

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

**Síntesis de Nanoestructuras de $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ por
la Técnica de Fusión de Polvos en Materiales
Vítreos de la Matriz $\text{CdO}\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2$ Con
Propiedades Luminiscentes**

Que para obtener el grado de:
Maestro en Nanotecnología

Presenta

Carlos Guadalupe Pérez Hernández

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

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi familia, padres y hermanos, que siempre me han apoyado a lograr mis metas, gracias por la comprensión y el amor que siempre me brindan. Ustedes que siempre me dan una motivación para salir adelante, con sus ejemplos y con sus sacrificios para que pueda desarrollarme cada vez más, sin ustedes no habría logrado nada. Gracias por todo.

Agradecimientos

A mis amigos quienes siempre han sido un soporte para poder lograr objetivos alentándome a lograr más cosas.

A Gloria por brindarme siempre su ayuda, por su apoyo y por su amistad.

A Jaime y a Olga por el apoyo que me han brindado para poder estar aquí, por darme la mano cuando lo necesité, y por esas hermosas niñas que son parte de mi familia.

A Roberto por compartir sus conocimientos conmigo, por el apoyo que siempre ha brindado y su amistad.

A mis nuevos amigos y compañeros de maestría que hemos generado muy buenos lazos en tan poco tiempo gracias por el apoyo.

A mis maestros que sin duda alguna han inculcado nuevos conocimientos con los cuales podré salir adelante en mis estudios, Dr. Josue, Dr. Miguel, Dr. Rosas, Dra. Sugich, Dr. Castellanos.

A mis asesoras Dra. Ma. Elena Zayas y Dra. Josefina Alvarado, y compañeros de grupo de trabajo, David, Iveth y Lucia quienes han confiado en mí para llevar a cabo este trabajo, por el apoyo que me brindan y por compartir sus conocimientos conmigo.

Al Dr. Enrique por confiar en mí y darme la oportunidad de ingresar al posgrado, y así continuar aprendiendo.

A todos y cada uno de los que mencione y a los que no también. Gracias por todo.

Resumen

El presente trabajo está dedicado al estudio de la base del triángulo de Gibbs de un nuevo sistema ternario CdO-TeO₂-GeO₂, manteniendo constante la concentración de óxido formador condicionante, TeO₂, en 10%. La concentración del óxido formador, GeO₂, se varió en un intervalo de 10% al 80% y se identificaron los cambios ocurridos en su estructura, propiedades luminiscentes y propiedades térmicas asociados a dicha variación. Mediante distintas técnicas espectroscópicas tales como XPS, Raman y FT-IR, se identificaron los cambios estructurales relacionados a la adición de CdO. Así mismo, se encontró que el valor del ancho de banda prohibida disminuye conforme se incrementa la concentración de CdO hasta un valor de 3.01 eV. Al excitar los distintos vidrios con luz de 430 nm se observa una emisión amarillo-naranja en el intervalo de 550 a 600 nm. Por microscopia electrónica de transmisión se identificó una distribución goticular de fases, observándose la formación de nanocristales de Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ debidas a la incorporación de aluminio. La importancia del presente trabajo radica en la relevancia de los resultados obtenidos en este sistema.

Abstract

This work is dedicated to study the base of a Gibbs triangle of a new ternary CdO-TeO₂-GeO₂ system, keeping constant the concentration of conditioning former oxide, TeO₂, at 10%. The concentration of former oxide, GeO₂, was varied in the range from 10% to 80%. Many changes in its structure, luminescent and thermal properties associated with this variation were identified. By various spectroscopy techniques such as XPS, Raman and FT-IR, structural changes related to the addition of CdO were known. Also, it was found that the value of the bandgap width decreases as the concentration of CdO is increased to a value of 3.01 eV. Exciting different glasses with light of 430 nm, a yellow-orange emission is observed in the range 550 to 600 nm. By transmission electron microscopy one gottular distribution phase was identified, showing the formation of nanocrystals Cd₃Al₂Ge₃O₁₂ due to aluminum incorporation. The importance of this work resides in the relevance of the results obtained in this system.

Índice

Dedicatoria	2
Agradecimientos	3
Resumen	4
Abstract	5
Índice	6
Lista de Figuras	9
Lista de Tablas	11
Introducción	12
Justificación	14
Objetivo General	15
Objetivos Específicos	15
Capítulo I. Antecedentes	16
1.1. Características y definición del vidrio.	16
1.1.1. Proceso de fabricación del vidrio.	18
1.1.2. Características del vidrio.....	21
1.2. Vidrios Invertidos.....	22
1.3. Vidrios con Nanopartículas.	24
1.4. Sistemas base $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$	25
1.5. Sistemas base CdO-TeO_2	26
1.6. Sistemas con contenido $\text{GeO}_2\text{-CdO}$	27
1.7. Sistemas con contenido de Ge/GeO_2	27
1.8. Sistemas con contenido Te/TeO_2	27
1.9. Sistemas con contenido de Cd/CdO	28
Capítulo II. Métodos y Técnicas de Caracterización.	29
2.1. Preparación de muestras.	29
2.2. Método de elaboración.....	30
2.3. Tipos de Crisol.	30
2.3.1. Crisol de alta alúmina.	31
2.3.2. Crisol de Porcelana.....	31
2.3.3. Crisol Platino.....	32

2.3.4. Crisol Zirconio.....	33
2.3.5. Crisol Níquel.	33
2.4. Técnicas de caracterización.....	34
2.4.1. Difracción de rayos X (DRX).....	34
2.4.2. Espectroscopia Raman.....	37
2.4.3. Espectroscopia Infrarroja (IR).	40
2.4.4. Análisis Térmico.....	41
2.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).	42
2.4.6. Fotoluminiscencia.	44
2.4.7. Absorción UV-Visible.	44
2.4.8. Microscopio Electrónico de Transmisión.....	47
Capítulo III. Resultados y Discusión.....	50
3.1. Muestras Obtenidas.	50
3.2. Técnicas de caracterización.....	51
3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	51
3.2.2. Materiales vítreos obtenidos.	51
3.2.3. Materiales cristalizados o parcialmente cristalizados.....	53
3.2.2. Espectroscopia Raman.....	56
3.2.3. Espectroscopia Infrarroja (IR).	57
3.2.4. Absorción UV-Vis.....	59
3.2.5. Análisis de Densidad.	60
3.2.6. Análisis Térmico Diferencial (ATD).	62
3.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	64
3.2.8. Fotoluminiscencia.	69
3.2.9. Modelos estructurales de los vidrios obtenidos.....	74
3.3. Estudio de la cristalización obtenida en la muestra M7.....	76
3.3.1. Espectroscopia Raman.....	76
3.3.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).	78
3.3.3. Estructura de la fase $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$	79
3.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	80
3.3.5. Fotoluminiscencia y coordenadas de cromaticidad.....	82
Capitulo IV Conclusiones.....	85

Bibliografía.....	86
Anexos.	92

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura Cristalina de SiO ₂	16
Figura 2. SiO ₂ en estado vítreo.	16
Figura 3. Clasificación de los óxidos como materias primas.	20
Figura 4. Triángulo de Gibbs del sistema ternario CdO-TeO ₂ -GeO ₂ donde se marcan las composiciones de las muestras fabricadas.	29
Figura 5. Proceso de fabricación del vidrio.....	30
Figura 6. Crisol de alta alúmina.....	31
Figura 7. Crisol de porcelana.	32
Figura 8. Crisol de platino.....	32
Figura 9. Crisol de Zirconio.	33
Figura 10. Crisol níquel.	34
Figura 11. Esquema de ley de Bragg.	35
Figura 12. Incidencia de los rayos X sobre los átomos.	36
Figura 13. Difractómetro de rayos X usado para analiza las muestras Modelo Bruker D8 ADVANCE.	36
Figura 14. Diagrama de transiciones energéticas en la materia.....	37
Figura 15. Esquema de grafica de dispersión Raman-stokes, Raman anti-Stokes y Rayleigh.	39
Figura 16. Equipo Raman Marca Horiba, modelo LABRAM HR800.....	39
Figura 17. Vibraciones de los átomos en una molécula.	40
Figura 18. Espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer, Spectrum Two.	41
Figura 19. Equipo de Análisis Térmico TA Instrument SDT2960.	42
Figura 20. XPS modelo Perkin-Elmer PHI 5100 utilizado para la obtención de resultados mediante este análisis.....	43
Figura 21. Espectrofluorometro FluoroLog-3 marca HORIBA-Jobin Yvon.	44
Figura 22. Transiciones $\sigma-\sigma^*$	46
Figura 23. Transiciones $n-\sigma^*$	46
Figura 24. Transiciones $n-\pi^*$ y transiciones $\pi-\pi^*$	46
Figura 25. Espectrofotometro λ 19 marca Perkin Elmer, utilizado en mediciones de absorción óptica.	47
Figura 26. Componentes del microscopio electrónico de transmisión.....	49
Figura 27. Patrón de difracción de muestras vítreas. (M1, M2, M3, M4, M5, M8).	52
Figura 28. Patrón de difracción de la muestra M6 con cristalizaciones parciales Germanato de aluminio cadmio. (Cd ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂).	53
Figura 29. Imagen con microscopio óptico de la fase Germanato de aluminio cadmio (Cd ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂) de la muestra M6, la barra de escala es de 5 micras.....	54
Figura 30. Patrón de difracción, Cristalización muestra M7 Germanato de aluminio cadmio. (Cd ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂).	55
Figura 31. Espectro Raman muestras vítreas M1 a M8.	56
Figura 32. Espectro infrarrojo muestras vítreas M1 a M8.....	58

Figura 33. Gráfica de absorción óptica, para E_g	59
Figura 34. Variación de Densidad de las muestras.	60
Figura 35. Comportamiento comparativo de Band-gap y densidad en base a concentración de CdO.....	61
Figura 36. Análisis térmico diferencial.....	62
Figura 37. Análisis termogravimétrico.	63
Figura 38. Espectro general de XPS de las muestras M1, M6, M7 y M8.	65
Figura 39. Espectros de alta resolución correspondiente al Ge, Cd, Te y Al.....	66
Figura 40. Espectro de alta resolución del Oxígeno (O 1s), de las muestras M1, M6, M7 y M8.....	67
Figura 41. Espectros de emisión de las muestras, excitadas con una longitud de onda de 325 nm.	69
Figura 42. Diagrama de cromaticidad, longitud de onda de 325 nm.	70
Figura 43. Espectros de emisión de las muestras, excitadas con una longitud de onda de 370 nm.	71
Figura 44. Diagrama de cromaticidad, longitud de onda de 370 nm.	71
Figura 45. Espectros de excitación de las muestras obtenidas.....	72
Figura 46. Modelo estructural de los vidrios con mayor contenido de GeO_2	74
Figura 47. Modelo estructural de los vidrios con mayor contenido de CdO.....	75
Figura 48. Espectros de la fase $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$, en diferentes muestras.....	76
Figura 49. Espectros Raman de la muestra M7 variando la longitud de onda del láser utilizado, (488 nm y 633 nm)	77
Figura 50. Micrografías de la muestra M7 de la fase $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$	78
Figura 51. Estructura de la fase $Cd_3Al_2Ge_3O_{12}$ generada mediante el programa Diamond 3.0.	79
Figura 52. Espectro general de la muestra cristalizada M7.....	80
Figura 53. Espectros XPS de alta resolución de la muestra M7.....	81
Figura 54. Emisión de la muestra M7, excitada con un láser pulsado, en una longitud de onda de 254 nm.	82
Figura 55. Diagrama de cromaticidad CIELAB, con las coordenadas de la emisión de la muestra M7.	83

Lista de Tablas

Tabla I. Características Generales de los Vidrios.....	18
Tabla II. Sistemas con base GeO ₂ -TeO ₂	25
Tabla III. Sistemas base CdO-TeO ₂	26
Tabla IV. Composiciones de las muestras porcentaje en peso.	29
Tabla V. Medidas y precios, crisol de alta Alúmina.	31
Tabla VI. Medidas y precios del crisol de porcelana.	32
Tabla VII. Medidas y precios, crisol de platino.	32
Tabla VIII. Medidas y precios, crisol de zirconio.....	33
Tabla IX. Precios y medidas crisol níquel.....	34
Tabla X. Composiciones e imágenes de muestras obtenidas.	50
Tabla XI. Valores de energía de brecha prohibida de las muestras.	59
Tabla XII. Comportamiento térmico de las muestras.....	63
Tabla XIII. Comportamiento del oxígeno en la estructura vítrea.....	68
Tabla XIV. Coordenadas de cromaticidad, emisiones 325 nm.	70
Tabla XV. Coordenadas cromaticidad.....	72
Tabla XVI. Coordenadas obtenidas.....	83

Introducción

Los vidrios son materiales amorfos, los cuales cuentan con una red interna desordenada debido a las características en las que fueron creados, al someterse a un cambio drástico de temperatura, desde el punto de vitrificación al momento de enfriamiento, este proceso puede darse de forma natural o artificial, entre este tipo de vidrios naturales, podemos nombrar a la pumita, obsidiana, tectita y fulgurita, entre otros, los cuales tuvieron gran relevancia en distintas épocas y civilizaciones del pasado, por las múltiples aplicaciones que les dieron a este tipo de materiales vítreos. Gradualmente, a través de los años, estos materiales ganaron importancia gracias al conocimiento adquirido de sus cualidades, características y versatilidad. De esta forma, se dio paso a la fabricación de vidrios con las propiedades necesarias para aplicaciones específicas, siendo el ejemplo más relevante el origen de la óptica como ciencia en el siglo XVII. A partir de este momento, se inicia el estudio dirigido a obtener vidrios especiales con propiedades ópticas particulares empleando diferentes combinaciones de óxidos como dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de telurio (TeO_2), pentóxido de vanadio (V_2O_5), dióxido de titanio (TiO_2), sulfuro de cadmio (CdS) y dióxido de germanio (GeO_2)

Hoy en día existe infinidad de vidrios, con diversos tipos de aplicaciones, ya sea convencionales, o especiales como los vidrios ópticos mencionados anteriormente. Entre los vidrios convencionales se encuentra el vidrio común que utiliza el SiO_2 como base, por lo general combinado con óxidos alcalinos y óxidos alcalinotérreos, que le proporcionan propiedades especiales como transparencia, brillo, y resistencia a solventes.

Por esta razón tienen infinidad de aplicaciones comerciales, en ámbitos domésticos, industriales, construcción, automotriz, por solo mencionar algunas, en cuanto a usos especiales se ha destacado el avance de las fibras ópticas, a base de vidrios obtenidos a partir de GeO_2 , convirtiéndose en importantes exponentes en las telecomunicaciones, generando avances significativos en esta rama. el GeO_2 en especial se le atribuyen potenciales aplicaciones, como fibras ópticas, láseres, y magnéticas, las cuales los convierten en buenos candidatos para aplicaciones en varias ramas tecnológicas como la óptica, dispositivos electrónicos, por mencionar algunos, por su parte los vidrios con TeO_2 , tienden a obtener propiedades características como, alta estabilidad vítrea, baja proporción de corrosión, una región ancha de transparencia del visible al infrarrojo medio, y altos índices de refracción.

El presente trabajo está enfocado en estudiar el óxido de cadmio CdO actuando como modificador en la matriz vítrea del sistema ternario, $\text{CdO-TeO}_2\text{-GeO}_2$ y estudiar sus propiedades estructurales con el fin de entender el rol del óxido de cadmio en este sistema. El propósito es determinar el peso que adquiere en la misma matriz, actuando sobre óxidos formadores de vidrio, como lo son el GeO_2 y el TeO_2 , los cuales han sido estudiados en varios sistemas, por las múltiples características y propiedades que estos vidrios adquieren.

Se plantea a continuación el contenido de dicho trabajo, iniciando por el presente capítulo,

posteriormente en el capítulo II se describen las técnicas de caracterización (DRX, Raman, FT-IR, ATD-TGA, TEM, Absorción UV-Vis, Fotoluminiscencia, XPS) utilizadas con la finalidad de conocer las características de los materiales. En el capítulo III se muestran los resultados obtenidos mediante cada una de las caracterizaciones mencionadas anteriormente, para finalizar en el capítulo IV, se proporcionan las conclusiones resultantes del análisis y estudio de los resultados del trabajo.

Justificación

Las cualidades y características del vidrio le han dado a este, desde siglos atrás una infinidad de aplicaciones, que, si bien algunas parecen sencillas, han logrado dar un gran impulso al desarrollo de las culturas y sociedades, y sobre todo al conocimiento, dando grandes aportes a la ciencia, como materiales para llevar a cabo experimentos y aplicaciones importantes. En el transcurso de las diferentes épocas, y sucesos importantes en el desarrollo de la ciencia ha estado presente el vidrio. Primeramente se le veía solo como un material para comerciar, también de uso doméstico, empezaron a surgir las primeras botellas para almacenar perfumes, agua, licor, etc., cuando surgen los materiales de vidrio en la química, este le dio un gran impulso, debido a que fueron muy útiles a la hora de realizar reacciones, con avances en la óptica, da origen a los primeros telescopios, los cuales han sido de gran importancia en la ciencia, el origen de microscopios ópticos, que abrieron las puertas a un nuevo mundo dan inicio al estudio de la célula y de los microorganismos, y esto genera un gran avance para la biología, debido a la gran utilidad de estos microscopios, se fueron mejorando, hasta originarse en la actualidad microscopios capaces de mostrarnos las cosas cercanas al nivel atómico, siendo esto de gran importancia para la física, por eso la importancia del estudio del vidrio está fundamentada, no solo en las aplicaciones directas de este, sino en la importancia y grandes aportes generados a las demás ciencias en cuanto a su crecimiento.

En la actualidad el vidrio es base de estudio, para obtener mejoras en aplicaciones para telecomunicaciones, óptica, y como una opción, en cuanto a la mejora de las aplicaciones en la industria fotovoltaica. Teniendo esto en cuenta los vidrios con base en GeO_2 , tienen un gran potencial para ser investigados, debido a propiedades ópticas, luminiscentes, tienen una gran estabilidad térmica, son excelentes formadores de vidrio, son buenas opciones para ser dopados con tierras raras, lo cual les provee de grandes cualidades, el TeO_2 es un formador condicionante de vidrio, el cual provee de cambios estructurales a los formadores puros, proporcionando nuevas propiedades la adición de TeO_2 , incrementa el índice de refracción, bajan la susceptibilidad a la corrosión, y cuando el contenido es alto cuentan con una región ancha de transparencia en el rango visible al infrarrojo medio, en cuanto al CdO actúa como un modificador de la red vítrea proporcionando cambios estructurales cuando su presencia aumenta en la estructura, incrementa la densidad debido a su gran tamaño de ion, posee propiedades semiconductoras, las cuales modifican el band-gap disminuyéndolo, dando posibles aplicaciones para dispositivos fotovoltaicos, una motivación importante es que no hay reportes de la interacción de estos tres compuestos, con lo cual se puede dar un aporte de conocimientos de lo que ocurre en los vidrios de este nuevo sistema

Objetivo General

Estudiar el rol del Oxido de Cadmio CdO cuando pasa de Oxido modificador, a formador de vidrio invirtiendo la red vítrea y la influencia de su presencia en la formación de nanocristales. Así como también caracterizar sus propiedades estructurales y luminiscentes, manteniendo constante el TeO₂ en el sistema ternario CdO-TeO₂-GeO₂.

Objetivos Específicos

1. Formular 8 composiciones químicas, en el primer renglón del triángulo de Gibbs, manteniendo constante el TeO₂ y variando el CdO y el GeO₂ para estudiar el efecto del CdO.
2. Estudiar el cambio en la estructura del vidrio en función de la concentración del CdO a partir de DRX, espectroscopia Raman, infrarrojo con transformada de Fourier y fotoelectrónica de rayos X.
3. Detectar la estabilidad de los vidrios obtenidos mediante técnicas térmicas que involucran ATD y ATG, sin olvidar determinar la temperatura de transición del vidrio.
4. Evaluar la variación en la energía de brecha prohibida a partir de los espectros de absorción óptica empleando el modelo Tauc.
5. Determinar la composición de vidrio adecuada para la formación de nanocristales.
6. Identificar los estados de oxidación por la técnica de fotoemisión de electrones de rayos x (XPS).
7. Determinar las propiedades luminiscentes de los vidrios obtenidos y en su caso determinar las coordenadas de cromaticidad.

Capítulo I. Antecedentes

1.1. Características y definición del vidrio.

Existen materiales a los cuales la humanidad les ha otorgado gran importancia, llegando al grado incluso de dar su nombre a toda una era, o bien “edad de la historia”. Sin embargo, existen materiales los cuales, a pesar de no haber obtenido tal reconocimiento, su desarrollo ha sido crucial en nuestra evolución, tal es el caso del vidrio, el cual desempeña un rol en extremo importante en el desarrollo de nuestra sociedad actual.

Es común para muchas personas confundir el vidrio con el cristal, esto debido a su gran parentesco a simple vista, sin embargo, su estructura interna es totalmente distinta, mientras que al hablar de cristal nos referimos a sólidos homogéneos cuyas estructuras se encuentran bien ordenadas en las tres dimensiones del espacio (Figura 1) las cuales están basadas en una celda unitaria que se repite periódicamente a través del material. Pues bien, el vidrio no presenta dichas cualidades, es un material amorfo el cual no posee un orden bien definido en su estructura (Figura 2), sin embargo, también es cierto que podemos decir que posee un ordenamiento de “corto alcance”, pues forma microestructuras las cuales pueden repetirse más de una vez a lo largo y ancho del material.

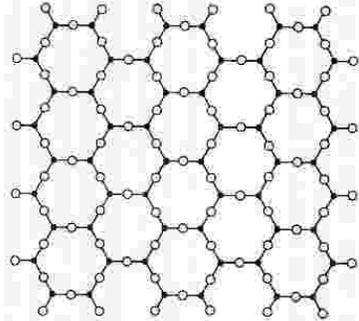


Figura 1. Estructura Cristalina de SiO₂.

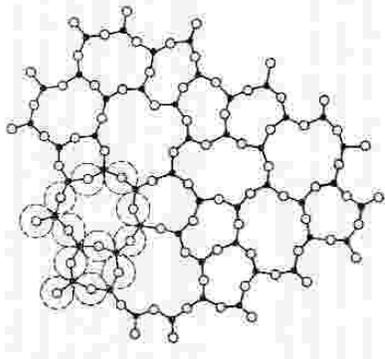


Figura 2. SiO₂ en estado vítreo.

De hecho, el vidrio no encaja completamente con el perfil de alguno de los tres estados de agregación de la materia convencional, al no poseer una estructura interna bien definida no podemos decir que es un sólido, sin embargo, a pesar de ser amorfo como lo sería un líquido, sus moléculas no poseen la capacidad de movilidad de éstos. En otras palabras, podríamos decir que se trata de un líquido muy viscoso, pero también de un pseudo-sólido, tal ha sido la discrepancia a lo largo de la historia, que en algunos casos la química actual optó por definir otro estado de la materia: el "estado vítreo" le llamaron. Cabe mencionar que tanto vidrio como cristal pueden estar formados a partir del mismo material, sin embargo, debido a las condiciones de su enfriamiento es que tenemos tal diferencia entre sus estructuras, al enfriar paulatinamente, las estructuras se ordenan de mejor manera, dando como resultado un cristal, a su vez, el enfriamiento en los vidrios suele ser rápido, provocando que las moléculas no logren acomodarse en estructuras homogéneas y periódicas. De hecho "un material puede obtenerse en estado vítreo a partir de sustancias que se hallen en cualquiera de los tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso, siempre que el procedimiento empleado conduzca a la formación de una estructura desordenada que reúna las características de la fase vítrea". Un detalle para mencionar es el hecho de que, a pesar de ser citado como tal, el "estado vítreo" no ha sido aceptado como uno más de los estados de agregación de la materia, ya que como se mencionó anteriormente, posee características que no le permiten ser clasificado como sólido ni tampoco como líquido. Lo cual ha creado tanta controversia en la comunidad científica. Es por eso por lo que la Academia Internacional del Vidrio ha optado por dimitir el intento de clasificar dicho estado de agregación, sin embargo, para fines prácticos, en la presente tesis haremos referencia a dicho "estado" habiendo realizado previamente esta aclaración. Los cuerpos en estado *vítreo* se caracterizan por presentar un aspecto sólido con cierta dureza y rigidez, que ante esfuerzos externos moderados se deforman de manera generalmente elástica. Sin embargo, al igual que los líquidos estos cuerpos son ópticamente isotrópicos, transparentes a la mayor parte del espectro electromagnético de radiación visible. El estudio de su estructura interna a través de medios como la difracción de rayos X, da lugar a bandas de difracción difusas similares a las de los líquidos. Si se calientan, su viscosidad va disminuyendo paulatinamente como la mayor parte de los líquidos hasta alcanzar valores que permiten su deformación bajo la acción de la gravedad, y por ejemplo tomar la forma del recipiente que los contiene como verdaderos líquidos. No obstante, no presentan un punto claramente marcado de transición entre el estado sólido y el líquido o "punto de fusión". Las sustancias susceptibles de presentar un estado vítreo pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica, entre otras:

- ❖ Elementos químicos: Si, Se, Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au.
- ❖ Óxidos: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , y algunas de sus combinaciones.
- ❖ Compuestos: As_2S_3 , GeSe_2 , P_2S_3 , BeF_2 , PbCl_2 , AgI , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- ❖ Siliconas (sustancias consideradas como *semi-orgánicas*)

- ❖ Polímeros orgánicos: tales como glicoles, azúcares, poliamidas, poliestirenos o polietilenos, etc.

En la Tabla I, se plantean las características esenciales de una estructura vítrea, las cuales las hacen tan complejas y únicas, en cuanto a su comportamiento, y propiedades.

Tabla I. Características Generales de los Vidrios.

Carecen de temperatura de líquidos o punto de fusión bien definido.	Presentan ordenación estructural de corto alcance y desorden estructural remoto.
Presentan una transición reversible del estado líquido al estado "rígido" sin la aparición de ninguna fase cristalina	No presentan líneas netas en los espectros de difracción de rayos X
Se hallan subenfriados en condiciones de no equilibrio	Son macroscópicamente isótropos
Poseen mayor energía interna que en estado cristalino	Pueden presentar heterogeneidades microestructurales por inmiscibilidad líquido-líquido (separación de fases)
Presentan un intervalo de transición característico entre el estado subenfriado y el estado vítreo	Presentan amplios intervalos de variación de su composición
Carecen de estructura cristalina	Sus componentes no guardan relaciones estequiométricas

1.1.1. Proceso de fabricación del vidrio.

La Figura 3. Clasificación de los óxidos como materias primas. Nos presenta una gráfica que relaciona la proporción del radio del anión con respecto al radio del catión y el volumen del catión con respecto al volumen del anión. A partir de estas dos variables se clasifican según Plumat las materias primas que conforman los materiales vítreos. Así el distingue tres tipos de materias primas, los formadores de vidrio, los intermedios y los modificadores de la red vítrea.

Los óxidos formadores de vidrios presentan una serie de características de enlace y estructurales que nos pueden servir como guías en la estimación de la capacidad de formación en otros sistemas, estas características son:

- ✓ Presentan electronegatividad intermedia
- ✓ El enlace es una mezcla de iónico y covalente
- ✓ Las estructuras son poliméricas tridimensionales

Dentro de las materias primas formadoras de vidrio están ubicados los óxidos (GeO_2 , V_2O_5 , SiO_2 , P_2O_5 , entre otros) los calcogenuros (As_2Se_3 , As_2S_3) y los halogenuros (AlF_3 ,

ZnCl₂, AsCl₃, BeF₂, etc.) De las materias primas que funcionan como intermedios en la red vítrea, se puede mencionar el *Al₂O₃, ZrO₂, CaCl₂, Cr₂O₃, Ga₂O₃*, etc.

Los óxidos modificadores presentan características distintas que propician a la deformación de la red dichas características principales se plantean a continuación:

- Óxidos que rompen la red del vidrio
 - Alcalinos (*Na₂O, K₂O*) y alcalino térreos (*CaO, MgO*)
- Se acomodan en los intersticios
- Bajan la viscosidad: facilitan en moldeo

Con respecto a los modificadores de la red vítrea existen tres tipos de ellos, los primeros es cuando la inmiscibilidad es mayor que el líquido, los segundos es cuando la inmiscibilidad es menor que el líquido y los terceros es cuando no hay inmiscibilidad dentro del primer grupo de modificadores se pueden mencionar algunos como *In₂O₃, Co₂O₃, ZnO, MgO, CaF₂Se₃, NaF*, etc. Para el segundo grupo de modificadores tenemos el *Na₂O*, el *PbO*, el *BaO*, y el *KF* entre otros. Para el tercer grupo de modificadores se mencionan el *Ag₂O, Rb₂O y Cs₂O*.

Los fundentes son básicamente óxidos alcalinos, su función es empeorar la calidad del vidrio, dar peor cohesión de la red, mayor debilidad estructural, baja la temperatura de reblandecimiento, la viscosidad y la resistividad eléctrica. Sube el coeficiente de dilatación, son unas de las características que se modifican al ser agregados a una matriz para poder fundir el vidrio a unas temperaturas accesibles.

Recordemos que para la formación del vidrio son necesarias altas temperaturas, las cuales suelen superar los 1000°C. Este proceso se lleva a cabo dentro de un reactor de fusión (convencionalmente llamados “hornos” por los vidrieros) los cuales pueden alcanzar temperaturas excedentes a las necesarias.

Como se mencionó anteriormente, el vidrio suele estar conformado por silicio (el cual se presenta normalmente en forma de arcillas) y óxidos metálicos secos pulverizados o granulados. Dichos materiales, junto a los óxidos fundentes y óxidos modificadores, deben ser previamente homogeneizados para facilitar la fusión de los mismos.

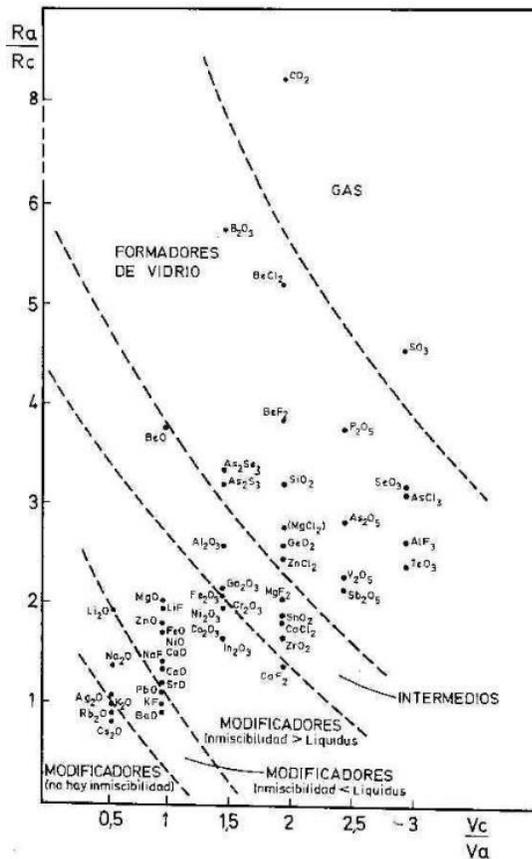


Figura 3. Clasificación de los óxidos como materias primas.

Existen 6 pasos para el proceso de elaboración del vidrio, los cuales son:

- 1) Reacción de los componentes y formación del vidrio.
Es el proceso en el cual la materia o mezcla vitrificante sufre una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura, hasta que se convierte en una masa vítrea. Algunos de los métodos cuantitativos para determinar los parámetros de las reacciones son el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y el Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).
- 2) Disolución del excedente del Oxido Formador.
Después de las reacciones de los componentes y de haber dado paso a una masa fundida, aún existe un exceso de óxido formador sin digerir por el vidrio. A medida que la temperatura aumenta, los granos son atacados en sus bordes por el vidrio fundido. Cuando todos los granos se disuelven se forman zonas enriquecidas en el óxido formador alrededor de los granos. Además de estas reacciones, se produce un fenómeno durante la disolución del TeO_2 y GeO_2 , la generación de pequeñas burbujas producidas por el aumento de acidez en el fundido.
- 3) Afinado y homogeneización del vidrio.

Junto a las inclusiones vítreas el fundido contiene una gran cantidad de gases disueltos y ocluidos que es preciso eliminar para conseguir el grado de homogeneidad que se requiere. El proceso de homogeneización y eliminación de los gases disueltos y de las burbujas ocluidas recibe el nombre de afinado.

4) Reposo y acondicionamiento térmico.

A la etapa de afinado, en la que el vidrio fundido debe alcanzar un grado de homogeneidad física y química lo más perfecto posible, le sucede una etapa en reposo en la que ha de adquirir también su homogeneidad térmica.

5) Conformación y moldeo del vidrio.

El comportamiento plástico-viscoso que presentan todos los vidrios a alta temperatura permite moldearlos a lo largo de un intervalo térmico más o menos amplio, por diversos procedimientos, tales como colado, soplado, estirado, laminado, y prensado. En cada caso el vidrio debe acondicionarse térmicamente a la zona de trabajo con objeto de estabilizar su viscosidad.

