bario presenta una estructura cristalina tetragonal $I4_1/a$ monofásica de tipo scheelita con un alto grado de cristalinidad, que se verifica por sus picos intensos en el difractograma XRD. Aunque los análisis estructurales por el método Rietveld no fueron posibles de realizar por falta de material, los resultados experimentales han sido contrastados con datos previos de la literatura, mostrando una estrecha correspondencia en los parámetros de red y coordenadas atómicas.

En cuanto a sus propiedades ópticas, el material muestra un alto valor de band-gap o banda prohibida de 5,02 eV, lo cual lo sitúa como un material aislante pudiendo tener algo de juego como un material semiconductor. Indica una baja conductividad eléctrica siendo una buena elección para aplicaciones que requieran de transparencia frente a la luz visible y resistencia a la radiación UV como revestimiento para las células solares o para el control solar. No debería mostrar absorción significativa.

Además, las medidas que se realizaron de fotoluminiscencia indican que BaWO_4 , no emite en el rango del VIS ni el UV cercano o medio, bajo las condiciones experimentales establecidas, lo que reafirma las predicciones basadas en su alto valor de band-gap

Por otro lado, el espectro Raman obtenido, muestra una información importante sobre la armonía vibracional y las tensiones internas que afectan a las distancias de enlace, mostrando un entorno cristalino perfectamente definido.

Por último, se consideró la integración de dopantes en la estructura cristalina para potencialmente mejorar las propiedades ópticas y de fotoluminiscencia del material. Sin embargo, la incorporación de nuevos iones de tierras raras, como el Sm^{2+} que resultaba de interés para este estudio, no se pudo llevar a cabo debido a que son relativamente caras y no se disponía en el laboratorio.

También y aunque no se pudo determinar el método sol-gel hubiera sido interesante de realizar ya que permite conocer la composición y morfología de la scheelita con una alta pureza.

6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Mosquera E.; Debut A; Rosas N; Guerrero V.H. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas Por El Método de Sol-Gel. *Revista Politécnica* **2015**, 36 (3), 7–7.
- (2) *Renovables 2023*; IEA, PARIS, 2024. www.iea.org.
- (3) Hasan, S.; Hossain, I. U.; Hasan, N.; Sakib, I. Bin; Hasan, A.; Amin, T. U. Forecasting and Predictive Analysis of Source-Wise Power Generation along with Economic Aspects for Developed Countries. *Energy Conversion and Management: X* **2024**, 22. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100558>.
- (4) Margarita Fredesvinda Murillo Manrique. Impacto de Las Energías Renovables En Los Sistemas de Generación Distribuida. **2014**, 137–158.
- (5) M^a Jesús Serna Martín. *Investigando el calor*. https://descargas.intef.es/cedec/proyectoedia/fisica_quimica/contenidos/investigando_energia/un_paseo_por_la_historia_de_la_energa.html (accessed 2024-05-20).
- (6) Salin, E. *LA ENERGÍA NUCLEAR, NUEVA ETAPA DE LA REVOLUCIÓN INDUSTRIAL*; 1956; Vol. 23.
- (7) Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C. J. Hydrogen Production from Water Electrolysis: Role of Catalysts. *Nano Convergence*. Korea Nano Technology Research Society December 1, 2021. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- (8) Roldán Viloría, J. *Fuentes de Energía*; Paraninfo, 2008.
- (9) Li, A.; Sun, Y.; Yao, T.; Han, H. Earth-Abundant Transition-Metal-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis to Produce Renewable Hydrogen. *Chemistry - A European Journal*. Wiley-VCH Verlag December 10, 2018, pp 18334–18355. <https://doi.org/10.1002/chem.201803749>.
- (10) Yanalak, G.; Ozen, A.; Sarılmaz, A.; Keles, A.; Aslan, E.; Ozel, F.; Hatay Patir, I. Scheelite-Type BaMoO₄ and BaWO₄ Based Dye Sensitized Photocatalytic Hydrogen Evolution by Water Splitting. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2022**, 168. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2022.110821>.
- (11) Wang, S.; Lu, A.; Zhong, C. J. Hydrogen Production from Water Electrolysis: Role of Catalysts. *Nano Convergence*. Korea Nano Technology Research Society December 1, 2021. <https://doi.org/10.1186/s40580-021-00254-x>.
- (12) Nevárez-Martínez, M. C.; Espinoza-Montero, P. J.; Quiroz-Chávez, F. J.; Ohtani, B. *Fotocatálisis: Inicio, Actualidad y Perspectivas a Través Del TiO₂*; 2017; Vol. 12. www.saber.ula.ve/avancesenquimica.

