

BIBLIOTECA
C. I. F. - U. S.
UNIVERSIDAD DE SONORA

Fabricación y Caracterización de Vidrios de Silicato Dopados
con Diferentes Concentraciones de Iones Cr^{3+} .



EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

UNA TESIS
PRESENTADA PARA EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE SONORA EN EL
CUMPLIMIENTO PARCIAL DE LOS REQUISITOS
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS
(FÍSICA)

Por
Francisco Javier García Rodríguez
Febrero 1996

~~1/01~~

7M053

Directores de Tesis:

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán
Dra. María Elena Zayas Saucedo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

Deseo agradecer todo el apoyo brindado por los Profrs. Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán y Dra. María Elena Zayas Saucedo, sin el cual no hubiese sido posible la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Orlando Zelaya (CINVESTAV-IPN Unidad Zucatenco) y Dr. Gerardo Torres (CINVESTAV-IPN Unidad Querétaro), por su valiosa colaboración.

Al M.C. Alejandro Clark Bayón por sus asertados comentarios en la discusión de los resultados de éste trabajo.

Al Q.B. Agustín Gómez del Departamento de Metalurgia de la Univ. de Sonora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el soporte económico, bajo el proyecto Espectroscopías Fotoacústicas para la Caracterización Óptica, Térmica y Mecánica de Materiales con expediente 489100-5-2096-E9303. Así como también, al Centro de Investigación en Física de la Univ. de Sonora y al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Univ. de Sonora.

Contenido

Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Introducción	1
I Conceptos Fundamentales: Vidrios.	3
1 El Vidrio.	4
1.1 Características del estado vítreo.	4
1.2 Clasificación del vidrio	6
1.3 Estructura del vidrio	7
1.4 Materias primas para la fabricación del vidrio	9
1.4.1 Vitrificantes	9
1.4.2 Fundentes	10
1.4.3 Estabilizantes	12
1.4.4 Componentes Secundarios	13
1.5 Proceso de elaboración del sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$. . .	13
1.6 Consideraciones generales sobre las propiedades de los vidrios	16
II Métodos Experimentales.	17
2 Métodos utilizados.	18

2.1	El Efecto Fotoacústico	19
2.1.1	Modelo RG	21
2.2	Celda Fotoacústica Abierta	26
2.2.1	Modelo CFA	28
2.3	Conceptos fundamentales de las técnicas complementarias	32
 III Resultados Experimentales		37
3	Preparación de Muestras	38
3.1	Preparación de muestras	38
4	Mediciones realizadas	40
4.1	Difracción de rayos X	40
4.2	Absorción Óptica	41
4.3	Fotoluminiscencia	42
4.4	Difusividad Térmica	42
4.5	Análisis por absorción atómica en llama	44
5	Discusión de los resultados y conclusiones	52
	Aportaciones de la presente tesis	55
	Propuestas de trabajos futuros	56
A	Ecuación de Difusión Térmica	57
	Bibliografía	59

Introducción

Inicialmente, el vidrio fué utilizado para propósitos decorativos. Más tarde, fueron utilizados para recipientes y su uso es hoy en día muy generalizado. La producción de vidrio plano, principalmente para ventanas en edificios y vehículos, es otra lista muy importante de manufactura del vidrio. Las conquistas del vidrio resultan cada vez más espectaculares en sus diferentes campos de aplicación, y la interdependencia de su tecnología con el avance de otras ramas del saber humano hace difícil el establecimiento riguroso de su apretada cronología, que en el último medio siglo supera en intensidad y en diversidad a los logros de cinco mil años anteriores. El vidrio en todas sus manifestaciones se encuentra ligado cada vez más inseparablemente a la civilización técnica de nuestros días, hasta el punto de que nuestra vida actual no podría imaginarse si tuviera que prescindir de los valiosos servicios que este material le presta en sus múltiples aplicaciones.

Existen muchas aplicaciones especiales del vidrio, algunas en pequeñas cantidades, la mayoría de las cuales fueron desarrolladas en la última década. Algunas de estas aplicaciones especiales son los nuevos vidrios fotocromicos, las fibras ópticas, los vidrios semiconductores, los vidrios láser, los vidrios de alta tenacidad, por citar solo algunos de los más representativos entre los que ya hoy resultan una realidad.

Actualmente, existe mucho interés en la física de láseres de estado sólido entonables basados en los iones de cromo Cr^{3+} como impurificantes en cristales iónicos. Los vidrios con impurezas de iones Cr^{3+} son también de interés en este contexto debido a que la banda de emisión es mucho más ancha que en los cristales iónicos. Las propiedades ópticas de los iones Cr^{3+} son modificadas por la estructura aleatoria de los vidrios, ya que el medio ambiente de cada ion Cr^{3+} en el vidrio, varía

como una consecuencia de diferentes enlaces a los iones vecinos más cercanos. Esto produce diferencias en la estructura de los niveles de energía y en las probabilidades de transición radiativas y no-radiativas de los iones Cr^{3+} en los vidrios. Por lo que las frecuencias y probabilidades de transición varían de sitio a sitio; la absorción óptica y el espectro de emisión, así como los patrones de decaimiento luminiscente son superposiciones del campo cristalino local.

El trabajo que comprende la presente tesis trata sobre la obtención y caracterización del sistema vítreo $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - Si_2O$. La idea fué utilizar una técnica de caracterización novedosa basada en el fenómeno fotoacústico, complementandola con otras ya conocidas, con el objetivo de monitorear el comportamiento del incremento de Cr_2O_3 sobre la difusividad térmica. El fenómeno fotoacústico pretende implicar la generación de ondas acústicas mediante cualquier tipo de haz de energía incidente. El reciente desarrollo de esta técnica ha producido una herramienta muy útil para estudiar espectros de absorción de materiales opacos o altamente dispersores. Otra de las aplicaciones potenciales, es el estudio de procesos no-radiativos en sólidos, especialmente aquellos procesos iniciados por fotoabsorción. Actualmente, la fotoacústica se ha extendido para abarcar no solo a las técnicas de detección acústicas y térmicas, sino también ha sido aplicada satisfactoriamente a varios problemas en Química, Biología, Medicina e Ingeniería.

El contenido ha sido dividido en tres partes. La primera, se desarrolla en el *capítulo 1*, se refiere a todo lo relacionado con la fabricación de vidrios. Por la claridad de la exposición de la materia en las fuentes consultadas, y por su carácter monográfico sobre varios aspectos relacionados al vidrio, este capítulo ha sido redactado en su mayor parte, textualmente de las referencias citadas. En la segunda parte, presentada en el *capítulo 2*, se hace un resumen de los aspectos básicos de la técnica de caracterización fotoacústica; se emplean además otras técnicas, a las cuales se hacen referencia en otros trabajos. En la última parte, se presenta la forma en que se llevo a cabo la preparación de muestras, en el *capítulo 3*; los resultados de las mediciones y el análisis en el *capítulo 4*; y finalmente, se hace una discusión de los resultados experimentales y se dan las conclusiones finales, también se mencionan las principales aportaciones de este trabajo y se propone un conjunto de futuros trabajos.

Parte I

Conceptos Fundamentales: Vidrios.

Capítulo 1

El Vidrio.

1.1 Características del estado vítreo.

Bajo la amplia denominación genérica de vidrios o cuerpos vítreos queda comprendida una gran variedad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tienen la apariencia de cuerpos sólidos que les proporciona su rigidez mecánica, no pueden considerarse como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido[6].

Un vidrio es un sólido amorfo. Un material amorfo es aquel que no tiene un orden de largo alcance, i.e., cuando no existe periodicidad en el arreglo de sus constituyentes moleculares sobre una escala no más grande que algunas veces el tamaño de estos grupos. En principio, cualquier sustancia puede ser transformada en vidrio, enfriando su estado líquido lo suficientemente rápido como para prevenir la cristalización. La temperatura final deberá ser tan baja que las moléculas se desplazarán muy lentamente hasta llegar a su forma cristalina más estable.

Una primera particularidad de los vidrios es la de carecer de un verdadero punto de fusión o temperatura de *liquidus* que sólo presentan los sólidos cristalinos y que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Los cuerpos vítreos pasan de un modo reversible de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o congelado sin la aparición de alguna nueva fase en el sistema.

Durante el enfriamiento de una fase fundida (Fig. 1) tiene lugar una disminución

continua del volumen. Si el fundido se encuentra en equilibrio interno, su volumen es una función de la presión y de la temperatura. Cuando se alcanza la temperatura de fusión T_f , sobreviene su cristalización, que se distingue por una marcada discontinuidad caracterizada por una brusca contracción de su volumen. A partir de este momento la fase cristalina se encuentra en equilibrio estable y, al proseguir su enfriamiento, continúa contrayéndose, aunque en menor proporción que el fundido, debido a que su coeficiente de dilatación es más pequeño.

En algunos casos, si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado. La transición del líquido fundido a líquido subenfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna en $V(T)$. Como la estabilidad de un líquido subenfriado es menor que la de su fase cristalina y termodinámicamente se encuentra en un estado metaestable de equilibrio, basta una pequeña perturbación para que se produzca su cristalización súbita. En tal caso el calor aplicado elevaría de nuevo su temperatura hasta alcanzar el valor correspondiente a T_f y su enfriamiento proseguiría de acuerdo con la curva ideal.

Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta llegar a una temperatura determinada, T_g , que coincide con un notable aumento en la viscosidad. La zona más o menos amplia de temperatura en que tiene lugar este cambio se conoce como intervalo de transformación. Una vez rebasado este intervalo, el cuerpo continua contrayéndose durante su enfriamiento de una manera constante, la cual resulta prácticamente igual a la del cristal. El cuerpo resultante no posee, sin embargo, la estructura que le correspondería con arreglo a sus parámetros termodinámicos, sino que se encuentra congelado en unas condiciones estructurales propias de una temperatura superior, dentro del intervalo de transformación, en que alcanzó su rigidez. Aquí el cuerpo se encuentra en estado vítreo. Su equilibrio no puede determinarse termodinámicamente y es absolutamente inestable.

Resumiendo, puede decirse que los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables, estructuralmente desordenadas, químicamente complejas y variadas, tecnológicamente con propiedades y aplicaciones muy diversas. El hecho de que los vidrios no se sometan a las leyes termodinámicas ni cristalográficas y no respeten

ningún tipo de compromisos estequiométricos hace mucho más difícil su estudio e impide el establecimiento de generalizaciones.

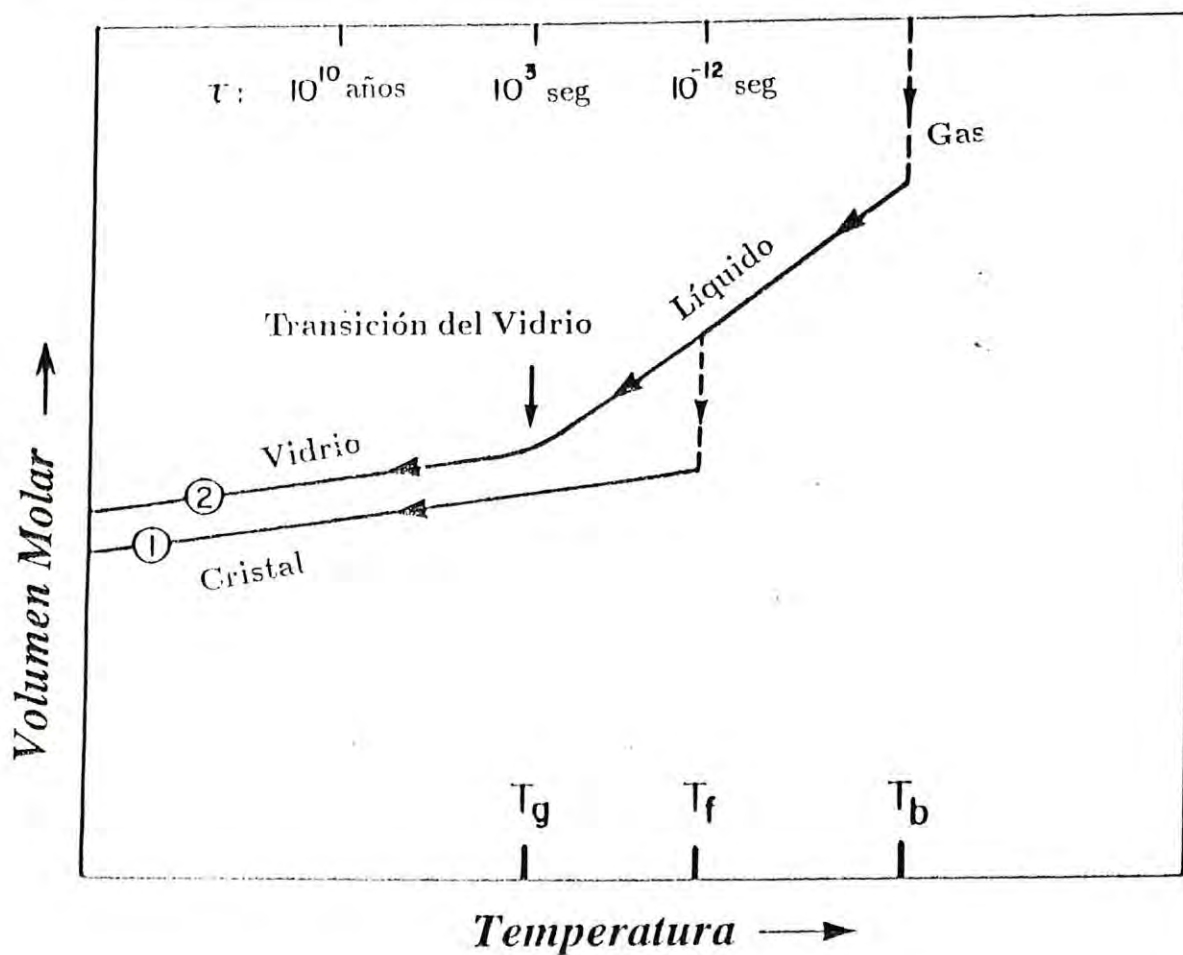


Figura 1. Dos trayectorias generales de enfriamiento; mediante las cuales, un ensamble de átomos puede condensarse en estado 1). cristalino y 2). Amorfo.

1.2 Clasificación del vidrio

El grupo más importante de compuestos que dan lugar a vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de él quedan comprendidos los principales formadores de vidrio de interés técnico e industrial. Estos son principalmente SiO_2 y el B_2O_3 .

Se han preparado una multitud de vidrios binarios y ternarios de sulfatos, selenuros y telururos que abrieron un nuevo campo de estudio; el de los vidrios de calcogenuros, los cuales atrajeron inmediatamente la atención debido a las especiales propiedades de semiconducción electrónica y a la elevada transparencia en la región infrarroja que presentan muchos de ellos.

Los vidrios de halogenuros más importantes son los fluoruros. Por sí solos los halogenuros pueden formar vidrio aunque de escaso interés: sus fuerzas de atracción son débiles, lo que da lugar a productos blandos.

Se han preparado vidrios a temperaturas superiores a 1750°C , llamados oxinitruros. Entre ellos, se han estudiado $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{SiO}_2\text{AlN} - \text{Y}_2\text{O}_3$, etc.

Dentro del amplio grupo de los vidrios orgánicos y orgánicos mixtos se pueden citar, junto a algunas siliconas, muchas moléculas orgánicas, como, por ejemplo, di-alcoholes, glicerina, azúcares, ciertos alcaloides, como la brucina y la cocaína, y un gran número de polímeros (polietileno, poliestireno, etc.) y copolímeros (poliésteres, polifenoles, etc.) que componen el atrayente campo de las macromoléculas de síntesis.

1.3 Estructura del vidrio

Para explicar la estructura de las sustancias vítreas, algunos autores han tratado principalmente de esclarecer con criterios geométricos, la forma en que se encuentran distribuidos los elementos constituyentes de la red del vidrio. Para otros, tan importante o más que conocer la ordenación de la red vítrea, es saber cuales son las causas que la determinan y las condiciones que deben cumplirse para que una sustancia pueda obtenerse en estado vítreo.