6) Enfriamiento y recocido.

Una vez que el vidrio ha adquirido su forma, falta todavía someterle a uno de los procesos que mayor atención y cuidado requieren: el de su enfriamiento o recocido. 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.

1.1.2. Características del vidrio.

Como se mencionó anteriormente, el vidrio es un material que posee una dureza apreciable a simple vista (hablando macroscópicamente), sin embargo, se trata también de un material frágil y quebradizo, presentado normalmente de manera visiblemente transparente, aunque existe gran cantidad de vidrios opacos los cuales en ocasiones son diseñados para aplicaciones específicas, dicha coloración se debe normalmente al contenido de impurezas en su red vítrea.

Macroscópicamente éste material tiene características isotrópicas, y manifiesta también fenómenos de relajación estructural, muestra un intervalo de transición característico entre sus estados (que para fines prácticos podemos manejar como estado "subenfriado" y estado "vítreo")

Este tipo de materiales se encuentran subenfriados en condiciones carentes de equilibrio, y como se mencionó anteriormente su estructura no posee las propiedades de ordenamiento presentadas en los sólidos cristalinos, de hecho, la estructura que exhibe es continua sin límites intergranulares. Otra característica de este material es que carece de una temperatura de "líquidus" o punto de fusión bien definido. Así como también

poseen la propiedad de transición reversible del estado líquido al estado “rígido”, lo cual le ofrece la capacidad de ser reciclado una y otra vez, realizando esta transición sin aparecer en su estructura fase cristalina alguna.

Presentan amplios intervalos de variación de su composición, lo cual permite que el campo de trabajo de los vidrios sea demasiado amplio también, pues vidrios fabricados bajo el mismo sistema de composición química presentan características muy específicas y variantes según el caso, esto último es debido a que sus componentes no guardan relaciones estequiométricas (lo cual es producido seguramente debido a las altas temperaturas que intervienen en su fabricación).

El vidrio posee una energía interna mayor que cuerpos formados por el mismo material, pero en estado cristalino. Otro detalle característico de los vidrios es que no presentan líneas definidas en sus espectros de difracción de rayos X, contrario a los materiales cristalinos, en el vidrio tendremos más bien “bandas” las cuales pudiesen ser comparadas a simple vista con “ruido”, pero esto es debido a que tienen un desorden (o mejor dicho un orden de corto alcance y un desorden estructural remoto) en su estructura lo cual no permite definir de una mejor manera los picos característicos de cada material.

Cabe mencionar que a pesar de que su estructura no es del tipo cristalino, puede presentar fases las cuales sí muestren dicha estructura, tal característica puede ser apreciada al encontrarse en la superficie del material como una opacidad en el mismo, es decir, tendremos zonas que no exhiban el brillo que normalmente se aprecia en los materiales vítreos. Pueden tener también heterogeneidades microestructurales por inmiscibilidad líquido-líquido (separación de fases).

Un detalle curioso es que cuando tienen más del 20% de contenido en sodio son conocidos como vidrios solubles, los cuales tienden a deformarse ya sea parcial o completamente al interactuar con agua de manera directa. Para contrarrestar este efecto en dichos vidrios se les agrega una cantidad definida de calcio, lo cual provee protección ante dichas situaciones. Al formarse el vidrio, presenta una estabilidad química mayor a la de muchos materiales, lo cual lo vuelve una pieza fundamental en los laboratorios de todo tipo, pero sobre todo en cuestiones químicas (matraces, tubos de ensayo, probetas y demás materiales son fabricados con este material). Además de su estabilidad química, es importante mencionar que son metaestables termodinámicamente. En resumen, podemos definir al vidrio como un material amorfo, viscoso, el cual no pertenece enteramente a ninguno de los estados de agregación de la materia convencionales, y es importante mencionar que bajo la misma composición química podemos obtener vidrios o cristales, la temperatura de enfriado será quien defina la estructura a formar ya que el enfriamiento en los cristales debe ser por mucho más controlado que para los vidrios.

1.2. Vidrios Invertidos.

En los materiales vítreos existen características especiales en la materia prima utilizada, como se ha mencionado anteriormente, se pueden utilizar óxidos, halogenuros, nitruros, etc. Las materias primas para fabricar vidrios se pueden clasificar como, formadores de

vidrio como el GeO_2 , formadores condicionantes como el TeO_2 , y modificadores como el CdO , si bien la naturaleza de cada uno de los precursores utilizados en la matriz podría darnos indicios del producto que se puede obtener, no es totalmente conocido el comportamiento de cada una de las posibles matrices.

El clásico modelo estructural de Zachariasen sobre el retículo vítreo carece de validez general, como se ha podido comprobar en algunos vidrios obtenidos por distintos autores. V. M. Goldschmidt¹ fue el primero que científicamente encaró el problema del vidrio desde el punto de vista de la cristalografía, desarrolló una relación entre catión/anión y determinó los límites de esta relación entre los cuales existen condiciones para que se forme un vidrio. Observó que en los compuestos AX_2 (A-catión, X-anión) la relación R_c/R_a entre los límites 0, 2-, 0, 4, favorece la coordinación tetraédrica y considera la posibilidad de la configuración tetraédrica en relación con el catión, que es la condición para que la sustancia forme un vidrio; así ocurre por ejemplo con el SiO_2 que forma tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ en la fase de vidrio.

Además, Goldschmidt introdujo el concepto de polarización. La polarización de los aniones debe ser pequeña, como en el caso de O^{2-} y F^- , razón por la que en los compuestos AX_2 no se encuentran vidrios de cloruro, bromuro o yoduro y, raramente, de sulfuro. El vidrio de fluoruro fue sintetizado por Goldschmidt a partir de BeF_2 , que es, según su concepto sobre "sustancias de modelo", el modelo atenuado de SiO_2 . Basándose en el concepto de Goldschmidt, W. H. Zachariasen², desarrolló el modelo de vidrio y las leyes de formación del mismo.

Este modelo tridimensional consiste en una red de poliedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$, los cuales están acoplados entre sí por sus vértices, de forma que por lo menos tres vértices de cada poliedro tienen que participar en esta red irregular y ésta no debe poseer periodicidad. Además, un átomo de oxígeno no debe estar acoplado a más de dos cationes. Ese concepto estuvo en auge durante más de veinte años en la tecnología del vidrio. Los nuevos tipos de vidrios desarrollados durante las últimas décadas obligaron a modificar este concepto y la coordinación tetraédrica como prerrequisito para la formación de un vidrio fue abandonada. Ya la formación de vidrio de ortosilicato de plomo, PbO_4 , era una excepción a las leyes de Zachariasen. Como ortosilicato, el PbSiO_4 , no puede formar una red tridimensional en el sentido de Zachariasen y el ion Pb^{2+} tampoco tiene una coordinación 4 por su gran tamaño ($r=132$ pm), sino que está presente en coordinación octaédrica.

Los vidrios elaborados por G.W. Morey³ contienen, además de solo un pequeño porcentaje de B_2O_3 , óxidos que no pertenecen a los formadores de vidrios, como los óxidos de Ti, Y, Zr, La, Hf, Ta, W y Th. Estos vidrios contienen tan baja cantidad de B_2O_3 , que no se puede asumir la formación del vidrio a base de tetraedros de (BO_4) . Otros compuestos, por ejemplo, Ti con Ta, forman vidrio en ausencia completa de B_2O_3 . La estructura es similar a la del rutilo en coordinación octaédrica.

J. M. Stevels⁴ desarrolló una serie de vidrios del tipo metasilicato, integrado por tres poliedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ acoplados aisladamente, es decir, estos vidrios no forman una red

tridimensional de poliedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Este tipo de vidrios fue denominado por Stevels como *invert glasses*.

Más adelante, H. J. L. Trap y J. M. Stevels⁵ encontraron que el concepto de un esqueleto tridimensional de octaedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ no se puede mantener si los modificadores son del tipo de gases nobles. En caso de vidrio de ortosilicato de plomo se aceptó que el ion Pb^{2+} , es muy polarizable, está en coordinación octaédrica muy deformada y con presencia de tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ formando una red tridimensional tipo Zachariasen.

Lo que proponen estas investigaciones antes mencionadas, que, aunque estos modificadores propiamente no sean formadores de vidrio por si solos, en la presencia de formadores, tienen la capacidad de adoptar una coordinación octaédrica, la cual es favorable para crear una red tridimensional amorfa, originando propiamente un material vítreo aun cuando la mayoría de la matriz está compuesta por un “óxido modificador”.

1.3. Vidrios con Nanopartículas.

En cuanto a las investigaciones de vidrios con contenido de nanopartículas ha tenido un gran aumento en su desarrollo en los últimos años, este tipo de vidrios se les estudia por las características que pueden adquirir en cuanto a la formación o adición de estas nanopartículas, existen algunas técnicas principales con las cuales se pueden obtener este tipo de materiales:

1. Obtenidas mediante el proceso de fabricación del vidrio, controlando temperatura de enfriamiento, concentraciones, y otros parámetros.^{6,7}
2. Originando cambios estructurales mediante tratamientos térmicos, posteriores a la fabricación de la matriz original.⁸
3. Adicionando las nanopartículas en la matriz antes de su fabricación como un componente más de los compuestos utilizados en la elaboración de las muestras.^{9,10,11}

Estos métodos pueden variar los resultados, características y propiedades de los materiales obtenidos, como luminiscentes, estructurales, ópticas, térmicas, etc. Solo por mencionar algunas.

Debido a esto se ha tenido un gran aumento en el estudio de este tipo de materiales dando un mayor campo de estudio en cuanto al estudio de los vidrios.

Una de las investigaciones sobre nanocristales originados en base a la variación de las composiciones de la matriz es la realizada por Ruvalcaba-Cornejo⁶, en la cual mediante la variación del contenido en la matriz ZnO-CdO-TeO_2 dopado con Eu^{3+} , produjo cristalizaciones de CdTe_2O_5 . De igual manera un estudio realizado por A.E. Ersundu⁷ sobre el sistema ternario $\text{CdO-WO}_3\text{-TeO}_2$, y los binarios CdO-TeO_2 y $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$, en los cuales determinó las concentraciones necesarias para la formación de varias fases de cristalización del telurio $\delta\text{-TeO}_2, \alpha\text{-TeO}_2, \gamma\text{-TeO}_2$.

Akinori Tanaka⁸ originó cristalizaciones, aplicando un tratamiento térmico a sus muestras de CdSe en una matriz vítrea de germanio, las condiciones del tratamiento térmico fueron variadas para controlar el tamaño de cristalizaciones, con parámetros como el tiempo en un rango de 10 a 240 min, en un rango de temperatura de 500 a 550°C, con esto originó cambios en la matriz derivando las cristalizaciones.

En los últimos años las matrices vítreas se han vuelto grandes candidatas para la investigación en cuanto a su comportamiento cuando se les adhieren nanopartículas, se evalúan los cambios originados por estas en las propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas entre otras, Mauricio E. Camilo⁹ adicionó nanopartículas de plata a una matriz vítrea de GeO₂-PbO dopada con tierras raras, con la finalidad de obtener una emisión de luz blanca más eficiente, determinó que la adición de estas nanopartículas mejoraban esta propiedad de la matriz vítrea. M. Jimenez¹¹ de Castro incluyó nanopartículas de bismuto en películas delgadas de alúmina y una matriz vítrea de germanio, con el propósito de determinar los cambios que estas originaban en las propiedades térmicas. Otro tipo de investigación es la realizada por Cristina O. Correia¹⁰ donde por medio de una síntesis elaboró nanopartículas de Biovidrios de quitosano por medio de sol-gel, con el propósito de que este vidrio-polímero biocompatible estimule la regeneración de tejidos del cuerpo humano.

En general hoy en día los materiales vítreos están determinados como buenos anfitriones para varios tipos de nanopartículas, las cuales le brindan a estos un cambio significativo en sus propiedades, ya sea ópticas, térmicas, estructurales, mecánicas, eléctricas, de ahí la importancia de que este tipo de investigaciones sigan avanzando.

1.4. Sistemas base GeO₂-TeO₂.

En la siguiente Tabla II se presentan algunos trabajos reportados que contienen como base el sistema binario GeO₂-TeO₂.

Tabla II. Sistemas con base GeO₂-TeO₂.

Sistema	Contribución o estudio	Referencia
GeO ₂ -TeO ₂ .	Anomalía de los germanatos analizada mediante EXAFS	Akiyoshi Osaka ¹² y col. (1995)
GeO ₂ -TeO ₂ dopado con Cobre	Temperatura de transición vítrea y propiedades eléctricas obtenidas.	C. Harikuttan Unnithan ¹³ y col. (2003)
GeO ₂ -TeO ₂ -Nb ₂ O ₅ -BaO dopado con Yt	Propiedades fotoluminiscentes generadas por la adición del Yterbio	Chun Jiang ¹⁴ y col. (2004)
TeO ₂ -GeO ₂ dopado con Er ³⁺ y Tm ³⁺	Propiedades ópticas del sistema	M. Matarrelli ¹⁵ y col. (2005)
TeO ₂ -Bi ₂ O ₃ -GeO ₂	Propiedades térmicas, índice de refracción y estructura de los materiales	Boris L. Shivachev ¹⁶ y col. (2009)

Te-Ge-Se	Propiedades ópticas y cambios estructurales ocasionados por el telurio.	N. El-Kabany ¹⁷ y col. (2010)
GeO ₂ -TeO ₂	Comportamiento de los grupos estructurales (TeO ₄ , TeO ₃ , y GeO ₄) mediante la variación del sistema.	A. G. Kalampounias ¹⁸ y col. (2010)
GeO ₂ -TeO ₂ dopados con Er ³⁺ /Yb ³⁺	Efecto del GeO ₂ , y propiedades ópticas y térmicas del sistema.	Yan Zhang ¹⁹ y col. (2010)
WO ₃ -GeO ₂ -TeO ₂	Temperaturas de transición vítrea, y cambios estructurales de los grupos (TeO ₄ y TeO ₃)	G. Upender ²⁰ y col. (2010)
TeO ₂ -PbO-GeO ₂ dopado con NP's Au y Er ³⁺ /Yb ³⁺	Propiedades luminiscentes para emisión de luz verde y roja del espectro electromagnético	Luciana Reyes ²¹ y col. (2011)
Li ₂ O-TeO ₂ -GeO ₂	Propiedades ópticas no-lineales del sistema	Yankov ²² y col. (2012)
GeO ₂ -TeO ₂ -Nb ₂ O ₅ -K ₂ O dopado con Er ³⁺	Cambios estructurales originados en base a los componentes y el hospedaje del ion de tierra rara	G. Monteiro ²³ y col. (2013)
Na ₂ O-ZnO-PbO-GeO ₂ -TeO ₂ dopado con Dy ³⁺	Propiedades ópticas del sistema para aplicaciones de fibras ópticas.	Y. H. Li ²⁴ y col. (2013)
ZnO-TeO ₂ -GeO ₂	Zona de formación de vidrio, brecha prohibida, estudio de densidad, y propiedades térmicas de	G. Nabila ²⁵ y col. (2014)

1.5. Sistemas base CdO-TeO₂.

En la Tabla III se reportan algunos trabajos relevantes con sistemas que contienen de base el sistema binario CdO-TeO₂.

Tabla III. Sistemas base CdO-TeO₂.

Sistema	Contribución o estudio	Referencia
CdO-TeO ₂ -V ₂ O ₅ ZnO-TeO ₂ -V ₂ O ₅	Cambios de coordinación causados por la adición de los óxidos modificadores (CdO y ZnO)	D. Bersani ²⁶ y col. (1998)
ZnO-CdO-TeO ₂ dopado con Tb ³⁺ e Yb ³⁺	Reportaron propiedades luminiscentes y de absorción óptica	C. Ruvalcaba-Cornejo ²⁷ y col. (2008)
CdO-TeO ₂	Propiedades estructurales y cambios de coordinación del Te (TeO ₃ , Te ₃₊₁ , y TeO ₄) generados por la adición del CdO	Rosli Hussin ²⁸ y col. (2009)
WO ₃ -CdO-TeO ₂ dopado Er ³⁺	Propiedades fotoluminiscentes de emisión del rango de infrarrojo cercano	G. Bilir ²⁹ y col. (2011)

WO ₃ -CdO-TeO ₂ dopado con Nd ³⁺	Propiedades de absorción óptica y luminiscentes proporcionadas por los iones de Nd ³⁺	G. Bilir ³⁰ y col. (2011)
ZnO-CdO-TeO ₂ dopado con Nd ³⁺	Cambios estructurales de coordinación del Te, propiedades térmicas y fotoluminiscentes de los materiales	C. Ruvalcaba-Cornejo ³¹ y col. (2011)
CdO-WO ₃ -TeO ₂	Determinaron el área de formación de vidrio, propiedades térmicas y estructurales	A. E. Ersundu ³² y col. (2011)
TeO ₂ -CdO	Zona de formación de vidrio y cristalizaciones originadas en el sistema, propiedades térmicas y morfología	G. Karaduman ³³ y col. (2012)
B ₂ O ₅ -CdO-TeO ₂ dopado con Cu ²⁺	Propiedades ópticas del sistema.	P. Gayathri ³⁴ y col (2012)
B ₂ O ₅ -CdO-TeO ₂	Propiedades estructurales analizadas mediante técnicas de rayos X y espectroscopia infrarroja	M.S. Gaafar ³⁵ y col. (2014)

1.6. Sistemas con contenido GeO₂-CdO.

En la literatura se encuentra reportado por Satoru Narushima³⁶ y col. Experimentaron con el sistema binario GeO₂-CdO con el fin de obtener un óxido semiconductor transparente, para aplicaciones en electrónicas, utilizando el CdO para modificar la energía de brecha prohibida de las muestra.

1.7. Sistemas con contenido de Ge/GeO₂.

En 2000 Giovanna Brusatin³⁷ y col. investigaron por Sol-Gel el estudio del sistema binario GeO₂-SiO₂, variaron las composiciones y doparon con diferentes iones (Sn, Ti, Nb, Te, y Er) dando tratamientos térmicos, obtuvieron la formación de fases cristalinas y cambios en coordinación. Después en 2007 Alex C. Hannon³⁸ y col. publicaron sobre el cambio en coordinación del ion germanio (GeO₄ a GeO₆) ocurridos en vidrios de GeO₂ dopados con Cesio, llegando a la conclusión de que a mayor contenido de cesio los cambios de coordinación eran mayores. Posteriormente E. A. Carvalho³⁹ y col. en 2012 añadieron nanopartículas de Au y Ag al sistema binario GeO₂-PbO, con el fin de mejorar las propiedades ópticas y térmicas del sistema.

1.8. Sistemas con contenido Te/TeO₂.

En 1995 C. Blanchetiere⁴⁰ y col. elaboraron vidrios basados en el sistema ternario Te-Se-As-I con la finalidad de desarrollarlos en aplicaciones de fibra óptica. Después Bruno Bureau⁴¹ y col. en 2005 investigaron el sistema binario Se-Te mediante resonancia

magnética nuclear (RMN) para identificar los tipos de enlaces predominantes en este sistema, resultando Se-Se-Se, Se-Se-Te y Te-Se-Te los más abundantes. Posteriormente D. Tatar⁴² y col. en 2009 evaluaron el comportamiento del TeO₂ en varios sistemas binarios y ternarios, y enfocaron en obtener evidencias de la formación de fases cristalinas del Te-O (α -TeO₂, γ -TeO₂, y δ -TeO₂) en la presencia de los modificadores presentes en los sistemas WO₃ y CdF₂. En el año 2013 Dandan Yin⁴³ y col. determinaron las propiedades estructurales, térmicas y espectroscópicas del sistema TeO₂-ZnO-Na₂O-WO₃ dopado con tierras raras Er³⁺/Tm³⁺.

1.9. Sistemas con contenido de Cd/CdO.

S. Sailaja⁴⁴ y col. en 2013 examinaron las propiedades ópticas obtenidas por vidrios de cadmio-bismutoboratos al ser dopados Sm³⁺

Capítulo II. Métodos y Técnicas de Caracterización.

2.1. Preparación de muestras.

Para preparar las muestras de esta nueva familia de vidrios las composiciones (Tabla IV) se obtuvieron a partir del triángulo de Gibbs del sistema ternario CdO-TeO₂-GeO₂ (Figura 4) del cual se tomó la línea de composición CdO-GeO₂. En esta investigación la concentración de TeO₂ se mantuvo constante a 10% de peso y se varió el contenido de GeO₂ (formador de vidrio) y CdO (óxido modificador).

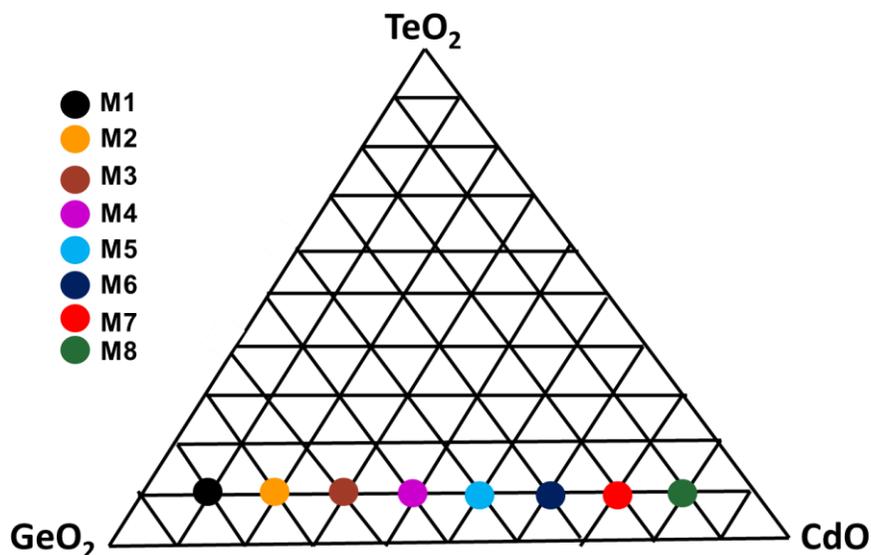


Figura 4. Triángulo de Gibbs del sistema ternario CdO-TeO₂-GeO₂ donde se marcan las composiciones de las muestras fabricadas.

Tabla IV. Composiciones de las muestras porcentaje en peso.

Vidrios	CdO	TeO ₂	GeO ₂
M1	10	10	80
M2	20	10	70
M3	30	10	60
M4	40	10	50
M5	50	10	40
M6	60	10	30
M7	70	10	20
M8	80	10	10

2.2. Método de elaboración.

Los vidrios se fabricaron mediante la técnica de fusión de polvos, en crisol de alta alúmina a una temperatura de 1350°C, se utilizaron óxidos grado reactivo de alta pureza de la marca Sigma-Aldrich (GeO_2 , TeO_2 y CdO) (a), los polvos fueron pesados en una balanza analítica de alta precisión y fueron homogenizados con acetona y se dejan reposar durante 24 horas (b), crisol de alta alúmina (c) [Figura 6], horno marca Thermolyne, modelo 48000 (d), porta muestra para enfriamiento (e). El método se muestra a continuación en la siguiente Figura 5, con los pasos descritos para la obtención de los vidrios (f).

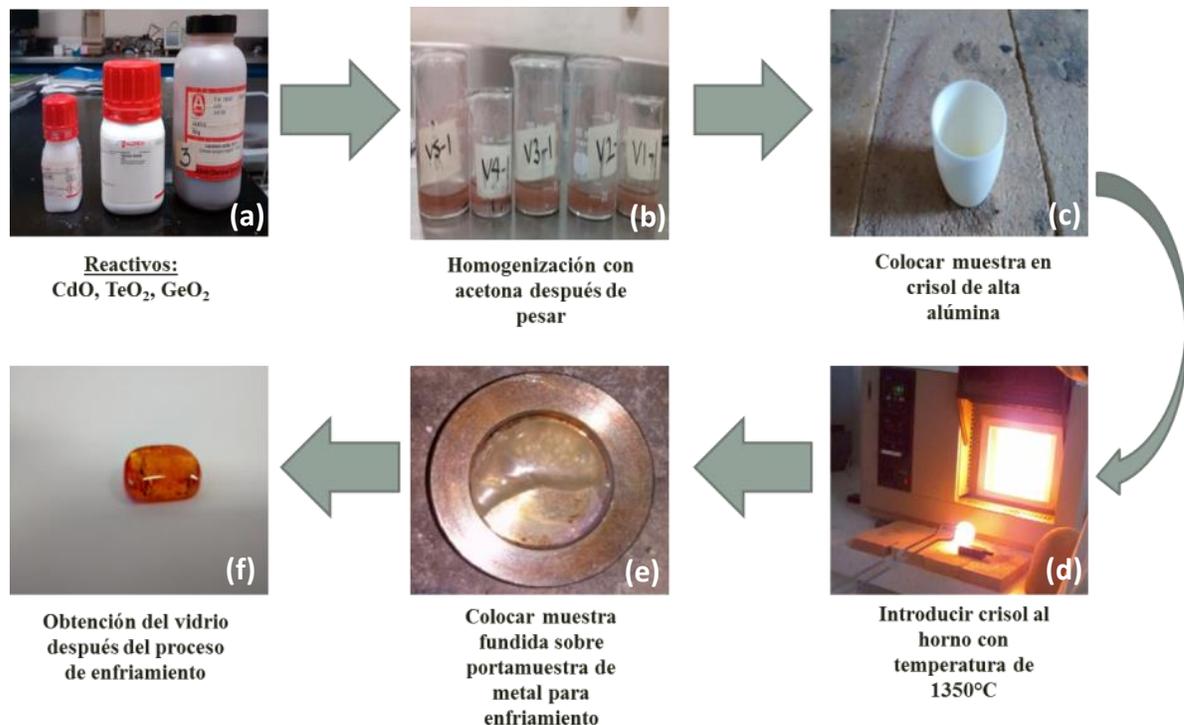


Figura 5. Proceso de fabricación del vidrio.

2.3. Tipos de Crisol.

Los crisoles son herramientas muy importantes en cuanto a la elaboración del vidrio, dependiendo del material utilizado en su fabricación son las propiedades y posibilidades de empleo, ya sea de capacidad, de resistencia a la temperatura que es la más importante de sus propiedades, resistencia a la corrosión, durabilidad, y costo son los puntos que un investigador debe de tomar en cuenta para elegir un crisol adecuado para el trabajo a realizar. En nuestro caso se eligió el de alta alúmina para cumplir con la investigación debido al rango de temperaturas en el cual se trabajaría es adecuado a que este soporta un punto máximo de temperatura de 1750°C, además de que es más manejable el costo de este, sin embargo, hay otras opciones en el mercado las cuales se describirán a

continuación, con especificaciones y rango de costos, lo cual es importante al momento de determinar cuál es el crisol adecuado para realizar una investigación.

2.3.1. Crisol de alta alúmina.

Este crisol (Figura 6) posee una de pureza 99,8%, óxido de aluminio recristalizado para alta resistencia al ataque químico. Y en general se emplea:

- Para el uso en la reducción compuestos y atmósferas oxidantes y metales refractarios (tales como molibdeno, platino, rodio, tungsteno, tántalo e iridio).
- Máximo Utilizar temperatura. (Sin carga): 1,750 ° C.
- Bajo costo indicado en Tabla V.

Tabla V. Medidas y precios, crisol de alta Alúmina.

Tamaño	Precio unitario
20 ml	\$ 587.00
50 ml	\$ 754.00
100 ml	\$ 1039.00



Figura 6. Crisol de alta alúmina.

2.3.2. Crisol de Porcelana.

Son crisoles (Figura 7) económicos elaborados con materias primas de alta pureza y diseñados para resistir cambios bruscos de temperatura, de gran calidad sin grietas o deformaciones, con características importantes como:

- Buena resistencia al ataque químico.
- Temperatura máxima de 1050°C.
- Bajo costo (ver Tabla VI).
- No resiste HF y sales alcalinas.

Tabla VI. Medidas y precios del crisol de porcelana.

Tamaño	Precio unitario
15 ml	\$ 1463.00
50 ml	\$ 2737.00
100 ml	\$ 3195.00



Figura 7. Crisol de porcelana.

2.3.3. Crisol Platino.

Estos son crisoles (Figura 8) con gran resistencia a las reacciones químicas, con un alto punto de fusión, utilizados para análisis químicos debido a las siguientes características.

- Pueden ser usados a temperaturas superiores a los 1200°C
- Químicamente inerte.
- Alto costo. (Tabla VII)
- Resistente a la oxidación del aire.
- Resistente a corrosiones por ácidos y sales.

Tabla VII. Medidas y precios, crisol de platino.

Tamaño	Precio unitario
10 ml	\$ 21290.00
25 ml	\$ 41660.00
50 ml	\$ 58700.00



Figura 8. Crisol de platino.

2.3.4. Crisol Zirconio.

Están elaborados de zirconio (Figura 9) de alta pureza, debido a la resistencia de este puede sustituir en algunos casos al crisol de platino, estos cuentan con una película de óxido de zirconio inerte lo cual le da gran resistencia a la corrosión, entre otras cualidades como:

- Resistencia a temperaturas superiores a los 850°C.
- Resistente a la mezcla de sales alcalinas.
- Resistente a la mezcla de carbonatos, boratos y nitratos
- Resistente al ácido nítrico, fluorhídrico y sulfúrico al 75%.
- Bajo costo (Tabla VIII) comparado a otros crisoles.

Tabla VIII. Medidas y precios, crisol de zirconio.

Tamaño	Precio unitario
20 ml	\$ 1657.00
55 ml	\$ 1911.00
100 ml	\$ 2350.00



Figura 9. Crisol de Zirconio.

2.3.5. Crisol Níquel.

Son elaborados con níquel de alta pureza (99.9%) e impurezas de Titanio y Magnesio, manufacturado a alta presión compuesto de una sola pieza pulida y sin imperfecciones.

- Alcanza temperaturas de hasta 800°C
- Precios razonables (Tabla IX).
- Resistente a ácido nítrico.
- Resistente a nitratos, permanganatos.
- Resistencia media a ácidos diluidos como sulfúrico, acético, bórico.

Tabla IX. Precios y medidas crisol níquel.

Tamaño	Precio unitario
20 ml	\$ 473.00
50 ml	\$ 678.00
100 ml	\$ 1080.00



Figura 10. Crisol níquel.

2.4. Técnicas de caracterización.

A continuación, se describirán las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, las cuales fueron seleccionadas por la capacidad de mostrar información importante sobre la morfología, estructura, propiedades térmicas, eléctricas, ópticas, y de esta forma resaltar la importancia del estudio realizado de las muestras obtenidas en el sistema ternario CdO-TeO₂-GeO₂. Los resultados de la caracterización en cuanto a las propiedades que presentaron los materiales fabricados se presentan y discuten en el capítulo III.

2.4.1. Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen y fueron llamados así por su naturaleza desconocida en ese tiempo. Hoy en día se sabe, que los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero con una longitud de onda entre 10 a 0.1 nanómetros. El fenómeno de difracción de la luz visible producida por una rejilla óptica con aberturas del orden de la longitud de onda de esa luz (~5000 Å) es bastante conocido. De manera análoga, el arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas puede funcionar como una rejilla de difracción para ondas con longitudes de onda del orden de la separación de los átomos (del orden de angstrom). Esta longitud de onda es la correspondiente a los rayos X, encontrándose la misma en el rango de 0.5 a 2.5 Å. La difracción de rayos X permite identificar las distintas fases cristalinas presentes en las muestras analizadas mediante la difracción que experimenta la radiación X al interactuar con la red cristalina del material de la muestra. Es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía. Un modelo sencillo propuesto por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo Lawrence Bragg en

1913, Cullity (1978). La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de la exploración de la materia, la difracción de rayos X. La ley de Bragg consiste en suponer que las ondas monocromáticas incidentes que 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 solo cuando las reflexiones en los planos paralelos interfieran constructivamente como se muestra en la siguiente Figura 11.

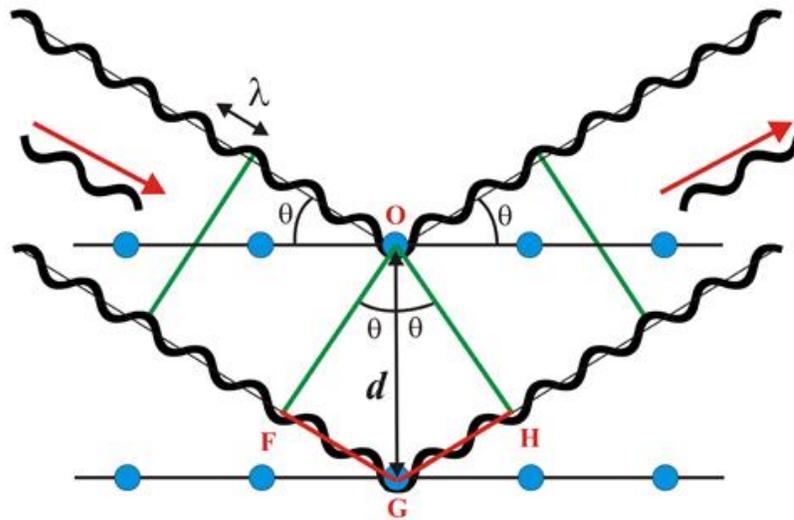


Figura 11. Esquema de ley de Bragg.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Dónde:

- n = es un número entero,
- λ = es la longitud de onda de los rayos X,
- d = es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ = es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En la Figura 12 se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45° .

