

UNIVERSIDAD DE SONORA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS VÍTREOS
IMPURIFICADOS CON ALUMINIO, MEDIANTE EL MÉTODO DE SOL-GEL**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA

MANUEL ALFREDO HERNÁNDEZ OCHOA

DIRECTOR

DR. HUMBERTO ARIZPE CHÁVEZ

Hermosillo, Sonora

Enero de 2010

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

A mi hermosa esposa Alejandra Rodríguez Nieves, porque a lo largo de todo este proyecto siempre estuvo a mi lado brindándome su apoyo. A mi hijo Iván Hernández, por ser la fuerza que me impulsa a enfrentar los problemas y seguir el camino a la superación. A mis padres: Urbano Hernández y Consuelo Ochoa, por los sacrificios que afrontaron al darme la oportunidad de continuar mi educación.

INDICE

INTRODUCCIÓN	2
Monolitos vítreos y sus propiedades	3
CAPITULO 1. Consideraciones iniciales.....	6
1.1.-El proceso de Sol-Gel.....	6
1.2.-Silicatos.....	9
1.3.-Aluminio.....	10
CAPÍTULO 2. Métodos de Caracterización.....	14
2.1.-Difracción de Rayos X.....	14
2.2.-Absorción óptica en el Visible.....	15
2.3.-Absorción óptica en Infrarrojo.....	16
2.4.-Espectroscopía de energía dispersa (EDS).....	19
2.4.-Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	20
2.5.-Luminiscencia.....	22
CAPÍTULO 3. Métodos de Preparación.....	25
3.1.-Preparacion del Aluminio.....	25
3.2.-Preparacion de las muestras sin impurezas.....	26
3.3.- Preparación de los monolitos de SiO ₂ con Al(NO ₃) ₃	26
3.4.-Tratamiento térmico.....	28
3.5.- Análisis químico.....	28
3.5.1.- Relaciones atómicas.....	28
3.5.2.-Razones Molares.....	29
CAPÍTULO 4. Resultados y análisis.....	31
4.1.-Características físicas de las muestras.....	31
4.2.-Difracción de Rayos X.....	33
4.3.-Absorción óptica.....	34
4.3.1.-VIS-UV.....	34
4.3.2.-Absorción Infrarroja.....	35
4.4.-Análisis EDS.....	42
4.5.-Microscopía de Transmisión (TEM).....	45
4.6.-Análisis de Luminiscencia.....	46
CAPITULO 5. Conclusiones y perspectivas.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de arreglos moleculares en un sólido amorfo y en un cristal.....	4
Figura 1.1. Productos del proceso de Sol-Gel.....	6
Figura 1.2. Regiones de miscibilidad en el ternario TEOS-ETANOL-AGUA.....	7
Figura 1.3. Esquema de una molécula de SiO ₂	9
Figura 2.1. Ley de Bragg.....	14
Figura 2.2. Espectrometro Lambda 19.....	16
Figura 2.3. Elementos para el cálculo de la absorción por reflectancia difusa.....	16
Figura 2.4. Energía de electrones dispersados (EDS).....	20
Figura 2.5. Imagen de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	21
Figura 2.6. Esquema de un equipo de Luminiscencia.....	23
Figura 2.7. Equipo de luminiscencia del laboratorio de estado sólido, utilizado en nuestras medidas.....	23
Figura 3.1. Secuencia de preparación de la solución de aluminio.....	25
Figura 3.2. Secuencia de preparación de monolitos por el método de Sol-Gel.....	27
Figura 4.1. Monolitos de Al-SiO ₂ con tratamiento térmico. De izquierda a derecha, muestra 23, muestra 24.....	32
Figura 4.2. Monolitos de Al-SiO ₂ con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico.....	32
Figura 4.3. Espectros de difracción de Rx de las muestras con TT.....	33
Figura 4.4. Absorción óptica de todas las muestras.....	34
Figura 4.5. Modos de vibración TO en el modelo de red desordenada de unidades SiO ₂	36
Figura 4.6. Absorción infrarroja de vidrio solo.....	36
Figura 4.7. Deconvolución en 5 bandas gaussianas. (La línea punteada corresponde al ajuste).....	37
Figura 4.8. Absorción Infrarroja de todas las muestras.....	38
Figura 4.9. Absorción IR: Descomposición Gaussiana.....	39
Figura 4.10. Espectros de energía dispersa de la muestra 23 (a) y 24 (b) sin tratamiento térmico.....	42
Figura 4.11. Espectros de energía dispersa de la muestra 23 (a) y 24 (b) con tratamiento térmico.....	43
Figura 4.12. Imágenes de TEM de las muestras 23 (a) sin TT y 24 (b) con tratamiento térmico.....	45
Figura 4.13. Espectros de excitación de las muestras 23 sin TT (a) y con TT (b).....	46
Figura 4.14. Espectros de emisión de las muestras 23 sin TT (a) y con TT (b).....	47