En materiales amorfos no existe el arreglo periódico presente en los cristales. Sin embargo, éstos pueden asumirse como estructuras de orden a corto alcance. Existen tres aproximaciones diferentes para describir este corto alcance:

1. *La aproximación de nanocristal.* Ésta supone que el ordenamiento perfecto cristalino existe sobre una pequeña distancia, después de la cual hay un cambio abrupto en la orientación del siguiente espacio ordenado.

2. *La aproximación del cristal perturbado.* Supone que un alto número de defectos estructurales están presentes en un cristal.
3. *la aproximación de red continua desordenada.* Supone que no hay discontinuidades dentro de la fase amorfa, de manera que sus átomos forman un arreglo tridimensional de átomos interconectados continuamente.

Para esto, se han propuesto modelos para algunos casos específicos, ya que no es posible generalizar por la estructura misma que presentan los sistemas vítreos. Así, para los sistemas de óxidos de tipo R_2O_3 , RO_2 y R_2O_5 , las ideas más productivas se deben a Zachariansen [31] con su hipótesis *de la red aleatoria*, quien en su opinión, la diferencia fundamental entre una sustancia en estado cristalino y en estado vítreo radica en la orientación relativa de las unidades poliédricas de coordinación.

Por otra parte, la *hipótesis de los cristalitos* expuesta por Lebedev [12], dice que los vidrios están constituidos por una agregación de cristales submicroscópicos (cristalitos), unidos entre sí por zonas estructuralmente desordenadas.

Existen otras teorías basadas en la formación de agrupamientos atómicos. Como *la teoría de los estructones* desarrollada por Huggins [10], en donde supone la existencia de compuestos específicos que responden a agrupamientos atómicos determinados, a los que denomina estructones. Un estructón es un átomo con su respectiva coordinación.

Dentro de una línea similar en lo que se refiere a la idea de agrupamientos atómicos, Tilton [27, 28], propone el concepto de vitrón. Supone un nuevo modelo estructural, donde los tetraedros elementales $[SiO_4]$ se unen para formar anillos pentagonales, tales pentágonos se unen a su vez compartiendo de dos en dos sus vértices tetraédricos con otros cinco anillos pentagonales. Este desarrollo espacial se repite simétricamente y forma al cerrarse un pentágonododecaedro. A los agrupamientos dodecaédricos así constituidos por veinte tetraedros $[SiO_4]$ les da el nombre de vitrones.

1.4 Materias primas para la fabricación del vidrio

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios convencionales, se clasifican siguiendo un criterio empírico basado en el papel que desempeñan durante el proceso de vitrificación, en cuatro grupos principales: Vitrificantes, Fundentes, Estabilizantes y Componentes Secundarios.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a los óxidos formadores de red; los fundentes, a los óxidos modificadores; y los estabilizantes a aquéllos óxidos que pueden actuar en ambas maneras.

Entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, con fines específicos, pero cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere. Tales compuestos, pueden ser afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, etc.

1.4.1 Vitrificantes

Bajo esta denominación genérica se agrupan todas las sustancias típicamente formadoras de vidrio. De ellas solo se considerarán en lo que sigue las que por su más frecuente aplicación en los vidrios convencionales, revisten un mayor interés práctico.

La sílice es el constituyente principal de la mayoría de los vidrios comerciales, en los que interviene formando aproximadamente las tres cuartas partes de su composición.

Se han llegado a identificar hasta veintidós fases diferentes de sílice, entre las más conocidas se encuentran el cuarzo, la cristobalita, dos de las seis tridimitas, la keatita, la stishovita y la sílice *W*.

El anhídrido bórico, aunque es un excelente formador de vidrio, nunca se emplea, salvo casos muy excepcionales, como vitrificante único debido a su elevada solubilidad. Es un componente esencial de los vidrios neutros para laboratorio, de los vidrios termoresistentes de alta estabilidad a los cambios bruscos de temperatura, de las fibras de vidrio y de muchos vidrios especiales.

El tercer lugar de interés entre los óxidos formadores de vidrios lo ocupa el anhídrido fosfórico. No obstante, su empleo industrial es muy escaso y se limita únicamente a algunos vidrios opales o a vidrios de propiedades ópticas especiales

por su transparencia en el intervalo ultravioleta y su baja transmisión en el dominio infrarrojo.

Los vidrios de fosfato presentan el grave inconveniente de su elevada solubilidad, si bien, en ausencia de sílice y convenientemente estabilizado tienen el interés de ser resistentes al ácido fluorhídrico.

1.4.2 Fundentes

Este grupo de componentes favorece la formación del vidrio, reduciendo su temperatura de fusión, facilitando su elaboración. Los óxidos que actúan en esta forma son los modificadores de red, y dentro de ellos, son los alcalinos los que mejor cumplen este cometido.

De todos los óxidos alcalinos, es el de sodio, el que en mayor proporción entra en los vidrios ordinarios. Las materia primas que se emplean industrialmente para aportar este componente al vidrio son: El Carbonato Sódico, comunmente llamado Sosa; El sulfato sódico, su uso presenta algunos inconvenientes, como son su fuerte acción agresiva sobre material refractario, el difícil mantenimiento del equilibrio carbón-sulfato, las perturbaciones que puede inducir en el vidrio (burbujas de sulfato, coloración amarillenta) y la elevada contaminación atmosférica.

Otra de las materias primas aportadoras de óxido de sodio lo son el cloruro sódico, solo que se utiliza en pequeñas proporciones como afinante en ciertos casos, debido a la agresividad de los vapores de clorhídrico.

El óxido de potasio en sustitución del sodio lleva consigo un ennoblecimiento de la calidad del vidrio y un aumento del brillo. Debido al mayor volumen iónico del potasio, los vidrios potásicos son más viscosos que los sódicos y presentan un más largo intervalo de moldeabilidad. Sin embargo, las composiciones potásicas se reservan para vidrios de aplicaciones especiales.

Con frecuencia el óxido de potasio se introduce en el vidrio a partir de carbonato potásico. Este se suele emplear anhidro, aunque, debido a su marcada higroscopicidad, tiende a formar carbonatos hidratados más estables.

El nitrato potásico constituye otra fuente aportadora de óxido de potasio, el cual

interviene como afinante y oxidante en pequeña proporción, por lo que no puede considerarse como materia prima potásica específica.

El óxido de litio es uno de los tres óxidos alcalinos principales, el cual, es el de empleo menos frecuente en la industria del vidrio. Aunque en los últimos años ha venido encontrando aplicaciones crecientes, por la favorable influencia que ejerce sobre algunas propiedades del vidrio, su uso no se ha generalizado por razones de índole económica.

El óxido de calcio es el componente que, después de la sílice y del óxido de sodio, ocupa el tercer lugar en proporción dentro de la composición de los vidrios comerciales ordinarios. Su presencia aumenta la estabilidad química y mecánica del vidrio, por lo que, desde el punto de vista funcional, actúa como estabilizante, aunque estructuralmente tenga el carácter de modificador de red. Un exceso de óxido de calcio puede facilitar la desvitrificación si la composición del vidrio entra dentro de la zona de estabilidad de ciertas fases cristalinas.

La materia prima habitualmente empleada para introducir el óxido de calcio es la caliza natural, otras materias primas aportadoras los son la cal viva o la cal muerta. La ventaja de ambas radica en su mayor grado de pureza. En ocasiones, se recurre a otras materias primas naturales, como el feldespato cálcico o la anortita.

El óxido de magnesio desempeña en el vidrio una función semejante a la del óxido de calcio y complementa en cierto modo la acción que éste ejerce, mejorando algunas propiedades. Estos vidrios son más estables que los de calcio, y basta en ellos una pequeña concentración para disminuir su tendencia a la desvitrificación. La materia prima más frecuente para su introducción en el vidrio es la Dolomita o carbonato doble de calcio y magnesio.

El óxido de bario, se comporta en el vidrio impartiendo propiedades más parecidas a las que le comunica el óxido de plomo. Así, aumenta su densidad, índice de refracción y brillo, la viscosidad, le hace más moldeable y ensancha su intervalo de trabajo¹. Generalmente, las materias primas utilizadas por la industria vidriera son el carbonato o el nitrato. En la naturaleza se encuentra como baritina y whiterita.

¹i.e., Se amplia la región de formación de vidrio.

1.4.3 Estabilizantes

Aunque algunos componentes ya señalados (CaO , MgO , BaO), desempeñan un papel estabilizante en el vidrio, se han incluido en el apartado anterior por tratarse de verdaderos modificadores de red, y se han reservado para este lugar aquellos óxidos que, además de estabilizar ciertas propiedades, actúan con un carácter intermedio entre el de los formadores de red y el de los modificadores.

Dentro de este amplio grupo solo se considerarán los que intervienen más frecuentemente en la composición de los vidrios industriales, tales como la alúmina, óxido de plomo y óxido de cinc.

La incorporación de alúmina al vidrio se lleva consigo un aumento en la resistencia mecánica, un mejoramiento en la estabilidad química, una elevación en la refractariedad, una disminución del coeficiente de dilatación térmica y, en consecuencia, una mejor resistencia al choque térmico. Por otra parte, la presencia de la alúmina reduce la tendencia a la desvitrificación, aumenta la viscosidad del vidrio, ensancha su intervalo de trabajo y eleva considerablemente su tensión superficial. Esto hace que los vidrios aluminosos, además de requerir temperaturas de fusión más altas, presenten mayores dificultades para su afinado.

Los feldespatos son las materias primas que se utilizan habitualmente para aportar alúmina al vidrio.

El óxido de plomo, ennoblece la calidad del vidrio, proporcionándole un alto índice de refracción, brillo y una elevada densidad. Los vidrios de plomo deben fundirse en atmósfera fuertemente oxidante para evitar la reducción de este óxido a metal elemental. Funden con facilidad y resultan muy moldeables dentro de un amplio intervalo térmico. Este compuesto se introduce casi siempre bajo la forma de minio, a veces como carbonato básico y raramente como litargirio.

El óxido de cinc actúa mejorando la resistencia química del vidrio, elevando el índice de refracción, aumentando la dureza y reduciendo el coeficiente de dilatación térmica. A altas temperaturas disminuye la viscosidad del vidrio y facilita el afinado. De las materias primas naturales aportadoras de óxido de cinc que pueden emplearse se encuentran la smithsonita, la cinkita y eventualmente la hemimorfita. Cuando se requiere mayor pureza se utiliza el óxido de cinc en su forma blanca o en su forma

gris.

1.4.4 Componentes Secundarios

En la composición de los vidrios intervienen habitualmente otros constituyentes minoritarios con funciones determinadas: colorantes, decolorantes, opacificantes, etc.

Los fluoruros se utilizan casi siempre como opacificantes, si bien también ejercen una acción fluidificante, al hacer disminuir notablemente la viscosidad del vidrio. El empleo de sustancias fluoradas presenta el grave inconveniente de la volatilidad de los fluoruros que ejercen una fuerte acción corrosiva sobre los materiales refractarios del horno y constituyen un peligroso agente de contaminación atmosférica.

Las fuentes de flúor que normalmente emplea la industria vidriera son la criolita, el fluosilicato sódico, el espato flúor, el fluoruro de aluminio y el fluoruro sódico. La criolita y el espato flúor se encuentran abundantemente en la naturaleza y como tales se suelen aplicar en la fabricación del vidrio. Los otros tres son generalmente preparados químicamente.

1.5 Proceso de elaboración del sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$.

La elaboración del vidrio (Fig. A) es un largo y complejo proceso que empieza con la formación de la mezcla y termina con la salida del producto frío. El proceso puede considerarse dividido en cinco etapas más o menos diferenciadas:

1. Pesado y mezclado de los componentes.
2. Reacción de los componentes.
3. Afinado y homogeneización.
4. Reposo y acondicionamiento térmico.
5. Enfriamiento y recocido.

En la primera etapa, primeramente, se pesan los componentes que se va a utilizar para la formación de nuestro sistema. Después, se mezclaron los componentes con acetona, con el fin de lograr una homogeneidad en la mezcla.

Las tres etapas siguientes, ocurren dentro de horno con arreglo a un programa térmico cuidadosamente establecido que, de modo general, comprende un aumento progresivo de la temperatura hasta un máximo de unos $1400^{\circ}C$, seguido de un enfriamiento y de un período de estabilización en el que la masa vítrea debe alcanzar la rigurosa homogeneidad térmica requerida para su inmediata conformación. En el conjunto de estas tres etapas, se lleva a cabo el proceso de formación del vidrio.

Durante la reacción de los componentes, los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones que incluyen transformaciones cristalinas, la evaporación del agua de humedad, la deshidratación de las sales hidratadas, la disociación de los carbonatos y sulfatos, las reacciones entre las distintas especies químicas, su fusión y las de los productos de reacción, y su disolución en el fundido que se va formando.

Después de haber reaccionado entre sí los componentes de la muestra vitrificable y de haber dado lugar a la formación de una fase fundida, queda todavía un exceso de sílice sin digerir por el vidrio. Su incorporación se lleva a cabo mediante un lento proceso de disolución regido por un mecanismo de difusión.

Una vez disueltos en el fundido los últimos residuos sólidos de la mezcla, la masa vítrea resultante presenta numerosas heterogeneidades; i.e., variaciones locales de composición.

El proceso de homogeneización de la masa vítrea fundida y de eliminación de inclusiones vítreas recibe el nombre de afinado.

A la etapa de afinado, en la que el vidrio fundido debe de alcanzar un grado de homogeneidad física y química lo más perfecto posible, le sigue una etapa de reposo en la que ha de adquirir también su homogeneidad térmica, además se persigue igualar la viscosidad y, con ello, la velocidad de flujo y el reparto de materia para conseguir espesores uniformes y evitar defectos de forma. Con el acondicionamiento térmico concluye el proceso de fusión del vidrio.

En la siguiente etapa, debido a que se trata de un vidrio óptico, se le aplica el proceso un de enfriamiento gradual; y posteriormente, otro de recocido. El proceso de enfriamiento, requiere de mucha atención y cuidado, a lo largo de él, el vidrio ha de pasar desde un estado plástico a un estado rígido con la suficiente lentitud para que su estructura se relaje lo más uniformemente posible y adquiera en todos sus puntos el mismo volumen específico. Si el enfriamiento se conduce inadecuadamente, se producen en su seno tensiones mecánicas que le hacen inservible para casi todas sus aplicaciones, pues no sólo alteran su homogeneidad física y, con ello, muchas de sus propiedades, sino que además constituyen un grave riesgo de rotura. En este caso, no se controló la temperatura de enfriamiento, lo que se hizo fué aplicarle el proceso de enfriamiento de la caída natural del horno. Habiendo concluido la etapa de enfriamiento, se le aplicó un proceso de recocido, esto con el fin de suavizar las posibles fracturas en la superficie del vidrio.

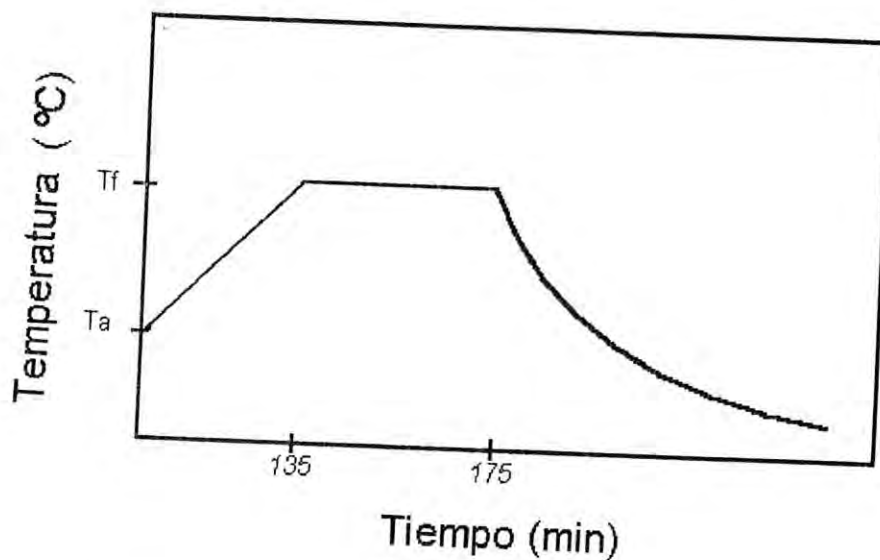


Figura A. Historia térmica del sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$.