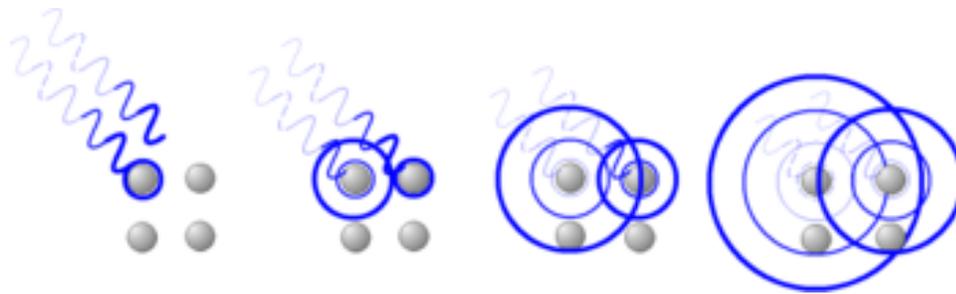


Figura 12. Incidencia de los rayos X sobre los átomos.

Esta técnica tiene un gran número de aplicaciones, las cuales pueden ser:

- Identificación de sustancias cristalinas, análisis cuantitativo de las mismas.
- Estudio de soluciones sólidas metálicas, determinación de textura y tamaños de cristales.
- Estudios de compuestos y reacciones de alta y baja temperatura.
- Determinación del orden estructural de las sustancias cristalinas.
- Microdifracción.
- Mapeo del espacio recíproco.
- Análisis de estrés y tensiones residuales.
- Difracción de monocristal.

Todas estas aplicaciones la hacen ser de interés para las áreas de: Ciencia de Materiales, Química Inorgánica, Cristalografía, Mineralogía, Geología, Química Analítica, Edafología, Industria Química, Metalurgia, Cerámica y Materiales de la Construcción, Arqueometría. El equipo utilizado para el análisis se utilizó un difractómetro Bruker, modelo D8 ADVANCE (Figura 13). La preparación de la muestra consistió colocar el polvo fino, en un porta muestra de aluminio, el cual fue previamente triturado en mortero de ágata



Figura 13. Difractómetro de rayos X usado para analiza las muestras Modelo Bruker D8 ADVANCE.

2.4.2. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña porción de esta es dispersada inelásticamente, experimentando ligeros cambios de la frecuencia de la luz incidente. Esta técnica realiza un análisis directamente sobre el material bajo investigación, sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir es no-destructiva. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir el haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examina la luz dispersada por esta. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que el incidente, pero una pequeña fracción de esta presenta un cambio de frecuencia resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 se conoce como dispersión Rayleigh, y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra. Pero la luz que presenta un cambio en su frecuencia es la que proporciona información, de la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_0$ y $-\nu_0$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente. Estos cambios son equivalentes a variaciones de energía, los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Los cambios que se presentan en la energía al interaccionar con la materia se presentan en la siguiente Figura 14, dando como fundamento al diagrama de las posibles interacciones energía-materia.

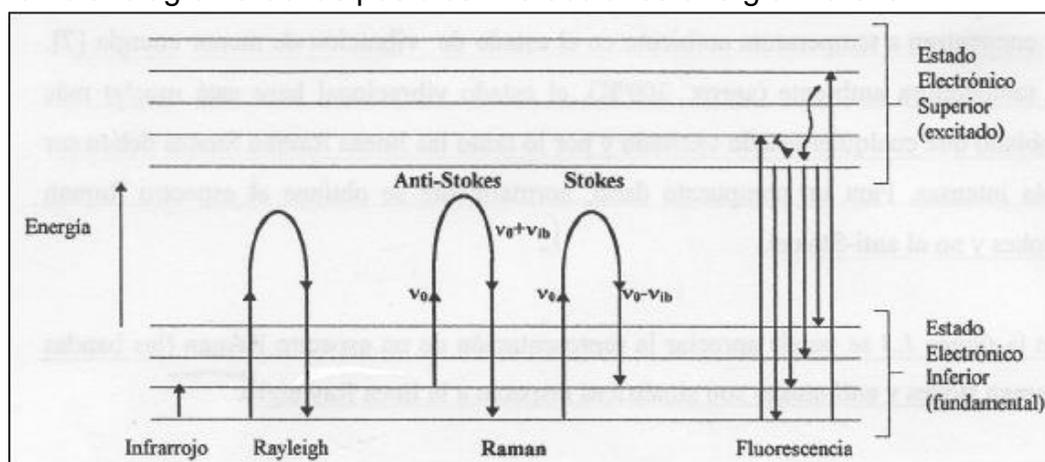


Figura 14. Diagrama de transiciones energéticas en la materia.

Este tipo de interacción entre los fotones de la luz incidente, de energía $h\nu_0$ es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan, pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de un fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón, la frecuencia a la cual es liberado este fotón, dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Puede haber dos casos de cambio de energía, los cuales son planteados a continuación.

- ❖ Si el resultado de la interacción fotón-molécula, es un fotón con la misma frecuencia que la del fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón, ni la molécula sufren variaciones en su estado energético. A esto se le llama dispersión Rayleigh.

- ❖ Cuando existe una diferencia de frecuencia en la interacción fotón-molécula, se dice que el choque es inelástico, y existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón, dando lugar a dos posibles fenómenos.
 - Si el fotón tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno de mayor energía al que tenía inicialmente, el fotón es dispersado con una frecuencia menor y se produce la dispersión Raman-Stokes.

 - Si el fotón tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental, si no en uno de mayor energía, y después del choque pasa a un estado menor, el fotón es dispersado con una frecuencia mayor al incidente, dando lugar a la dispersión Raman anti-Stokes.

Cada material tendrá un conjunto de valores de frecuencia característicos de la estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. EL equipo recoge estos datos y los procesa representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia, e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} $\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ (cm^{-1}).

Todas estas interacciones son interpretadas por el equipo y son mostradas en forma de gráfica, donde los enlaces característicos de la materia bajo estudio se representan en

bandas, las cuales se sitúan en las intensidades correspondientes para cada enlace involucrado, con el cual interacciona el haz de luz incidente, el cual sufre los cambios de frecuencia antes mencionados, representados como el siguiente ejemplo de gráfica en la Figura 15.

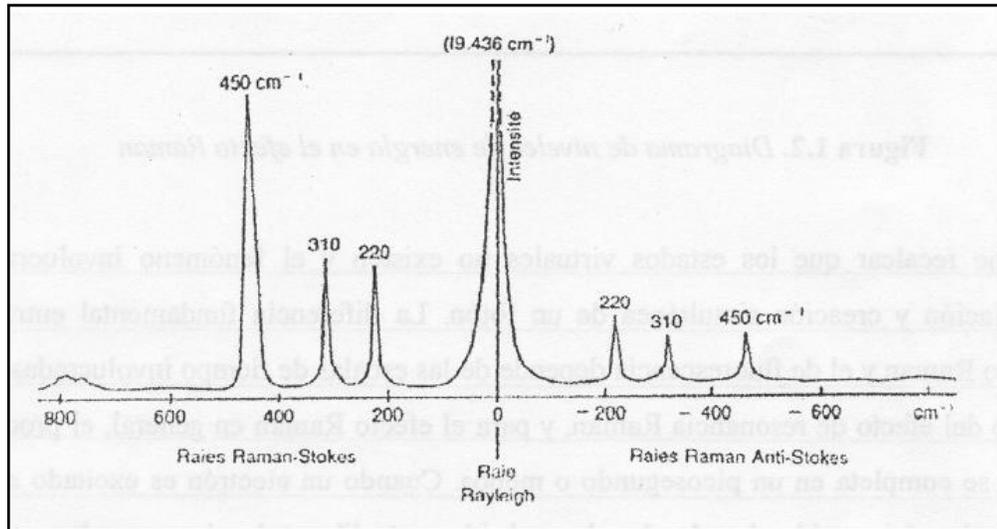


Figura 15. Esquema de grafica de dispersión Raman-stokes, Raman anti-Stokes y Rayleigh.

Las mediciones correspondientes se realizaron en el equipo de Raman modelo, Horiba Jobin-Yvon LABRAM HR800 UV-Vis M-Raman mostrado en la Figura 16. La preparación de la muestra consistió colocar el polvo fino, previamente triturado en mortero de ágata

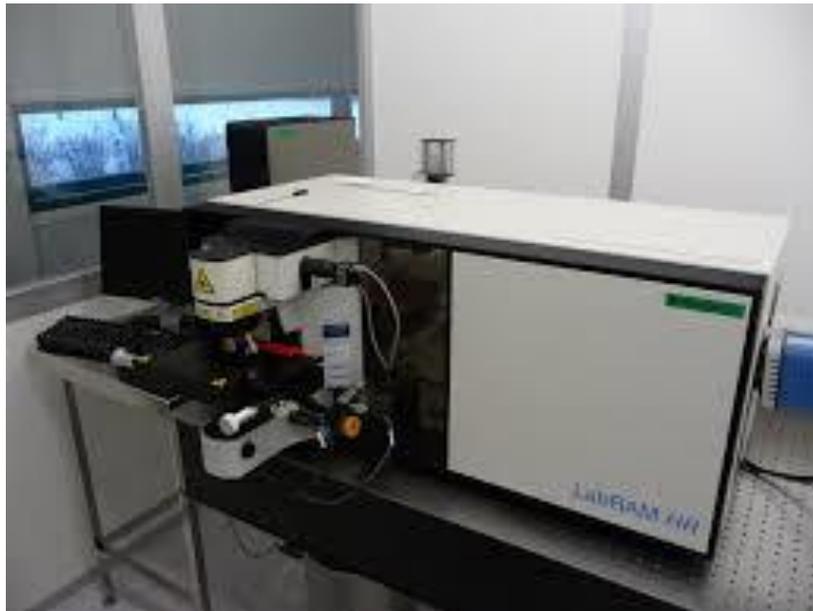


Figura 16. Equipo Raman Marca Horiba, modelo LABRAM HR800.

2.4.3. Espectroscopia Infrarroja (IR).

La espectroscopia de infrarrojo (IR) es un método de estudio de sustancias en el estado gaseoso, líquido o sólido (tanto cristalinas como amorfas) a base de su espectro de absorción o reflexión en el rango IR del espectro electromagnético. Se basa en las distintas absorciones del espectro IR de determinados grupos funcionales que puede presentar una molécula: con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (grupo OH, grupo amina, grupo TeO_3 y TeO_4 , etc.), y con un análisis detallado de este y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula. Del mismo modo que el vidrio es objeto de muchos requerimientos ópticos con respecto a la radiación UV, en el caso de la radiación IR es necesario poder disponer de diferentes tipos de vidrio que se comporten, unos como absorbentes de dicha radiación y otros que, opuestamente, sean altamente transparentes a ella.

El intervalo de mayor interés dentro de esta amplia región espectral es el que queda comprendido entre los 780nm que marca la frontera con la zona visible y los 25000nm que fijan el límite superior de infrarrojo próximo. En una molécula los átomos no ocupan posiciones fijas, sino que vibran dentro de un determinado espacio. Estos cambios en la posición de los elementos de una molécula no pueden realizarse de manera discontinua, sino que requieren la absorción de cierta cantidad de energía (región infrarroja).

Las vibraciones entre los átomos de una molécula ocurren de la siguiente forma (Figura 17).

- Vibraciones de valencia (tensión o elongación).
- Vibraciones de deformación (torsión, flexión o tijera).

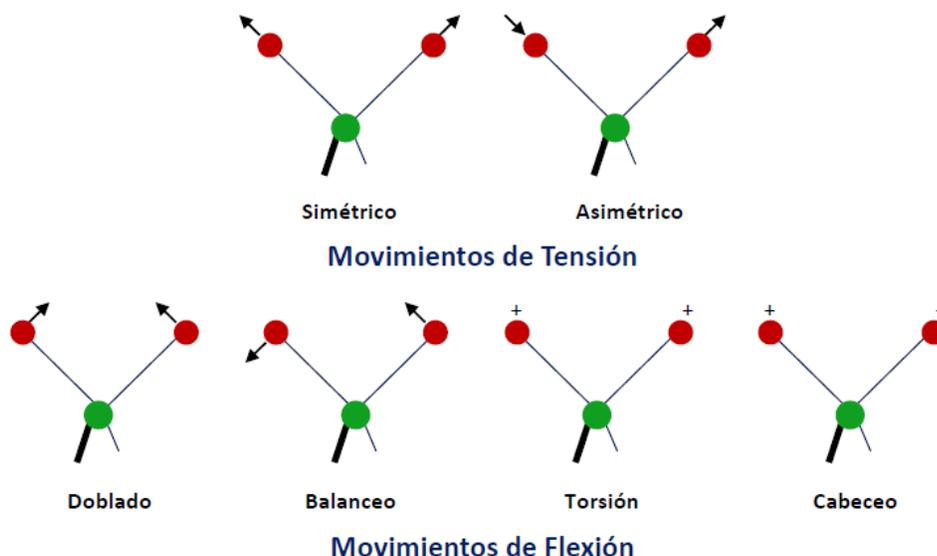


Figura 17. Vibraciones de los átomos en una molécula.

2.4.3.1. Mediciones de los espectros de infrarrojo.

De cada uno de los vidrios, se tomó una porción pequeña para ser pulverizada a punto de talco, posteriormente se colocaron en objetivo del aparato para las mediciones. Los espectros de IR fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro FT-IR marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum two (Figura 18), las mediciones fueron realizadas en el intervalo de (500 a 4000 cm^{-1}). La preparación de la muestra consistió colocar el polvo fino, previamente triturado en mortero de ágata

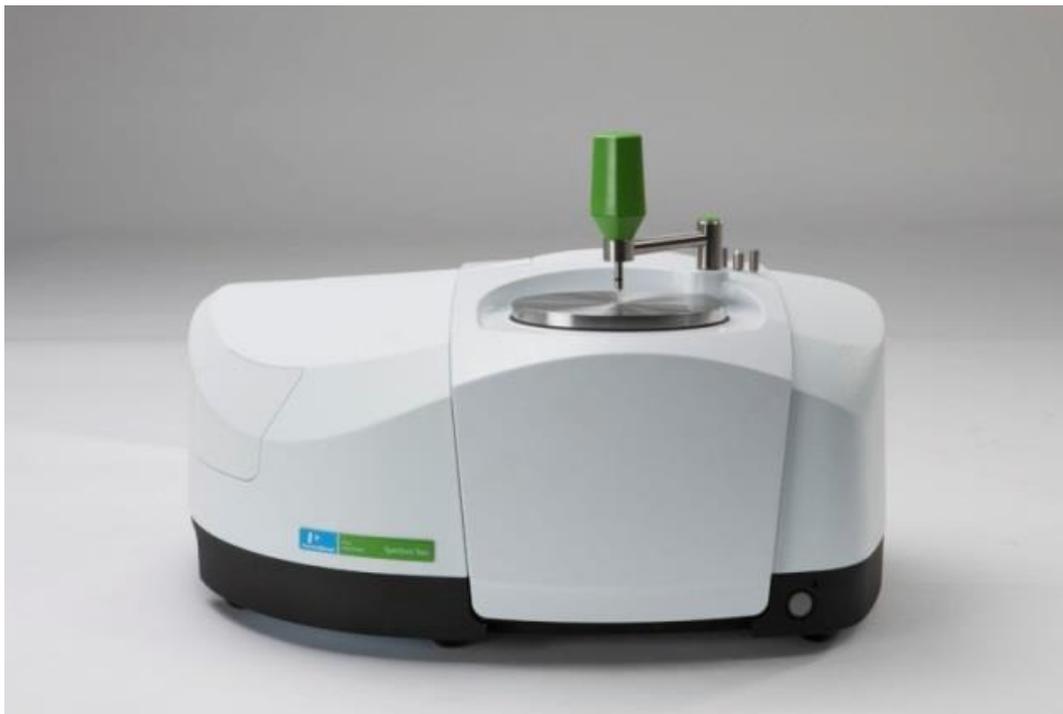


Figura 18. Espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer, Spectrum Two.

2.4.4. Análisis Térmico.

Las técnicas de análisis térmico que se utilizaron son: Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (TG o ATG). Los resultados del ATD se recogen en un diagrama en el que se registra diferencialmente, por comprobación con una muestra inerte de referencia (consiste en α – alumina calcinada) la diferencia de temperatura entre la muestra estudiada y la de referencia en función de la temperatura de la muestra que se manifiesta por la aparición de efectos endotérmicos (evaporaciones, disociaciones gaseosas, descomposiciones, etc.) y exotérmicas (oxidaciones, desvitrificaciones, algunas transformaciones cristalinas, etc.). En el caso del Análisis TG se detectan las pérdidas de peso en función de la temperatura que, como consecuencia de volatilizaciones, desprendimientos gaseosos, oxidaciones, etc. experimenta la muestra durante su calentamiento. Ambos termogramas, ATD y ATG constituyen una valiosa información complementaria entre sí y de la relación entre estos se extraen conclusiones más precisas sobre el tipo de transformaciones producidas.

2.4.4.1. Mediciones en el análisis térmico.

Las mediciones durante estas dos técnicas se llevaron a cabo con el mismo equipo instrumental de análisis térmico simultáneo, un TA Instrument SDT2960 (Figura 19). Para este análisis se ha empleado crisoles de cerámica, en uno se depositó polvo de Al_2O_3 y en el otro un polvo de la muestra vítrea a analizar. El horno fue programado a una razón de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 1200°C .



Figura 19. Equipo de Análisis Térmico TA Instrument SDT2960.

2.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es un método de caracterización ampliamente utilizado hoy en día, el más básico análisis de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, exceptuando al Hidrogeno y al Helio. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel, y por tanto sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

2.4.5.1 Mediciones en el XPS.

Para proceder con esta técnica, al igual que en otras anteriormente mencionadas, primeramente, trabajamos en la obtención de polvos de las muestras. Para las mediciones se utilizó un modelo Perkin-Elmer PHI 5100 (Figura 20) con un ánodo de Mg

generando una radiación no-monocromada $K\alpha$ de 1253.6 KeV. Todas las mediciones fueron realizadas en alto vacío, con una presión del orden de 1×10^{-8} torr. Los polvos fueron adheridos al portamuestras con una cinta de carbono para alto vacío, con la finalidad de evitar su dispersión al entrar a la cámara para su medición. Para cada muestra se realizó un análisis general en el rango de 1100 a 0 eV de 5 barridos utilizando una energía de paso de 72 eV. Para obtener más detalles espectros de alta resolución de las regiones del C 1s, O 1s, Te 3d, Cd 3d Al 2p y Ge 3d, estos fueron adquiridos haciendo 30 barridos en cada región con una energía de paso de 22 eV. Todos los espectros fueron ajustados al pico C 1s a 284.75 eV para eliminar los desplazamientos por efectos de cargas residuales en la superficie de la muestra. Los espectros de cada uno de los elementos mencionados arriba fueron ajustados utilizando curvas Gaussianas-Lorentzianas (70% Gaussianas) con el fin de determinar los posibles estados de oxidación de cada elemento, así como la relación de oxígeno puente (BO) y el oxígeno no puente (NBO) en el caso del O 1s. A continuación, en la Figura 20 se presenta una imagen del equipo utilizado para conocer la naturaleza interna de las muestras.

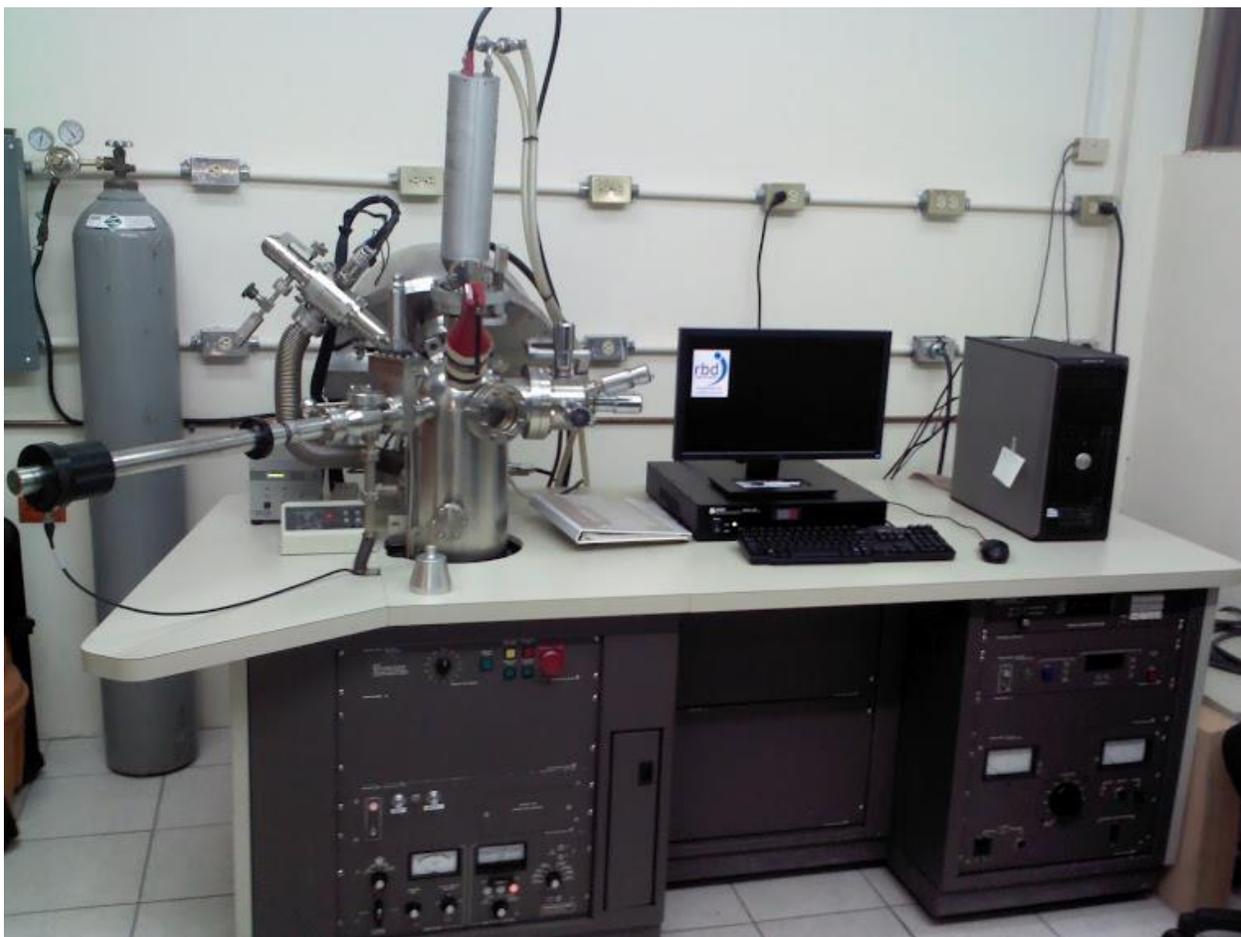


Figura 20. XPS modelo Perkin-Elmer PHI 5100 utilizado para la obtención de resultados mediante este análisis.

2.4.6. Fotoluminiscencia.

La luminiscencia puede ser definida como la capacidad de un material para emitir luz cuando ha sido expuesto a la radiación electromagnética. En particular, como la fuente de excitación es luz, típicamente UV, emite luz de más baja energía que aquella; este proceso de excitación-emisión se denomina fotoluminiscencia. En este proceso las bandas de los espectros de emisión aparecen a mayores longitudes de onda que las de los espectros de excitación. Esta variación de energía se produce por efecto de la transformación en energía mecánica de parte de la radiación que incide sobre el material.

2.4.6.1. Mediciones de la Fotoluminiscencia.

Los datos de emisión de los materiales obtenidos fueron obtenidos mediante un espectrofluorómetro FluoroLog-3 marca HORIBA-Jobin Yvon (Figura 21). Todo lo anterior fue conectado a una PC que permite la obtención, corrección y almacenamiento automático de datos, controlado mediante el software FluorEssence.



Figura 21. Espectrofluorómetro FluoroLog-3 marca HORIBA-Jobin Yvon.

2.4.7. Absorción UV-Visible.

La técnica de absorción UV-Vis utiliza la radiación del espectro electromagnético, cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm, y su efecto sobre la materia es producir transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia. En algunos casos, los efectos y la detección pueden llegar al IR cercano (800-900 nm). En la espectroscopia UV-Vis una especie química (en general una molécula, aunque puede trasladarse de una especie monoatómica, un ion o un complejo)

absorbe radiación UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón de un estado basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE). La energía de la transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Plank. ($E=h\nu=hc/\lambda$).

Un gráfico o representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. En general, en los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica EF al EE. Los átomos dan líneas agudas. Mientras que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la luz involucra también energía suficiente para causar cambios en energía vibracional y rotacional de cada uno de sus estados electrónicos en el EE, tal como ocurre cuando se irradia el EF con luz infrarroja. En este caso se originan líneas de absorción de diferentes intensidades que no se resuelven, con la aparición de un continuo o banda. Para una sustancia determinada, la longitud de onda la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se conoce como λ_{\max} .

La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y, por el otro, estimar la concentración de una sustancia. La espectrometría es la técnica espectroscópica usada para evaluar la concentración de una especie y utiliza un instrumento llamado espectrómetro. En el caso de la espectrometría que utiliza fotones (UV-Vis, IR), se suele hablar de espectrofotometría. Para la medición de la intensidad de absorción se usan espectrofotómetros en los cuales se pueden medir la absorbancia o la transmitancia.

El proceso de excitación electrónica, cuando un fotón UV-Vis de energía adecuada incide sobre una especie absorbente, un electrón es promovido desde el estado fundamental al estado excitado. El acto primario de excitación por la luz involucra tres etapas:

1. Interacción de la molécula con un fotón (UV-Vis).
2. Fotoexcitación.
3. Producción del estado de excitación o transición electrónica.

La absorción depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. Hemos dicho que solo se absorben en el UV-Vis aquellas sustancias que presentan un cromóforo, en el cual se localiza aproximadamente, la transición electrónica de una determinada onda espectral y absorbe la luz. Bajo irradiación UV-Vis pueden ocurrir distintas transiciones electrónicas:

Transiciones $\sigma\text{-}\sigma^*$: ocurren a λ menores a 50 nm. Este tipo de transiciones se dan sobre todo en hidrocarburos que únicamente poseen enlaces σ C-H o C-C. La energía requerida para que tenga lugar esta transición es relativamente grande, y pertenece a la región espectral denominada ultravioleta de vacío (UUV) Figura 22.

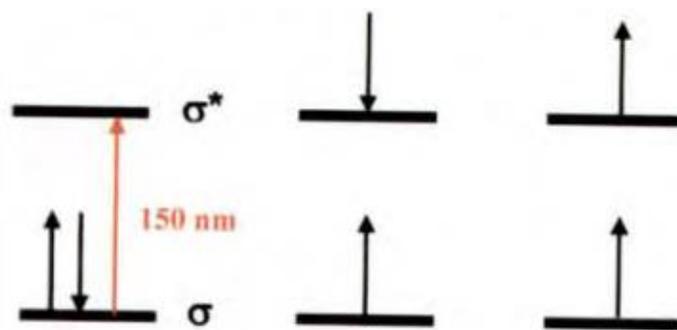


Figura 22. Transiciones $\sigma\text{-}\sigma^*$.

Transiciones $n\text{-}\sigma^*$: Ocurren a λ entre 150-200 nm. Corresponden a compuestos que poseen átomos con pares de electrones no compartidos (electrones de no enlace, como en el caso de O, N, Cl). La energía necesaria para que se produzca esta transición sigue siendo alta (aunque menor que la necesitada para el caso anterior), perteneciendo estas a la región espectral del UV lejano Figura 23.

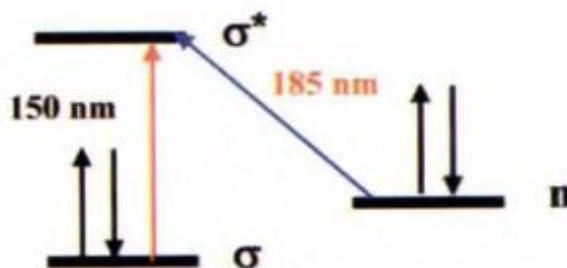


Figura 23. Transiciones $n\text{-}\sigma^*$.

Transiciones $n\text{-}\pi^*$ y transiciones $\pi\text{-}\pi^*$: ocurren a λ entre 200-700 nm. La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis están basadas en transiciones que ocurren en esta zona. Se requiere que las especies participantes aporten un sistema de electrones π (grupos cromóforos: compuestos con insaturaciones, sistemas aromáticos multicíclicos, etc.). Las energías de excitación en las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ son mediante altas, correspondiendo a las regiones UV lejano y cercano, mientras las $n\text{-}\pi^*$ son menores Figura 24.

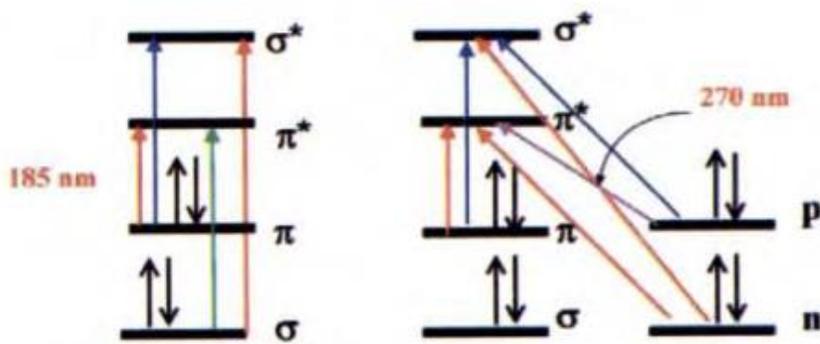


Figura 24. Transiciones $n\text{-}\pi^*$ y transiciones $\pi\text{-}\pi^*$.

Las mediciones correspondientes se realizaron en un espectrofotómetro $\lambda 19$ Perkin Elmer con un rango espectral de 300 a 1100 nm. El cual se presenta en la siguiente Figura 25.



Figura 25. Espectrofotómetro $\lambda 19$ marca Perkin Elmer, utilizado en mediciones de absorción óptica.

2.4.8. Microscopio Electrónico de Transmisión.

Debido al limitado poder de resolución del microscopio óptico, se probaron varias fuentes de iluminación tales como rayos X de muy pequeña longitud de onda (0.5 nm) sin tener éxito ya que no pudieron enfocar estos rayos. Sin embargo, las investigaciones que comenzaron en 1923 sobre difracción electrónica sentaron las bases para la construcción del primer microscopio electrónico. Cuando los electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial 1,23 de V, tienen la longitud de onda λ igual a $1.23/\sqrt{V}$ nm . Así pues, un electrón de 50 KV tiene $\lambda=0.0055$ nm. Si sustituimos este valor en la fórmula de la resolución $R=\lambda/2$ N.A. obtendremos $R=0.27$ nm. Esta resolución es 1.000 veces mayor que la de la luz blanca utilizada para la iluminación en el microscopio óptico. Se puede conseguir poder de resolución hasta 0.1 nm (1 Å) con los nuevos diseños del microscopio electrónico.

La distancia de enfoque del objetivo en el microscopio electrónico de 180 KV es de 1.1 mm. Este factor mejora la profundidad del campo y es cientos de veces mayor que la conseguida por el microscopio óptico. El microscopio electrónico moderno está basado en los principios generales de la lente electromagnética. Los rayos de iluminación atraviesan la muestra y son enfocados por las lentes del objetivo y de proyección para formar una imagen aumentada sobre una pantalla fluorescente. Sin embargo, el microscopio electrónico es mucho más complejo. Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} torr; 1 torr=1 mm de mercurio a 0°C). El sistema central del microscopio electrónico incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco. El equipo eléctrico que suministra la corriente necesaria se halla generalmente situado a una cierta distancia para evitar la interferencia de los campos magnéticos dispersados. La mayoría de los microscopios están equipados con dispositivos de seguridad que no permiten conectar el filamento de alto voltaje hasta que no se ha conseguido el vacío apropiado. Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la potencia de la corriente a la lente se consigue el efecto de variar la distancia focal de la lente continuamente, lo cual es muy similar al sistema de "zoom". Sin embargo, normalmente se preselecciona la corriente deseada. Se pueden ajustar los voltajes de aceleración en una gama que incluye 40, 60, 80 y 100 Kv, etc. Ajustando KV a un nivel inferior, se consigue aumentar el contraste. En la siguiente imagen (Figura 26) se muestra el esquema general de un microscopio electrónico de transmisión, y los componentes que lo constituyen.