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. VALORES DE VOLUMEN Y MASA DE CADA MUESTRA ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE GELACIÓN.....	31
TABLA 2. PORCENTAJES DE REDUCCIÓN FINAL DE VOLÚMENES Y DE MASA EN CADA MUESTRA.....	31
TABLA 3. RAZONES ENTRE ÁREAS DE AJUSTES GAUSSIANOS PARA LOS PRINCIPALES PICOS DE ABSORCIÓN IR MUESTRA/VIDRIO	41
TABLA 4. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 23 (a) SIN TT	42
TABLA 5. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 24 (b) SIN TT	43
TABLA 6. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 23 (a) CON TT.....	44
TABLA 7. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 24(b) CON TT.....	44

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene por objeto describir el proceso llamado Sol-Gel para la producción de vidrios transparentes, cuya estructura es una red amorfa (desordenada) de tetraedros formados por unidades de SiO_2 . Asimismo, se describe un método para introducir un metal, aluminio en este caso, con el objeto de estudiar las propiedades ópticas y las propiedades estructurales de estos vidrios. Los monolitos vítreos producidos por Sol-Gel constituyen una clase muy importante de materiales ópticos por varias razones de orden práctico:

- Se pueden fabricar en muestras de área grande.
- Como el material es amorfo, se puede impurificar por ejemplo con metales, y/o tierras raras, que poseen bandas intensas de absorción, que no son afectadas por la matriz del vidrio.
- Tradicionalmente, los vidrios son producidos fundiendo materiales precursores a alta temperatura. El método de Sol-Gel permite obtener vidrios a temperatura ambiente, con las consecuentes ventajas del ahorro en energía y equipo especializado.
- El proceso permite una amplia gama de formas y tamaños en los productos finales en forma de xerogeles, películas delgadas, fibras, etc.

Los vidrios preparados mediante el método de Sol-Gel son silicatos obtenidos de precursores a base de Si. El TEOS (Tetraetil-ortosilicato) es el precursor utilizado en este trabajo. Esta sustancia no es soluble en el agua, pero se puede disolver en alcohol, e hidrolizarse posteriormente en solución acuosa acidificada. A continuación se siguen procesos de "envejecimiento", "secado" y "tratamientos térmicos", hasta obtener un vidrio sólido.

Las impurezas pueden ser fácilmente incorporadas en el vidrio en forma de sales y/o nitratos, durante el proceso de mezcla de las soluciones. En tanto que los vidrios tradicionales pierden su naturaleza amorfa cuando las concentraciones de impurezas pasan del 0.5 atm %, los vidrios preparados por Sol-Gel pueden mantener la estructura amorfa aun para concentraciones de impurezas del 10 atm% ^[1]

Estos vidrios tienen un gran potencial de aplicaciones en óptica y electrónica. ^[2] En particular, los vidrios impurificados con tierras raras exhiben bandas de emisión adecuadas para la fabricación de láseres. La emisión de tierras raras puede ser estimulada mediante agregación de ciertos metales como el aluminio.^[3] Una pequeña concentración de aluminio en los vidrios impurificados con tierras raras estimula la fluorescencia. Por otro lado, el aluminio agregado como impureza en matrices vítreas, mejora las propiedades de dureza y transparencia, como son los cerámicos a base de nitrato de aluminio (NAI), titanato de aluminio (β - Al_2TiO_5), etc. Ciertos materiales a base de polímeros, en forma de película delgada, se vuelven resistentes al calor, cuando son recubiertos con películas de Sol-Gel a base de aluminio. Muchos de estos materiales se producen mediante el óxido de aluminio llamado alúmina (Al_2O_3)^[4-7]

Tal es la importancia de estudiar las propiedades ópticas de los vidrios impurificados con aluminio, preparados por este método.

Monolitos vítreos y sus propiedades.

Tanto los monolitos vítreos, como los cristales de cuarzo, consisten en arreglos atómicos de unidades SiO_2 . El cuarzo exhibe un ordenamiento atómico con patrones repetidos de SiO_2 en grupos de 4, mientras que el vidrio consiste de arreglos desordenados aunque rígidos. Por tanto, los vidrios son amorfos.