1.6 Consideraciones generales sobre las propiedades de los vidrios

Las propiedades de los vidrios, lo mismo que las de otros materiales, dependen de sus características estructurales. Y la estructura, a su vez, se halla condicionada principalmente por la composición química y, en menor escala, también por la historia térmica.

A la hora de estudiar las propiedades de los vidrios desde el punto de vista químico hay que considerar, en primer lugar, la naturaleza química y la proporción de cada uno de sus constituyentes, así como el tipo y la intensidad del enlace que se establece entre ellos. Por eso, para interpretar su comportamiento en función de los cambios de composición introducidos, puede tomarse como criterio general que la cohesión de la red vítrea y, por lo tanto, su rigidez estructural aumenta:

- a) al aumentar el índice de coordinación de los iones formadores.
- b) al crecer la intensidad de campo de los iones formadores.
- c) al disminuir la proporción molar de los iones modificadores.
- d) al aumentar la intensidad de campo de los iones modificadores.

la variación de las propiedades con la composición puede evaluarse, con cierta aproximación, en función de la concentración molar de los componentes, mediante expresiones lineales en las que se hacen intervenir factores de proporcionalidad obtenidos experimentalmente para cada óxido y para cada propiedad. No obstante, debe advertirse que el margen de aplicabilidad de estas formas aditivas es más o menos restringido, ya que pierden su validez cuando los cambios de composición involucren modificaciones estructurales en el vidrio o den lugar a interacciones entre sus componentes.

Parte II

Métodos Experimentales.

Capítulo 2

Métodos utilizados.

Una amplia variedad de métodos experimentales han sido utilizados para explorar la estructura del vidrio, pero solamente algunos han producido resultados importantes. El estudio de la estructura del vidrio resulta esencial tanto para interpretar su comportamiento como para poder predecirle y mejorarle. Disponer de una información estructural completa requiere conocer múltiples y variados aspectos, como son el tipo de elementos que constituyen el vidrio, su estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de ordenación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidad química y la distribución de los distintos componentes, etc. Como evidentemente ningún único método puede aportar este conjunto de datos, hay que recurrir a varias técnicas instrumentales para completar el cuadro de conocimientos requeridos.

Nuestro actual interés, es el de monitorear como se comporta el cambio en la concentración de Cromo sobre la difusividad térmica. Para esto, empleamos la técnica fotoacústica, la cual presenta ventajas sobre las técnicas convencionales, ya que la difusividad resulta ser una medida directa de el calor absorbido por la muestra. Además se complementaron estos resultados con otras técnicas convencionales.

Hacemos a continuación una descripción del efecto fotoacústico y técnicas complementarias que utilizamos en el estudio de nuestro sistema.

2.1 El Efecto Fotoacústico

El efecto fotoacústico fué primeramente descubierto por A. G. Bell[1] en 1880, despertando un gran interés en esa época. Descubrió que cuando un haz de luz solar interrumpido periódicamente ilumina a un sólido en una celda cerrada conectada a un tubo audifono, es posible escuchar un sonido con la misma frecuencia de la interrupción de la luz. A éste fenómeno se le conoce como **Efecto Fotoacústico**¹ y a la cámara cerrada se le conoce como **Cámara Fotoacústica**. Esto es, la energía absorbida por la muestra es transmitida a las moléculas del gas, dando lugar a fluctuaciones en la temperatura y presión dentro de la celda. Estas fluctuaciones son detectadas como sonido audible. Bell realizó varios experimentos con sólidos, líquidos y gases, y su trabajo generó solo un interés limitado, considerándose al efecto fotoacústico, poco tiempo después, como una curiosidad científica sin ningun valor práctico y fué rápidamente olvidado. No fué sino hasta la década de los 70^s en que el efecto fotoacústico en sólidos fué revivido con el desarrollo de una técnica muy útil[23] para la investigación espectroscópica de materiales sólidos y semi-sólidos. El efecto fotoacústico ha generado, basándose en principios físicos comunes y usando diferentes tipos de detección, un conjunto de técnicas llamadas genéricamente *Fototérmicas*[29]. Todas éstas técnicas nos dan una detección sensible y una identificación precisa de diferentes parámetros muy particulares de cada material. Teniendo todas ellas como característica común la *detección del calor generado por la luz incidente* en el material. Entre las propiedades físicas medibles que se pueden determinar utilizando técnicas que involucran el efecto fotoacústico, están las ópticas, térmicas, elásticas, además es posible inferir propiedades de estructura.

Desde el momento del descubrimiento del efecto fotoacústico para sólidos rígidos se formularon algunas hipótesis para poder explicar el origen de la señal fotoacústica. Así, Bell[2] atribuyó el efecto fotoacústico observado a un efecto de expulsión de aire a través de los poros sobre la superficie del sólido, en respuesta del calentamiento y enfriamiento cíclico del sólido por la luz "choppeada". La teoría de Rayleigh[22], por

¹A este efecto se le llamaba inicialmente efecto ópto-acústico, pero se le cambio de nombre en la literatura para evitar confusiones con el efecto acústico-óptico en el cual un haz de laser es deflectado por ondas acústicas en un cristal

otra parte, mantenía la hipótesis de que el efecto se debía probablemente a movimientos mecánicos del sólido. Sin embargo, Preece[20] infirió de sus experimentos que el sólido no sufre algún movimiento sustancial, y sugirió que el efecto era debido a la expansión y contracción del aire dentro de la celda. Mercadier[17] concluyó que el sonido es debido al *movimiento vibratorio ocasionado por el calentamiento y enfriamiento alternado producido por la radiación intermitente, principalmente en la placa de gas adherida a la superficie del sólido golpeada por la radiación*. Sin embargo, no es sino hasta 1976, cuando Allan Rosencwaig y Allen Gersho[23], demostraron que los gases absorbidos no son la causa principal en la generación de la señal fotoacústica. Ellos, en cierta forma, retomaron los postulados de Preece y Mercadier, pues demostraron que en la espectroscopía fotoacústica de sólidos rígidos la fuente fundamental que genera la señal fotoacústica es el flujo de calor periódico de la muestra al gas debido al calentamiento cíclico del sólido. Mediante el modelo de flujo de calor (llamado también el modelo del pistón de gas de Rosencwaig y Gersho o abreviadamente modelo RG) muestran teóricamente que solo una placa relativamente delgada del aire de la celda (aproximadamente 0.2cm para una razón de choppeo de 100Hz) adyacente a la superficie del sólido responde térmicamente al flujo de calor periódico que proviene del sólido.

En los siguientes años, se toman en cuenta algunas consideraciones adicionales al modelo RG. F.A. McDonald y G.C. Wetsel[14], quienes consideran y demuestran que el efecto de vibraciones mecánicas afecta apreciablemente la señal fotoacústica. Otro efecto mecánico que es determinante en la generación de la señal fotoacústica fue reportado por Charpentier, Lepoutre y Bertrand[4] como *efecto tambor*. En sus mediciones de difusividad térmica ellos excitaron a la muestra en la superficie que no está en contacto con el gas de la celda fotoacústica (superficie trasera) y relacionaron este efecto con la expansión térmica transversal y el gradiente de temperaturas a través del grosor de la muestra. Una explicación satisfactoria, así como un modelo de este efecto, fué dado por Rousset, Lepoute y Bertrand[24].

En la espectroscopía fotoacústica (EFA) de sólidos, la muestra es colocada en el interior de una celda cerrada especialmente diseñada conteniendo un gas no-absorbente, e.g. aire, etc.; y un micrófono de alta sensibilidad. La muestra sólida es entonces

iluminada con luz monocromática interrumpida periódicamente (con un chopper). Cuando la radiación incidente es absorbida por la muestra, son excitados sus niveles de energía. Al ocurrir la desexcitación de estos niveles de energía, toda o parte de la energía absorbida es transformada en energía calorífica a través de un proceso de desexcitación no-radiativo. El flujo periódico de este calor en el gas de la celda produce fluctuaciones de presión y temperatura en ésta, de esta forma se originan ondas de sonido. Así, las fluctuaciones son detectadas por el micrófono. La señal analógica del micrófono es gráfica en función de la longitud de onda de la luz incidente. El espectro obtenido debe ser normalizado de acuerdo al espectro de emisión de la fuente de luz, el monocromador, etc. Una de las principales ventajas de la EFA sobre otras mediciones ópticas convencionales es que permite obtener espectros similares al espectro de absorción óptica en cualquier tipo de material, ya sea sólido o semi-sólido. Y la detección fotoacústica es única en cuanto a que es una medida directa de los canales de relajación no-radiativos, y por lo tanto, complementa las técnicas espectroscópicas de absorción y fluorescencia.

2.1.1 Modelo RG

Los conceptos fundamentales de la teoría de espectroscopía fotoacústica de acoplamiento micrófono-gas son desarrollados por Rosencwaic y Gersho[21, 23], referida como el modelo RG. A continuación se da un resumen del modelo RG el cual es crucial para el entendimiento de los resultados experimentales de espectros fotoacústicos. Se consideró como la celda a una cavidad cilíndrica simple (Fig. 2). La celda tiene un diámetro D y una longitud L . Se asume que la longitud L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica, y que el micrófono (no mostrado en la figura) detectará las presiones promedio producidas en la celda. Se considera la muestra en forma de disco de diámetro D y de espesor l y se supone la muestra colocada de manera que su parte frontal está expuesta al gas dentro de la celda, y su cara trasera está en contacto con el material de fondo de espesor l_b de baja conductividad térmica. La longitud de la columna de gas es entonces dada por $l_g = L - l_b - l$. Se asume también que tanto el gas como el material de fondo no absorben luz. A continuación se definen

los siguientes parámetros: κ_i , la conductividad térmica del material i (cal/cm seg °C); ρ_i , la densidad del material i (g/cm³); C_i , el calor específico del material i (cal/g °C); $\alpha_i = \frac{\kappa_i}{\rho_i C_i}$, la difusividad térmica del material i (cm²/seg); $a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}}$, el coeficiente de difusión térmica del material i (cm⁻¹); $\mu_i = \frac{1}{a_i}$, la longitud de difusión térmica del material i (cm). Donde el subíndice i se refieren a s (sólido), g (gas) o b (material de fondo). ω es la modulación de la luz incidente, medida en radianes por seg.

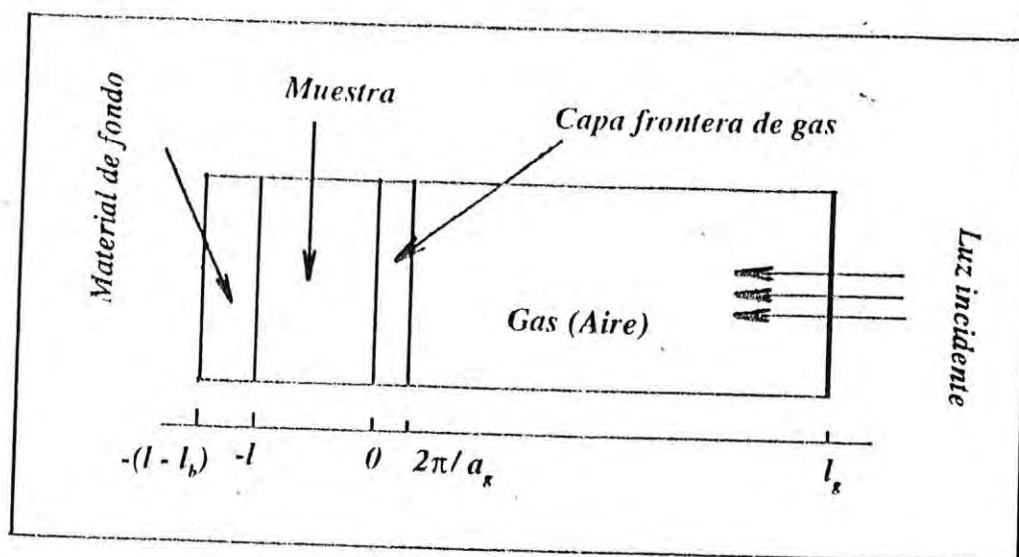


Figura 2. Diagrama unidimensional de la cavidad fotoacústica cilíndrica, de diámetro D y longitud L . La muestra tiene un espesor l y se considera del mismo diámetro que el cilindro.

Asumiéndose una fuente de luz monocromática modulada sinusoidalmente con longitud de onda λ incidiendo sobre el sólido con intensidad $I = \frac{1}{2}I_0(1 + \cos\omega t)$, donde I_0 es el flujo de luz monocromática incidente; y denotando con β al coeficiente de absorción óptica de la muestra para la longitud de onda λ . La densidad de calor producido en cualquier punto x como producto de la luz absorbida en ese punto en el sólido está dada por $\frac{1}{2}\beta I_0 e^{\beta x}(1 + \cos\omega t)$, donde x toma valores negativos ya que la muestra se extiende de $x = 0$ a $x = -l$. La ecuación de difusión térmica (Apéndice A)

en el sólido tomando en cuenta la fuente de calor distribuida, puede escribirse como

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad \text{para} \quad -l \leq x \leq 0 \quad (1)$$

con $A = \frac{\beta I_0 \eta}{2\kappa}$, donde ϕ es la temperatura y η es la eficiencia con la cual la luz absorbida, a la longitud de onda λ , es convertida en calor por los procesos de desexcitación no radiativos. En este tratamiento se asume $\eta = 1$, lo cual es razonable para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente. Para el material de fondo y el gas, las ecuaciones de difusión térmica son dadas, respectivamente por

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad -l - l_b \leq x \leq l \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (3)$$

la parte real de la solución compleja $\phi(x, t)$ de las ecuaciones anteriores es la solución de interés físico y representa la temperatura en la celda relativa a la temperatura ambiente como función de la posición y del tiempo. Así, el campo de temperaturas en la celda esta dado por

$$T(x, t) = \text{Re}[\phi(x, t)] + \Phi, \quad (4)$$

donde Re denota la "parte real de" y Φ es la temperatura ambiente. En este punto se hace notar que se han asumido las dimensiones de la celda lo suficientemente pequeñas de manera que se pueden ignorar flujos de calor convectivos en el gas en las condiciones de estado estacionario.

Las condiciones en la frontera que se debe satisfacer $\phi(x, t)$ son las siguientes ecuaciones de continuidad de temperatura y flujo

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t), \quad (5)$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t), \quad (6)$$

$$\kappa_g \frac{\partial \phi_g(0, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(0, t)}{\partial x}, \quad (7)$$

$$\kappa_b \frac{\partial \phi_b(-l, t)}{\partial x} = \kappa_s \frac{\partial \phi_s(-l, t)}{\partial x}, \quad (8)$$

donde s , g y b se refieren respectivamente a la muestra sólida, al gas y al material de fondo; respectivamente.