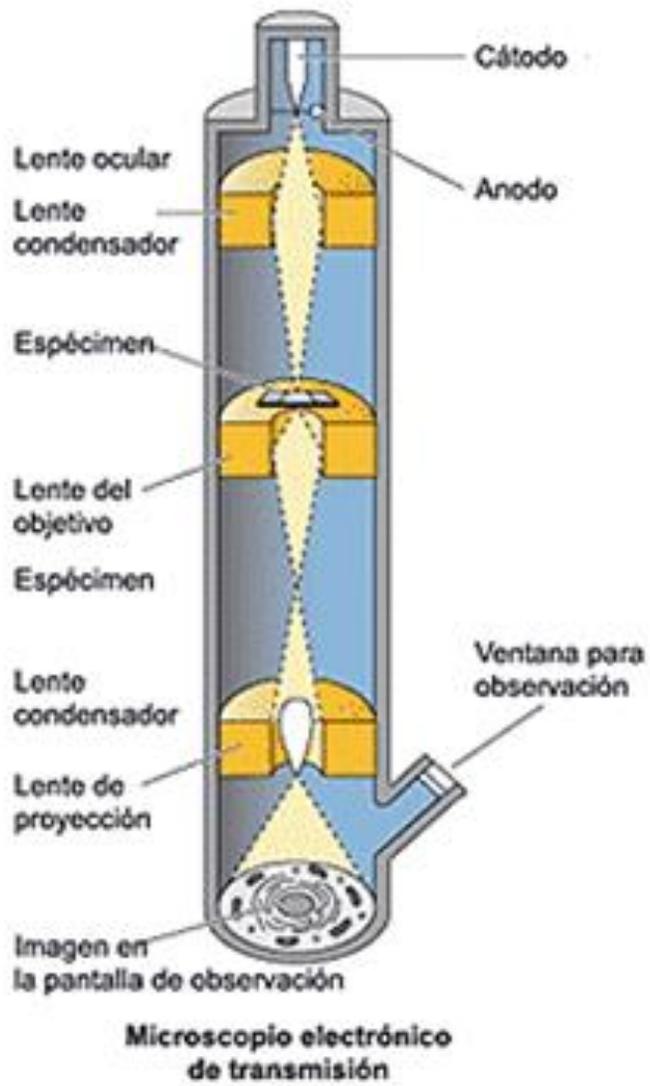


Figura 26. Componentes del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Capítulo III. Resultados y Discusión.

En el presente capítulo se presentarán los resultados obtenidos, derivadas del trabajo de investigación, y los análisis que se realizaron sobre dichas muestras mediante las diferentes técnicas, planteadas en el capítulo anterior, que brindan información para conocer la estructura y propiedades de las muestras.

3.1. Muestras Obtenidas.

La variación de composiciones de las muestras se obtuvo del triángulo de Gibbs, tomando como objetivo la línea base inferior del mismo, de donde se obtuvieron 8 muestras, en estas se varía la composición del GeO_2 y CdO . Los colores de las muestras varían de amarillo a naranja, conforme va aumentando la concentración de CdO . Las muestras se ilustran en la siguiente tabla con sus respectivas composiciones y fotografías (Tabla X).

Tabla X. Composiciones e imágenes de muestras obtenidas.

Muestra	Porcentaje de composición. (% peso)				
#	CdO	TeO ₂	GeO ₂		
M1	10	10	80		
M2	20	10	70		
M3	30	10	60		
M4	40	10	50		
M5	50	10	40		
M6	60	10	30		
M7	70	10	20		
M8	80	10	10		

En cuanto a los resultados mostrados anteriormente, cabe mencionar un suceso importante en la elaboración de las muestras, se llevaron a cabo dos series de vidrios, con la finalidad de comprobar que el sistema completo de composiciones era formador

de vidrio. En el caso particular de la primera fase de fabricación las muestras M6 y M7 presentaron una cristalización, por lo que se repitió el experimento controlando mejor las condiciones de elaboración, de esta manera se evitó que se formaran dichas cristalizaciones, en especial la muestra M8, para comprobar que se obtendría de nuevo la fase vítrea, lo cual es importante comprobarlo, esto ya que puede ocurrir la formación de vidrios invertidos, debido a que es la muestra con mayor contenido de óxido modificador. Para las muestras M6 y M7 ocurrió algunas cuestiones no contempladas las cuales se hará mención posteriormente en los resultados correspondientes a cada muestra.

3.2. Técnicas de caracterización.

A continuación, se exhiben los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización de muestras utilizadas en el presente trabajo, con las cuales se conoce información, de la estructura, propiedades térmicas, ópticas, y eléctricas, para determinar las posibles aplicaciones del producto de este trabajo.

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Mediante la técnica de difracción de rayos X, podremos comprobar la naturaleza vítrea de los materiales obtenidos.

3.2.2. Materiales vítreos obtenidos.

Los patrones de difracción mostrados en la Figura 27, corresponden a (M1, M2, M3, M4, M5, M8). Materiales que poseen naturaleza vítrea, esta característica se logra por el enfriamiento súbito al que se somete el fundido. En el proceso de fabricación de una temperatura de 1350°C los polvos fundidos son llevados a temperatura (ambiente 25°C aproximadamente). Este enfriamiento súbito a gran velocidad evita que los átomos logren ordenarse periódicamente y de esta forma se obtiene el material amorfo o vidrio. Mediante DRX se puede corroborar la formación de los materiales vítreos, ya que, al no presentar un ordenamiento periódico de largo alcance, en lugar de picos de difracción de planos cristalinos, se presentan bandas anchas características de los vidrios. Estas bandas se presentan en este tipo de materiales, porque no cuentan con una estructura cristalina definida, debido a que existen planos paralelos, no se genera una interferencia constructiva, del haz de rayos X que incide sobre la muestra, lo cual el equipo interpreta como esas bandas anchas mostradas en la figura anteriormente mencionada.

También en esta figura se puede identificar en la muestra M3 una pequeña cristalización en $2\theta=23.30^\circ$ que corresponde a la fase cristalina ortorrómbica de germanato de aluminio $Al_6Ge_2O_{13}$ (ver carta cristalográfica en anexos). Esta cristalización se puede atribuir a que no se tiene un pleno control del tiempo de enfriamiento del fundido para obtener una vitrificación perfecta. Sin embargo, no se afecta de forma importante la naturaleza vítrea

de la muestra, lo cual se puede comprobar mediante los espectros Raman que se presentan en la siguiente sección.

La principal aportación de estos patrones mostrados anteriormente, es la condición de la muestra con mayor contenido de CdO (muestra M8), la cual al no ser un óxido modificador, la tendencia sería que no formara vidrio, pero al contar, con un formador natural GeO_2 y un formador condicionante como el TeO_2 , se obtiene una gran característica en este sistema, de formar vidrios invertidos, una condición especial, que solo pocos sistemas lo han mostrado^{45,46}. Esta condición se da, cuando el modificador de red vítrea se encuentra en mayor cantidad que el formador, lo cual genera un intercambio de roles, quedando como formador de red vítrea al óxido modificador y el formador se convierte en modificador acomodándose en los intersticios deformando la red, y el óxido modificador genera enlaces para poder contar con dicho material amorfo.

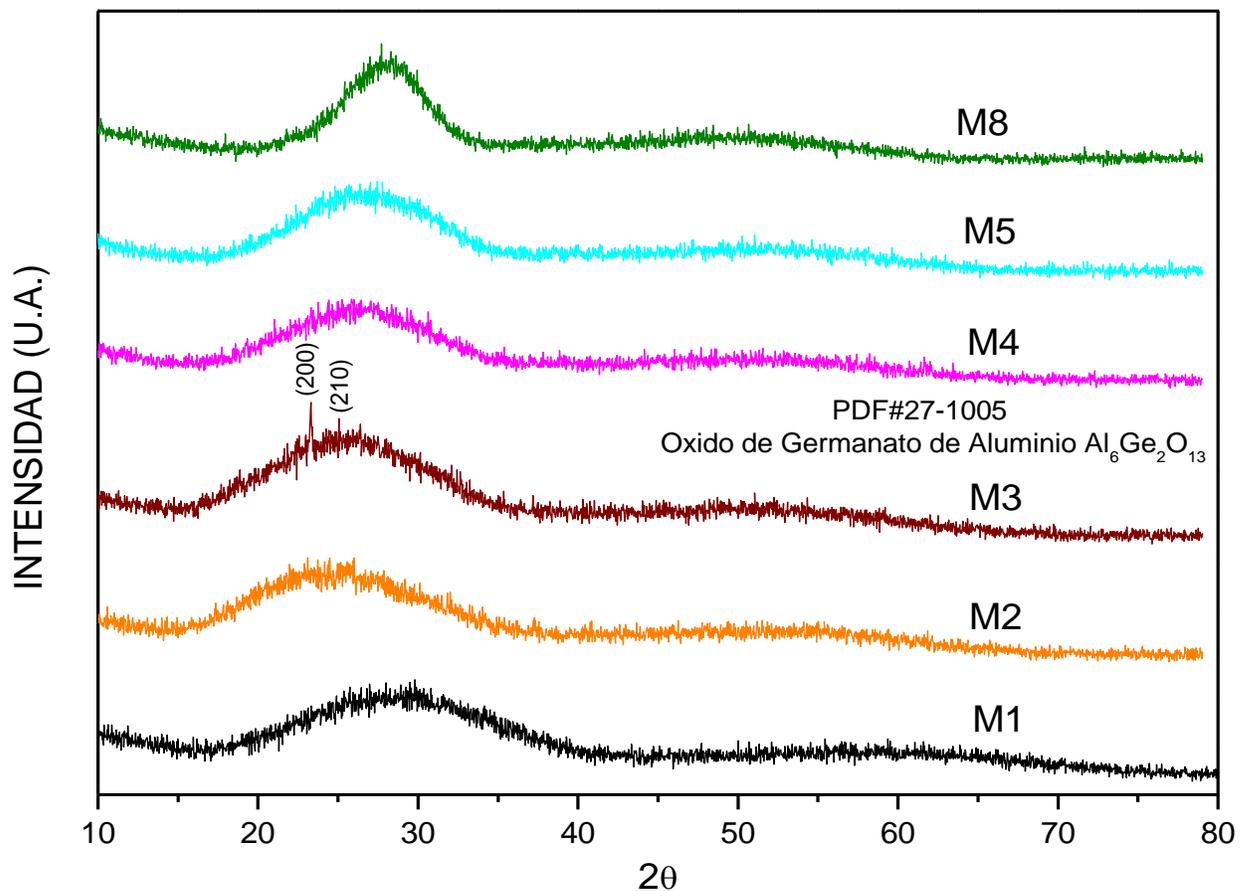


Figura 27. Patrón de difracción de muestras vítreas. (M1, M2, M3, M4, M5, M8).

En el caso particular de las muestras M6 y M7 se hace una mención a parte debido a que estas presentan cristalización más extendida, siendo la muestra M7 una cristalización perfectamente definida, y en el caso de la muestra M6 se puede considerar como cristalizaciones parciales dentro de la muestra ya que en apariencia tiene partes vítreas y cristalizaciones.

3.2.3. Materiales cristalizados o parcialmente cristalizados.

El difractograma de la Figura 28 exhibe el patrón de difracción de la muestra M6, la cual presenta un halo amorfo con picos bien definidos e intensos atribuidos a una fase cristalina relacionada con el germanato de aluminio cadmio $\text{Cd}_3\text{Al}_2(\text{GeO}_4)_3$, la cual fue generada por la corrosión del crisol de alúmina.

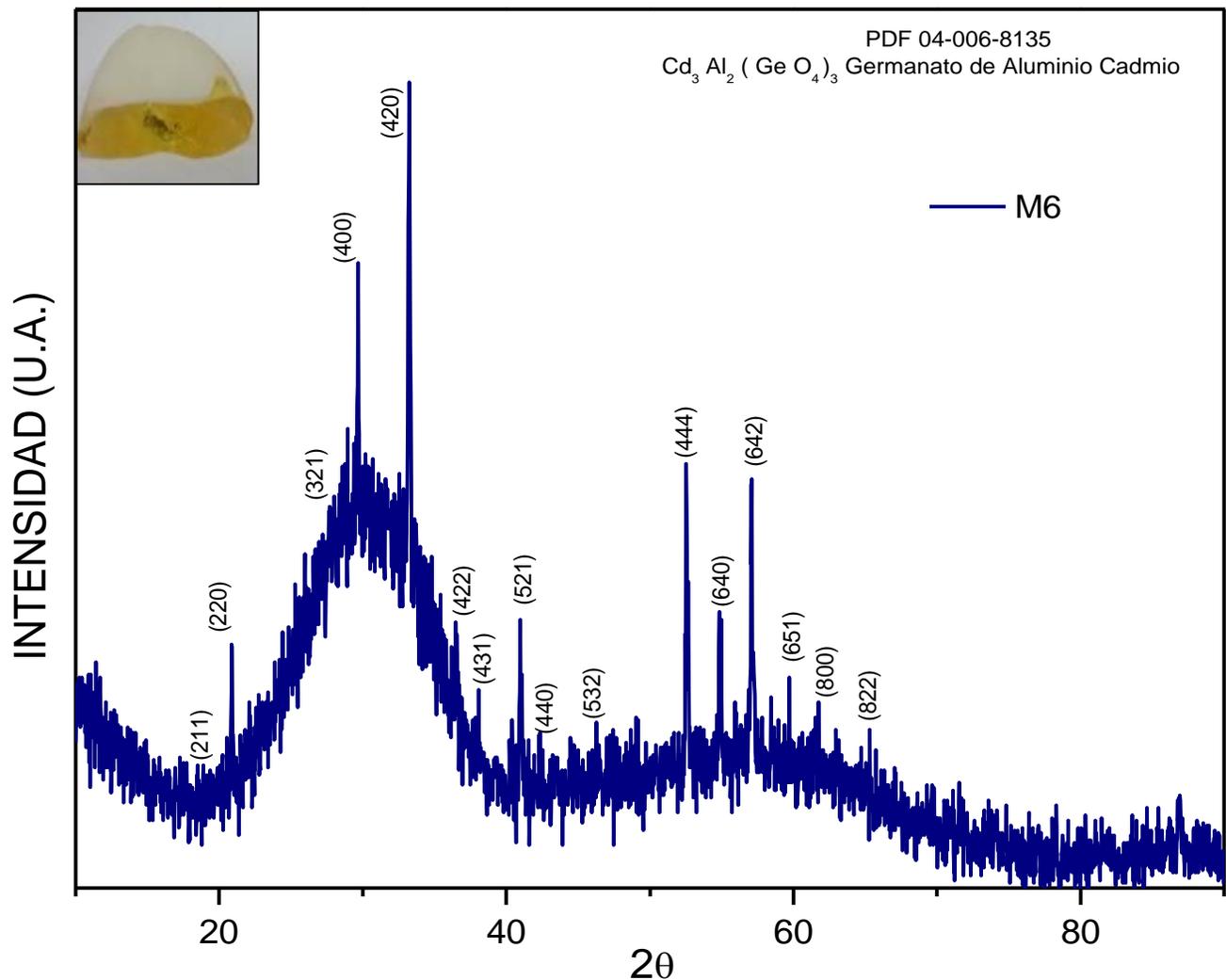


Figura 28. Patrón de difracción de la muestra M6 con cristalizaciones parciales Germanato de aluminio cadmio. ($\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

Por otro lado, se puede ver en la Figura 29 las fases cristalinas hexagonales del ($\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) distribuidos homogéneamente en la fase amorfa de la matriz. Esta

crystalización es producto de una devitrificación producida al enfriarse la superficie del vidrio con mayor lentitud.

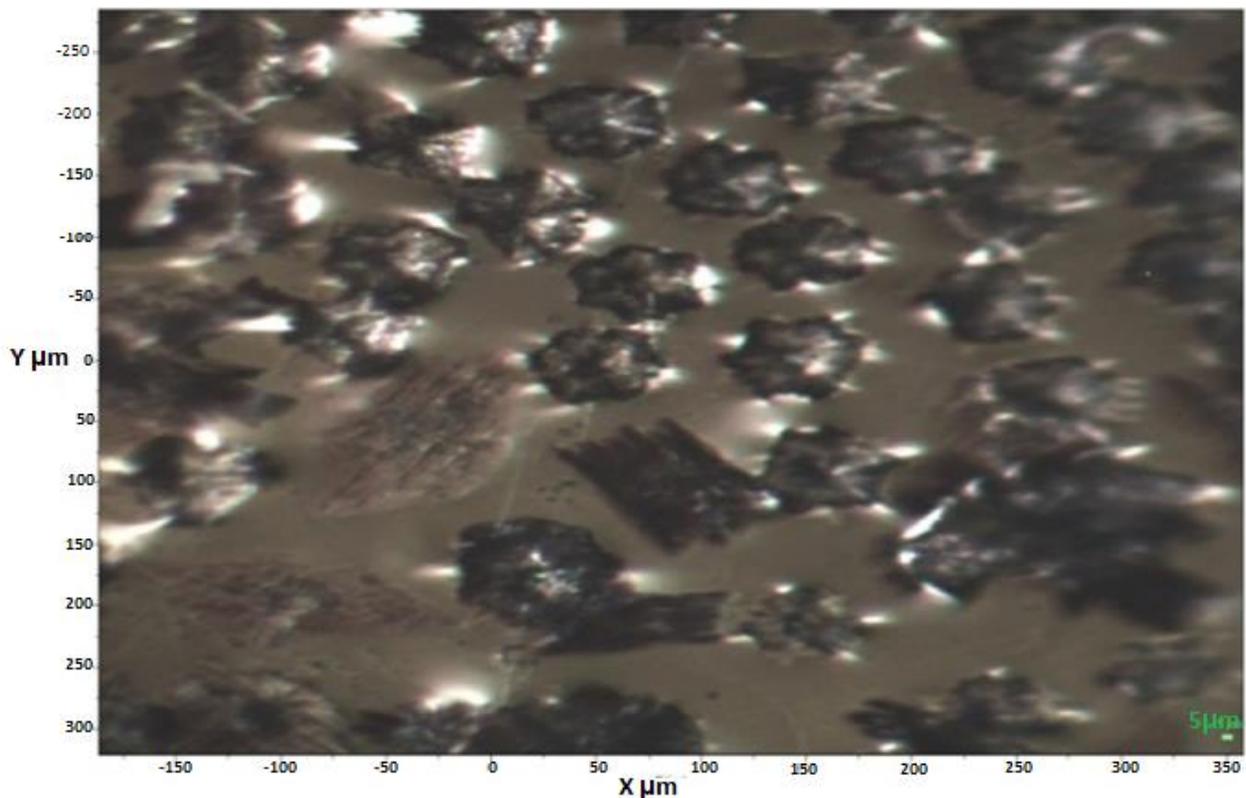


Figura 29. Imagen con microscopio óptico de la fase Germanato de aluminio cadmio ($\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) de la muestra M6, la barra de escala es de 5 micras.

En Figura 30 el patrón de difracción es totalmente cristalino y se relaciona con la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ para la muestra M7, al igual que en la muestra anterior M6, esto fue debido a que se dio un desgaste en el crisol de alta alúmina. Esto puede atribuirse a dos factores en el proceso de fabricación.

1. El estrés térmico al que es sometido el crisol, por las altas temperaturas (1350°C) ocurre un choque térmico en el crisol al momento de colar el material fundido sobre el molde. Esto ocasiona la liberación de alúmina, que la muestra absorbe generando una contaminación por parte de este material.
2. La corrosión ocasionada por el CdO, que notoriamente se puede identificar en el crisol, después de haberse enfriado, además de que esto empieza a ocurrir cuando el contenido de CdO es de 30% o más en el peso total de la muestra.

En caso particular de la muestra M7 se puede considerar como una contribución extra de este trabajo que se podrá profundizar posteriormente, ya que cuenta con un potencial

para aplicaciones luminiscentes, el que podría ser explotado en futuras investigaciones.

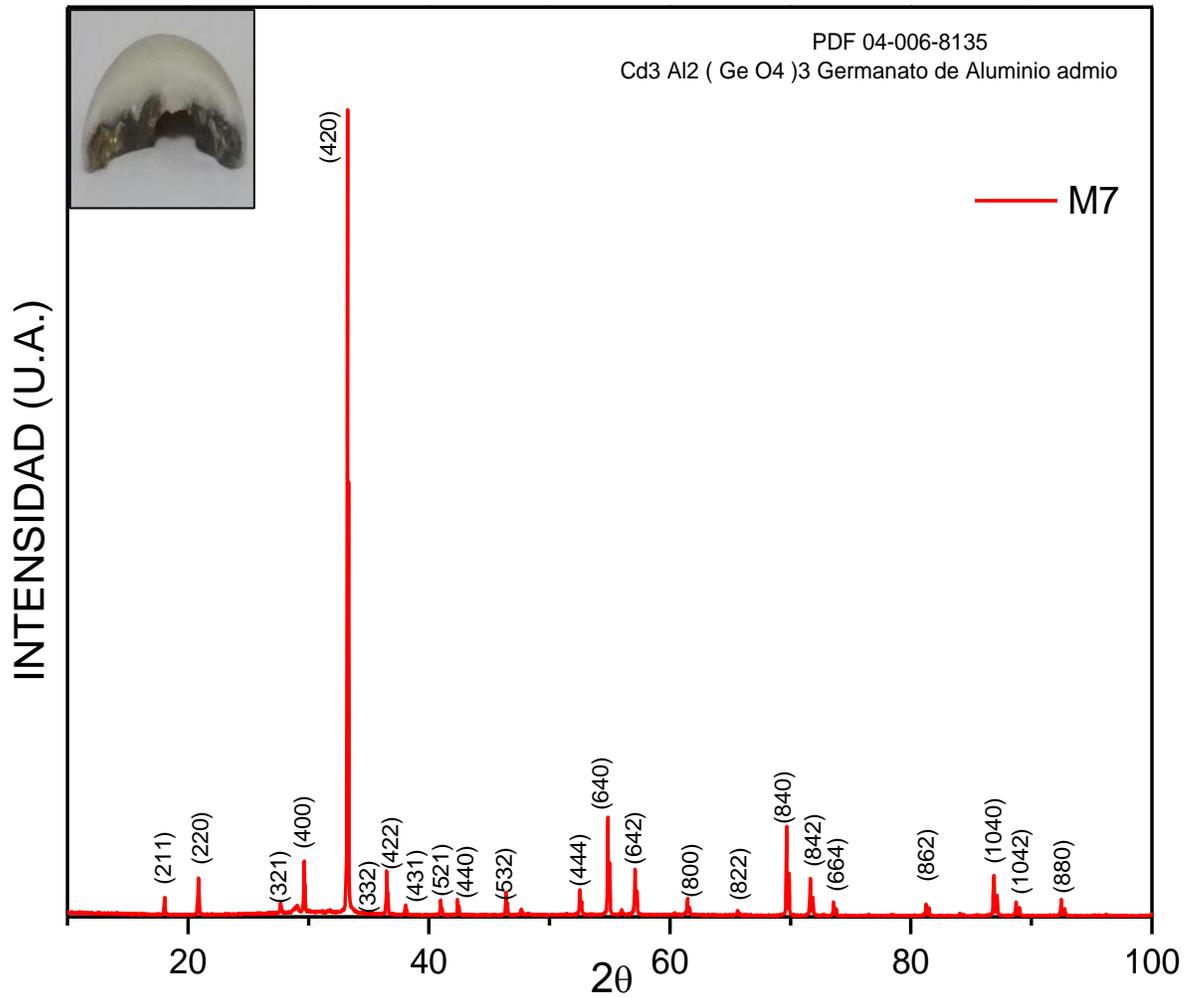


Figura 30. Patrón de difracción, Cristalización muestra M7 Germanato de aluminio cadmio. (Cd₃Al₂Ge₃O₁₂).

3.2.2. Espectroscopia Raman.

Raman es una técnica espectroscópica, que se empleó para conocer la estructura de los materiales bajo estudio, con la que se pueden determinar el tipo de enlaces existentes en el sistema. A continuación, se muestran los resultados obtenidos (Figura 31) así como, el análisis correspondiente de los espectros Raman.

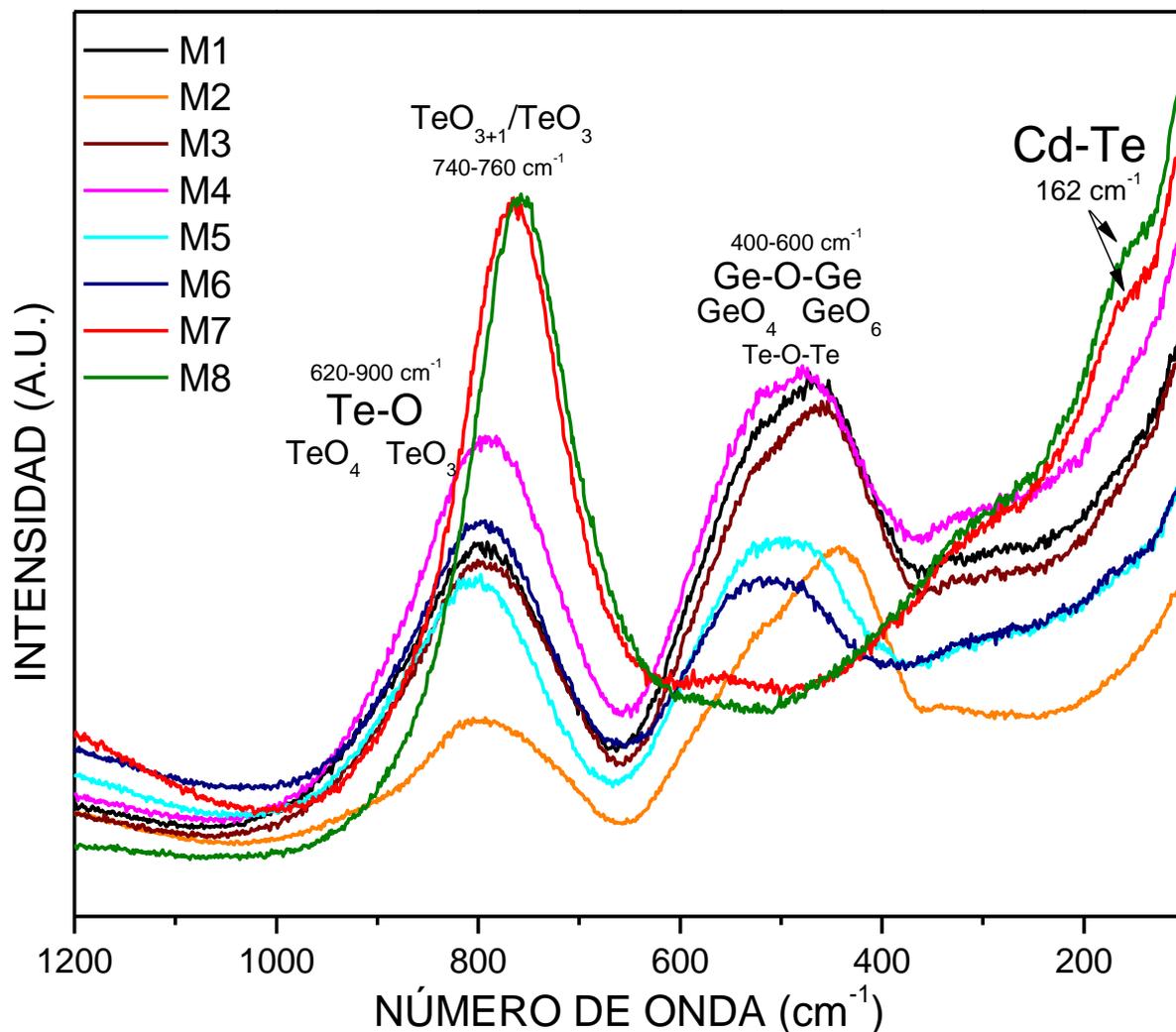


Figura 31. Espectro Raman muestras vítreas M1 a M8.

En la figura anterior están mostrados los resultados arrojados por la espectroscopia Raman en el cual se pueden identificar los enlaces existentes, en cada una de las 8 muestras, encontrando enlaces tipo Ge-O-Ge, de grupos GeO₄ y GeO₆, en el rango de (400 a 600 cm⁻¹), al igual que de enlaces tipo Te-O-Te en este mismo rango según reporta la literatura,^{20,47}. Cabe mencionar, que se puede identificar un notorio cambio gradual en las bandas, generado por una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los enlaces Ge-O-Ge, debidos a la disminución del GeO₂ y aumento de CdO. Esto da lugar a cambios estructurales, en el cual el GeO₂ deja de ser el componente mayoritario. Este mismo cambio en composiciones se puede ver reflejado

en la forma de la banda en el rango $620-900\text{ cm}^{-1}$, que es atribuido a los enlaces Te-O en grupos TeO_4 y TeO_3 ⁴⁸. Donde las muestras M1 a M6, exhiben un comportamiento similar, sin embargo con la adición del CdO como óxido modificador genera un cambio en estos grupos, predomina la presencia de los enlaces $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ en el rango de $(740-760\text{ cm}^{-1})$ ^{20,48,49}, según indican la presencia de dichas bandas identificadas en el presente espectro Raman. Otro dato importante a tomar en cuenta sobre los espectros mencionados es la presencia de un pequeño hombro en 162 cm^{-1} el cual es atribuido a la presencia de enlaces Cd-Te^{50,51} en las muestras M7 y M8.

Las muestras M6 y M7 mostradas difracción de rayos X, las cuales presentan cristalizaciones, fueron repetidas con el objetivo de obtener solo la fase amorfa, obteniendo un buen resultado, la repetición de dichas muestras se utilizaron para el estudio de Raman, los cuales no presentan ningún tipo de cristalización y son completamente amorfas, lo cual se identifica mediante estos espectros Raman mostrados, de aquí la afirmación del fenómeno ocurrido, de vidrios invertidos.

3.2.3. Espectroscopia Infrarroja (IR).

La espectroscopia infrarroja (IR) nos ayudará a determinar los enlaces, complementando a la espectroscopia Raman, será de gran utilidad para determinar la existencia de enlaces correspondientes al CdO, ya que este por su naturaleza metálica, no es detectable mediante espectroscopia Raman y a su condición de enlace simétrico, los cuales son detectables con mayor facilidad por medio de IR.

El comportamiento de los espectros infrarrojos (Figura 32) muestra información relevante en el rango de $600-800\text{ cm}^{-1}$, donde según lo reportado en la literatura⁵², se encuentran los enlaces Te-O-Te. Los cuales comparando con los espectros Raman sufren un cambio estructural similar, debido al aumento de porcentaje CdO en la muestra. Esto es. Los enlaces Te-O-Te cambian los grupos estructurales de dichos enlaces, de TeO_4 y TeO_3 , a TeO_{3+1} , por la existencia de más oxígenos no puentes generados por este aumento de CdO.

De igual manera la presencia de este óxido modificador origina un cambio estructural. Promoviendo un cambio en coordinación de GeO_4 a GeO_6 (de tetraédrica a octaédrica) y se denomina anomalía de los germanatos³⁸. Los enlaces Ge-O-Ge han sido reportados previamente en rangos de $800-850\text{ cm}^{-1}$ al igual que anillos de grupos GeO_4 en 583 cm^{-1} y GeO_6 en 595 cm^{-1} ,⁴⁷ los cuales disminuyen en intensidad a medida que incrementa el CdO. Este cambio favorece a la naturaleza vítrea, entre mayor sea el contenido de este modificador mayor será el cambio mencionado anteriormente, generando de igual manera el aumento de oxígenos no puente en el sistema, y quedando el ion Cd^{2+} , atrapado en los intersticios, aportando deformación a la red.

Las bandas en el rango de $500-560\text{ cm}^{-1}$ en M7 y M8 se atribuyen a los enlaces Cd-O, que manifiestan la presencia mayoritaria del CdO como parte fundamental de la matriz vítrea, lo cual fortalece la conclusión de que en dichas muestras existe el fenómeno de vidrios invertidos. En base a lo reportado por J. M. Stevels si los modificadores son del

tipo de gas noble con iones muy polarizables como el Pb^{2+} se encuentra en coordinación octaédrica muy deformada, de igual manera Brehoskich reporta que los óxidos de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} y posiblemente Ba^{2+} , participan en la red tridimensional con una coordinación octaédrica, y dejan su papel como modificadores⁴⁵.