- (13) Conte, M.; Di Mario, F.; Iacobazzi, A.; Mattucci, A.; Moreno, A.; Ronchetti, M. Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point of View on Technology and Application Prospects. *Energies (Basel)* **2009**, 2 (1), 150–179.
<https://doi.org/10.3390/en20100150>.
- (14) Conte, M.; Di Mario, F.; Iacobazzi, A.; Mattucci, A.; Moreno, A.; Ronchetti, M. Hydrogen as Future Energy Carrier: The ENEA Point of View on Technology and Application Prospects. *Energies (Basel)* **2009**, 2 (1), 150–179.
<https://doi.org/10.3390/en20100150>.
- (15) Francisca Troncoso G. Revista de Descontaminación Industrial, Recursos Energéticos y Sustentabilidad. *InduAmbiente* 171 **2021**, 28–31.
- (16) Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics Charles Kittel*; 2005; Vol. Eighth edition.
- (17) Mary Magsombol. *Band Theory of Semiconductors*.
<https://eng.libretexts.org/@go/page/359>.
- (18) Lamigueiro, O. P. *Energía Solar Fotovoltaica*; 2013.
<https://www.researchgate.net/publication/249012821>.
- (19) Elaine Moore; Lesley Smart. *Química Del Estado Sólido: Una Introducción*, Addison-Wesley.; Addison-Wesley Iberoamericana, Ed.; 1995.
- (20) Montes Martos, J. M.; Gómez Cuevas, F. P.; J. cintas Físico, J. *Ciencia e Ingeniería de Los Materiales*, 1ª ed Paraninfo.; 2014.
- (21) Neamen D. *An Introduction to Semiconductor Devices (1st Ed.) McGraw-Hill*; 2006.
- (22) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *INORGANIC CHEMISTRY*; 2008.
- (23) Valéria, M.; Lima, S. *Universidade Federal de São Carlos Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Química Programa de Pós-Graduação Em Química*; 2010.
- (24) Nikl, M.; Bohacek, P.; Mihokova, E.; Kobayashi, M.; Ishii, M.; Usuki, Y.; Babin, V.; Stolovich, A.; Zazubovich, S.; Bacci, M. Excitonic Emission of Scheelite Tungstates AWO (A" Pb, Ca, Ba, Sr).
- (25) López Solano, J. Javier. *Estudio Desde Primeros Principios de Propiedades Electrónicas y Estructurales de Sólidos*; Servicio de Publicaciones, Universidad de La Laguna, 2009.
- (26) Lener, G. *Diseño y Síntesis de Materiales Con Propiedades Catalíticas En Reacciones Heterogéneas de Flash Vacuum Pyrolysis: Aplicación al Estudio de 1, 2, 3-Benzotriazoles.*; 2014.