La solución $\phi(x, t)$ para la región del gas tiene la forma general

$$\phi(x, t) = \left(1 - \frac{x}{l_g}\right)\theta_o + \theta e^{-(\sigma_g x - j\omega t)}, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (9)$$

donde θ_o es el incremento a la temperatura debida a la componente de estado estacionario del calor absorbido, θ representa la amplitud compleja de las temperaturas periódicas en la frontera muestra-gas ($x = 0$); $\sigma_i = (1 + j)a_i$ con $a_i = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha_i}}$. La solución explícita para θ está dada por

$$\theta = \frac{\beta I_o}{2\kappa(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (10)$$

donde

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}, \quad g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s}, \quad r = \frac{(1-j)\beta}{2a_s}. \quad (11)$$

El proceso periódico de difusión de calor produce una variación periódica de la temperatura en el gas, ésta es dada por la componente armónica de $\phi(x, t)$. Haciendo la notación $\theta = \theta_1 + j\theta_2$, la variación en la temperatura del gas es

$$\phi_{a.c.}(x, t) = e^{-a_g x} \left[\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - a_g x) \right] \quad (12)$$

A una distancia de solamente $\frac{2\pi}{a_g} = 2\pi\mu_g$, donde μ_g es la longitud de difusión térmica, la variación de la temperatura periódica es prácticamente amortiguada. Así, puede definirse una capa frontera de espesor $2\pi\mu_g$ (aprox. 0.1cm a $\frac{\omega}{2\pi} = 100\text{Hz}$), y asumir como una buena aproximación que esta capa de gas es capaz de responder térmicamente a la temperatura periódica en la superficie de la muestra. Debido al calentamiento periódico de la capa frontera, ésta se expande y se contrae periódicamente, actuando como un pistón acústico sobre el resto de la columna del gas. Si

se asume que el resto del gas responde adiabáticamente a la acción de este pistón, entonces la presión acústica en la celda debida al desplazamiento de este gas pistón es derivada de la ley de los gases adiabáticos ($PV^\gamma = cte$). El incremento en la presión es entonces

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{V_o} \delta V = \frac{\gamma P_o}{l_g} \delta x(t), \quad (13)$$

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_o}{l_g} \left(2\pi \mu_g \frac{\langle \phi(x, t) \rangle}{T_o} \right) = Q e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (14)$$

donde P_o y V_o son la presión y volumen a temperatura ambiente, $T_o = \Phi + \theta_o$, y

$$Q = \frac{\gamma P_o \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_o} \quad (15)$$

Así, la variación física de la presión, $\delta P(t)$, es dada por la parte real de $\delta T(t)$ como

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \frac{\pi}{4}) - Q_2 \sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) \quad (16)$$

o bien, como

$$\Delta P(t) = q \cos(\omega t - \psi - \frac{\pi}{4}), \quad (17)$$

donde Q_1 y Q_2 son la parte real e imaginaria de Q , y q y ψ son, respectivamente, la magnitud y la fase de Q , i.e., $Q = Q_1 + Q_2 = q e^{-j\psi}$. A temperaturas ordinarias $T_o \sim \Psi$, tal que las componentes constantes de la temperatura no necesitan ser evaluadas. Entonces la última puede ser evaluada para la magnitud y la fase de la onda de presión acústica producida en la celda por el efecto fotoacústico.

Aunque la expresión completa para la señal fotoacústica es complicada y hasta cierto punto difícil de interpretar, importante información física puede ser extraída examinando unos pocos casos especiales. Estos casos fueron agrupados de acuerdo a la opacidad óptica, determinada por la relación de la longitud de absorción óptica $\frac{1}{\beta}$ a la longitud l de la muestra sólida, donde β es el coeficiente de absorción óptica del sólido. de manera que cuando $l \ll \frac{1}{\beta}$, el sólido es ópticamente transparente; y cuando

$l \gg \frac{1}{\beta}$, es opaco. Así mismo, se considera la relación entre la longitud de difusión térmica, μ_s , y el espesor l de la muestra (Tabla A).

Caso	Amplitud Aprox. de EFA
$l \ll \frac{1}{\beta}, l \ll \mu_s$	$\beta l \sqrt{\alpha_g \alpha_b} / (\kappa_b \omega)$
$l \ll \frac{1}{\beta}, l \gg \mu_s$	$\beta \alpha_s \sqrt{\alpha_b} / (\kappa_s \omega^{3/2})$
$l \gg \frac{1}{\beta}, l \ll \mu_s, \mu_s \gg \frac{1}{\beta}$	$\sqrt{\alpha_b \alpha_g} / (\kappa_b \omega)$
$l \gg \frac{1}{\beta}, l < \mu_s, \mu_s > \frac{1}{\beta}$	$\sqrt{\alpha_s \alpha_g} / (\kappa_s \omega)$
$l \gg \frac{1}{\beta}, l \gg \mu_s, \mu_s < \frac{1}{\beta}$	$\beta \sqrt{\alpha_s \alpha_g} / (\kappa_s \omega^{3/2})$

TABLA A. SE MUESTRA LA DEPENDENCIA DE LA AMPLITUD q DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA A PARTIR DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y TÉRMICAS, DE ACUERDO COMO LO PREDICE EL MODELO RG.

2.2 Celda Fotoacústica Abierta

En publicaciones recientes[3, 7], se ha demostrado la utilidad de la técnica de detección con Celda Fotoacústica Abierta (CFA) como una detección fotoacústica alternativa. La técnica CFA propuesta no requiere un medio transductor adicional como la cámara de aire de la fotoacústica convencional y puede ser llamada detección FA de volumen mínimo (Fig 3).

La CFA consiste en montar la muestra directamente en un micrófono de electreto cilíndrico. Es una configuración de detección de celda abierta en el sentido de que la muestra es colocada directamente en la parte superior del sistema de detección, como en el caso de detecciones piezoeléctricas y piroeléctricas. El diseño típico de un micrófono de electreto consiste de un diafragma de electreto metalizado (típicamente $12 \mu m$ FEP con un espesor de 50-100 nm depositado en un electrodo de metal) y un soporte de metal separado del diafragma por un gap de aire ($45 \mu m$ de longitud).

La placa de metal y el soporte son conectados a través de un resistor R . La entrada del sonido es un hueco circular de 3mm de diámetro, y el frente de la cámara de aire adyacente a la cara metalizada del diafragma tiene un diámetro de 7mm y tiene aproximadamente 1mm de largo. Como resultado del calentamiento periódico de la muestra por la absorción de la luz incidente modulada, la presión en el frente de la cámara oscila a la frecuencia de "choppeo", causando deflecciones en el diafragma, el cual origina un voltaje V a través del resistor R . Este voltaje subsecuentemente alimenta a un preamplificador FET ya incluido en la cápsula del micrófono.

Esta técnica de detección FA de volumen mínimo ha sido aplicada, en los últimos años, principalmente a la caracterización térmicas de varias muestras. Estas aplicaciones de la técnica CFA incluyen el monitoreo de adhesivo, medición de la difusividad térmica de polímeros dopados y semiconductores, así como también para la caracterización de celdas solares. A diferencia de la detección FA convencional, la señal de la CFA tiene dos principales fuentes en el caso de muestras ópticamente transparentes. Una viene de la absorción de calor por la muestra, como en la FA convencional, y la otra debido a la absorción de la luz transmitida por el diafragma metalizado.

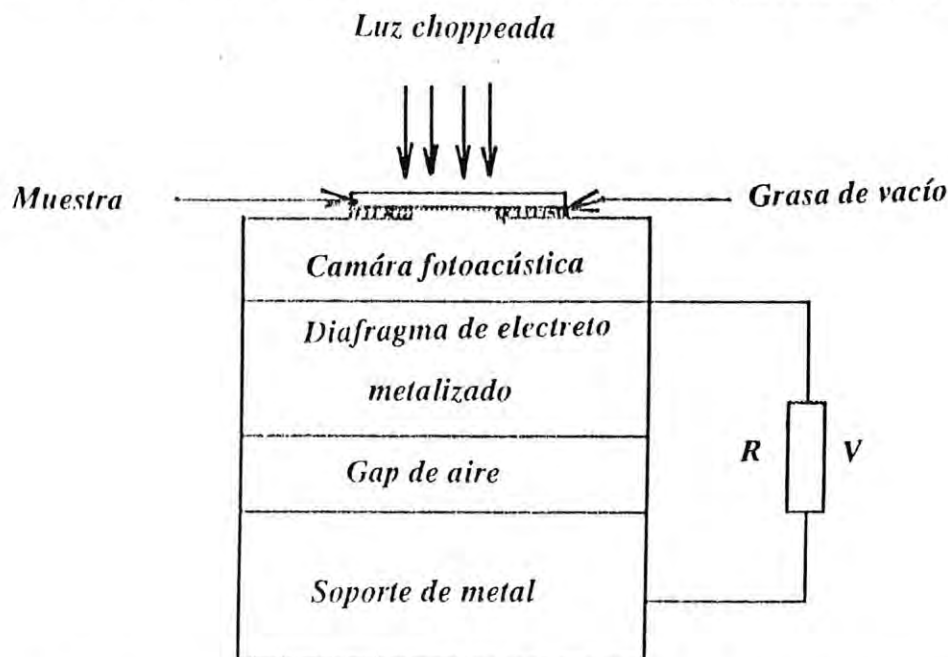


Figura 3. Sección transversal de la Celda Fotoacústica Abierta (CFA),

utilizando la cámara de aire frontal de un micrófono de electreto como medio transductor.

2.2.1 Modelo CFA

Voltaje inducido.

Considere el corte transversal para el micrófono de electreto (Fig. 4a), donde la lámina fina de electreto tiene una densidad de carga σ_o , con una constante dieléctrica ϵ , espesor l_m y está separada del soporte de metal por un gap de aire de grosor s_1 . Si una onda de sonido incide sobre la membrana de electreto, el espesor s_1 del gap de aire es variado periódicamente, cambiando así los campos eléctricos e induciendo cargas en las placas dieléctricas, y generando un voltaje V a través del resistor R . En las interfaces electreto-gap de aire y gap de aire-soporte, se obtiene del teorema de Gauss

$$\epsilon E - \epsilon_o E_o = \sigma_o \quad (18)$$

$$\epsilon_o E_o = \sigma_i \quad (19)$$

donde σ_i es la densidad de carga superficial inducida, y está relacionada con V por

$$V = RA \frac{d(A\sigma_i)}{dt} = RA\epsilon_o \frac{dE_o}{dt} \quad (20)$$

Aquí A es el área del soporte. Luego, de la ley de ohm se tiene

$$E_o = -\frac{\epsilon V + l_m \sigma_o}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \quad (21)$$

diferenciando la ec. (21) con respecto al tiempo e introduciendo el resultado obtenido en la ec. (20), obtenemos la ecuación diferencial que satisface a V ,

$$RC \frac{dV}{dt} + \left[1 - \left(\frac{RC\epsilon}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \right) \frac{ds_1}{dt} \right] V = \left(\frac{RC l_m \sigma_o}{l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon} \right) \frac{ds_1}{dt} \quad (22)$$

donde $C = A\epsilon\epsilon_o / (l_m \epsilon_o + s_1 \epsilon)$ es la capacitancia del micrófono. Debido a la deflección del diafragma causado por el sonido podemos escribir s_1 de la siguiente forma

$$s_1 = b + \eta e^{j\omega t} \quad (23)$$

donde $e^{j\omega t}$ es la deflexión del diafragma causada por la presión del sonido $\delta P e^{j\omega t}$. Resolviendo la ec. (22) con s_1 dado por la ec. (23) se obtiene, para $\eta \ll b$

$$V = \eta \left(\frac{l_m \sigma_o}{l_m \epsilon_o + b \epsilon} \right) \left(\frac{j\omega RC}{1 + j\omega RC} \right) e^{j\omega t} \quad (24)$$

La ecuación (24), es el voltaje de salida del micrófono cuando el diafragma esta sujeto a una presión de sonido armónica. Podemos ya identificar de la ecuación (22) que el circuito eléctrico equivalente para el micrófono de electreto es el de un circuito RC en paralelo con una fuente de corriente proporcional a la razón de cambio de la deflexión del diagrama.

El desplazamiento es obtenido resolviendo la ecuación de movimiento para una membrana circular extendida, con tensión T , sobre uno de los extremos de una vasija (e.g., la región del gap de aire). Este es el modelo llamado del *timbal* para el micrófono de electreto. El movimiento de la membrana comprime y expande al aire en el gap que se encuentra atrás del diafragma y éste reacciona en sentido contrario al movimiento de la membrana cambiando su frecuencia natural y su comportamiento general. Si la velocidad de las ondas en la membrana es considerablemente menor que la velocidad del sonido en el aire entonces la compresión y la expansión en el gap de aire es más o menos la misma sobre toda la extensión de la membrana y dependerá del desplazamiento promedio de la membrana.

Tomando en cuenta esta fuerza de reacción, además de la fuerza de arrastre debida a la presión del sonido, la ecuación del movimiento del sonido es escrita de la siguiente forma

$$M \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = T \nabla^2 \eta + \delta P e^{i\omega t} - \frac{\rho_g v_g^2}{b} \bar{\eta} \quad (25)$$

donde M es la masa por unidad de área de la membrana; ρ_g , es la densidad del aire; v_g , la velocidad del sonido. Resolviendo la ec. (25) y considerando unicamente frecuencias muy abajo de la frecuencia de resonancia, se obtiene

$$\bar{\eta} = l_b \left(\frac{\delta P}{\gamma P_o} \right) \quad (26)$$

donde P_o es la presión ambiente y γ es la razón de calores específicos. Utilizando la ec. (26), el voltaje de salida del micrófono es[16]:

$$V = V_o \left(\frac{j\omega RC}{1 + i\omega RC} \right) \frac{\delta P}{\gamma P_o} e^{i\omega t} \quad (27)$$

donde $V_o = l_b l_m \sigma_o / (l_m c_o + l_b c)$

Variación de la presión en la celda.

Un modelo teórico para la celda abierta sigue siendo el descrito por Rosencwaig y Gersho[23]. Para determinar las fluctuaciones periódicas de presión en la celda, deben resolverse las ecuaciones de difusión térmica acopladas. Las mediciones de difusividad térmica son realizadas utilizando la técnica de la CFA, antes mencionada. Para la configuración de la CFA (Fig. 4b), la fluctuación de la presión en la celda esta dada por [5, 19]:

$$\delta p = \frac{\gamma P_o I_o \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{2\pi l_g T_o \kappa_s f \sinh(l_s \sigma_s)} e^{j[\omega t - (\pi/2)]} \quad (28)$$

para obtener la ec.(28), se supone que la muestra es ópticamente opaca y que el flujo de aire en los alrededores es despreciable. La condición de opacidad óptica implícita, significa que toda la radiación incidente es completamente absorbida en la superficie $x = -l_s/2$ (Fig. 4b), fue asegurada utilizando una hoja de aluminio circular (20 μm de espesor) de 8mm de diámetro, adherido a la parte frontal de la muestra con una capa delgada de grasa de vacio. Para una muestra térmicamente delgada, la ec. (28) se reduce a

$$\delta p \simeq \frac{\gamma P_o I_o \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{(2\pi)^{3/2} T_o l_g l_s \kappa_s} \frac{e^{j[\omega t - (3\pi/4)]}}{f^{3/2}} \quad (29)$$

En otras palabras, la amplitud de la señal FA de celda abierta disminuye con $f^{-1.5}$ cuando se incrementa la frecuencia de modulación. Por otra parte, para una muestra térmicamente gruesa, de la ec. (28) se obtiene

$$\delta p \simeq \frac{\gamma P_o I_o \sqrt{\alpha_g \alpha_s}}{\pi T_o l_g l_s \kappa_s} \frac{e^{-l_s \sqrt{\pi f / a_s}}}{f} e^{j[\omega t - (\pi/2) - l_s a_s]} \quad (30)$$

La ec. (30) significa que, para una muestra térmicamente gruesa, la amplitud de la señal FA de celda abierta disminuye exponencialmente con la frecuencia de modulación como $(1/f)exp[-a\sqrt{f}]$, donde $a = (\pi l_s^2/\alpha_s)^{1/2}$. La difusividad térmica α_s , puede ser obtenida, en nuestro caso, a partir de

$$S = (A/f)exp[-a\sqrt{f}] \quad (31)$$

Caso	Amplitud Aprox. de SFA
$l_s a_s \ll 1$	$f^{-1.5}$
$l_s a_s \gg 1$	$\frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}}$

TABLA B. SE MUESTRA LA DEPENDENCIA DE LA SEÑAL FOTOCÚSTICA DE CELDA ABIERTA A PARTIR DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y TÉRMICAS, DE ACUERDO AL MODELO RG.