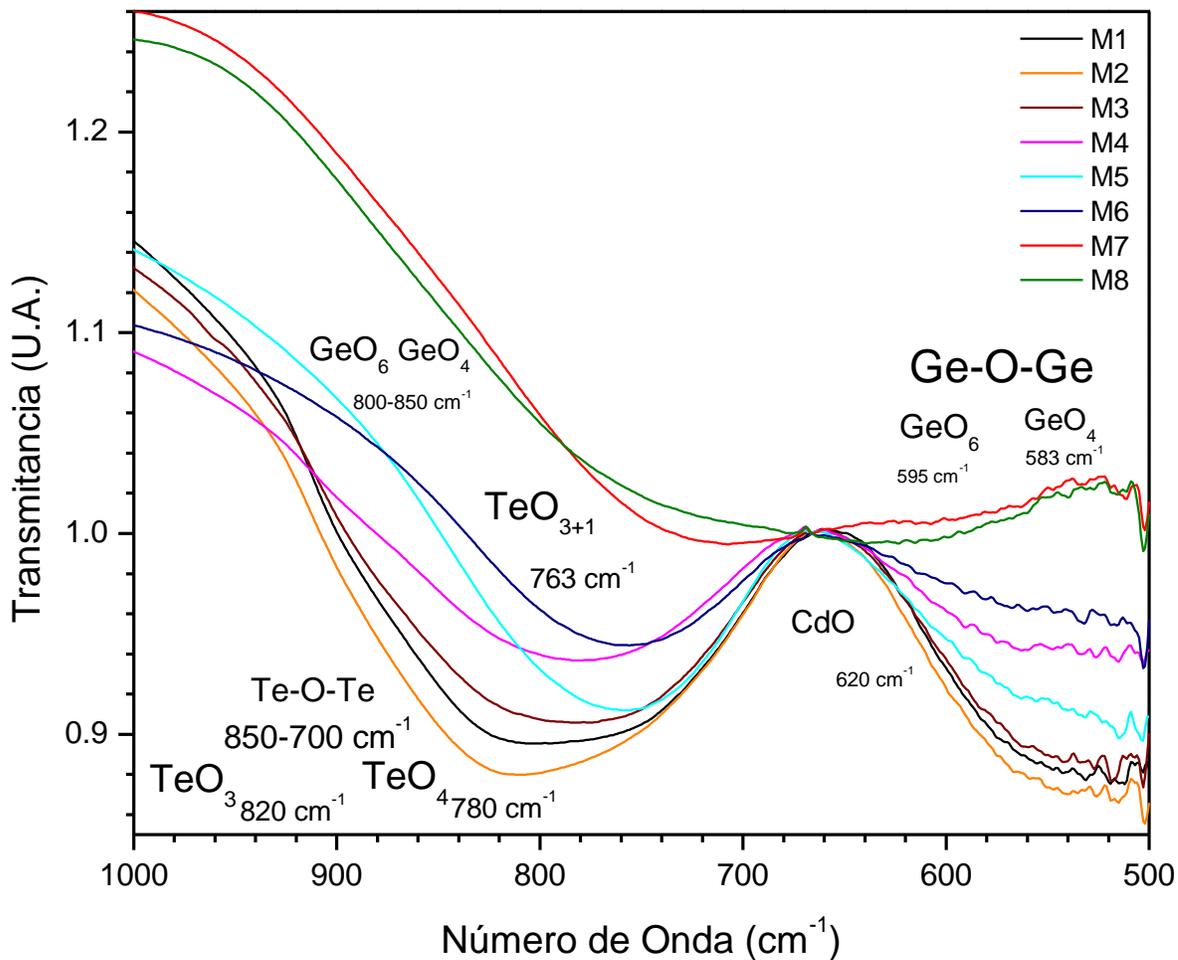


Figura 32. Espectro infrarrojo muestras vítreas M1 a M8.

3.2.4. Absorción UV-Vis.

Con esta técnica, se determinará la energía de brecha prohibida de las muestras. Con respecto a esta gráfica (Figura 33) donde se presentan los espectros de absorción de las muestras, es posible determinar de forma gráfica con una recta sobre la pendiente la energía de brecha prohibida (E_g) de los vidrios, estos valores se pueden ver en la siguiente Tabla XI.

Tabla XI. Valores de energía de brecha prohibida de las muestras.

Muestra	E_g (eV)
M1	3.90
M2	3.93
M3	3.88
M4	3.84
M5	3.77
M6	3.74
M7	3.61
M8	3.01

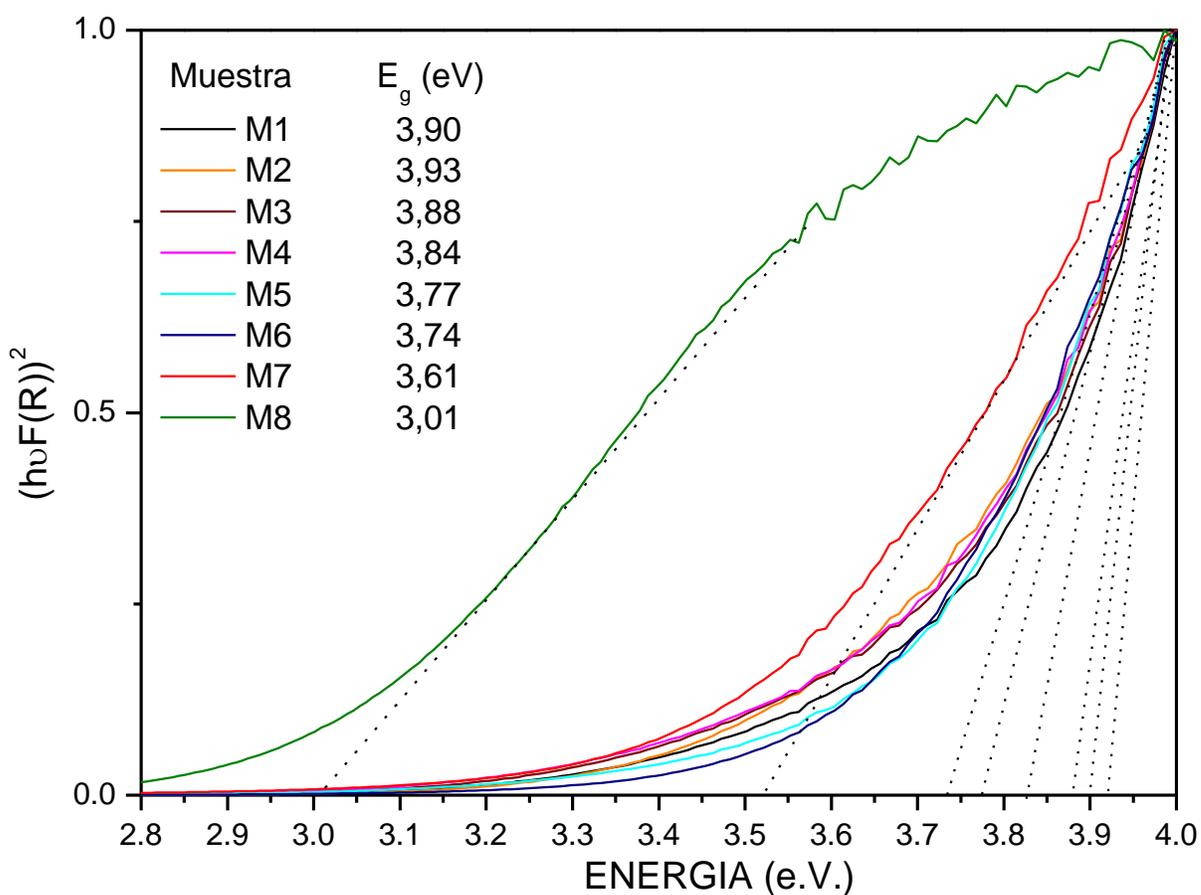


Figura 33. Gráfica de absorción óptica, para E_g .

Otro de los efectos importantes encontrados en este nuevo sistema, generado por el aumento en la concentración del CdO, es la disminución significativa de la E_g , como se observa en la gráfica anterior (Figura 33).

Este comportamiento generado por el CdO, es atribuido a la presencia del óxido modificador, debido a sus características semiconductoras modifica la constante dieléctrica de los materiales en los que está presente, disminuyendo el E_g de los mismos, dicho comportamiento ha sido investigado previamente mostrando comportamientos similares con disminuciones significativas^{53,54}.

3.2.5. Análisis de Densidad.

Utilizando el principio de Arquímedes, se determinó la densidad de las muestras (Figura 34), este principio consiste en sumergir dicho material bajo estudio en agua, tomando las mediciones de peso en una balanza de alta precisión, se hace un promedio de los resultados obtenidos, y mediante la fórmula (Ecuación 1) se obtiene la densidad de cada uno de los materiales analizados.

$$\rho_{\text{muestra}} = \left(\frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) \rho_{\text{liq}}$$

Ecuación 1. Fórmula para determinar densidad, principio de Arquímedes.

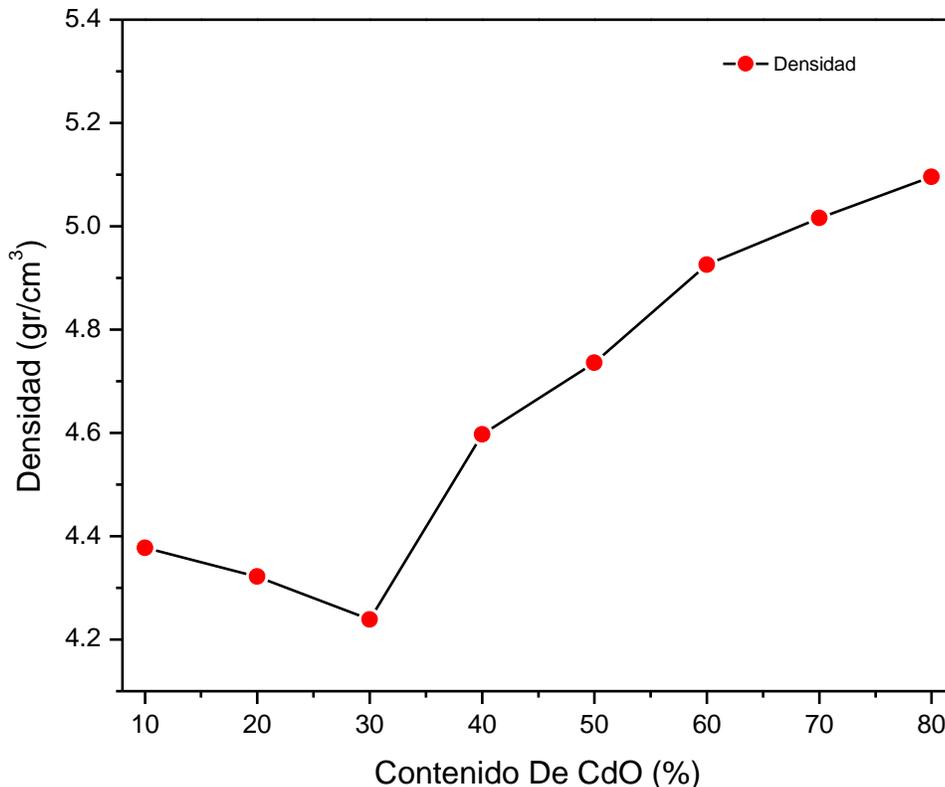


Figura 34. Variación de Densidad de las muestras.

En cuanto a lo mostrado anteriormente se identifica un aumento en la densidad de las muestras, exceptuando M2 y M3, en las cuales existe un ordenamiento estructural que influye en la densidad del vidrio. En dichas muestras ocurre la anomalía de los germanatos, en la cual se genera una mayor cantidad de oxígenos no puente, afectando sobre la densidad de la muestra, ya que el CdO aún no se encuentra tan significativamente en porcentaje de concentración. Cuando el CdO tiene un porcentaje más elevado, genera un aumento en la densidad debido al gran tamaño del ion, este comportamiento ha sido reportado anteriormente en trabajos donde se varia la concentración del CdO, presentándose no solamente en materiales vítreos, también en cristalinos y soluciones^{55,56}.

La siguiente grafica (Figura 35) compara los efectos del CdO tanto en densidad como en E_g , los cuales se modifican considerablemente cuando la presencia de este aumenta.

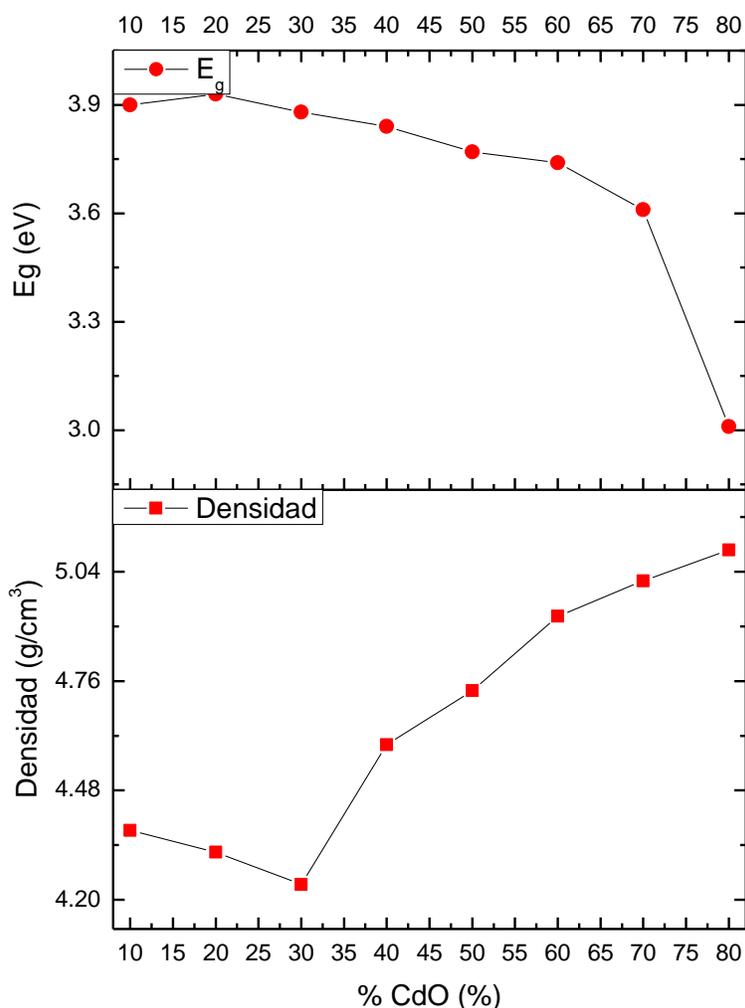


Figura 35. Comportamiento comparativo de Band-gap y densidad en base a concentración de CdO.

3.2.6. Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Este tipo de análisis es muy importante para este tipo de investigación, debido a que de esta manera se pueden determinar características térmicas de nuestro material, como el punto de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, entre otros. A continuación, se presentan las (Figura 36 y Figura 37) correspondientes al análisis térmico diferencial, y análisis termogravimétrico, realizado a las muestras.

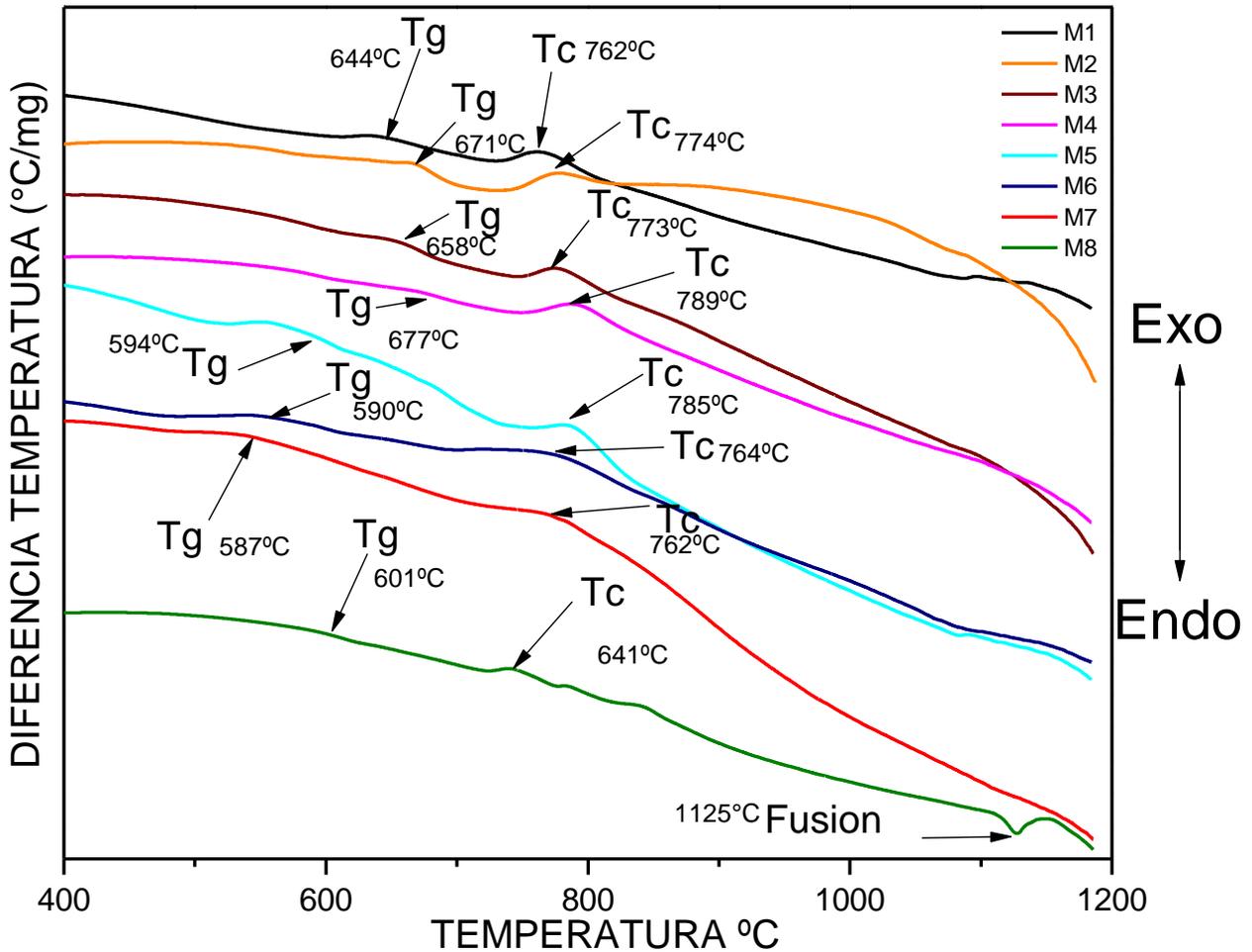


Figura 36. Análisis térmico diferencial.

La figura anterior nos revela información sobre el comportamiento térmico de las muestras, realizando un barrido gradual de temperatura. Mediante el análisis gráfico de las curvas se pudo determinar, las temperaturas de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y punto de fusión (P_f), según los comportamientos endotérmicos y exotérmicos de cada una, los cuales están plasmados en la siguiente Tabla XII.

Tabla XII. Comportamiento térmico de las muestras.

Muestra	T _g (°C)	T _c (°C)	P _f (°C)
M1	644	762	-
M2	671	774	-
M3	658	773	-
M4	677	789	-
M5	594	785	-
M6	590	764	-
M7	587	762	-
M8	601	641	1125

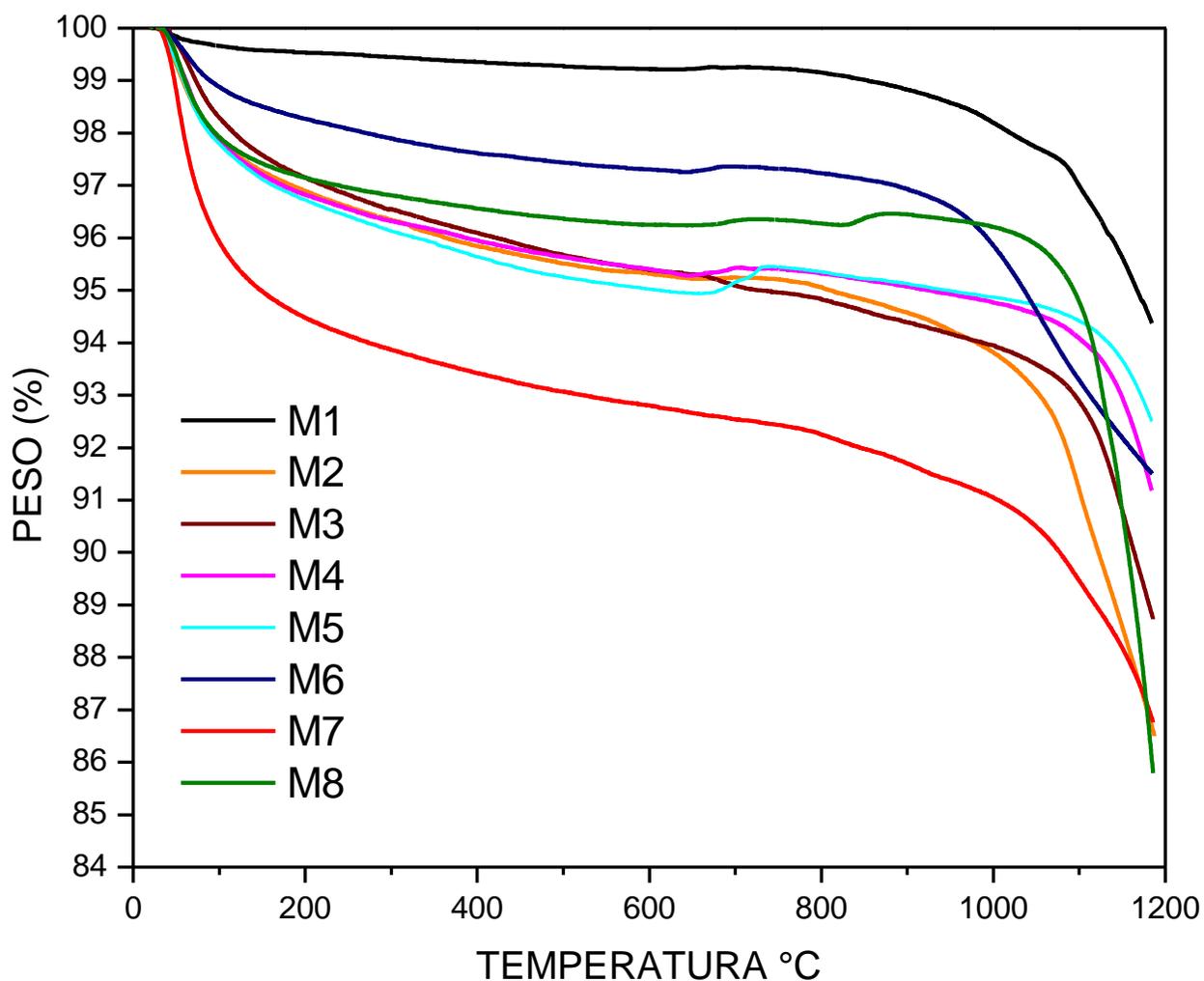


Figura 37. Análisis termogravimétrico.

Los estudios planteados anteriormente sobre el comportamiento térmico no exhiben cambios exotérmicos o endotérmicos significativos. Cuando se somete a la muestra al cambio gradual de temperatura, en cuanto a la temperatura de transición vítrea (T_g) nos manifiesta el punto en el cual ocurre el cambio estructural importante en cuanto a la

vitrificación, conocer este punto da una gran ventaja para poder someter a la muestra a un tratamiento térmico posterior, a una temperatura superior a la T_g , la muestra se comporta como un líquido viscoso, es en este momento donde el material puede sufrir modificaciones estructurales, las cuales llevarían a determinar la naturaleza vítrea del material, después de enfriar súbitamente. La temperatura de cristalización (T_c) en estos materiales, nos da indicios del punto donde se pueden originar cambios en la estructura, ya sea para originar micro o nanocristales, en el interior de la muestra, esto podría lograrse mediante un tratamiento térmico, elevando la temperatura sobre el punto de cristalización de las muestras y enfriando gradualmente.

En general lo mostrado anteriormente considerando la gráfica de análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG), se puede determinar que las muestras cuentan con una gran estabilidad térmica, lo cual es originado principalmente por el contenido de GeO_2 , ya que al disminuir este, es cuando se presentan disminución en las T_g , T_c , e incluso en la muestra con menor cantidad de GeO_2 , se encuentra un P_f a la temperatura de $1125^\circ C$, esta estabilidad térmica de la que hace mención se puede identificar en el análisis termogravimétrico, analizando el peso perdido por las muestras en el proceso térmico, donde la pérdida más significativa se da por parte de la muestra M8 siendo de un 14% de peso aproximadamente, tomando en consideración que la temperatura a la cual fueron sometidas es muy cercana a la del método de elaboración, el peso perdido por las muestras podría considerarse como poco, por lo cual se puede considerar como un punto importante para determinar la estabilidad térmica que se viene mencionando con anterioridad. En base a esto se determina que dicha estabilidad es generada por el contenido de GeO_2 , lo cual ha sido reportado con anterioridad en otros trabajos⁴⁹.

3.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

XPS es una técnica espectroscópica con la cual, mediante la detección de fotoelectrones provenientes de las capas internas de los átomos y que son desprendidos por un haz de rayos X, brinda información muy importante para el conocimiento del entorno químico, estado de oxidación y enlaces de los elementos que constituyen el material.

En la siguiente Figura 38 se pueden ver los espectros generales de XPS de los vidrios M1, M6, M7 y M8, los cuales fueron seleccionados debido a la relevancia que tienen en la zona bajo estudio del triángulo de Gibbs. Se observan los picos fotoelectrónicos correspondientes a los elementos Ge, Cd, Te, C, O y Al, presentes en los vidrios, como se ha mencionado con anterioridad el aluminio proviene de la corrosión del crisol de alúmina, componentes de la matriz, Ge, Cd, Te, O. En estos espectros se detecta a mayores energías de enlace los picos relacionados con $Ge\ 2p_{1/2}$ y $Ge\ 2p_{3/2}$ en 1220 y 1251 eV respectivamente. Cabe mencionar que a menores energías de enlace alrededor del rango de 350 a 460 eV se aprecian picos menos intensos que se atribuyen a Ge MNN (Ge Auger), también entre 100 y 200 eV se detecta picos débiles que corresponden a Ge

3s y Ge 3p, y muy cerca de 32 eV se pueden ver energías de enlace de Ge 3d. Estas energías indican que tenemos en la red vítrea la presencia del óxido formador GeO₂. También es muy notable las energías de enlace del Cd que tiene los picos Cd 3p_{1/2} (651.5 eV), Cd 3p_{3/2} (617.5) y Cd 4d (12 eV) siendo el más intenso Cd 3d_{5/2} que se localiza en 405 eV. Por otro lado, se denota la presencia de Te 3d_{5/2} que solamente se puede ver un pequeño pico ubicado en 576 eV. Elementos de Al 2p aparece en el espectro para la muestra M6 y M7 con una muy débil banda cerca de 70 eV. Finalmente, a 529 eV se encuentra el pico fotoelectrónico O 1s, y a 976 el pico Auger del O KLL. De manera general los espectros muestran un comportamiento muy similar, sin embargo, parecería que la intensidad de los picos de la muestra M7 predomina sobre los demás espectros.

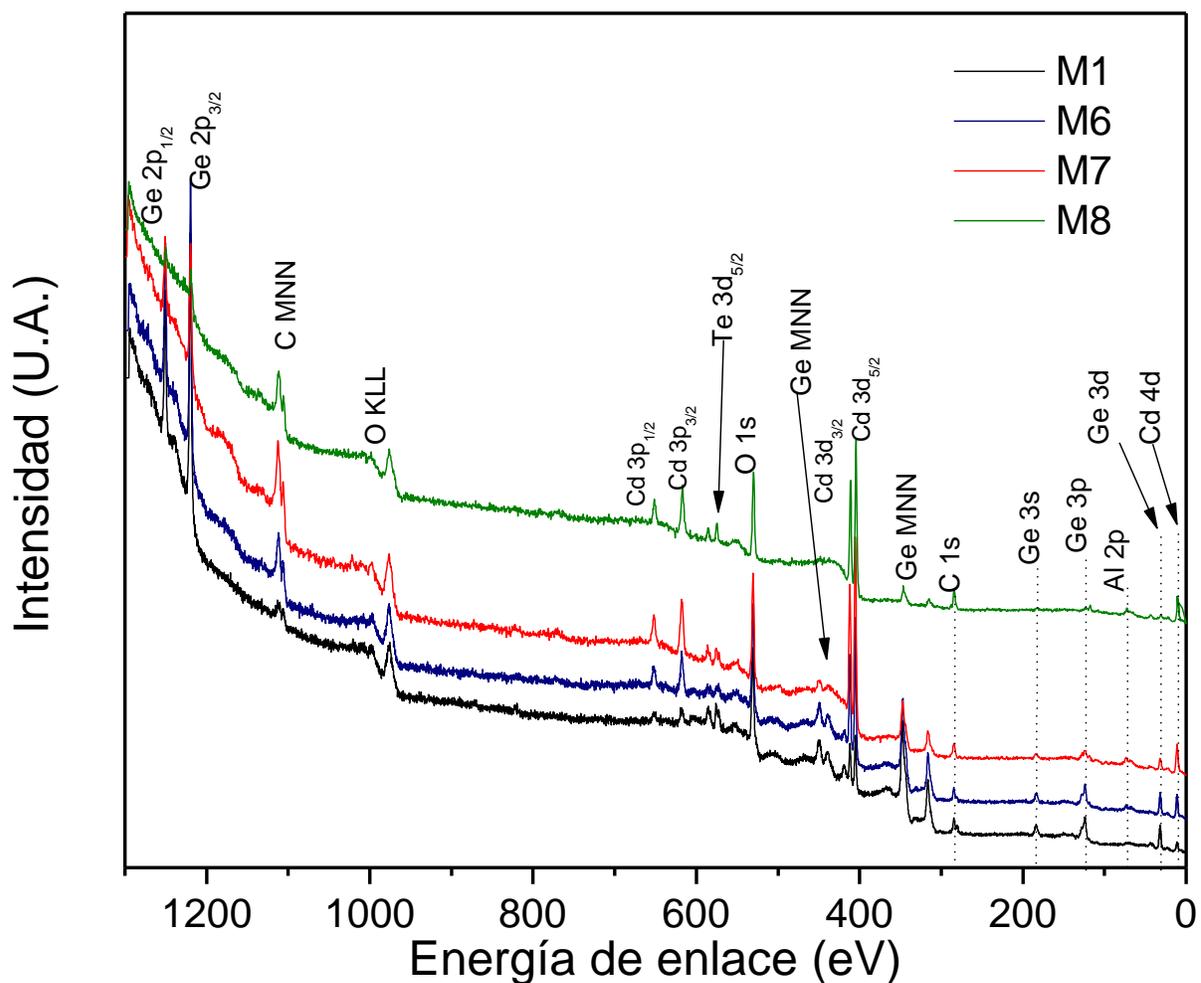


Figura 38. Espectro general de XPS de las muestras M1, M6, M7 y M8.

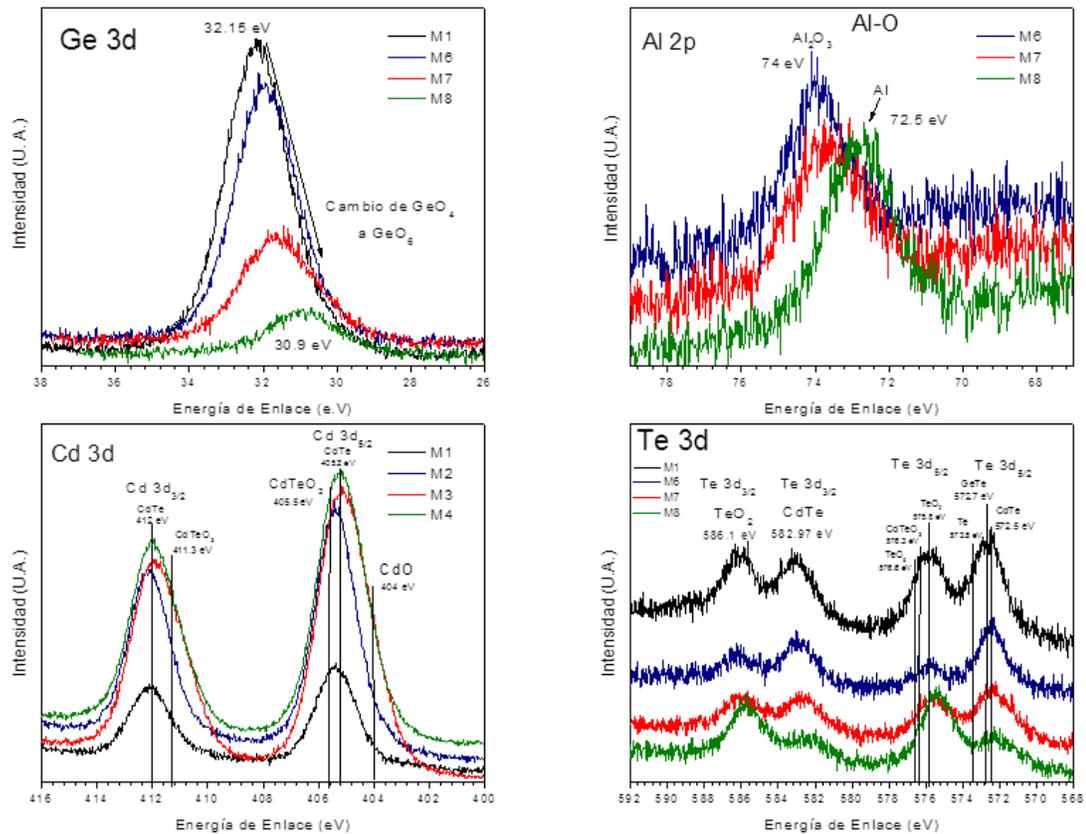


Figura 39. Espectros de alta resolución correspondiente al Ge, Cd, Te y Al.