- (27) Yu, S. H.; Liu, B.; Mo, M. S.; Huang, J. H.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. General Synthesis of Single-Crystal Tungstate Nanorods/Nanowires: A Facile, Low-Temperature Solution Approach. *Adv Funct Mater* **2003**, *13* (8), 639–647. <https://doi.org/10.1002/adfm.200304373>.
- (28) Valéria, M.; Lima, S. *Universidade Federal de São Carlos Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia Departamento de Química Programa de Pós-Graduação Em Química*; 2010.
- (29) Oliveira, M. C.; Gracia, L.; Nogueira, I. C.; Do Carmo Gurgel, M. F.; Mercury, J. M. R.; Longo, E.; Andrés, J. Synthesis and Morphological Transformation of BaWO₄ Crystals: Experimental and Theoretical Insights. *Ceram Int* **2016**, *42* (9), 10913–10921. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.225>.
- (30) *Advanced Nanomaterials and Their Applications*.
- (31) Criado Vega, A. P. L. M. *Difracción de Rayos X: Resolución de Estructuras Cristalinas y Problema de Las Fases.*; 2021.
- (32) Javier Fabregat Martínez. Preparación y Caracterización de Fotocatalizadores Basados En TiO₂ Síntesis Hidrotermal. Modificación y Cuantificación de La Química. **2018**.
- (33) Gómez, N.; Directores, C.; Kubacka, D. A.; Fernández, M.; Tutor, G.; David, ; Moreno, T. *Síntesis, Caracterización y Análisis de Propiedades Fotocatalíticas de Compuestos Basados En CeO₂ /TiO₂*; 2013.
- (34) García María de Lourdes, C.; González Adail, B.; Rodríguez Paola, A.; Hernández Moisés Alejandro, A.; González Abigail, R.; Sánchez Mayra, V. *Síntesis de Pigmentos Luminescentes de Aluminatos de Tierras Raras Con Estructura Perovskita*.
- (35) *X'PERT 3 MRD FAMILY*.
- (36) Mexicana De Física, S.; México, A. C.; Morales, E.; Mora, S.; Pal, E. ; Morales, A. E.; Mora, E. S.; Pal, U. *Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures*; 2007; Vol. 53. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57028299004>.
- (37) Jubu, P. R.; Obaseki, O. S.; Ajayi, D. I.; Danladi, E.; Chahrour, K. M.; Muhammad, A.; Landi, S.; Igbawua, T.; Chahul, H. F.; Yam, F. K. Considerations about the Determination of Optical Bandgap from Diffuse Reflectance Spectroscopy Using the Tauc Plot. *Journal of Optics (India)* **2024**. <https://doi.org/10.1007/s12596-024-01741-0>.
- (38) Zuhayri, H.; Samarina, A. A.; Borisov, A. V.; Guardado, D. A. L.; Baalbaki, H.; Krivova, N. A.; Kistenev, Y. V. Quantitative Assessment of Low-Dose Photodynamic

- Therapy Effects on Diabetic Wound Healing Using Raman Spectroscopy. *Pharmaceutics* **2023**, 15 (2). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020595>.
- (39) Ramos, J. C.; Villanueva Luna, A. E.; Ortiz Lima, C. M. Espectroscopia Raman y Sus Aplicaciones. *Optica Pura y Aplicada* **2013**, 46 (1), 83–95. <https://doi.org/10.7149/OPA.46.1.83>.
- (40) Cerný, P.; Jelínková, H.; Zverev, P. G.; Basiev, T. T. Solid State Lasers with Raman Frequency Conversion. *Progress in Quantum Electronics*. 2004, pp 113–143. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2003.09.003>.
- (41) Chen, Y.; Zou, C.; Mastalerz, M.; Hu, S.; Gasaway, C.; Tao, X. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences—A Review. *International Journal of Molecular Sciences*. MDPI AG December 18, 2015, pp 30223–30250. <https://doi.org/10.3390/ijms161226227>.
- (42) Bacsik, Z.; Mink, J.; Keresztury, G. Espectroscopía FTIR de La Atmósfera. I. Principios y Métodos. *Reseñas de Espectroscopia Aplicada* . **2004**, 39 (3), 295–363.
- (43) Parikh, S. J.; Chorover, J. FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas Putida* GB-1. *Geomicrobiol J* **2005**, 22(5), 207–218.
- (44) Luque Ordóñez, J. *Espectro Electromagnético y Espectro Radioeléctrico*; 2012.
- (45) Balderas Xicohténcatl, R. *Síntesis Caracterización de Polvos Nanométricos de Óxido de Itrio Dopados Disprosio Por El Método Del Polyol*; 2013.
- (46) *Spectroscopy Solutions*.
- (47) Jung, J. yong; Kim, J.; Shim, Y. S.; Hwang, D.; Son, C. S. Structure and Photoluminescence Properties of Rare-Earth (Dy³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺)-Doped BaWO₄ Phosphors Synthesized via Co-Precipitation for Anti-Counterfeiting. *Materials* **2020**, 13 (18). <https://doi.org/10.3390/ma13184165>.
- (48) Deng, W.; Chun, F.; Li, W.; Su, H.; Zhang, B.; Xie, M.; Zhang, H.; Chu, X.; Jin, L.; Luo, C.; Yang, W. Structural and Optical Investigations of Quasi-Single Crystal Eu³⁺-Doped BaWO₄ Thin Films. *Langmuir* **2018**, 34 (29), 8499–8507. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01499>.
- (49) Galdeano, C. T. , J. M. I. N. , & B. R. M. *Síntesis de Nanopolvos y Procesamiento de Nanomateriales Por Liofilización*; 2008. <https://www.researchgate.net/publication/41223557>.
- (50) *Programas y Resúmenes XIV Reunión Anual de La Asociación Argentina de Cristalografía 31 de Octubre al 2 de Noviembre X Escuela de La Asociación Argentina de Cristalografía VII Taller de La Asociación Argentina de Cristalografía 5*