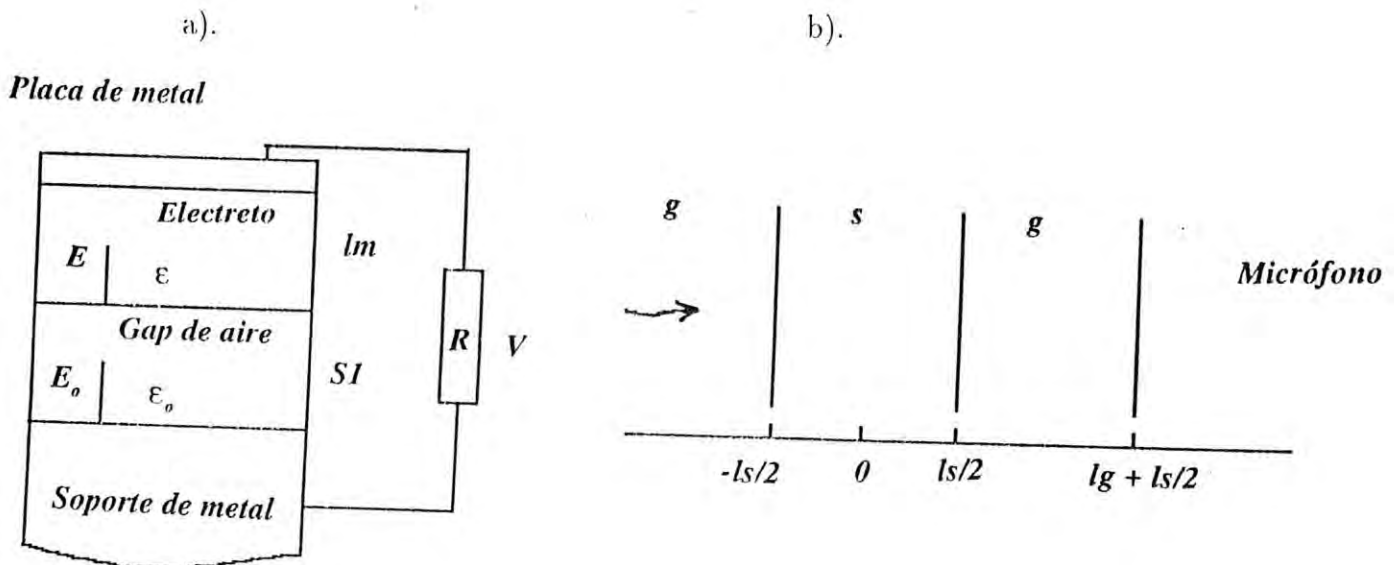


Figura 4. a) Sección transversal del micrófono de electreto, y b) Geometría de la CFA utilizada en los cálculos.

2.3 Conceptos fundamentales de las técnicas complementarias

DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos x ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. E.g., mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción [11, 15]. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los diferentes tipos de materiales. La difracción de rayos x proporciona también un medio cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos x es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse una coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia, puede suponerse su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla.

Un modelo sencillo propuesto por W. L. Bragg en ese mismo año, permite predecir la ubicación de los máximos de difracción. Este modelo consiste en suponer que las ondas monocromáticas incidentes son reflejadas especularmente por los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano refleja solo una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse solamente cuando las reflexiones de planos paralelos interfieran constructivamente. Para una distancia de separación d , entre los planos; si el haz que incide está en un plano perpendicular a los planos cristalinos y a un ángulo de inclinación θ respecto a éstos, la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados por planos adyacentes sea de un múltiplo entero n de la longitud de onda λ , obteniéndose

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

expresión que es conocida como la ley de Bragg. La determinación de las intensidades de los máximos de difracción requiere de un análisis más profundo, basados en la distribución de los átomos en la celda unitaria, los que a su vez definen la distribución

espacial de electrones. Es por esta razón que para la determinación del patrón de difracción de un cristal determinado, es necesario conocer su estructura, la distribución de sus átomos, la concentración química de electrones y el factor atómico de forma. Los parámetros atómicos y procedimientos pueden ser hallados en International Tables for X-Ray Crystallography.

Al carecer los vidrios de una ordenación estructural de largo alcance, la utilidad de esta técnica es mucho más reducida que en los sólidos cristalinos. No obstante, esta técnica, cuyas aplicaciones al estado vítreo has sido recopiladas por Kröemer, fué la utilizada en las primeras investigaciones sistemáticas sobre la estructura del vidrio, llevadas a cabo por Warren y su escuela.

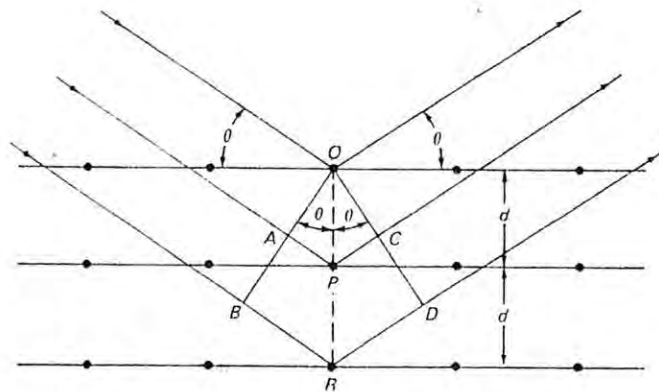


Figura 5. Diagrama que muestra la deducción de la ley de Bragg, $2d \sin \theta = n\lambda$.

ABSORCIÓN ÓPTICA. Varias clases de transiciones características de los electrones de un sólido dan lugar a la absorción óptica. Un electrón puede absorber un cuanto de energía electromagnética e ir a un estado de energía más alto, dando lugar a estados vibracionales y rotacionales. La espectroscopía óptica [13, 18, 9] es uno de los

métodos más poderosos disponibles para el análisis de la estructura electrónica de muchas clases de sólidos; esto provee un cuantitativo cuadro sobre las predicciones de mecanismos cuánticos como para las correspondientes energías electrónicas en cualquier modelo particular asumido para la estructura electrónica.

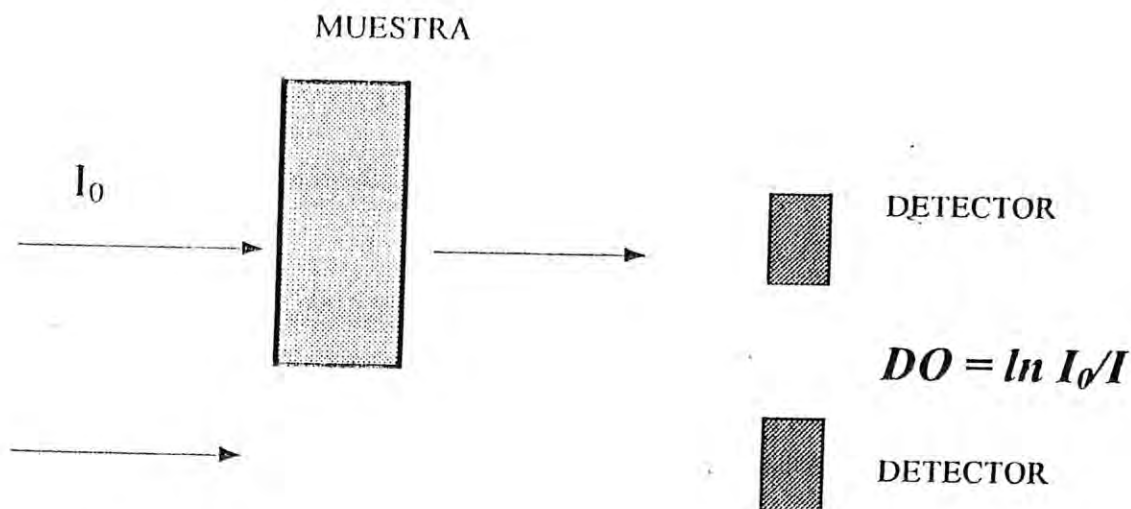


Figura 6. Esquema del sistema de detección para el espectro de absorción óptica por transmisión.

LUMINISCENCIA. El regreso de un electrón de un estado excitado a un estado de energía más bajo, siempre va acompañado por una pérdida de energía hacia la red como calentamiento o por emisión de radiación. La *Luminiscencia* es frecuentemente llamada *fluorescencia* o *fosforescencia*, dependiendo de si el tiempo entre la excitación del electrón y la emisión de la luz es pequeño o grande. La excitación puede ser debida al bombardeo con electrones (*catodoluminiscencia*) o fotones (*fotoluminiscencia*), mediante un campo eléctrico (*electroluminiscencia*) o una reacción química (*Quimioluminiscencia*).

El proceso de Fotoluminiscencia, se presenta a partir de un proceso de desexcitación radiativo [13, 18], después de haber excitado la muestra con un haz de fotones. En nuestro caso excitamos con una línea de Argón de 480 nm, para observar el decaimiento luminiscente de las bandas de los iones de impurezas Cr^{3+} , y así complementar

los resultados de las mediciones de difusividad.

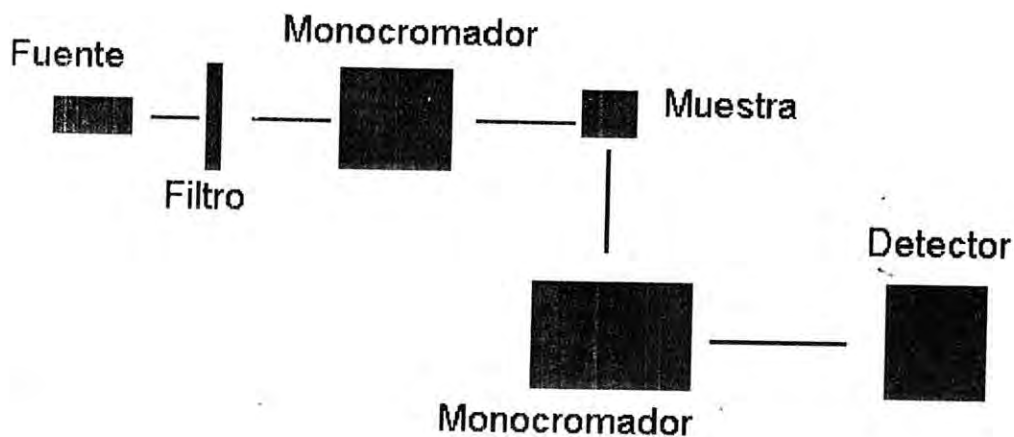


Figura 7. Se muestra un esquema del sistema de detección fotoluminiscente.

ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA EN LLAMA. La espectroscopía atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas [26]. Las regiones del espectro que proporcionan datos atómicos espectrales son la región del ultravioleta, visible y la de rayos x . Para obtener los espectros atómicos de ultravioleta y visible, es necesario *atomizar* la muestra. En este proceso las moléculas constituyentes se descomponen y se convierten en partículas gaseosas elementales. El espectro de emisión, absorción o fluorescencia de un elemento atomizado está constituido por una cantidad relativamente limitada de líneas discretas a longitudes de onda características para cada elemento. No se observan espectros de bandas cuando están ausentes las moléculas y los iones complejos, ya que de esta forma no pueden existir estados cuánticos vibratorios y rotatorios; en consecuencia, el número de transiciones posibles es relativamente pequeño. Frecuentemente, estos procedimientos presentan la ventaja de su gran especificidad, su amplio campo

de aplicación, su excelente sensibilidad, rapidez y versatilidad. Estos procedimientos se encuentran entre los métodos analíticos más selectivos; pueden reconocerse y cuantificarse alrededor de 70 elementos.

En este caso, la llama cumple la misma función que la celda en un espectrofotómetro o fotómetro comunes, i.e., se puede considerar que la llama está constituida por una solución gaseosa diluida de la muestra atomizada que se mantiene en su sitio por medio del dispositivo aspirador y quemador. Se pasa entonces la radiación que proviene de una fuente adecuada a través de la muestra atomizada y de la ranura de un monocromador. Para distinguir entre la radiación que proviene de la muestra y de la emitida por la llama, por lo general se divide el haz antes que alcance la llama. El circuito del detector está diseñado para rechazar la señal continua de salida que proviene de la emisión de la llama y mide la señal alterna de absorción que proviene de la fuente y la muestra.

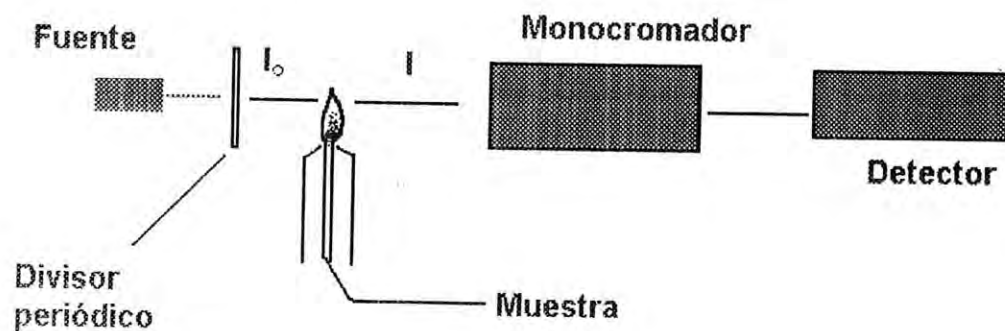


Figura 8. Se exhibe un esquema del sistema de detección por absorción atómica en llama.

Parte III

Resultados Experimentales

Capítulo 3

Preparación de Muestras

3.1 Preparación de muestras

Se formularon cinco muestras (Tabla C) a partir de los siguientes compuestos: Carbonato de Sodio ($NaCO_3$) con una pureza del 95% (marca Monterrey), Dicromato de Potasio ($K_2Cr_2O_7$) con una pureza del 95% (marca Merck), Dióxido de Silicio (SiO_2) al 99%, así mismo se adicionaron los afinantes; Óxido de Antimonio V (Sb_2O_5) y Óxido de Arsénico III (As_2O_3). Las cantidades de cada uno de los compuestos que forman la mezcla de materias primas, son pesadas en una balanza analítica con capacidad de 100grs. y una precisión de 0.0001grs. Todos estos reactivos fueron mezclados con acetona con el objeto de tener una mezcla homogénea. Esta mezcla se colocó en un crisol de alta alúmina al 98% recristalizada, el cual soporta una temperatura máxima (no cargado) de $1750^{\circ}C$. Este crisol posteriormente se coloca en un horno marca Thermolyne de alta temperatura ($1700^{\circ}C$) con control programable y automático para parámetros, con resistencias eléctricas (como elementos de calentamiento) de super khantal. La temperatura final de las corridas fueron de $1400^{\circ}C$ en atmósfera oxidante.

Una vez terminado el programa de cocción de las muestras, estas son enfriadas con la caída natural del horno, ya que no se dispone de un mecanismo que controle el descenso de la temperatura, posteriormente son recocidas a $400^{\circ}C$ por 5 horas.

La región de formación de vidrio, fué determinada por comparación de un sistema ternario sodio-potasio-sílice. Ya que no nos fué posible deducirla de un diagrama de

composición para el sistema, pues estábamos introduciendo un dicromato de potasio, el cual se descompone a 500°C en óxido de potasio y óxido de cromo, resultando como producto final un sistema cuaternario.

El cromo puede intervenir en los vidrios tanto en su estado de oxidación Cr^{3+} , como en el Cr^{6+} . La primera de estas dos formas es más estable, y por lo tanto, la que suele predominar en la mayoría de los vidrios fundidos en condiciones neutras o moderadamente reductoras. Se obtuvieron unos vidrios de coloración verde esmeralda, esto se debe a la síntesis aditiva de la luz azul-verde que transmiten los ligandos del ion Cr^{3+} y de la luz amarilla que dejan pasar los complejos¹ de Cr^{6+} .