En la Figura 39 correspondiente a los espectros de alta resolución del Germanio y Aluminio, en lo correspondiente al Ge 3d es notable que el cambio de coordinación de GeO_4 a GeO_6 , pierde intensidad en el pico fotoelectrónico, propiciado este cambio por el aumento del CdO ⁵⁷. En cuanto a lo correspondiente del espectro Al 2p para M1 no hay presencia de aluminio, en M6 y M7 se tiene la presencia de Al_2O_3 favoreciendo a la cristalización de las fases antes mencionadas, para M8 se presenta el ion Al^{3+} , que no forma enlaces en la estructura, con lo que se puede deducir que no juega ningún papel en cuanto a la modificación o formación de la red vítrea. Los picos fotoelectrónicos correspondientes al Cd 3d_{5/2} y Cd 3d_{3/2}, exhiben posibles componentes existentes en sus bandas anchas como el CdO con una energía de enlace 404 eV, CdTe en 405.2 eV y CdTeO₃ en 405.5 eV, estos pertenecientes al pico fotoelectrónico Cd 3d_{5/2}, para el pico Cd 3d_{3/2} se presentan las energías de enlace para CdTeO₃ en 411.3 eV y CdTe en 412 eV, esto indicando la posible presencia de dichas fases en el material bajo análisis. En lo correspondiente a los picos fotoelectrónicos pertenecientes al Te 3d se hace notoria la presencia de dos picos pertenecientes a Te 3d_{5/2} y dos picos para Te 3d_{3/2}, tomando en cuenta dichas posiciones podrían atribuirse a la existencia de distintas fases, para Te 3d_{5/2}, en 572.5 eV puede estar presente la fase CdTe, en 572.7 eV GeTe, Te metálico en 573.5 eV, TeO₂ en 575.8 eV, CdTeO₃ en 576.3 eV y TeO₃ en 576.6 eV, los cuales hacen

aporte a la presencia de estas bandas. Para los picos fotoelectrónicos de Te $3d_{3/2}$ se puede tomar en cuenta la presencia de CdTe en 582.97 eV, y TeO₂ en 586.1 eV.

Espectros O 1s

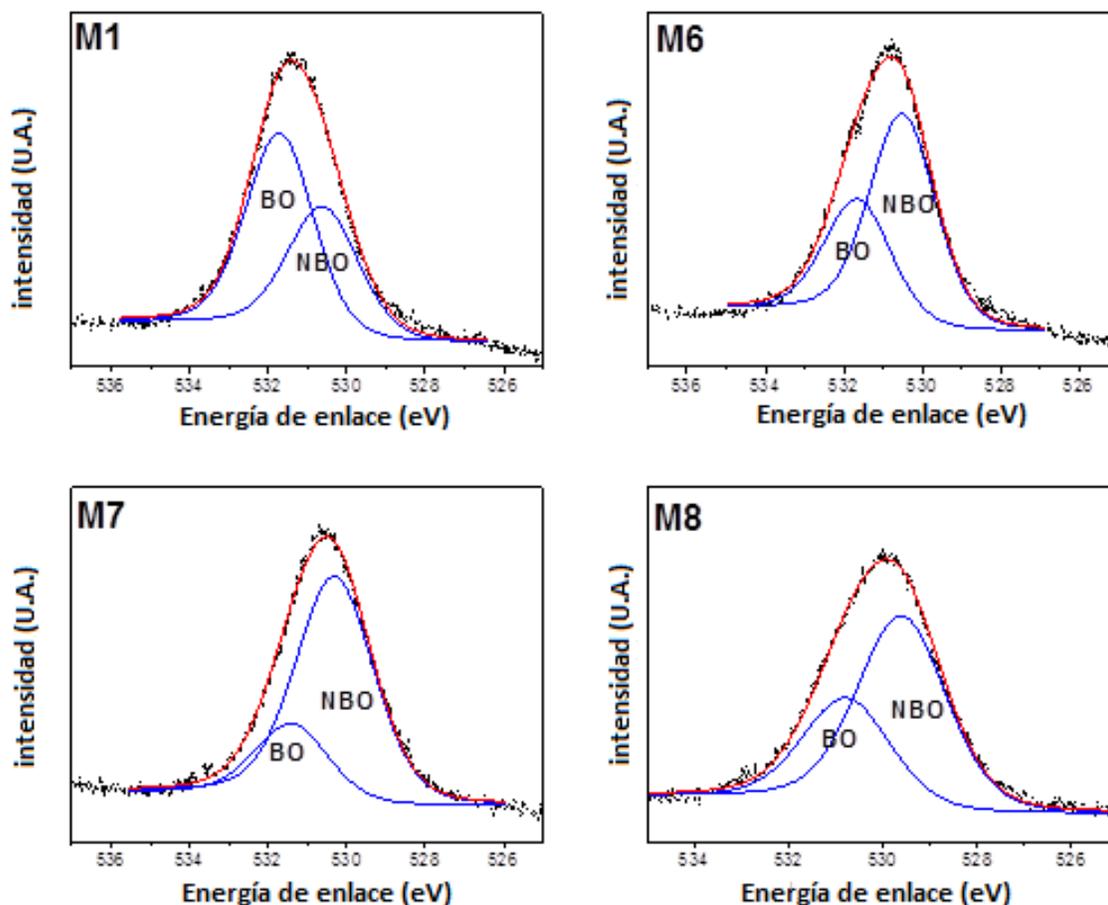


Figura 40. Espectro de alta resolución del Oxígeno (O 1s), de las muestras M1, M6, M7 y M8.

En la Tabla XIII se presentan los resultados del ajuste del pico O 1s a dos componentes correspondientes a oxígeno NBO y BO. Se observa que la posición del pico NBO es muy similar para M1 y M6, disminuye para M7 y aumenta para M8. A su vez, para el pico BO la energía de enlace no cambia significativamente, solo el vidrio M7 presenta un valor menor. Los oxígenos puente provienen de las contribuciones de los enlaces Ge-O-Ge y Te-O-Te correspondientes a los óxidos formadores, en el caso los vidrios invertidos (M7 y M8) se considera además enlaces tipo Cd-O-Cd en unidades octaédricas CdO₆. En el caso de los NBO, se refiere al enlace los oxígenos con el oxígeno modificador en la forma de Ge-O-Cd y Te-O-Cd. El ancho medio a la altura máxima (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos BO y NBO variará en función de los diferentes enlaces que contribuyen en este pico. El incremento del óxido modificador provoca un cambio en los

enlaces BO y NBO, originando que los enlaces Ge-O-Ge, y Te-O-Te, cambien a Ge-O-Cd, y Te-O-Cd respectivamente. Esto ha sido observado en sistemas de Si y Na, donde los enlaces Si-O-Si, se transforman a Si-O-Fe a medida que se incrementa el óxido modificador a la red (Fe_2O_3).⁵⁸

En la Tabla XIII en la que se observan las variaciones en la presencia de BO y NBO dando evidencia de los cambios estructurales ocurridos en la red, el ancho de pico de los puede ser tomada como evidencia del cambio de coordinación de los grupos fundamentales de la red como se ha mencionado anteriormente en el cual la muestra M1 el grupo principal presente es el GeO_4 , teniendo una presencia mayoritaria de BO como se exhibe en la Figura 40, posteriormente con el aumento del CdO se modifica la estructura donde los grupos GeO_4 cambian a grupos GeO_6 lo cual origina una presencia mayoritaria de NBO. En cuanto a la diferencia de energía entre BO-NBO se exhiben cambios en la disminución y aumento de la misma la cual podría corresponder a un alargamiento en los enlaces provocado por el cambio en la polarizabilidad originada por el catión Cd^{2+} , si bien esto es solo una posibilidad de lo ocurrido, un estudio más extenso sobre las muestras y el restante de las muestras que no se analizaron por la falta de disponibilidad del equipo, la cual podría arrojar una mayor evidencia de lo ocurrido en las muestras.

Tabla XIII. Comportamiento del oxígeno en la estructura vítrea.

Muestra	O 1s (eV)		FWHM		$\Delta E_{\text{BO-NBO}}$	NBO/TO (%)
	BO	NBO	BO	NBO		
M1	531.7	530.6	2.03	2.14	1.1	41.2
M6	531.65	530.5	1.99	1.98	1.15	64.6
M7	531.4	530.3	2.17	2.34	1.1	77.1
M8	530.8	529.6	2.18	2.22	1.2	65.4

3.2.8. Fotoluminiscencia.

El estudio de fotoluminiscencia se basa excitar la muestra con una fuente de luz monocromática a determinada longitud de onda que aporte energía para que ocurran las transiciones electrónicas causantes de la emisión de luz del material bajo análisis. El estudio realizado sobre las muestras consiste en evaluar las emisiones generadas por la excitación dos principales longitudes de onda (325 y 370 nm) estas fueron seleccionadas en base a las referencias adquiridas y debido a que la longitud de onda de los chips utilizados como fuente de excitación para dispositivos LEDs varía entre 360 y 375 nm, por lo tanto, dichos resultados son planteados a continuación, acompañados de sus respectivas coordenadas y diagramas de cromaticidad. Primeramente se evaluó la $\lambda_{ex}=325$ nm que son mostrados en la Figura 41, así como el diagrama de cromaticidad en la Figura 42 y sus coordenadas en la tabla XIII.

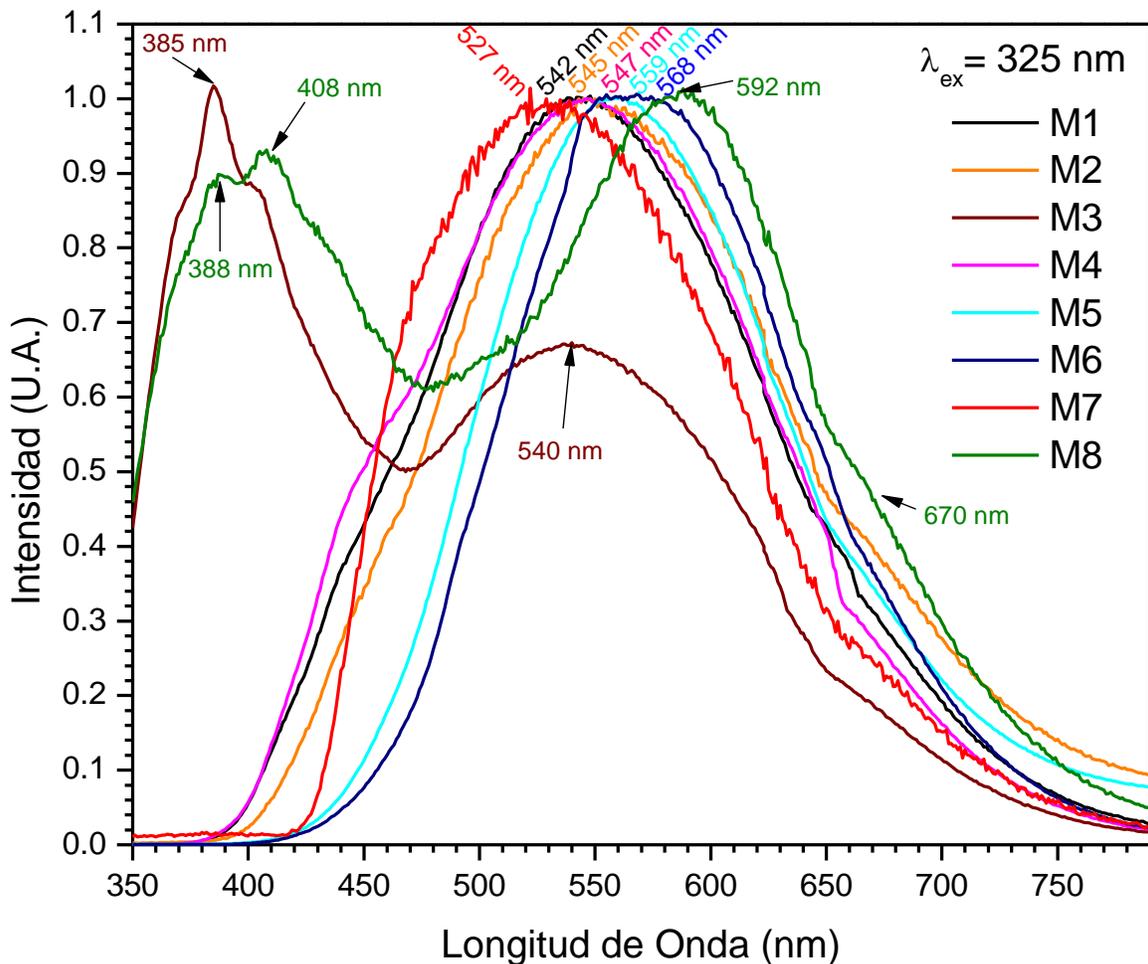


Figura 41. Espectros de emisión de las muestras, excitadas con una longitud de onda de 325 nm.

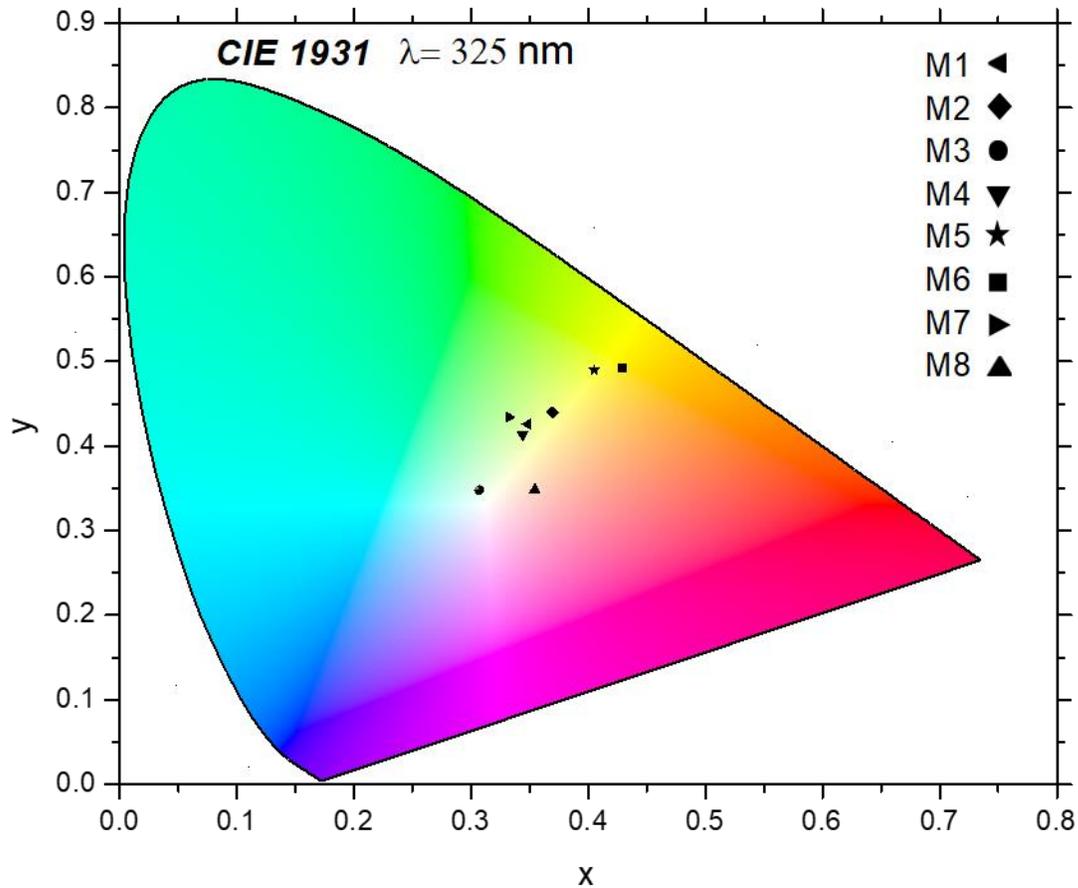


Figura 42. Diagrama de cromaticidad, longitud de onda de 325 nm.

Tabla XIV. Coordenadas de cromaticidad, emisiones 325 nm.

Muestra	x	y
M1	0.3485	0.4260
M2	0.3695	0.4403
M3	0.3071	0.3475
M4	0.3442	0.4134
M5	0.4053	0.4894
M6	0.4290	0.4917
M7	0.3320	0.4342
M8	0.3544	0.3484

La Figura 43 presenta las emisiones obtenidas con una longitud de onda de excitación de 370 nm, acompañada del diagrama Figura 44 y coordenadas de cromaticidad tabla XIV.

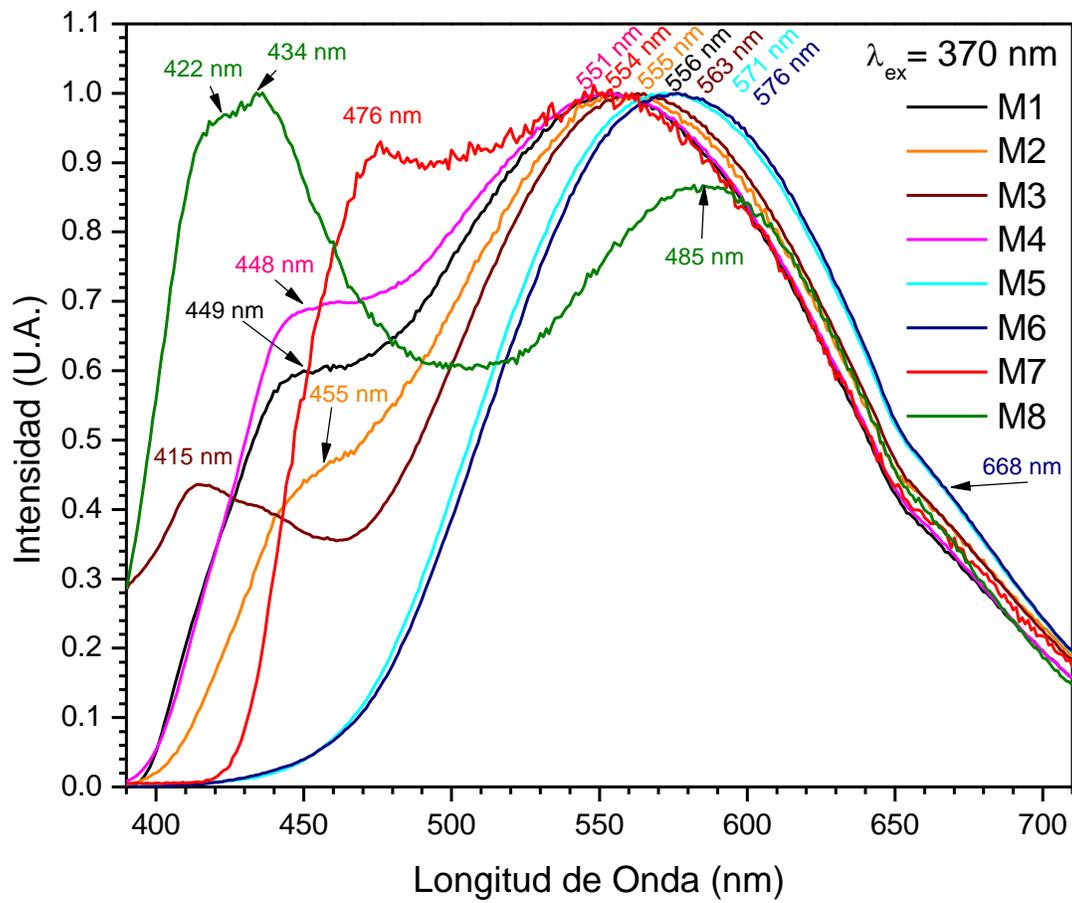


Figura 43. Espectros de emisión de las muestras, excitadas con una longitud de onda de 370 nm.

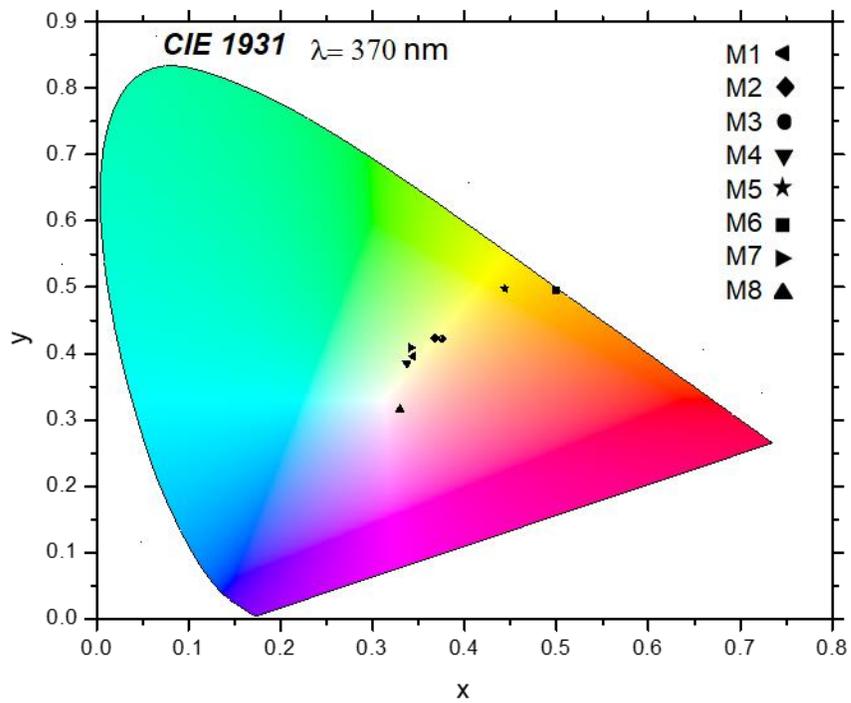


Figura 44. Diagrama de cromaticidad, longitud de onda de 370 nm.

Tabla XV. Coordenadas cromaticidad.

Muestra	x	y
M1	0.3444	0.3961
M2	0.3678	0.4235
M3	0.3755	0.4221
M4	0.3373	0.3851
M5	0.4440	0.4979
M6	0.4993	0.4953
M7	0.3414	0.4089
M8	0.3299	0.3158

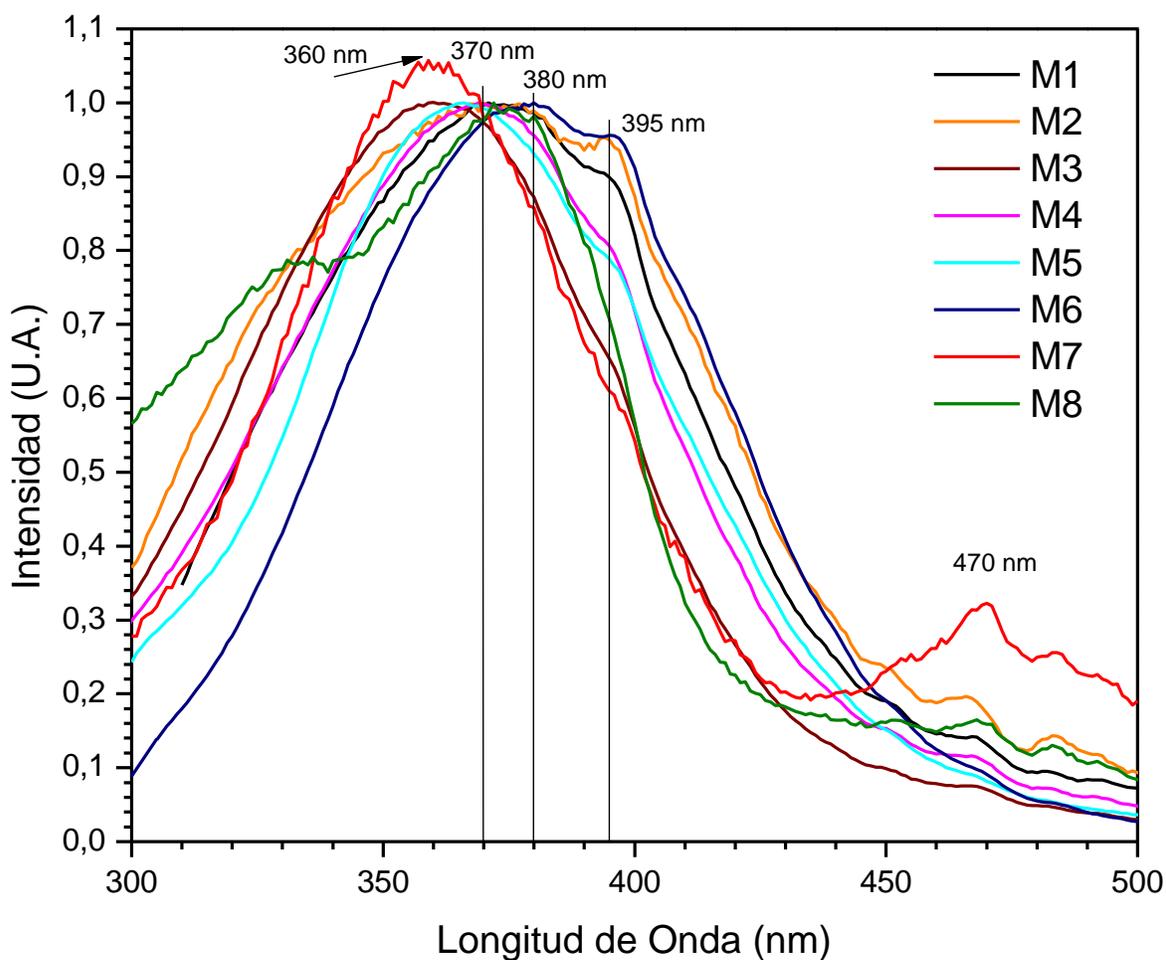


Figura 45. Espectros de excitación de las muestras obtenidas.

En las figuras presentadas anteriormente, la Figura 43 contiene los espectros de emisión excitados con una longitud de onda de 370 nm, en el cual se pueden identificar cambios en las bandas, siendo el más significativo la presencia de las bandas correspondientes

en el rango 410 a 460 nm aproximadamente, comparando con la Figura 41 se puede deducir que, las muestras cuentan con los mismos componentes estructurales y la diferencia en la presencia de las bandas se debe, a que la cantidad de estos cambios, varía en cuanto a la concentración del óxido modificador. Se puede tomar en cuenta que dichos cambios estructurales tienen una gran influencia sobre las propiedades luminiscentes, y dado a la complejidad de las estructuras obtenidas, son así la cantidad de cambios reflejados en los espectros de fotoluminiscencia, que fueron obtenidos para cada una de las muestras. La obtención de los espectros de excitación Figura 45 refuerza esta deducción ya que, dichos espectros muestran que dichas emisiones son originadas por los mismos defectos. Además, se presenta la Figura 44 diagrama y tabla XIV de coordenadas de cromaticidad de las emisiones obtenidas.

Los fenómenos luminiscentes que presentan los cristales tienen su origen en centros creados por defectos estructurales o por la incorporación de ciertas sustancias como los iones de tierras raras^{9,19,59}. En los vidrios debido a su falta de periodicidad estructural, la luminiscencia, no puede atribuirse a imperfecciones reticulares. Los centros luminiscentes están producidos por la presencia de determinados iones o átomos metálicos, por la precipitación de agregados moleculares o por la segregación de especies cristalinas⁶⁰. El entorno circundante de estos centros determina modificaciones energéticas importantes que se ponen de manifiesto en los espectros luminiscentes. Debido a la simetría de la distribución energética del entorno, las bandas de luminiscencia de los vidrios son más anchas que la de los cristales, y la composición del vidrio ejerce, por lo tanto, una gran influencia sobre su emisión luminiscente. Los diversos trabajos que se han realizado sobre luminiscencia en vidrio dejan en claro que existe la posibilidad de que la luminiscencia aumenta con la proporción de iones formadores y con la intensidad de campo de los iones modificadores. El CdO en nuestro sistema en estudio juega el rol de óxido modificador y de ion formador de vidrio cuando se coordina octaédricamente. Figura 41 el comportamiento de los espectros de emisión que se excitaron a 325 nm nos exhibe de manera general dos comportamientos diferentes debido a que varía la composición química de las muestras en estudio. El comportamiento de la mayoría de los vidrios es de mover sus puntos máximos hacia longitudes de onda mayores, y corresponden a una banda ancha típica de materiales vítreos y caen dentro de estas características todas las muestras excepto la M3 y M8, las cuales presentan doble banda. La primera banda está centrada en un máximo de 385 nm que corresponde a la muestra M3 y la primera para la muestra M8 está en 408 nm, mientras que la banda de menor intensidad para la muestra M3 está centrada en 540 nm, y la banda más intensa para la muestra M8 su máximo aparece en 592 nm. Cabe mencionar que tenemos emisiones en la zona del violeta y emisiones desde el verde hasta el naranja debido a los cambios estructurales originados por el CdO. Por otro lado, en la literatura hemos encontrado que el óxido de cadmio presenta de manera natural, vacancias de oxígeno y el cadmio alojándose en los intersticios de la red (rol del óxido modificador). Estos defectos se incrementan cuando el CdO se dopa con iones metálicos⁶¹. Una razón que podría explicar

el comportamiento de los espectros de emisión de nuestros vidrios, es que el CdO juega un doble rol en la matriz vítrea, siendo el de óxido modificador para bajas proporciones y formador de vidrio para altas proporciones como en la muestra M8 el rol del CdO es el de formador de vidrio por lo tanto cumple con la observación que hace Fernández Navarro⁶⁰ que a mayor proporción de óxido modificador mayor luminiscencia. También debemos considerar que CdO posee un efecto de polarizabilidad que modifica la intensidad de campo de los iones metálicos del Te y Ge. Además los iones Cd^{+2} y Te^{+2} tienen configuración d^{10} por lo que la banda de conducción está en energías más bajas ocurriendo una fotoionización dando una fuerte influencia en las propiedades luminiscentes⁶².

3.2.9. Modelos estructurales de los vidrios obtenidos.

En base a la evidencia obtenida mediante los diferentes estudios estructurales realizados a las muestras estudiadas, se realizaron dos modelos de la estructura interna posible, de los vidrios que tienen en su composición una cantidad mayoritaria de Óxido de Germanio (GeO_2) y con la mayoría de Óxido de Cadmio (CdO), dicha evidencia obtenida por las técnicas de espectroscopia: Raman, Infrarrojo, XPS, donde se identifican grupos funcionales en la estructura, como el GeO_4 , GeO_6 , TeO_4 , TeO_3 , TeO_{3+1} , enlaces Cd-O, los enlaces de oxígenos no puente (NBO), en base a esto fueron realizados los siguientes modelos (Figura 46 y Figura 47) como una propuesta del posible comportamiento de la estructura.

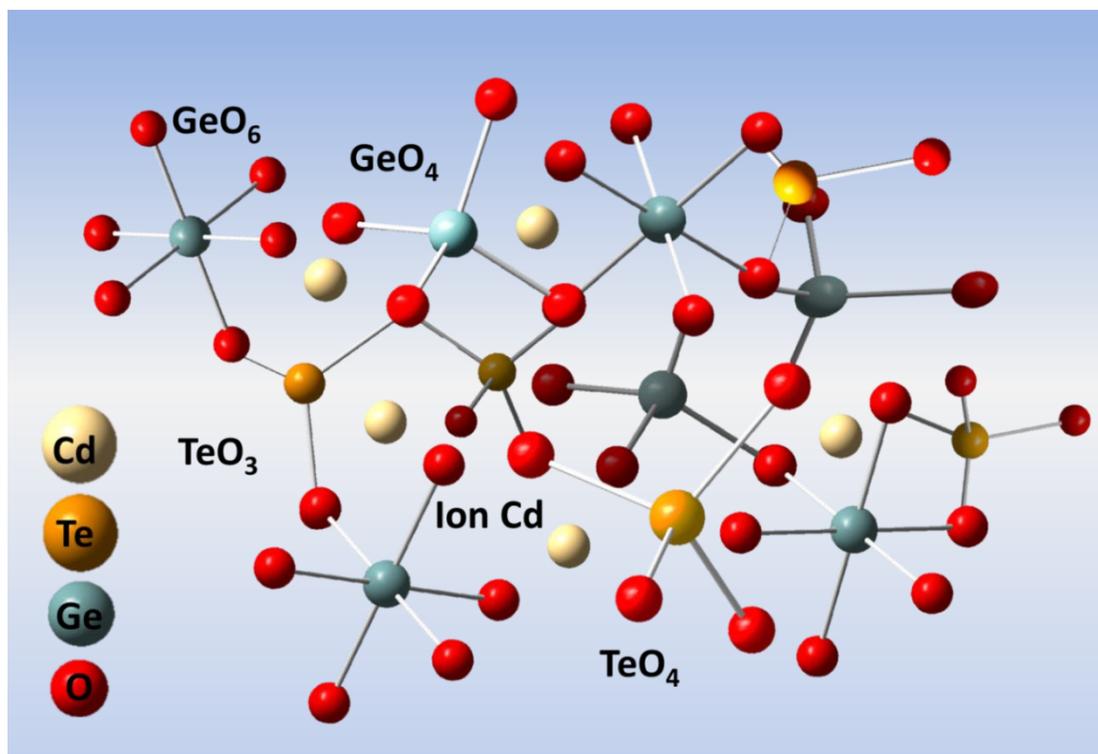


Figura 46. Modelo estructural de los vidrios con mayor contenido de GeO_2 .