al 9 de Noviembre Organizado Por La Asociación Argentina de Cristalografía;
2018.

- (51) Saucedo, J. A. *Introducción al Estudio de Los Materiales Multiferroicos*; 2014; Vol. II.
- (52) Saucedo, J. A. *Introducción al Estudio de Los Materiales Multiferroicos*; 2014; Vol. II.
- (53) Lesley E. Smart; Elaine A. Moore. *Solid State Chemistry: An Introduction*, 3rd Edition.; 2006.
- (54) Ashraf, R.; Shehzadi, Z.; Mahmood, T.; Naeem, S.; Shehzadi, N.; Shan iftikhar; Parveen, Z. DFT Based Investigations of BAWO₄: Electronic and Optical Properties. *Physica B Condens Matter* **2021**, 621.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413309>.
- (55) Otero, J. Espectroscopía Raman: Fundamento y Aplicaciones. **2014**.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.5015.5362>.
- (56) Gopal, R.; Manam, J. The Photoluminescence and Judd-Ofelt Investigations of UV, near-UV and Blue Excited Highly Pure Red Emitting BaWO₄: Eu³⁺ Phosphor for Solid State Lighting. *Ceram Int* **2023**, 49 (17), 28118–28129.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.063>.
- (57) Shivakumara, C.; Saraf, R.; Behera, S.; Dhananjaya, N.; Nagabhushana, H. Scheelite-Type MWO₄ (M = Ca, Sr, and Ba) Nanophosphors: Facile Synthesis, Structural Characterization, Photoluminescence, and Photocatalytic Properties. *Mater Res Bull* **2015**, 61, 422–432.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.096>.
- (58) Fathima, T. K. S.; Balamurugan, S.; Ashika, S. A. Stabilizing the Scheelite AWO₄ (A = Ba, Sr, Ca) Phase Materials by Combustion Followed by Heat Treatment. *Emergent Mater* **2023**, 6 (4), 1127–1134. <https://doi.org/10.1007/s42247-022-00423-6>.
- (59) Liao, J.; Qiu, B.; Wen, H.; You, W.; Xiao, Y. Synthesis and Optimum Luminescence of Monodispersed Spheres for BaWO₄-Based Green Phosphors with Doping of Tb³⁺. *J Lumin* **2010**, 130 (5), 762–766.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.028>.
- (60) Bandas de Valencia y de Conducción En Un Sólido Conductor, Semiconductor y Aislante. *QuimiTube*.
- (61) Balderas Xicohténcatl, R. *Síntesis Caracterización de Polvos Nanométricos de Óxido de Itrio Dopados Disprosio Por El Método Del Polyol*; 2013.