Muestra	Na_2O (gr)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (gr)	SiO_2 (gr)
cr_1	44.447	0.30	70
cr_2	44.447	6.22	66.38
cr_3	55.404	4.76	63
cr_4	52.6	1.0	68.23
cr_5	44.9	3.48	70.23

TABLA C. FORMULACIÓN DEL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. NOTA: EL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ SE DESCOMPONE EN K_2O Y Cr_2O_3 A UNA TEMPERATURA DE 500°C .

¹Un *complejo* es una unidad molecular compuesta de un átomo o ion central que se encuentra rodeado de una estructura de otros iones o moléculas neutras llamadas *ligandos*.

Capítulo 4

Mediciones realizadas

4.1 Difracción de rayos X

Primeramente, se prepararon las muestras, i.e., las muestras vítreas fueron pulverizadas, con el fin de someterlas a difracción de rayos x para determinar su estructura. Para realizar esta caracterización se utilizó un difractómetro (Rigaku Geigerflex) operado con un sistema DMXAB controlado por computadora con un voltaje de 15kV , 15mA ; con una fuente de radiación CuK_α que emite con una longitud de onda $\lambda = 1.5425 \text{ \AA}$. Los difractogramas característicos [8] de cada una de las muestras se exhiben en la figura 5. Para la muestra Cr_1 con 0.3% en peso de Cr_2O_3 , se observa una banda ancha con un ligero ruido de fondo dentro de la señal, característico de materiales amorfos. La muestra Cr_4 con 1.0% en peso, presenta esa misma banda, solo que un poco más ensanchada. En la muestra Cr_5 con 3.48% en peso, se observa la misma banda que antes con ligeros cambios que solo se observan a nivel de ruido. Para la muestra Cr_3 con 4.76% en peso, observamos que existe una tendencia a la formación de agregados por la presencia de un pico centrado en $2\theta = 31.6^\circ$, el cual corresponde a cristalitas de Cr_2O_3 (38-1479, ESKOLAITE). Al parecer esta composición resulta ser un punto crítico en la elaboración de nuestro sistema. La muestra Cr_2 con 6.22% en peso, presenta una banda ancha con algo de ruido de fondo dentro de la señal, como se observó con la primera muestra.

Además, se obtuvieron los difractogramas para muestras tratadas térmicamente,

los cuales no mostraron tendencia a la formación de agregados. Mostrando solamente la estructura característica de los materiales amorfos. Es muy posible que la temperatura que se utilizó para realizar los tratamientos térmicos no haya sido suficiente para provocar formación de agregados.

4.2 Absorción Óptica

El espectrofotómetro utilizado para llevar a cabo la caracterización de las muestras es un Perkin-Elmer Lambda-9. Se realizaron corridas en la región del visible (400nm-800nm), para cada una de las muestras, a temperatura ambiente con una lámpara en la región del Visible y Cercano infrarrojo.

Las muestras utilizadas fueron cortadas y pulidas con espesor $300 \mu\text{m}$. Se muestra el espectro típico de absorción (Fig. 6) para todas las muestras[8]. Esto nos permite identificar la presencia de las impurezas Cr^{3+} , por las bandas típicas de absorción en 450, 640, 670 y 690 nm, que corresponden a las transiciones electrónicas del estado fundamental 4A_2 a los estados excitados 4T_1 , 4T_2 , 2T_1 , 2E , respectivamente. También se logra identificar la presencia de impurezas Cr^{6+} con la banda de absorción en 380nm, salvo para la muestra Cr_1 . Para las muestras Cr_1 con 0.30 % en peso, Cr_4 con 1.0 % en peso y Cr_5 con 3.48 % en peso; la absorción de los iones Cr^{3+} se va incrementando, según aumenta la proporción de Cr_2O_3 , aunque en menor cantidad que para los iones Cr^{6+} . Para la muestra Cr_3 con 4.76 % en peso, disminuye la absorción de los iones Cr^{3+} y para la muestra Cr_2 con 6.22 % en peso, vuelve a aumentar. Por otra parte, se observa que la banda de absorción de las impurezas de los iones Cr^{6+} va aumentando, según aumenta la concentración de Cr_2O_3 . Además, se sabe, de la naturaleza de la preparación de las muestras que gracias a que la atmósfera de preparación del sistema vítreo fué oxidante, existiría un dominio sustancial de estos iones. El cambio en la intensidad de la banda de absorción de las impurezas de los iones Cr^{3+} para la muestra Cr_3 con 4.76 wt %, fué también detectado en su difractograma correspondiente con la aparición de una tendencia a la formación de agregados de Cr_2O_3 .

4.3 Fotoluminiscencia

La línea de excitación es la de 488nm del laser de Argón (2.54 eV), a una potencia de 40 mW. Se utilizó un detector de GaAs a temperatura ambiente, con un voltaje de 900V y un filtro de interferencia con transmisión de 45%, las rendijas del monocromador son de 400 μm . El barrido fue de 11,000 a 20,460 cm^{-1} , con 20 cm^{-1} por paso. Todas las medidas se realizaron con los mismos parámetros de medición.

Las muestras fueron cortadas y pulidas con espesor de 1 mm. En la Fig. (7), presentamos los resultados de la fotoluminiscencia a temperatura ambiente para cada una de las muestras. Observándose que solamente existe emisión a bajas energías (1.4 eV - 1.9 eV) y que en todas las muestras no existe señal por arriba de 1.9 eV (i.e., por abajo de los 600 nm). Además, es posible observar que la intensidad de luminiscencia manifiesta un comportamiento similar al coeficiente de absorción óptica, en el sentido de que para las primeras tres muestras, Cr_1 , Cr_4 , Cr_5 ; a medida que se va incrementando la concentración en Cr_2O_3 la intensidad en el pico de emisión va incrementandose, luego decae para la muestra Cr_3 con 4.76 % en peso, y finalmente vuelve a incrementar su valor para la última muestra. Por otra parte, también hay que mencionar que se intento medir los espectros de luminiscencia en las regiones del UV y el visible sin conseguir captar señal alguna.

4.4 Difusividad Térmica

Un esquema del arreglo experimental para la caracterización de la difusividad térmica en las muestras se da en la Fig. (8). La fuente utilizada para iluminar las muestras fué una lámpara de tungsteno-halogeno de luz blanca. La luz emitida fué modulada por un disco rotante de un chopper (Stanford Research System Mod. SR-540), éste a su vez genera una señal de referencia la cual es captada por un Lock-in (Stanford Research System Mod. SR-530). El haz de luz choppeado se hace incidir sobre un objetivo de microscopio el cual enfoca la radiación sobre la muestra; en la configuración de incidencia frontal. La señal de la celda fotoacústica abierta, CFA, es enviada hacia el Lock-in, el cual la filtra y amplifica con la frecuencia de referencia del

chopper. La señal amplificada es capturada por una computadora obteniéndose aquí la amplitud de la señal fotoacústica, ASF, en función de la frecuencia de choppeo, f . Una vez obtenidos los datos de la ASF en función de la f , se procede a fijar el régimen de transmisión de calor del cual se puedan obtener los valores de la difusividad térmica.

Las muestras utilizadas para la caracterización fotoacústica tienen las mismas características que las de absorción óptica. Antes de iniciar las mediciones de la difusividad térmica, es necesario caracterizar la respuesta del micrófono con el que se va a trabajar, ya que es muy importante, conocer en que región presenta una respuesta plana. Para obtener esta respuesta, fué utilizada una lámpara de luz blanca de tungsteno-halogeno, la cual enfocaba mediante un dispositivo óptico, un haz modulado sobre una lamina de aluminio de $20 \mu\text{m}$ de espesor, la cual es colocada directamente sobre el micrófono. Fué obtenida una función respuesta normalizada mediante el ajuste de los datos medidos utilizando la dependencia $S \sim f^{-1.5}$. La función respuesta es prácticamente constante para frecuencias superiores a 60 Hz; naturalmente, siempre es posible obtener este comportamiento para bajas frecuencias, basta escoger un micrófono que tenga una frecuencia de corte menor. Se presenta, en la figura (9) las gráficas de a). $(SFA \times f)$ vs. \sqrt{f} y b). ϕ vs. \sqrt{f} ; y, los mejores ajustes al modelo $S \sim \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}}$ y $\phi \sim a\sqrt{f}$. En la figura (10) se muestra el comportamiento de la difusividad térmica con respecto al incremento de Cr_2O_3 en nuestro sistema vítreo [8]. Se obtuvo la difusividad térmica a través de dos formas; una mediante la amplitud de la señal fotoacústica y, la otra por la fase de la señal. Para la primera, la confiabilidad de las medidas depende de que tan buena sea la respuesta del micrófono. Por otra parte, la segunda resulta ser más confiable pues es independiente de la respuesta del micrófono.

En la misma figura, podemos apreciar que la difusividad calculada en ambas formas se comporta cualitativamente de manera similar con respecto a la concentración de Cr_2O_3 . Sin embargo, existe una gran dispersión en la difusividad para las primeras dos muestras. Nuevamente, la muestra Cr_3 con 4.76 % en peso se presenta con un cambio, este cambio se identifica con una concentración crítica de nuestro sistema para la cual la difusividad térmica resulta ser mínima.

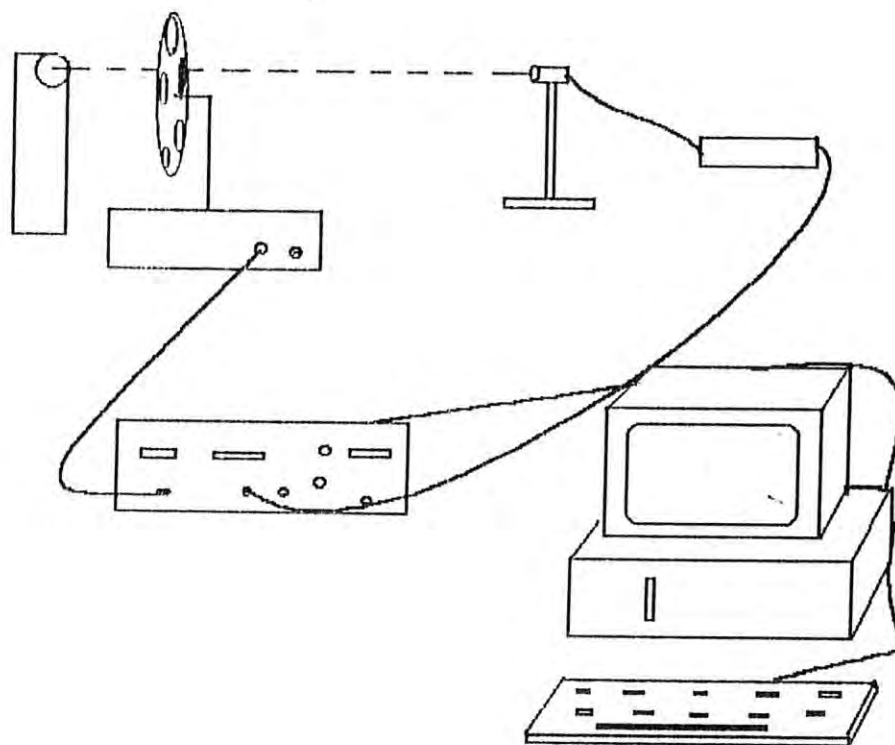


Figura 8. Arreglo experimental para la determinación de la Difusividad Térmica. (a) Lámpara, (b) Chopper, (c) Muestra, (d) Micrófono, (e), (f) Lock-in y (g) Computadora.

4.5 Análisis por absorción atómica en llama

Esta técnica nos da el resultado de la composición del producto final. En nuestro caso, solo se analizaron los componentes mayoritarios de las muestras, por lo que en la suma de las composiciones no presentan el cien por ciento del material vitrificable. El análisis cualitativo nos dice de que materiales se encuentra formado nuestro sistema. Por otra parte, el análisis cuantitativo nos dice en que proporción los encontramos dentro del sistema.

Muestra	Composición (% en peso)			
	Na_2O	K_2O	SiO_2	Cr_2O_3
Cr_1	16.80	0.17	65.32	0.20
Cr_2	30.37	1.93	62.71	2.92
Cr_3	26.71	1.31	58.22	1.802
Cr_4	35.31	0.36	61.30	0.466
Cr_5	31.63	1.07	64.17	1.59

TABLA D. RESULTADOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO Y CUANTITATIVO PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS DE NUESTRO SISTEMA.

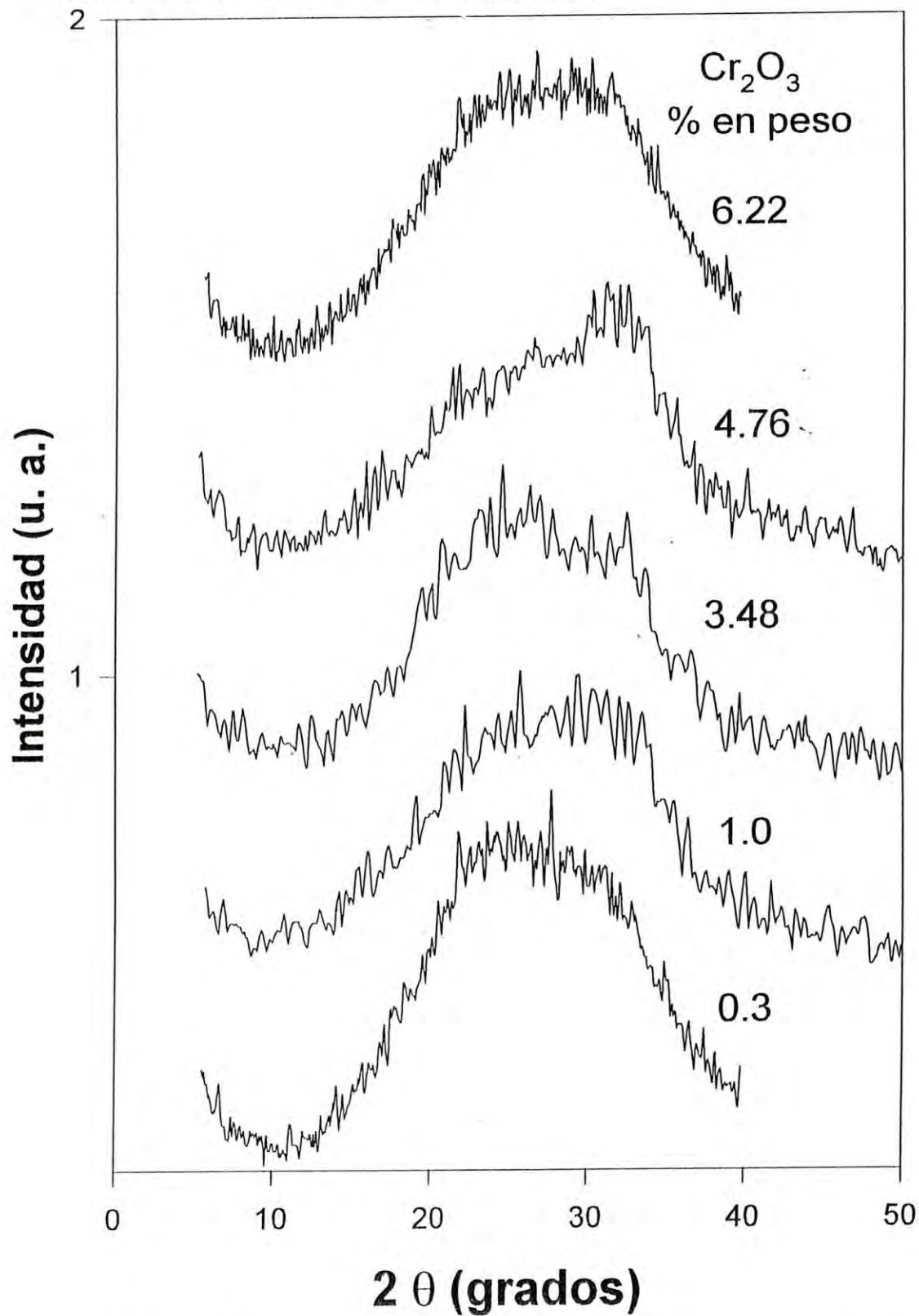


Figura 5. Patrones de difracción de rayos x de cada una de las muestras del sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$.