En la estructura exhibida en la Figura 46 se puede atribuir como modelo para las muestras M1, M2, M3 y M4, donde el contenido de GeO_2 domina la composición en estos vidrios se encuentra evidencia mediante las técnicas anteriormente mencionadas que los principales grupos formadores de la red son el GeO_4 de coordinación tetraédrica y el GeO_6 de coordinación octaédrica, acompañados de grupos como el TeO_4 y TeO_3 , conforme la cantidad de CdO aumenta en las muestras se hace evidente un cambio estructural llamado la anomalía de los germanatos en el cual el GeO_4 pasa a coordinación GeO_6 , aumentando con esto la cantidad de oxígenos no puente, debido a la presencia de los iones libres del óxido modificador los cuales proporcionan una cierta deformación a la estructura. A continuación se plantea el posible modelo estructural de los vidrios con mayor contenido de CdO (Figura 47), este modelo está basado de igual manera en la evidencia obtenida por las mismas técnicas, y está planteado para las muestras M7 y M8, donde ocurre el fenómeno de vidrios invertidos, en el cual el óxido modificador es el mayoritario, este fenómeno ha sido explicado con anterioridad en las técnicas de análisis estructural, y es atribuido a factores como la polarizabilidad y el tamaño del ion del óxido modificador entre otros. La Figura 47 plantea un cambio de rol entre el GeO_2 y el CdO , en el cual el CdO pasa a ser el formador de la red vítrea por un cambio de coordinación ocurrido, similar al del fenómeno de la anomalía de los germanatos, en el que el CdO , pasa a una coordinación octaédrica (CdO_6) y contando también con el grupo TeO_{3+1} que con su enlace alargado aporta una deformación a la red, dejando al GeO_2 en segundo término, siendo este el que aporte los iones en la red interna generando los oxígenos no puente en la estructura.

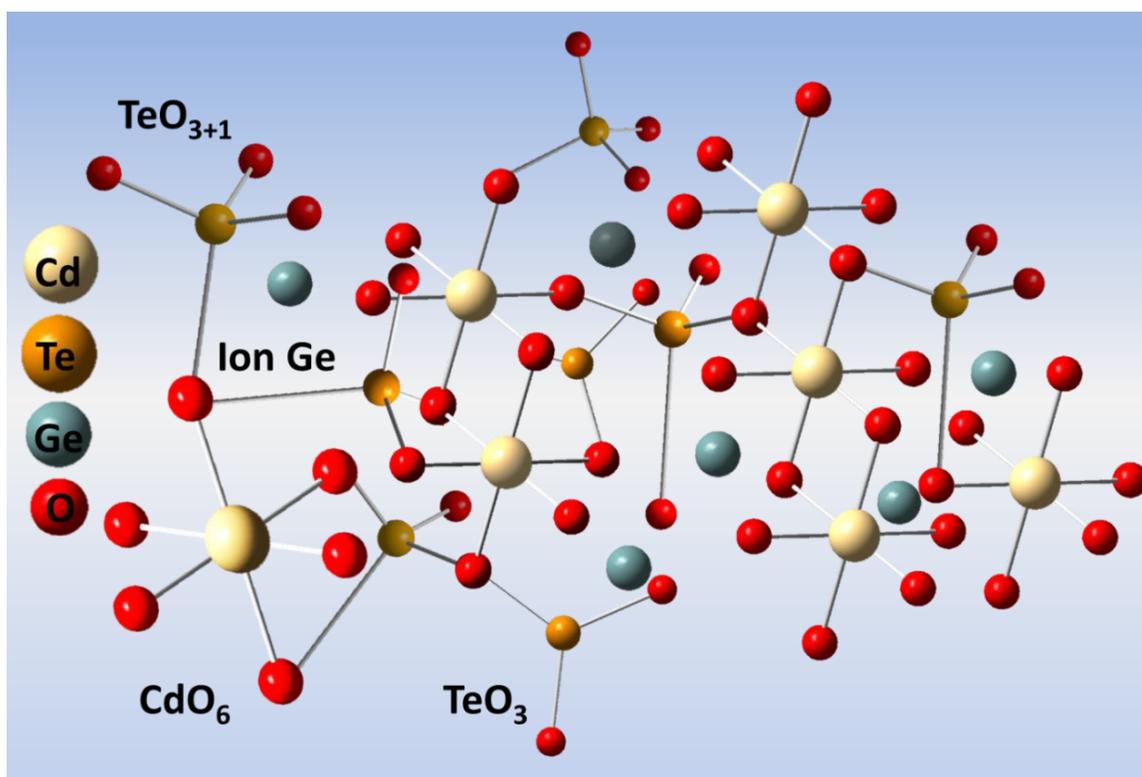


Figura 47. Modelo estructural de los vidrios con mayor contenido de CdO .

3.3. Estudio de la cristalización obtenida en la muestra M7.

La muestra M7 obtenida en el primer intento de fabricación de la muestra vítrea es un caso particular en este trabajo, ya que cuenta con características especiales las cuales se plantearán en esta sección. Esta cristalización como ya fue mencionado anteriormente es originada por la corrosión que el CdO ocasiona al crisol de alúmina, además del estrés térmico al que es sometido el mismo. En este apartado se presenta la caracterización realizada a este material. Mediante DRX se determinó la fase cristalina de la muestra, obteniendo un patrón de difracción muy bien definido (ver Figura 30), en comparación el vidrio M6, se observan claramente picos definidos correspondientes a una muestra policristalina. Al contrario de la muestra M6 que (ver Figura 28) el cual presenta una banda amorfa con lo cual se determina que es una cristalización parcial de la misma fase. Por lo tanto, se seleccionó el vidrio M7 para realizar la caracterización química y estructural de $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ mediante espectroscopia Raman, XPS, TEM y Fotoluminiscencia.

3.3.1. Espectroscopia Raman.

Los espectros resultantes de esta fase, aunque en si los picos obtenidos por esta técnica no han sido identificados, ha sido de gran ayuda para identificar esta misma fase obtenida en otras muestras como se plantea en la siguiente Figura 45.

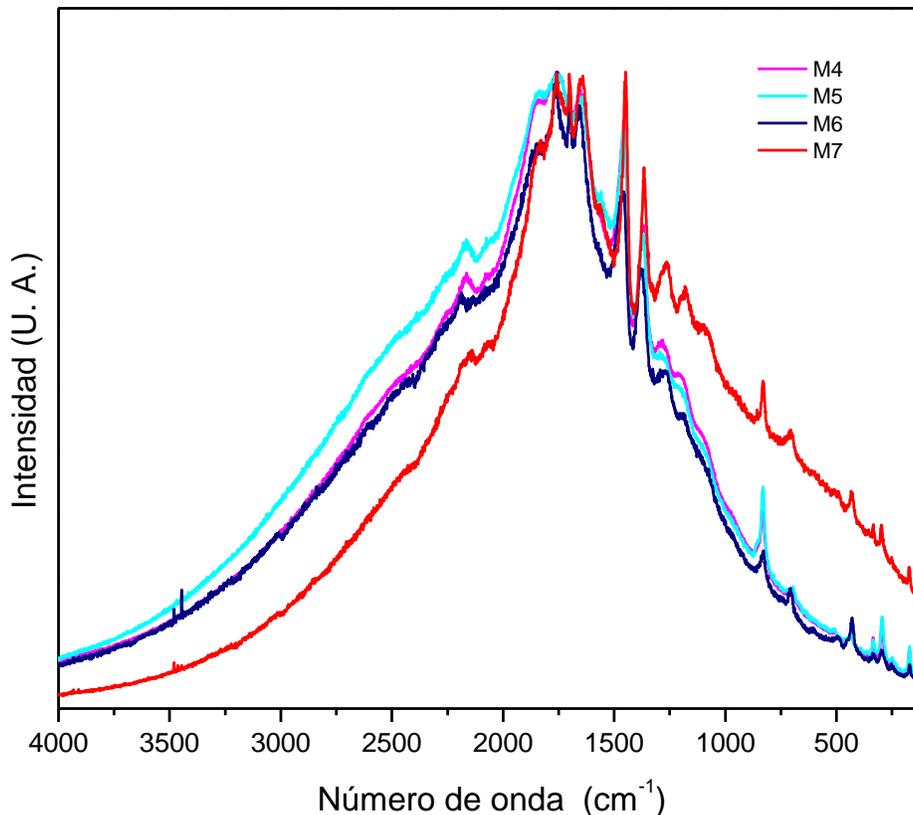


Figura 48. Espectros de la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, en diferentes muestras.

A partir espectros se identifica que a medida que el contenido de CdO aumenta, se hace más evidente la corrosión en el crisol y por lo tanto la incorporación de la alúmina a las muestras. Debido a que la fase no ha sido encontrada en las muestras con bajo contenido de CdO. Ya que dicha fase no tiene reportes previos en cuanto a esta técnica, solo se tienen reportes del patrón de difracción, espectros de emisión de la fase dopada con Disprosio (Dy).⁶³

En cuanto a los espectros obtenidos mediante espectroscopia Raman se realizó el estudio variando los láseres (láser rojo 633nm y láser azul 488nm, de longitud de onda) utilizados, obteniendo diferentes espectros los cuales se presentan a continuación en la Figura 49.

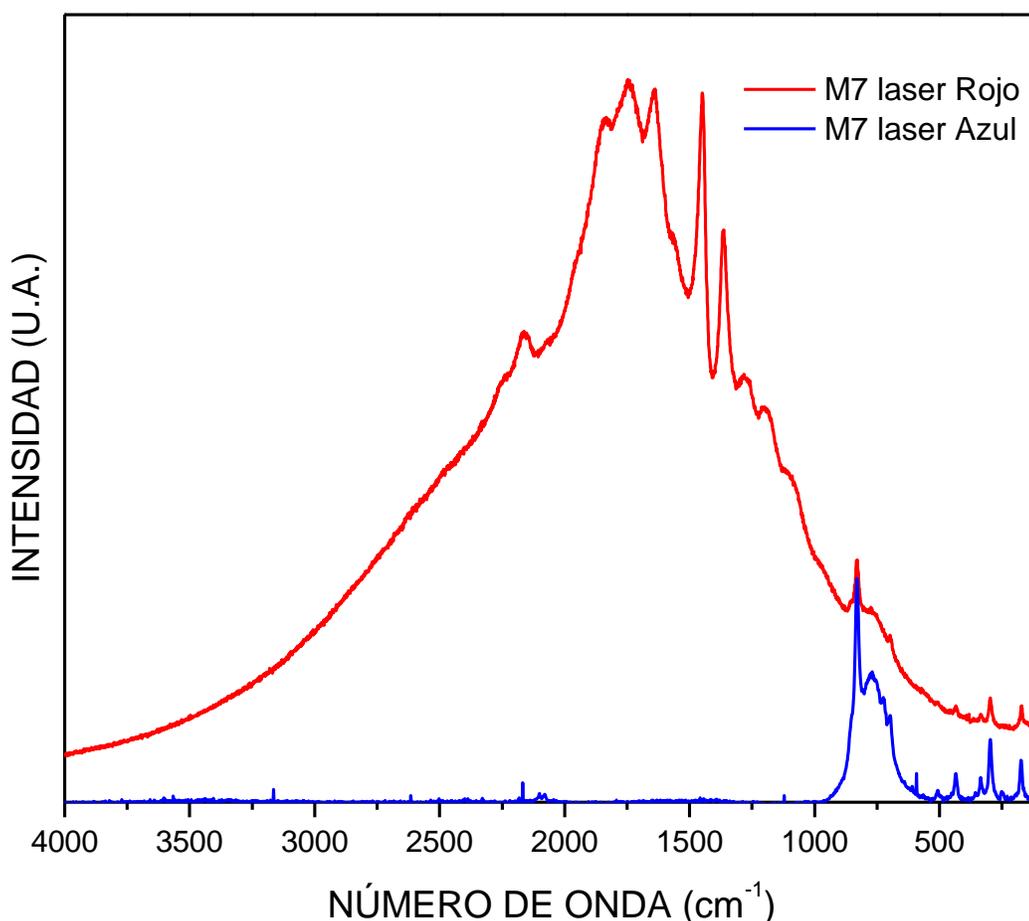


Figura 49. Espectros Raman de la muestra M7 variando la longitud de onda del láser utilizado, (488 nm y 633 nm)

La diferencia entre estos espectros es atribuida a la profundidad de penetración (D_p) del láser utilizado, en algunos trabajos se ha reportado el uso de esta característica para reportar espectros de diferentes capas de algún tipo de material. La variación de penetración se debe a la relación entre el coeficiente de extinción del material (κ) y la

longitud de onda (λ) del láser utilizado, lo cual es expresado en la siguiente ecuación: $D_p = \frac{\lambda}{4\pi\kappa}$.

Tomando en cuenta esto, se puede tener un indicio de porque se da esta variación de espectros en un mismo material, utilizando un láser de distinta longitud de onda, según lo reportado en la literatura⁵⁰.

3.3.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Para conocer la morfología de la muestra fue necesario el uso del microscopio electrónico de transmisión con la finalidad de determinar la existencia de estructuras nanométricas, los resultados obtenidos fueron muy favorables, encontrando en las micrografías (Figura 50) nanocristales de tamaños entre 7 y 15 nm.

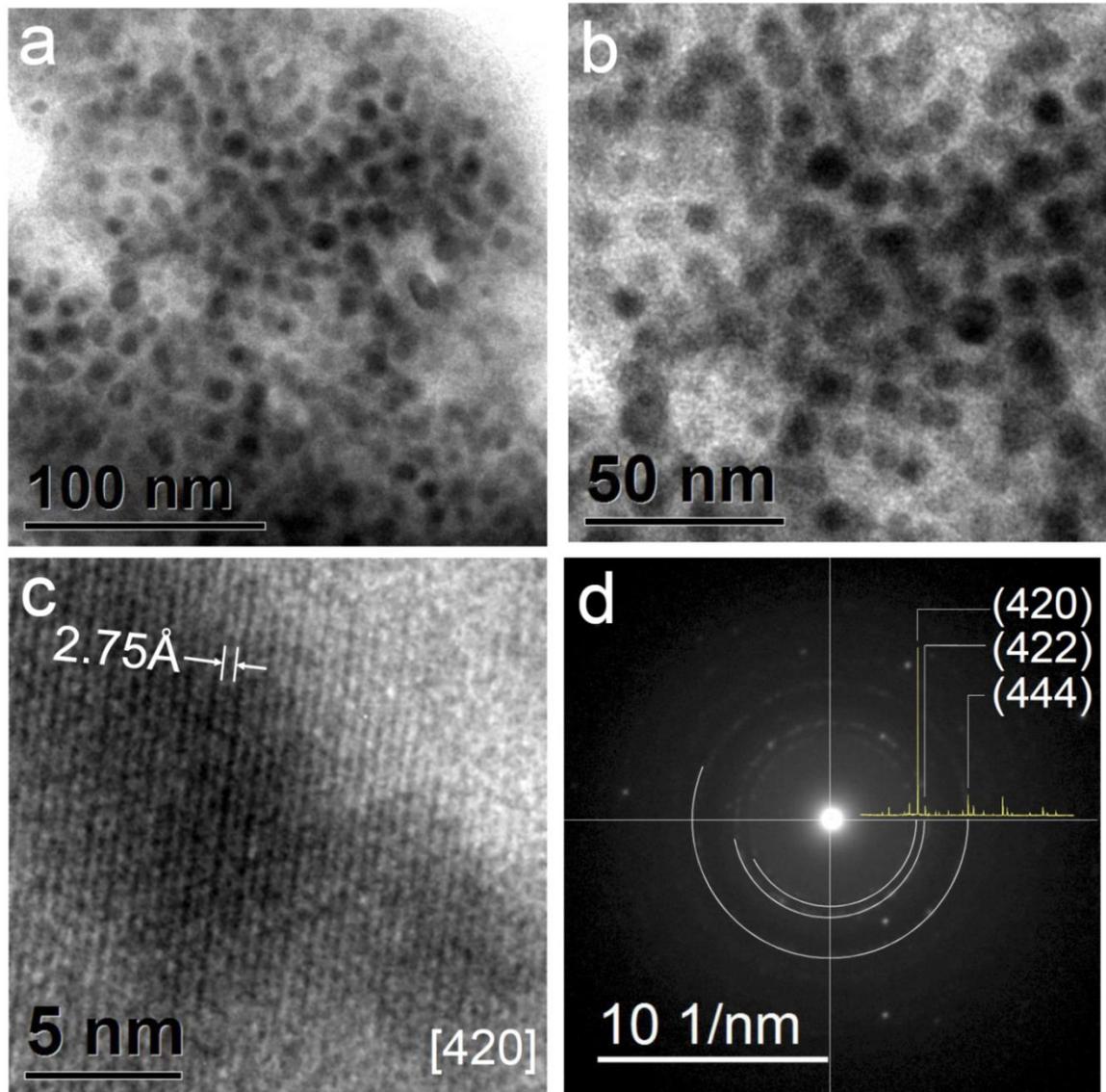


Figura 50. Micrografías de la muestra M7 de la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

En la Figura 50 se muestran diferentes micrografías obtenidas mediante TEM, en las cuales Figura 50 (a) y (b) se identifica una separación de fases con distribución goticular de nanocristales, de tamaños de entre los 7 nm y los 15 nm, Figura 50 (c) se observa claramente la distancia interplanar de la fase la cual tiene un tamaño de 2.75 Å, y la Figura 50 (d) muestra el patrón de Laue comparado con el patrón de difracción los cuales corresponden completamente, identificando los picos más intensos que pertenecen a los índices de Miller (420), (422) y (444), de la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

3.3.3. Estructura de la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Esta estructura (Figura 51) está orientada en la dirección del plano [111] en realidad su dirección equivalente sería [444]. La estructura se generó con el programa Diamond 3.0 a partir de los datos de XRD y confirmando la estructura con SAED-TEM de la muestra $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

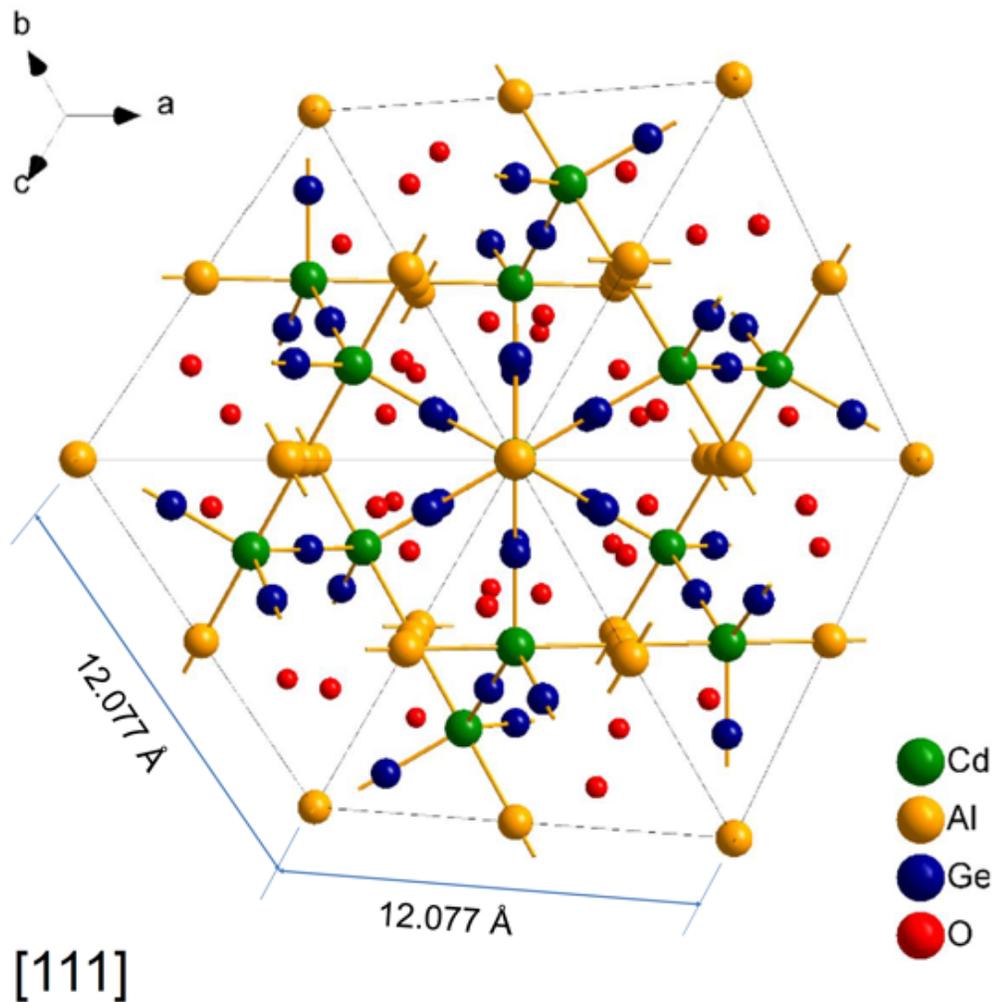


Figura 51. Estructura de la fase $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ generada mediante el programa Diamond 3.0.

La formación de un granate se tienen que tener componentes específicos que cumplan con la siguiente fórmula $A_3B_2X_3O_{12}$, siendo A^{2+} con coordinación dodecaédrica rodeado de 8 oxígenos, B^{3+} de coordinación octaédrica rodeado de 6 oxígenos y X^{4+} con coordinación tetraédrica, al contar con tales coordinaciones en la estructura esta se vuelve muy compleja, lo cual provee de buenas propiedades luminiscentes como ha sido reportado en otros trabajos⁶⁴.

3.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Lo correspondiente a la técnica de XPS, se obtuvieron el espectro general (Figura 52) y el de alta resolución a los componentes de la muestra M7 (Ge, Cd, Al, O, Te). El espectro general para esta muestra es muy similar a los estudiados anteriormente ya que intervienen los mismos óxidos participantes, sin embargo, esta muestra en particular al momento de conformarse da fase vítrea y fase vitrocerámica, la fase vitrocerámica es nuestro tema de estudio en esta sección y la técnica de XPS detecta la presencia del elemento Te $3d_{5/2}$ dado que, en un vitrocerámico tenemos coexistiendo la fase vítrea y la fase cristalina. Por lo que el elemento Te está inmerso en la fase vítrea que no es la mayoritaria cuando hay una devitrificación por efectos de enfriamientos no controlados. Por otro lado, cabe mencionar que en este espectro se identifican todos los elementos que corresponden a la composición química de inicio de la muestra M7.

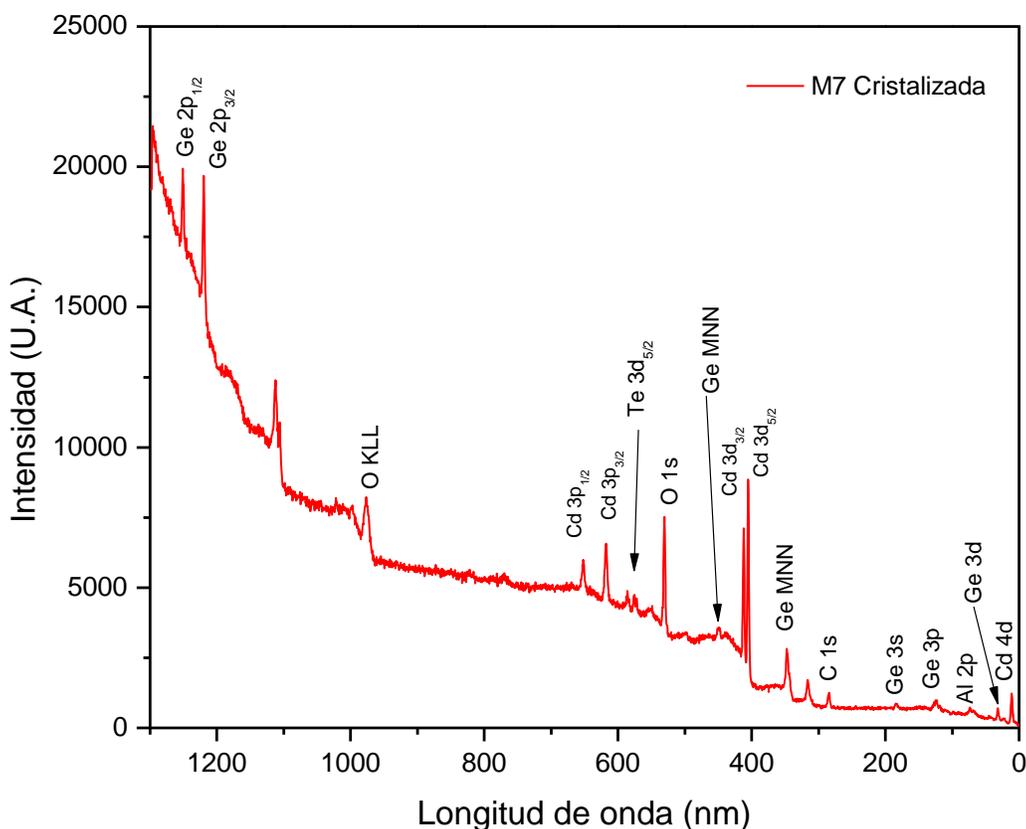


Figura 52. Espectro general de la muestra cristalizada M7.

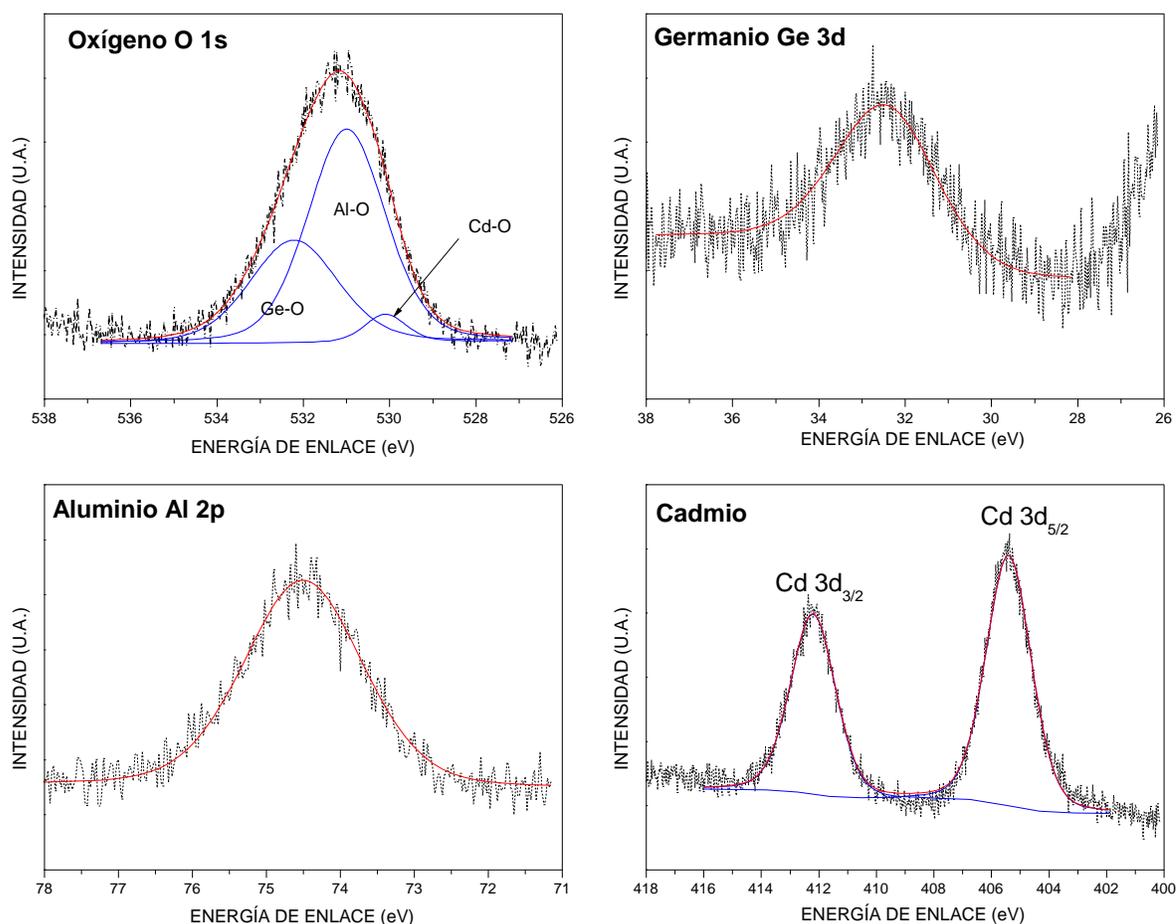


Figura 53. Espectros XPS de alta resolución de la muestra M7.

La Figura 53 exhibe los espectros de alta resolución de M7, en el espectro correspondiente al O 1s con una energía de enlace de 531.5 eV da detalles de los enlaces encontrados en la estructura cristalina entre el oxígeno y los átomos, la deconvolución muestra los enlaces Al-O, en una mayor intensidad, seguidos por los enlaces Ge-O, y CdO siendo estos los de menor intensidad, el espectro correspondiente a Al 2p el máximo se centra en una energía de enlace de 74.5 eV, para el resultado correspondiente a Ge 3d el máximo se encuentra en una energía de enlace de 32 eV, el comportamiento del Cd exhibe dos bandas que Cd 3d_{3/2} cuyo máximo se encuentra en 412 eV, y para Cd 3d_{5/2} la energía de enlace correspondiente es de 405 eV. Dichos resultados proporcionan evidencia de la presencia de estos elementos en la estructura cristalina.

3.3.5. Fotoluminiscencia y coordenadas de cromaticidad.

En base a lo reportado en la bibliografía hay indicios de que el material tiene emisión en el espectro visible (Figura 54), lo cual nos dio la tarea de obtener dicho espectro, el cual coincide con lo encontrado en la literatura, este espectro obtenido es una emisión del material puro, provocada por la complejidad de la estructura. En la investigación realizada por Zhengwei Liu y col.⁶³ atribuyen la emisión a dos posibilidades, la primera es que en el momento del origen de la cristalización se generen vacancias del ion Cd^{2+} , los cuales podrían inducir la emisión característica del material. Otra de las posibilidades es atribuir la emisión a la presencia de los grupos GeO_4 , presente en la estructura de granate, siendo algo similar a lo reportado por Blasse y Blir⁶⁵, quienes atribuyeron la emisión de su material al grupo VO_4 , el cual formaba parte del granate $\text{NaCa}_2\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

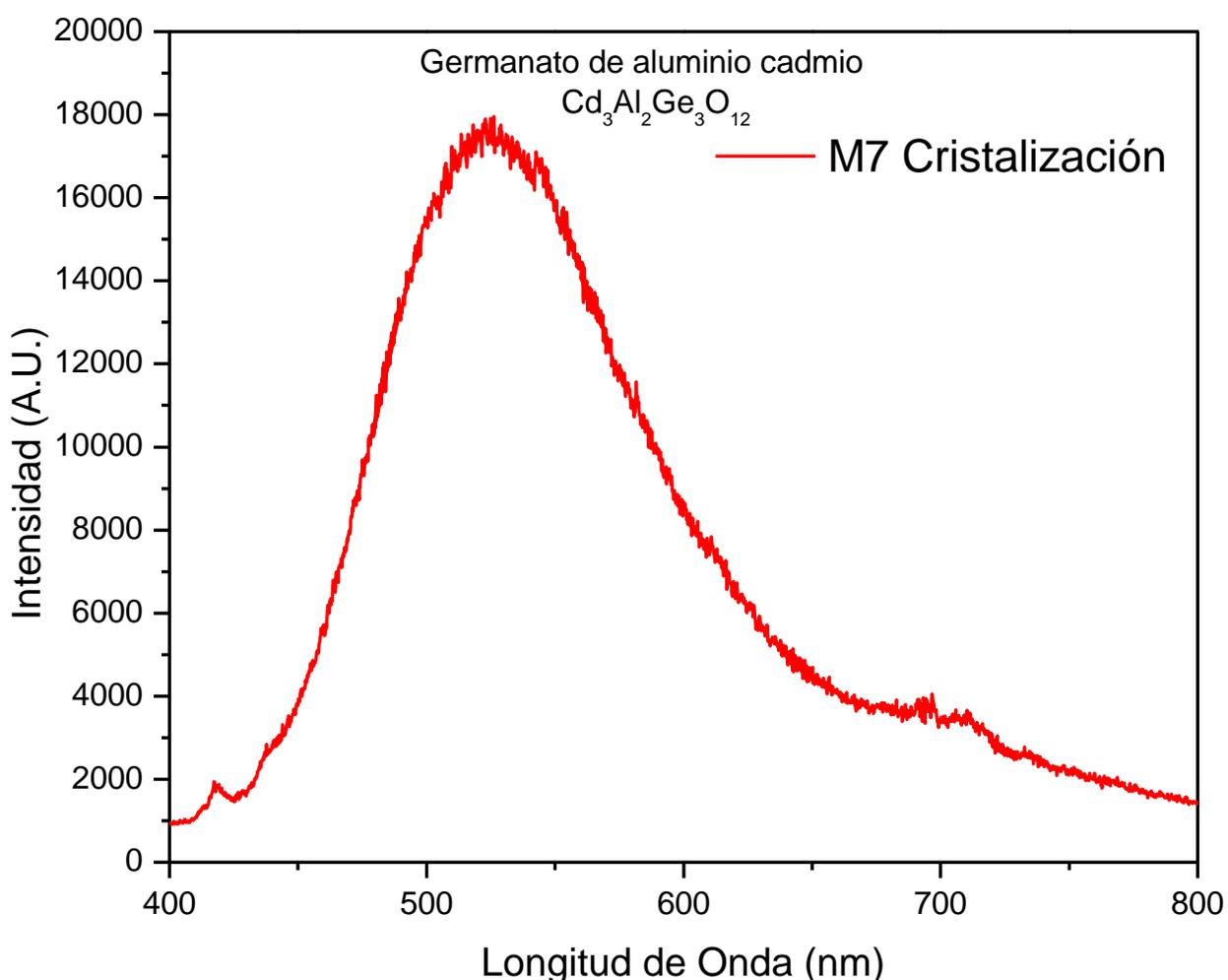


Figura 54. Emisión de la muestra M7, excitada con un láser pulsado, en una longitud de onda de 254 nm.

A partir de los espectros de emisión obtenida se determinaron las coordenadas de cromaticidad (Tabla XVI) con el objetivo de identificar el color que la emisión presentada por el material de acuerdo con el diagrama CIELAB 1931. Los cuales son presentados a

continuación en la Figura 55. Dichas coordenadas fueron obtenidas con el software Ocean View.

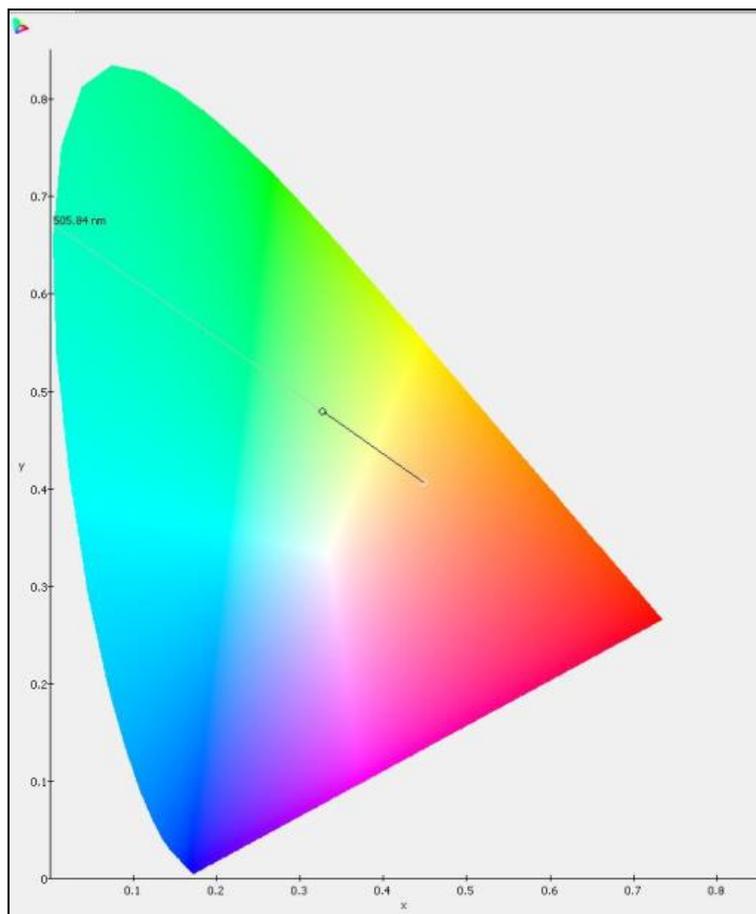


Figura 55. Diagrama de cromaticidad CIELAB, con las coordenadas de la emisión de la muestra M7.

Tabla XVI. Coordenadas obtenidas.

Eje	Valor
X	0,3267
Y	0,4795

En los nuevos vidrios obtenidos en el sistema CdO-TeO₂-GeO₂ la técnica de caracterización estructural espectroscopia Raman y espectroscopia de infrarrojo indican

que la estructura está formada por bipirámides trigonales TeO_4 unidas por sus vértices así como también, pirámides trigonales de grupos TeO_3 y poliedros TeO_{3+1} conectadas por sus vértices y también enlaces Cd-Te, cabe mencionar que estas técnicas exhiben la presencia de tetraedros de GeO_4 y dos tipos de octaedros que se vinculan con grupos GeO_6 y CdO_6 respectivamente, a medida que el CdO se incrementa en la red vítrea va cambiando su configuración estructural al grado que predomina la existencia de octaedros de grupos CdO_6 y a esta distribución estructural se le llama matriz de vidrios invertidos por el cambio de rol que sufre el óxido de cadmio ya que la intensidad de campo eléctrico de este ion es afectada por sus características de polarizabilidad. La presencia de estos grupos estructurales puede fundamentar lo encontrado en XPS ya que las energías de enlace para los picos fotoelectrónicos pueden ser asociados a compuestos como el CdTe, CdTeO_3 , TeO_2 y TeO_3 . Por medio de fotoluminiscencia se obtuvieron las emisiones a partir de longitudes de onda de excitación de 325 y 370 nm en estas emisiones se reflejan cambios a partir de defectos estructurales, debido a vacancias de CdO, y por la configuración d^{10} del ion Te, además de algunas diferencias como en la muestra M3 donde se puede atribuir ese pequeño cambio a la presencia de la cristalización de la fase germanato de aluminio $\text{Al}_6\text{Ge}_2\text{O}_{13}$, de estas emisiones determinaron las coordenadas de cromaticidad de indican que los vidrios tienen emisión de luz: blanca, amarilla, verde, por lo tanto son buenos candidatos a aplicarse en dispositivos emisores de luz (LED's). Por otro lado, la difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión revelan la presencia de la fase cristalina germanato de aluminio cadmio $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ la cual presenta un tamaño de cristal en el rango de 7 a 15 nm, debido a la presencia de estos nanocristales se originan las propiedades luminiscentes en dichos materiales, a causa de la presencia de vacancias del ion Cd y grupos GeO_4 .

Capítulo IV. Conclusiones.

Ocho nuevos vidrios del sistema CdO-TeO₂-GeO₂ fueron obtenidos con diferentes proporciones de óxido modificador CdO y de óxido formador GeO₂ manteniendo constante en un 10% en peso el TeO₂. Visiblemente se puede ver una variación de color, el cual cambia a partir de un tono amarillo claro hasta alcanzar una coloración naranja a medida que el contenido de CdO fue aumentando.

Al realizar el estudio de la estructura de los vidrios en cuestión se detectó por difracción de rayos X la naturaleza amorfa de todos los vidrios exceptuando la muestra M3, M6 y M7, ya que los patrones de difracción indican la presencia de la fase cristalina de Germanato de aluminio-cadmio Cd₃Al₂Ge₃O₁₂. Los espectros Raman revelan enlaces vibracionales Te-O-Te, Ge-O-Ge y enlaces Cd-Te para las muestras M7 y M8. Estos enlaces están asignados a grupos funcionales TeO₄, TeO₃₊₁ y TeO₃ mientras que los enlaces del germanio corresponden a los grupos GeO₄ y GeO₆.

La técnica FT-IR exhibe una intensa banda relacionada con enlaces Cd-O, que predomina a medida que el óxido de cadmio se incrementa de 10-80% en peso. Además, se corrobora la existencia de los enlaces detectados por Raman. Este estudio estructural nos permite concluir que tenemos vidrios invertidos donde el rol del CdO pasa de óxido modificador a óxido formador de la red vítrea, rompiendo con las reglas de Zachariasen ya que el CdO alcanza la coordinación octaédrica lo que favorece la formación de una red distorsionada.

Las técnicas de ATD-TGA aportaron evidencias de las características térmicas de los vidrios los cuales son muy estables y las T_g varían en un rango de 590 a 670 °C por otro lado las T_c cambian de 640 a 790 °C. Las cuales corresponden a transformaciones de fases relacionadas con el TeO₂.

El aumento de CdO origina una disminución significativa en el ancho de banda prohibida de los vidrios de 3.91 a 3.01 eV.

Mediante TEM, se encontraron Nanocristales de un tamaño de 7 a 15 nm, una distancia interplanar de 2.75 Å y un parámetro de red de 12.077 Å.

Se obtuvieron los picos fotoelectrónicos en espectros generales y de alta resolución los cuales evidencian un aumento de oxígenos no puente, cuando el CdO está como óxido modificador, pero cuando es formador de red incrementa la proporción de oxígenos puente. Los estados de oxidación del Te⁺⁴ y Te⁺⁶, mientras que para el Ge⁺⁴.

La fotoluminiscencia de estos vidrios se correlaciona, con defectos de vacancias naturales del CdO y la configuración de iones d10 del Te. El diagrama de cromaticidad ubica a los vidrios en varias regiones de luz: blanca, verde, y amarilla.

Bibliografía.

- 1 V. M. Goldschmidt, *Geochemical Distributions Laws VIII*, Skrifter Norkevidenskraps akademi, Oslo, Matem, Naturavid, Ki. (1962)", 1962 (1962).
- 2 W. A Zachariazen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3.841,(1932).
- 3 G. W. Morey, *U. S. Patent*, 2.150.694, (1939)
- 4 S. M. Stevels, *Glass Industry, N. Y.* **32**,657 (1954).
- 5 H. J. Trap, J. M. Stevels, *V Internationaler Glas Kongres, VI*, **23**, (1959).
- 6 R. Lozada-morales y M.E. Zayas, "Effect of the Eu 3 + Addition on Photoluminescence and Microstructure of", *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** 3084–3088 (2013).
- 7 A. E. Ersundu, "Stability of the \square -TeO 2 phase in the binary and ternary TeO 2 glasses", European Ceramic Society, (2010).
- 8 A. Tanaka, S. Onari, y T. Arai, "CdSe microcrystals", *Physical review*, **45** [12] (1992).
- 9 M.E. Camilo, E.D.O. Silva, L.R.P. Kassab, J. a. M. Garcia, y C.B. de Araújo, "White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses", *J. Alloys Compd.*, **644** 155–158 (2015).
- 10 C.O. Correia, Á.J. Leite, y J.F. Mano, "Chitosan/bioactive glass nanoparticles scaffolds with shape memory properties", *Carbohydr. Polym.*, **123** 39–45 (2015).
- 11 M. Jiménez de Castro, R. Serna, J. Toudert, J.M. Fernández Navarro, y E. Haro-Poniatowski, "Thermo-optical properties of Bi nanoparticles embedded in germanate glasses and alumina thin films", *Ceram. Int.*, **41** [6] 8216–8222 (2015).
- 12 A. Osaka, Q. Jianrong, Y. Miura, y T. Yao, "EXAFS of germanium in glasses of the GeO , -TeO , system", *J. Phys. Chem. Solids*, **191** 339–345 (1995).
- 13 C.H. Unnithan, P. Predeep, y S. Jayakumar, "Doping effect of copper in germanium tellurium semiconducting glass system", *J. Phys. Chem. Solids*, **64** [4] 707–709 (2003).

- 14 C. Jiang, P. Deng, J. Zhang, y F. Gan, "Emission properties of ytterbium-doped GeO₂ – TeO₂ glasses", *Non-Cristallines Solids*, **324** 91–94 (2004).
- 15 M. Mattarelli, "Optical spectroscopy of TeO₂ – GeO₂ glasses activated with Er³⁺ and Tm³⁺ ions", **351** 1759–1763 (2005).
- 16 B.L. Shivachev, T. Petrov, y H. Yoneda, "Synthesis and nonlinear optical properties of TeO₂ – Bi₂O₃ – GeO₂ glasses", *Non-Cristallines Solids*, **61** 493–496 (2009).
- 17 N. El-Kabany, "Effect of tellurium addition on the optical and physical properties of germanium selenide glassy semiconductors", *Vacuum*, **85** [1] 5–9 (2010).
- 18 A.G. Kalampounias, N.K. Nasikas, y G.N. Papatheodorou, "Journal of Physics and Chemistry of Solids tellurite glasses: A composition dependent Raman spectroscopic study", *J. Phys. Chem. Solids*, **72** [9] 1052–1056 (2011).
- 19 Y. Zhang, C. Lu, Y. Feng, L. Sun, Y. Ni, y Z. Xu, "Effects of GeO₂ on the thermal stability and optical properties of Er³⁺ / Yb³⁺ -codoped oxyfluoride tellurite glasses", *Mater. Chem. Phys.*, **126** [3] 786–790 (2011).
- 20 G. Upender, C.P. Vardhani, S. Suresh, A.M. Awasthi, y V.C. Mouli, "Structure , physical and thermal properties of WO₃ – GeO₂ – TeO₂ glasses", *Materials chemistry and Physic*, **121** 335–341 (2010).
- 21 L. Reyes, P. Kassab, M. Eiji, C. Taveira, D. Mariano, y J. Roberto, "Effects of gold nanoparticles in the green and red emissions of TeO₂ – PbO – GeO₂ glasses doped with Er³⁺ – Yb³⁺", *Optical Materials*, **33** 1948–1951 (2011).
- 22 G. Yankov, L. Dimowa, N. Petrova, M. Tarassov, K. Dimitrov, T. Petrov, y B.L. Shivachev, "Synthesis , structural and non-linear optical properties of TeO₂ – GeO₂ – Li₂O glasses", *Optical Materials*, **35** 248–251 (2012).
- 23 G. Monteiro, L.F. Santos, R.M. Almeida, y F.D. Acapito, "Local structure around Er³⁺ in GeO₂ – TeO₂ – Nb₂O₅ – K₂O glasses and glass-ceramics", *Non-cristallines Solids*, **377** 129–136 (2013).
- 24 Y.H. Li, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, H. Lin, Y.H. Li, B.J. Chen, E.Y.B. Pun, y H. Lin, "Multichannel transition emissions of Dy³⁺ in fiber-adaptive germanium tellurite glasses Multichannel transition emissions of Dy³⁺ in fiber-adaptive germanium tellurite glasses", *Applied physics*, **123507** [2013] (2014).
- 25 F. Gouraud, T. Chotard, y R. Karray, "Structural , mechanical and optical investigations in the TeO₂ -rich part of the TeO₂ e GeO₂ e ZnO ternary glass

- system”, *Solid states science*, **40** 20–30 (2015).
- 26 D. Bersani, G. Antonioli, P. Paolo, y Y. Dimitriev, “Coordination changes in tellurovanadate glasses containing ZnO or CdO”, **234** 293–299 (1998).
- 27 C. Ruvalcaba-cornejo, M. Flores-acosta, M. Elena, y R. Lozada-morales, “Photoluminescence properties of the ZnO – CdO – TeO₂ system doped with the Tb³⁺ and Yb³⁺ ions”, *Luminiscence*, **128** 213–216 (2008).
- 28 R. Hussin, N.S. Leong, y N.S. Alias, “Structural Investigation of Crystalline Host Phosphor Cadmium Tellurite Systems”, *fundamental science*, **5** 17–27 (2009).
- 29 G. Bilir, G. Ozen, D. Tatar, y M.L. Öveço, “Judd – Ofelt analysis and near infrared emission properties of the Er³⁺ ions in tellurite glasses containing WO₃ and CdO”, *Optics communications*, **284** 863–868 (2011).
- 30 G. Bilir y G. Ozen, “Optical absorption and emission properties of Nd³⁺ in TeO₂ – WO₃ and TeO₂ – WO₃ – CdO glasses”, *Phase transitions*, **406** 4007–4013 (2011).
- 31 C. Ruvalcaba-cornejo, M.E. Zayas, S.J. Castillo, R. Lozada-morales, y M. Pérez-tello, “Optical and thermal analysis of ZnO – CdO – TeO₂ glasses doped with Nd³⁺”, *Optical Materials*, **33** 823–826 (2011).
- 32 A.E. Ersundu, “Glass formation area and characterization studies in the CdO – WO₃ – TeO₂ ternary system”, *European ceramic Society*, (2011).
- 33 N. Solak y S. Aydin, “Phase equilibria and glass formation studies in the (1 – x) TeO₂ – x CdO (0 . 05 ≤ x ≤ 0 . 33 mol) system”, *European ceramic Society*, **32** 603–610 (2012).
- 34 P.G. Pavani, M. Prasad, y V.C. Mouli, “DSC , ESR and optical absorption studies of Cu²⁺ ion doped in boro cadmium tellurite glasses”, *J. Alloys Compd.*, **527** 5–9 (2012).
- 35 M.S. Gaafar, I. Shaarany, y T. Alharbi, “Structural investigations on some cadmium-borotellurate glasses using ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques”, *J. Alloys Compd.*, **616** 625–632 (2014).
- 36 S. Narushima, “Electronic structure and transport properties in the transparent

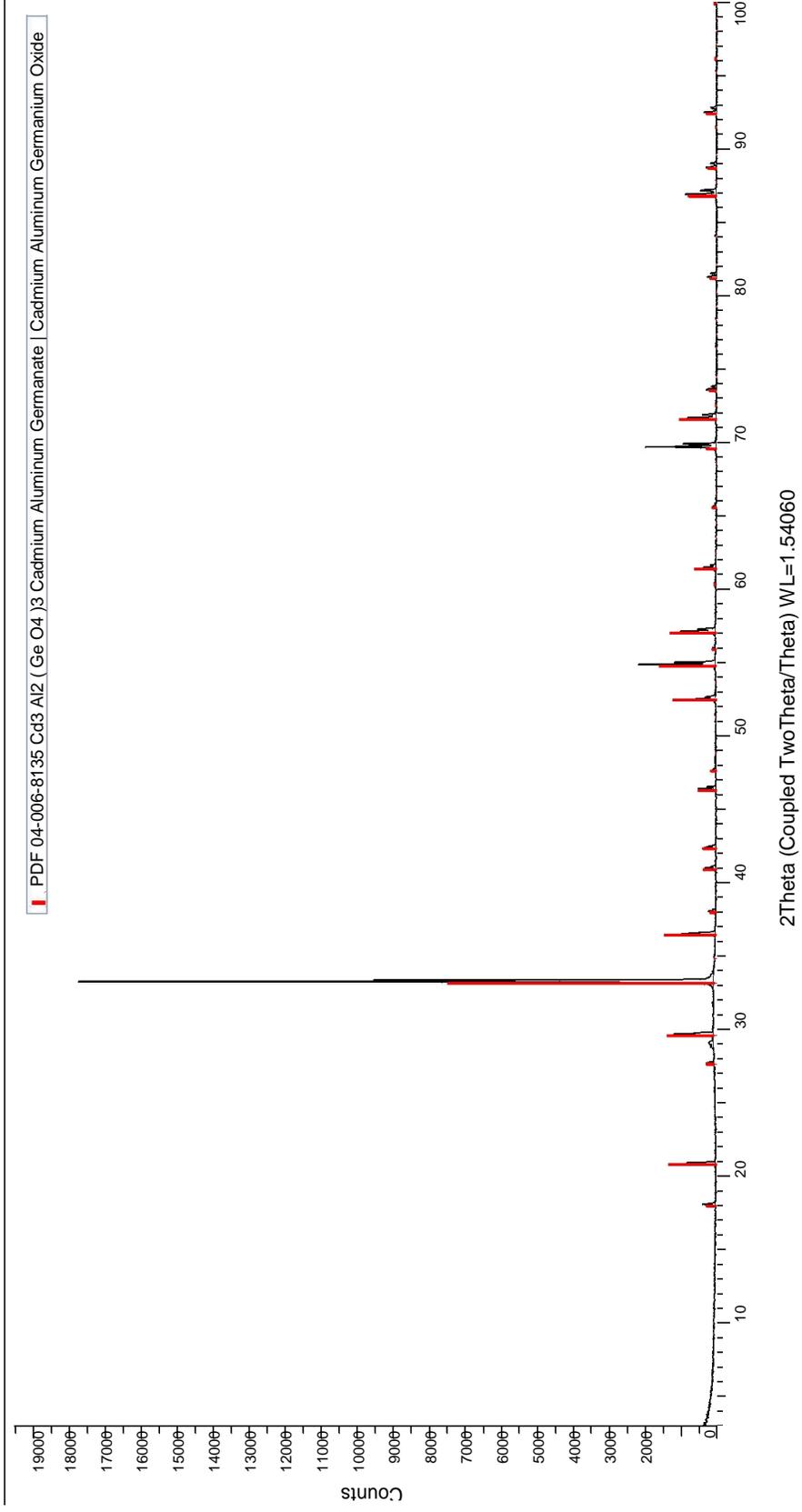
amorphous oxide semiconductor $2 \text{ CdO} \cdot \text{GeO}_2$, *Physical review*, 1–8 (2002).

- 37 G. Brusatin, M. Guglielmi, y A. Martucci, “ GeO_2 -Based Sol – Gel Films”, **44** [1997] 3139–3144 (2000).
- 38 A.C. Hannon, I. Facility, U. Kingdom, D. Di Martino, L.F. Santos, y R.M. Almeida, “Ge - O Coordination in Cesium Germanate Glasses”, 3342–3354 (2007).
- 39 E.A. Carvalho, A.P. Carmo, M.J. V Bell, V. Anjos, L.R.P. Kassab, y D.M. Silva, “Optical and thermal investigation of $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$ thin films doped with Au and Ag nanoparticles”, *Thin Solid Films*, **520** [7] 2667–2671 (2012).
- 40 C. Blancheti, K. Le Foulgoc, H.L. Ma, X.H. Zhang, y J. Lucas, “Tellurium halide glass fibers : preparation and applications”, **184** 200–203 (1995).
- 41 B. Bureau, C. Boussard-ple, M. Lefloch, J. Troles, J. Lucas, D. Rennes, y D. Beaulieu, “ ^{77}Se Selenium - Tellurium Sequences in Binary Glasses as Depicted by and NMR”, **33** [0] 6130–6135 (2005).
- 42 F.B. Erim y M.L. Ovec, “Raman characterizations and structural properties of the binary $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$, $\text{TeO}_2 - \text{CdF}_2$ and ternary $\text{TeO}_2 - \text{CdF}_2 - \text{WO}_3$ glasses”, **2009** [November 2009] 797–807 (2010).
- 43 D. Yin, Y. Qi, S. Peng, S. Zheng, F. Chen, G. Yang, X. Wang, y Y. Zhou, “ $\text{Er}^{3+} / \text{Tm}^{3+}$ codoped tellurite glass for blue upconversion — Structure , thermal stability and spectroscopic properties”, *J. Lumin.*, **146** 141–149 (2014).
- 44 S. Sailaja, C. Nageswara Raju, C. Adinarayana Reddy, B. Deva Prasad Raju, Y.-D. Jho, y B. Sudhakar Reddy, “Optical properties of Sm^{3+} -doped cadmium bismuth borate glasses”, *J. Mol. Struct.*, **1038** 29–34 (2013).
- 45 Leonidas Tcheichvili, “Un vidrio de fluoruro de plomo”, 461–474, (1968).
- 46 G.W. Brady, “Structure of Tellurium Oxide Glass”, *J. Chem. Phys.*, **27** [1] 300 (1957).
- 47 J. Alvarado-Rivera, D. A. Rodríguez-Carvajal, M.D.C. Acosta-Enríquez, M.B. Manzanares-Martínez, E. Álvarez, R. Lozada-Morales, G.C. Díaz, A. de Leon, *et al.*, “Effect of CeO_2 on the Glass Structure of Sodium Germanate Glasses”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **97** [11] 3494–3500 (2014).

- 48 N. Solak y S. Aydin, "Glass formation area and characterization studies in the CdO – WO₃ – TeO₂ ternary system", **31** 2775–2781 (2011).
- 49 Z. Yang, S. Xu, J. Yang, L. Hu, y Z. Jiang, "Thermal analysis and optical transition of Yb³⁺, Er³⁺ co-doped lead – germanium – tellurite glasses", **2** (2004).
- 50 L. Ma. Y. Chen, Z. Wei, H. Cai, F. Zhang, y X. Wu, "Facile method to prepare CdS nanostructure based on the CdTe films", *Appl. Surf. Sci.*, **349** 740–745 (2015).
- 51 V. Dzhagan, I. Lokteva, C. Himcinschi, X. Jin, J. Kolny-Olesiak, y D.R. Zahn, "Phonon Raman spectra of colloidal CdTe nanocrystals: effect of size, non-stoichiometry and ligand exchange", *Nanoscale Res. Lett.*, **6** [1] 79 (2011).
- 52 G.E. Rachkovskaya, G.B. Zakharevich, "IR SPECTRA OF TELLURIUM GERMANATE GLASSES AND THEIR STRUCTURE," *Journal Applied Spectroscopy*, **74** [1] 78–81 (2007).
- 53 S. Gowrishankar, L. Balakrishnan, y N. Gopalakrishnan, "Band gap engineering in Zn(1-x)Cd_xO and Zn(1-x)Mg_xO thin films by RF sputtering", *Ceram. Int.*, **40** [1] 2135–2142 (2014).
- 54 S. Duman, G. Turgut, F.Ş. Özçelik, y B. Gurbulak, "The synthesis and characterization of sol–gel spin coated CdO thin films: As a function of solution molarity", *Mater. Lett.*, **126** 232–235 (2014).
- 55 V. Sreenivasulu, G. Upender, V. Chandra Mouli, y M. Prasad, "Structural, thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-CdO-BaO glasses doped with VO(2.)", *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **148** 215–222 (2015).
- 56 M. a. Grado-Caffaro y M. Grado-Caffaro, "A quantitative discussion on band-gap energy and carrier density of CdO in terms of temperature and oxygen partial pressure", *Phys. Lett. A*, **372** [27-28] 4858–4860 (2008).
- 57 W.C. Huang, H. Jain, y M. a. Marcus, "Structural study of Rb and (Rb,Ag) germanate glasses by EXAFS and XPS", *J. Non. Cryst. Solids*, **180** [1] 40–50 (1994).
- 58 A. Mekki, D. Holland, K.A. Ziq, y C.F. Mcconville, "Structural and magnetic properties of sodium iron germanate glasses", **272** 179–190 (2000).

- 59 Z. Liu y L.Y. Liu, "Afterglow energy transfer in $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Dy}$ ", *Phys. Status Solidi*, **202** [9] 1814–1817 (2005).
- 60 Fernandez Navarro J.M, "Libro el Vidrio", segunda edición 1991, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid España.
- 61 A. V. Moholkar, G.L. Agawane, K.U. Sim, Y. Bin Kwon, D.S. Choi, K.Y. Rajpure, and J.H. Kim, "Temperature dependent structural, luminescent and XPS studies of $\text{CdO}:\text{Ga}$ thin films deposited by spray pyrolysis," *J. Alloys Compd.*, 506 [2] **794–799** (2010).
- 62 M.A. Hamstra, H.F. Folkerts, and G. Blasse, "The luminescence of filled s-shell ions in hexavalent tellurium compounds," *Mater. Res. Bull.*, 30 [1] **93–96** (1995).
- 63 D. Feng, Q. He, M. Lu, W. Li, W. Song, P. Wang, y B. Peng, "Investigations on the photoluminescence spectra and its defect-related nature for the ultraviolet transmitting fluoride-containing phosphate-based glasses", *J. Non. Cryst. Solids*, **425** 130–137 (2015).
- 64 D. Pasiński, E. Zych, y J. Sokolnicki, "Relationship between structure and luminescence properties in Ce^{3+} or Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped garnet phosphors for use in white LEDs", *J. Lumin.*, **169** 862–867 (2015).
- 65 G. Blasse, A. Brill, "Fluorescence of Eu^{2+} Garnets Containing Pentavalent Vanadium", *J. Electrochem*, [1] **250–252** (1967).

MUESTRA 7 (Coupled TwoTheta/Theta)



0.9731 9	104.65 5	2	12	3	1	0.8105 5	143.73 4	3	13	7	2
0.9607 9	106.59 2	2	10	7	3	0.8069 3	145.34 1	5	12	8	4
0.9547 7	107.56 7	3	12	4	0	0.8033 5	147.01 6	2	12	9	1
0.9488 6	108.54 8	2	11	5	4						
0.9373 6	110.52 6	5	11	6	3						
0.9317 6	111.52 5	5	10	8	2						
0.9262 6	112.53 1	2	9	8	5						
0.9155 6	114.56 5	3	11	7	2						
0.9103 4	115.59 5	27	12	4	4						
0.9052 1	116.63 3	2	12	5	3						
0.9001 7	117.68 1	50	12	6	0						
0.8952 1	118.73 9	3	13	3	2						
0.8903 3	119.80 8	10	12	6	2						
0.8855 3	120.88 8	2	11	7	4						
0.8761 6	123.08 7	2	10	9	3						
0.8715 8	124.20 7	15	8	8	8						
0.8670 8	125.34 2	2	11	8	3						
0.8626 4	126.49 3	2	12	6	4						
0.8582 7	127.66 2	2	10	7	7						
0.8539 7	128.85 0	5	10	8	6						
0.8497 4	130.05 7	2	12	7	3						
0.8414 4	132.53 9	4	14	3	1						
0.8373 9	133.81 8	7	12	8	0						
0.8333 9	135.12 5	2	11	8	5						
0.8294 5	136.46 2	42	12	8	2						
0.8255 7	137.83 3	2	14	3	3						
0.8217 4	139.24 1	28	14	4	2						
0.8179 6	140.69 0	2	11	9	4						

PDF#27-1005: QM=Intermediate; d=Diffractometer; l= (Unknown)

Aluminum Germanium Oxide **Al6Ge2O13**

Radiation=CuK α 1 λ =1.5406 Filter=

Calibration= 2 θ =16.220-75.302 I/c(RIR)= Ref: Level-1 PDF

Orthorhombic (Unknown) Z= mp=

CELL: 7.655 x 7.775 x 2.924 <90.0 x 90.0 x 90.0> P.S=

Density(c) = 3.64 Density (m)= Mwt= Vol=174.0

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.43/X 2.24/7 1.55/5 2.58/4 2.73/3 2.93/3 1.35/2 1.29/2

2-Theta	d(\AA)	I(f)	(h k l)	d(c)	Delta	2T(c)	Delta
16.22	5.46	10	(1 1 0)	5.4548	0.0052	16.236	-0.015
23.266	3.82	6	(2 0 0)	3.8275	-0.0075	23.22	0.046
25.955	3.43	100	(2 1 0)	3.434	-0.004	25.925	0.03
30.484	2.93	25	(0 0 1)	2.924	0.006	30.548	-0.064
32.778	2.73	30	(1 0 1)	2.7315	-0.0015	32.759	0.019
34.742	2.58	35	(1 1 1)	2.5771	0.0029	34.782	-0.04
36.495	2.46	16	(1 3 0)	2.4548	0.0052	36.575	-0.08
37.12	2.42	6	(3 1 0)	2.4244	-0.0044	37.05	0.07
38.609	2.33	16	(2 0 1)	2.3236	0.0064	38.721	-0.111

40.226	2.24	65	(1 2 1)	2.235	0.005	40.321	-0.095
41.988	2.15	16	(2 3 0)	2.146	0.004	42.07	-0.082
47.383	1.917	10	(4 0 0)	1.9137	0.0033	47.469	-0.085
48.789	1.865	6	(3 1 1)	1.8663	-0.0013	48.752	0.037
50.048	1.821	6	(3 3 0)	1.8183	0.0027	50.128	-0.08
53.143	1.722	16	(3 2 1)	1.7233	-0.0013	53.099	0.044
56.591	1.625	1	(0 4 1)	1.6187	0.0063	56.83	-0.239
57.361	1.605	10	(4 0 1)	1.6013	0.0037	57.507	-0.146
57.953	1.59	4	(1 4 1)	1.5837	0.0063	58.206	-0.252
59.725	1.547	45	(3 4 0)	1.5462	0.0008	59.758	-0.033
62.585	1.483	4	(4 2 1)	1.4806	0.0024	62.698	-0.113
63.588	1.462	16	(0 0 2)	1.462	0	63.588	0
64.526	1.443	10	(2 5 0)	1.4406	0.0024	64.644	-0.118
65.39	1.426	4	(5 2 0)	1.4245	0.0015	65.467	-0.077
66.121	1.412	1	(1 1 2)	1.4122	-0.0002	66.113	0.008

68.594	1.367	6	(3 4 1)	1.3669	0.0001	68.601	-0.007
69.581	1.35	20	(1 5 1)	1.3514	-0.0014	69.501	0.08
71.463	1.319	4	(5 3 0)	1.3182	0.0008	71.515	-0.052
73.064	1.294	20	(2 5 1)	1.2923	0.0017	73.175	-0.111
73.928	1.281	16	(5 2 1)	1.2806	0.0004	73.953	-0.026
75.302	1.261	16	(6 1 0)	1.259	0.002	75.443	-0.141