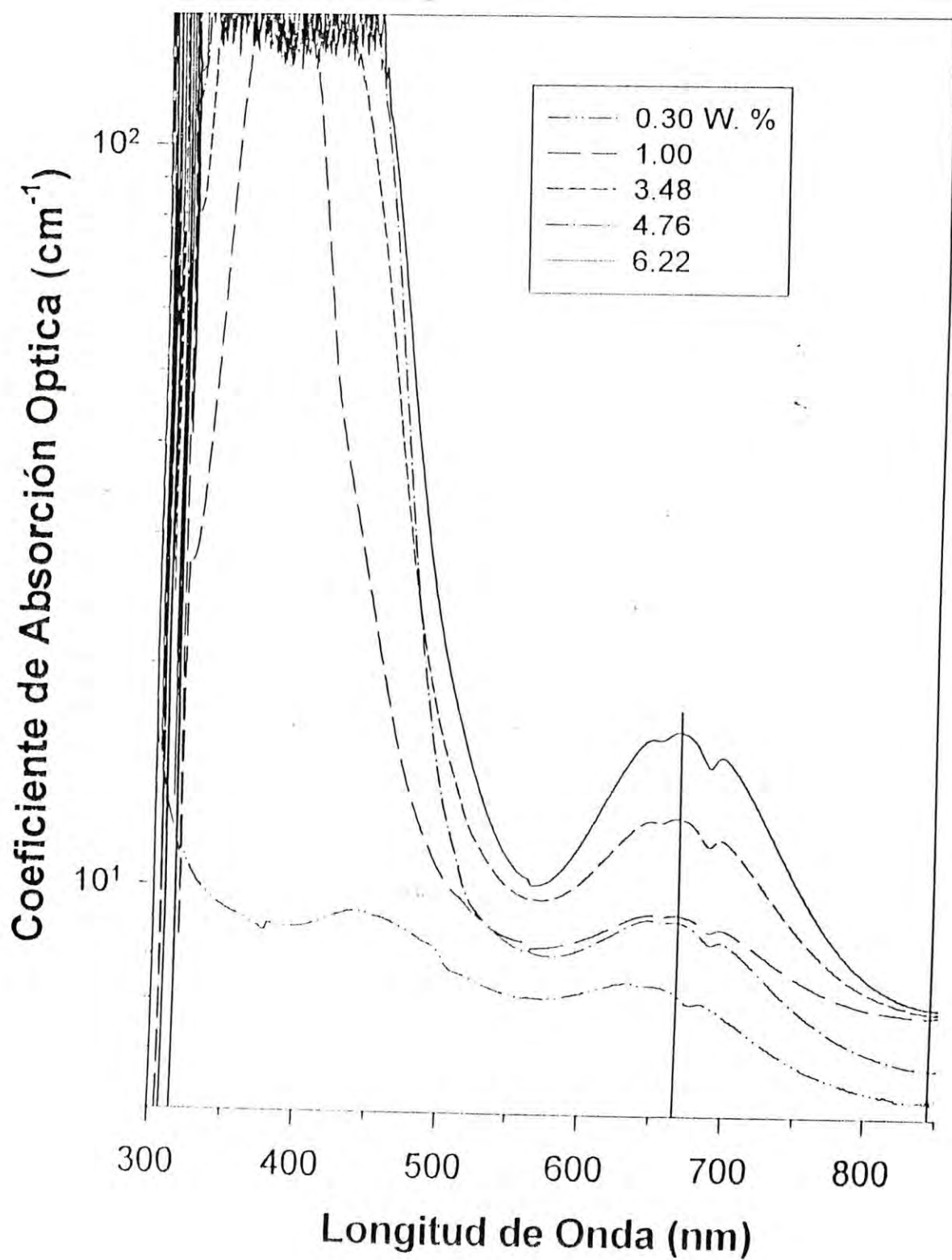


Figura 6. Espectros de Absorción Óptica por Transmisión de cada una de las muestras del sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$.

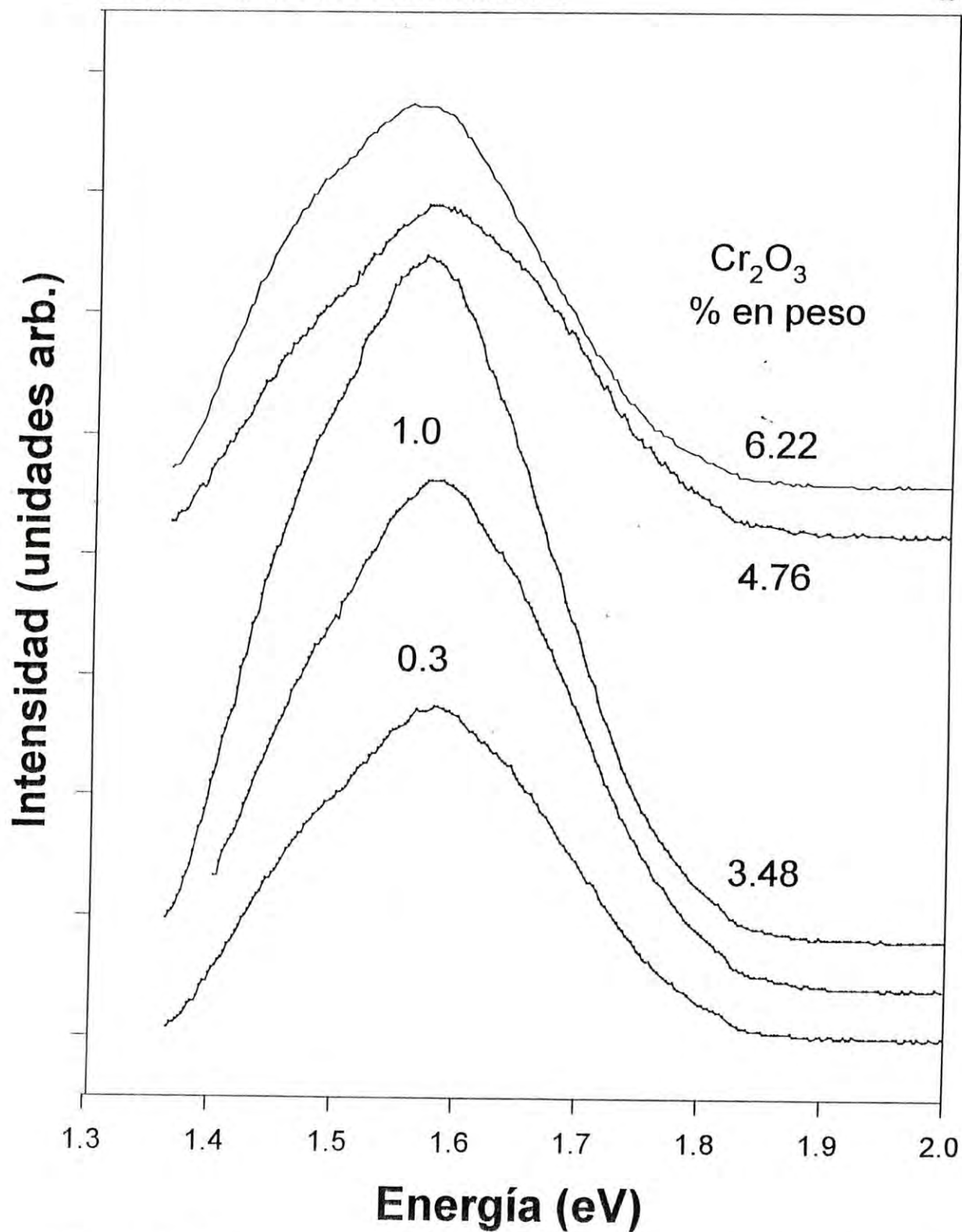


Figura 7. Espectros de Fotoluminiscencia a temperatura ambiente de cada una de las muestras del sistema $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

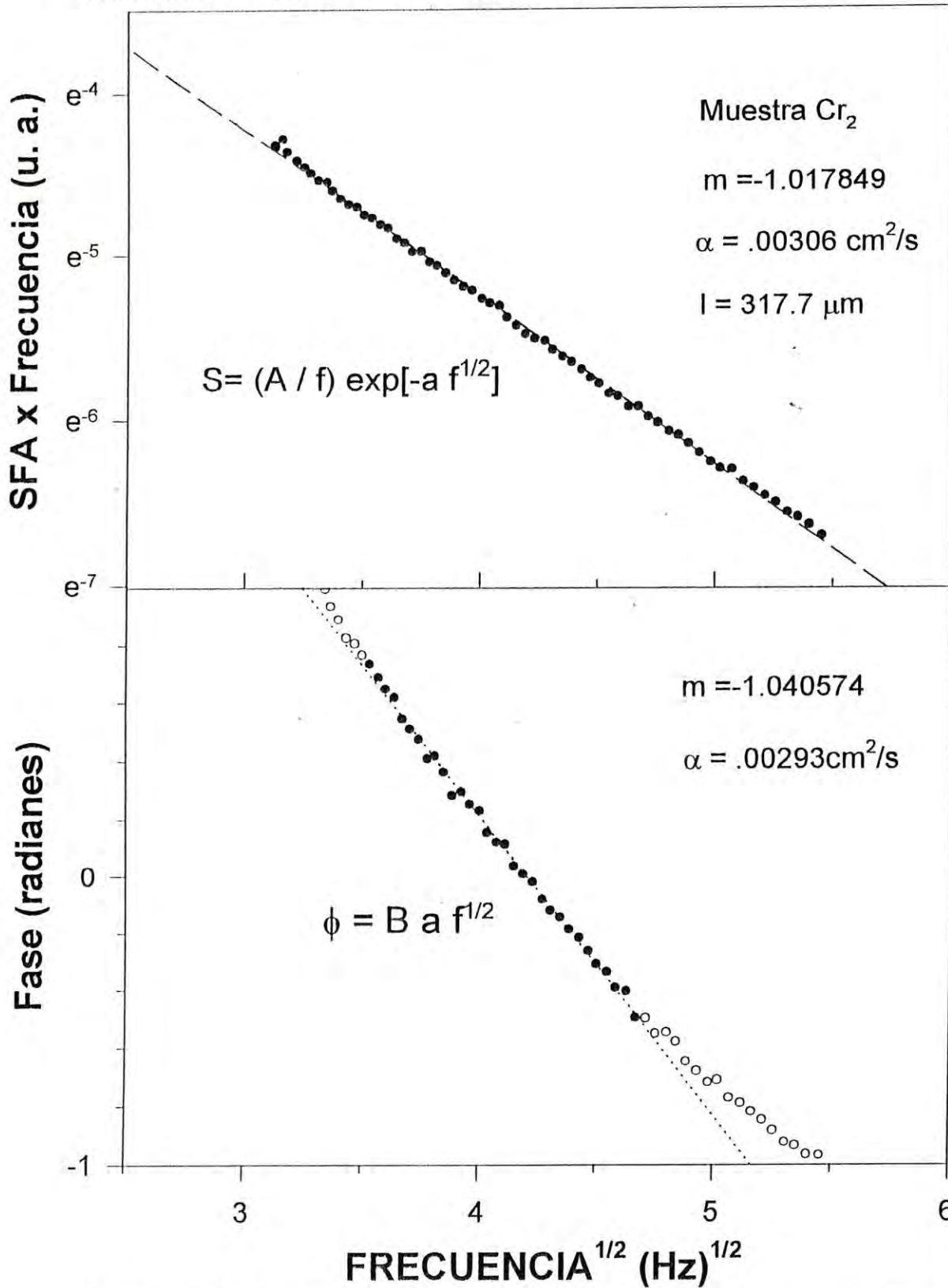


Figura 9. Se presentan los mejores ajustes, para la muestra Cr₂, al modelo $S \sim \frac{1}{f} e^{-a\sqrt{f}}$ y $\phi \sim a\sqrt{f}$, para el cálculos de la difusividad térmica.

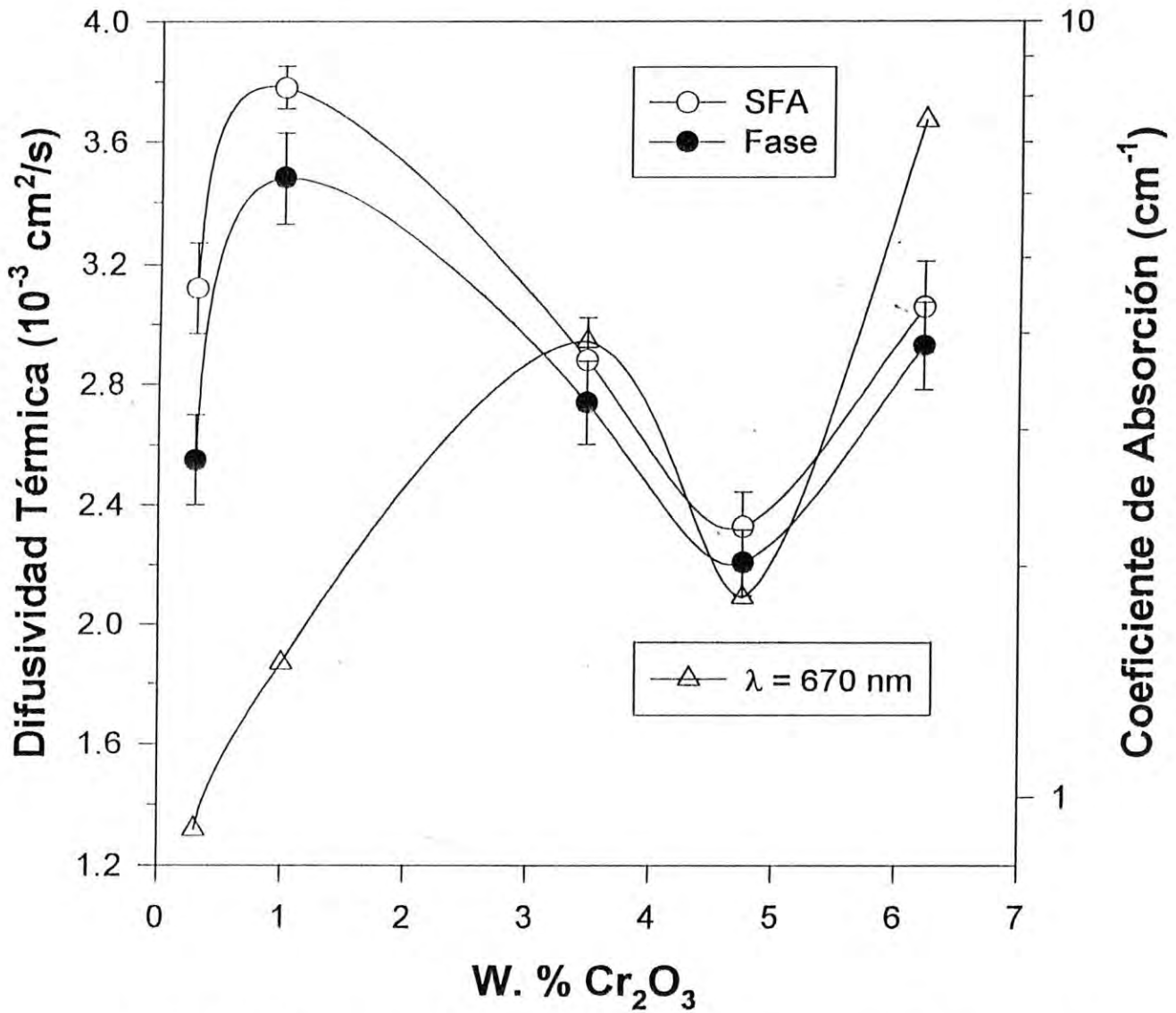


Figura 10. Variación de la difusividad Térmica y del Coeficiente de Absorción con respecto a la concentración de Cr₂O₃.

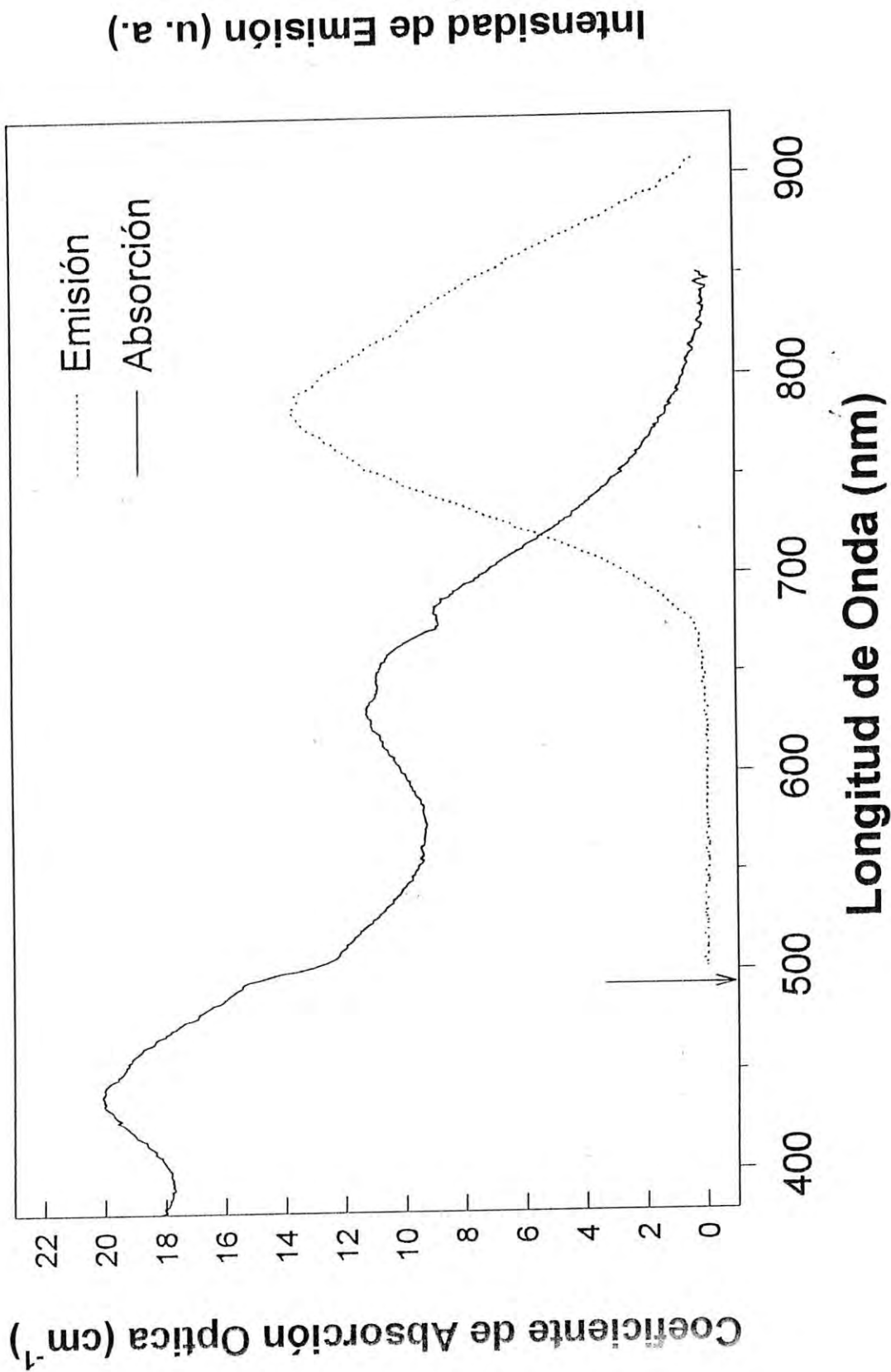


Figura 11. Espectro de absorción y de Emisión de la muestra $C\tau_1$.

Capítulo 5

Discusión de los resultados y conclusiones

A partir del estudio estructural por difracción de rayos x , hemos encontrado que la evolución que experimenta nuestro sistema $Na_2O - K_2O - Cr_2O_3 - SiO_2$ durante el incremento del contenido de Cr_2O_3 lleva a un cambio estructural importante. Se logró encontrar que para una muestra con 4.6 % en peso, existe una tendencia a la formación de agregados, los cuales están completamente identificados como agregados de Cr_2O_3 . Los tratamientos térmicos realizados sobre las muestras del sistema, no nos permiten obtener información acerca de una temperatura crítica en la que se pueda obtener un alto grado de cristalinidad, pensamos que las temperaturas en las que se llevo a cabo el tratamiento térmico no fueron suficientes como para provocar dicho efecto.

Se presenta el espectro típico de absorción y de emisión de los iones Cr^{3+} (Fig. 11) excitados a temperatura ambiente con la línea de excitación del Argón de 488 nm para la muestra Cr_1 . Esto nos permite identificar la presencia de las impurezas de iones Cr^{3+} , por la presencia de las bandas típicas de absorción, que corresponden a transiciones electrónicas completamente identificadas en la literatura y que se mencionan en la presentación de los resultados. Aún cuando se esta excitando muy cerca de la banda A, ésta no presenta un decaimiento radiativo en los sitios de los iones Cr^{3+} ; sin embargo, se observa una desexcitación no-radiativa sumada a un gran corrimiento

Stokes, cuya magnitud es la energía de separación entre las bandas de absorción y las de emisión. Observándose además, el decaimiento radiativo directo del estado electrónico 2E al estado fundamental 4A_2 . Por otra parte, se identifica la presencia de impurezas de iones Cr^{6+} con la banda de absorción en 380 nm , excepto para la muestra Cr_1 ; las cuales aumentan considerablemente, al ir introduciendo una mayor cantidad de óxido de cromo. Las impurezas de los iones Cr^{3+} van aumentando, aunque no en la proporción que las impurezas Cr^{6+} ; llegan a un máximo, luego disminuye bruscamente y vuelve a aumentar. Este mínimo en la absorción de las impurezas de iones Cr^{3+} nos hace pensar en que, esa tendencia a la formación de agregados detectada con el estudio de difracción de rayos x está actuando como un centro dispersor, i.e., tenemos un vidrio con una ordenación mayor que las demás muestras combinada con una disminución en las impurezas de iones Cr^{3+} , lo que nos produce una reducción en la absorción y en la luminiscencia del material.

Se obtuvo el coeficiente de absorción óptica por transmisión, así como la difusividad térmica por medio de la técnica fotoacústica de celda abierta, lo cual nos permitió estudiar los efectos del incremento de impurezas de iones Cr^{3+} en la matriz amorfa. Observándose que el aumento en la concentración de Cr_2O_3 lleva a una transición en la forma de ionización del cromo, dando lugar a un dominio de los iones Cr^{3+} para las menores concentraciones y un aumento de iones Cr^{6+} mayores; este cambio se encuentra reflejado en el comportamiento de la difusividad, ya que cuando se presenta una disminución en la concentración de impurezas de iones Cr^{3+} , la difusividad lo detecta. Esto nos dice que la cantidad de impurezas de iones Cr^{3+} influye directamente sobre la distribución de calor en el material. Al disminuir las impurezas de iones Cr^{3+} , la difusividad, la absorción, así como también la luminiscencia se ven afectadas en la misma forma.

Muestra	l	α_s (cm^2/seg)	α_f (cm^2/seg)	% Cr_2O_3 †	% Cr_2O_3 ‡
Cr_1	307.0	3.6×10^{-3}	2.72×10^{-3}	0.300	0.20
Cr_2	317.5	3.06×10^{-3}	2.93×10^{-3}	6.220	2.92
Cr_3	305.0	2.33×10^{-3}	2.21×10^{-3}	4.760	1.80
Cr_4	305.0	3.64×10^{-3}	3.20×10^{-3}	1.000	0.466
Cr_5	305.0	2.88×10^{-3}	2.74×10^{-3}	3.480	1.59

† Composición teórica.

‡ Composición experimental.

TABLA E. SE LISTAN LOS RESULTADOS DE LAS MEDICIONES DE LA DIFUSIVIDAD TÉRMICA Y SUS CORRESPONDIENTES ESPESORES; Y, COMPOSICIÓN QUÍMICA DE CADA MUESTRA.

muestra	β (670 nm)	% wt. Cr_2O_3	% wt. Cr^{3+}	% wt. Cr^{6+}	Cr^{6+}/Cr^{3+}
Cr_1	7.27	0.30	0.30	0.0	0.0
Cr_4	9.28	1.00	0.385	0.615	1.597
Cr_5	12.52	3.48	0.5195	2.9605	5.6987
Cr_3	9.08	4.76	0.3767	4.3833	11.636
Cr_2	16.14	6.22	0.6813	5.5387	8.1296

TABLA F. SE LISTAN LOS PORCENTAJES EN PESO DE Cr_2O_3 , Cr^{3+} Y Cr^{6+} ; ASÍ COMO TAMBIÉN, LA RELACION DE LOS IONES DE CROMO HEXAVALENTES Y TRI-VALENTES, NORMALIZADOS CON RESPECTO AL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LA MUESTRA Cr_1 .

Aportaciones de la presente tesis

Se logró obtener un sistema vítreo original de Sodio-Potasio-Cromo-Sílice. Este sistema fué relativamente caracterizado óptica y térmicamente; se monitoreo el comportamiento de la difusividad térmica sobre el incremento de las impurezas de iones Cr^{3+} . Verificando que el mecanismo de difusión térmica esta íntimamente relacionado con la presencia de impurezas Cr^{3+} .

Propuestas de trabajos futuros

Para explotar el potencial de aplicaciones del material estudiado en el desarrollo de esta tesis, a continuación se propone una serie de trabajos a realizarse:

1. Calcular el coeficiente de absorción por espectroscopía fotoacústica.
2. Analizar los decaimientos no-radiativos aplicando las técnicas fototérmicas.

Apéndice A

Ecuación de Difusión Térmica

Usualmente se asume que el fenómeno de la conducción del calor obedece la ecuación lineal del flujo de calor (establecida primero por Fourier)

$$\mathbf{q} = -k \text{grad} \theta \quad (A.1)$$

donde \mathbf{q} es la densidad de corriente de calor (cal/cm² seg), θ es la temperatura (°C) y k es la conductividad térmica (cal/cm seg °C). Para un volumen arbitrario V encerrado por una superficie S el flujo de calor por unidad de tiempo es $-\oint_S (\mathbf{q} \cdot d\mathbf{S})$

Si, además, el calor es generado (e.g., mediante una reacción química exotérmica) a una razón dada por $f(x,y,z)$ por unidad de tiempo en una unidad de volumen, entonces el calor total recibido por V en un intervalo de tiempo Δt es

$$Q = \left[-\oint_S (\mathbf{q} \cdot d\mathbf{S}) + \int_V f dV \right] \Delta t \quad (A.2)$$

De acuerdo a la formula básica de calorimetría, esta cantidad de calor aumentara la temperatura dentro de V en una cantidad Δu , de manera que

$$Q = \int_V c \rho \Delta \theta dV, \quad (A.3)$$

donde ρ es la densidad de masa (gr/cm³), c es la capacidad calorífica (cal/gr °C). (Se asume que V es lo suficientemente pequeño para asignarle una unica temperatura al volumen completo) Por lo tanto,

$$-\oint_{\mathbf{S}}(\mathbf{q} \cdot d\mathbf{S}) = \int_{\mathbf{V}} \left[c\rho \frac{\Delta\theta}{\Delta t} - f \right] dV \quad (A.4)$$

Si δt es muy pequeño, entonces $\frac{\delta\theta}{\delta t}$ puede ser reemplazado por $\frac{\partial\theta}{\partial t}$. Aplicando el teorema de la divergencia, se encuentra que

$$-\text{div}\mathbf{q} = c\rho \frac{\partial\theta}{\partial t} - f \quad (A.5)$$

Esta expresión de arriba da lugar a la ecuación de difusión no-homogénea:

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = a^2 \nabla^2 \theta + bf \quad (A.6)$$

donde,

$$\alpha = a^2 = \frac{k}{c\rho} \left(\text{cm}^2/\text{seg} \right) \quad ; \quad b = \frac{1}{c\rho} \left(\text{cm}^3 \cdot ^\circ\text{C}/\text{cal} \right)$$

Por lo tanto, la ec. A.6 puede escribirse de la siguiente forma

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial\theta}{\partial t} - \frac{b}{a^2} f \quad (A.7)$$

Bibliografía

1. Bell, A.G. (1880). *Am. J. Sci.*, 20, 305.
2. Bell, A.G. (1881). *Philos. Mag.*, (5), 11, 510.
3. Bento, C.A. (1990). Tesis Doctoral, Instituto de Física Gleb Wataghin de la UNICAMP.
4. Charpentier, P., Lapoutre, F., and Bertrand, L. (1982). *J. Appl. Phys.*, 53, 608.
5. Da Silva, M.D., Bandeira, I.N., and Miranda, L.C.M. (1987). *J. Phys. E*, 20, 1476.
6. Fernández Navarro, J. Ma. (1991). *El Vidrio*, Ed. CSIC, Instituto de Ceramica y Vidrio, Madrid, España.
7. Gutiérrez Juárez, G. (1995). Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN.
8. García-Rodríguez, F.J., Espinoza-Beltrán, F.J., Zayas-Saucedo, Ma.E. (1995). Trabajo presentado en el congreso anual de la SMCSV, CINVESTAV-IPN.
9. Hannay, N.B. (1967). *Solid State Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
10. Huggins, M.L. (1955). *J. Am. Ceram. Soc.*, 38, 5, 172-175.
11. Jenkins, R. and De Vries, J.L. (1970). *Practical X-Ray Spectrometry*, Philips Technical Library, Great Britain.
12. Lebedev, A.A. (1921). *traans. Opt. Ins. Petrograd*, 2, 10.

13. Leverenz, Humboldt W. (1968). *An Introduction to Luminiscence of Solids*, Dover Publication, Inc., New York.
14. McDonald, F.A. and Westel Jr., G.C. (1978), 49, 2313.
15. Meisel, A., Leonhardt, G. and Szargan, R. (1989). *X – Ray Spectra and Chemical Binding*, Series in Chemical Physiscs 37, Springer-Verlag, New York.
16. Marquezini, M.V., Cella, N., Mansanares, A.M., Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1991). *Meas. Sci. Techno.*, 25, 396.
17. Mercadier, M.E. (1981), *C.R. Hebd. Serv. Acad. Sci.*, 92, 402.
18. Pankove, Jackes I. (1975). *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York.
19. Perondi, L.F. and Miranda, L.C.M. (1987). *J. Appl. Phys.*, 62, 2955.
20. Preece, W.H. (1881). *Proc. R. Soc. Lond.*, 31, 506.
21. Rosencwaig, A. (1980). *Photoacustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York.
22. Rayleigh (Lord). (1881). *Nature (Lond.)*, 23, 274.
23. Rosencwaig, A. and Gersho, A. (1976). *J. Appl. Phys.*, 47, 64.
24. Rousset, G., Lapoutre, F., and Bertrand, L. (1983). *J. Appl. Phys.*, 54, 2383.
25. Scholze, H. (1991). *Glass*. Springer-Verlag, New York, Inc.
26. Skoog, Douglas A. and West, Donald M. (1989). *Análisis instrumental*, McGraw-Hill/Interamericana de México, S. A. de C. V.; México, D.F.
27. Tilton, L.W. (1957). *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 59, 2, 139-154.
28. Tilton, L.W. (1960). *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 1, 9-17.
29. Vargas, H. and Miranda, L.C.M. (1988). *Phys. Rep.*, 161, 43.

30. Wright, A.C., Hulme, R.A., Grimley, D.J., Sinclair, R.N., Martin, S.W., Prince, D.L., and Galeener, F.L. (1991). *J. Noncryst. Solids*, 129, 213.
31. Zachariansen, H.W. (1932). *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841-3851.