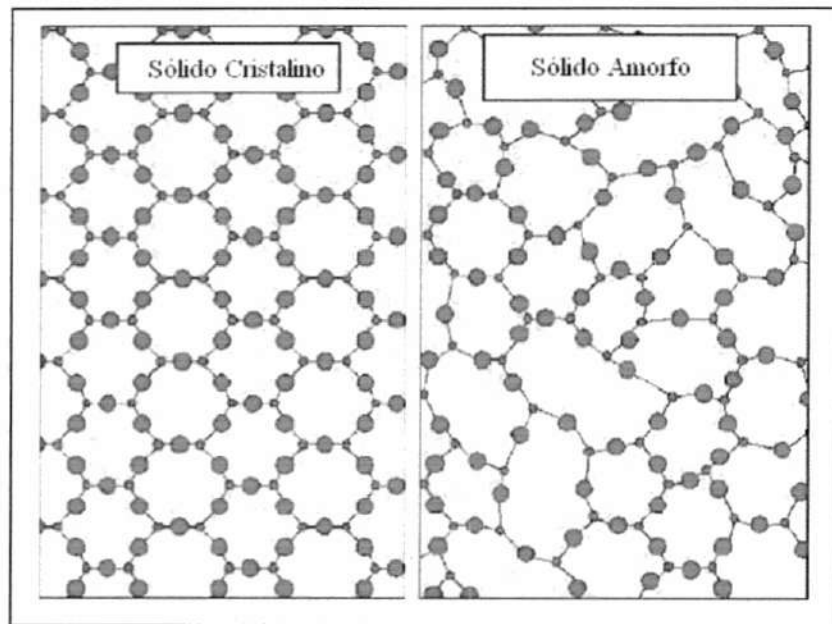


Figura 1. Representación de arreglos moleculares en un sólido amorfo y en un cristal

REFERENCIAS

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Boston (1990).
- [2] L. Hench, J. West, *Chemistry Review* 90 (1990) 33-72.
- [3] M. J. Lochhead, *Luminescence Spectroscopy of Europium (III) - Doped Silica Gels and Silicate Glasses*, Ph.D dissertation.
- [4] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Boston, 1990).
- [5] L.C. Klein, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **123**, 437 (1993).
- [6] L.L. Hench and J.K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33 (1990).
- [7] J.Wen, V.J. Vasudevan, and G.L. Wilkes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*

CAPITULO 1. Consideraciones iniciales

1.1.-El proceso de Sol-Gel

El proceso de Sol-Gel ha sido conocido por más de un siglo, y se ha utilizado para producir materiales con alta pureza y homogeneidad, en procesos a baja temperatura.

En general, el proceso involucra un cambio de estado líquido (coloidal) a un estado sólido (gel). Con este proceso es posible fabricar vidrios en una gran variedad de formas, tales como: películas delgadas, fibras, monolitos, materiales porosos, etc. A continuación se muestra una imagen con los posibles caminos a seguir durante el proceso y los resultados obtenidos, figura 1.1.

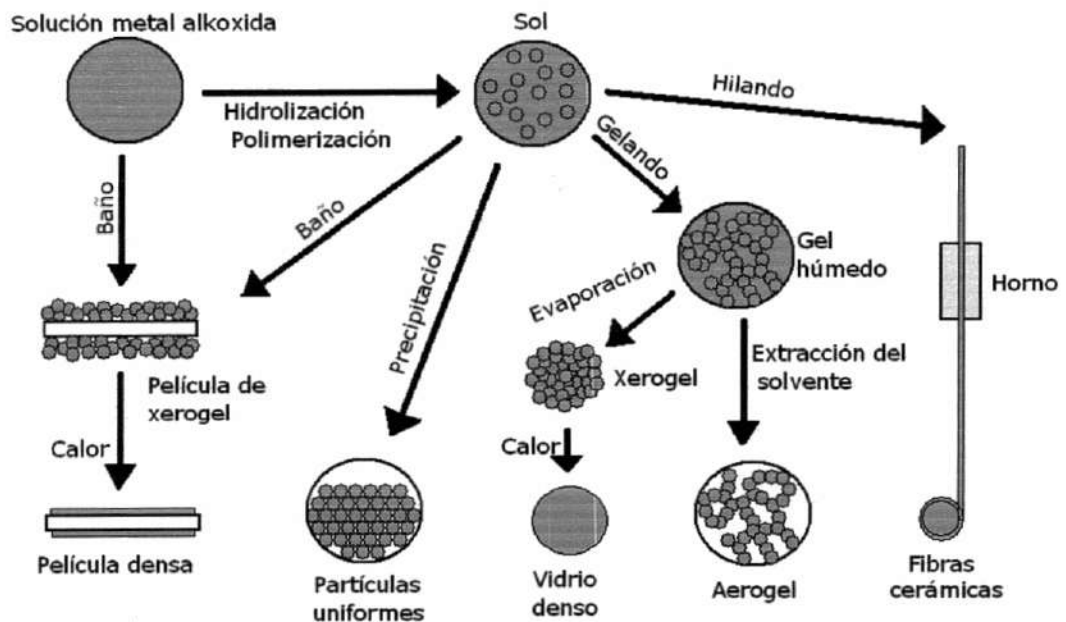


Figura 1.1. Productos del proceso de Sol-Gel

Para obtener sistemas vítreos a base de SiO_2 , el proceso se denomina "ruta alcoxida", la cual utiliza básicamente tetraetil-ortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, comúnmente llamado TEOS, como precursor. Esta solución reacciona con la

humedad del medio ambiente, aunque se disuelve fácilmente en alcohol. El sistema ternario

TEOS-ETANOL-H₂O

presenta, a temperatura ambiente, una región de miscibilidad aproximadamente descrita por la figura 1.2.

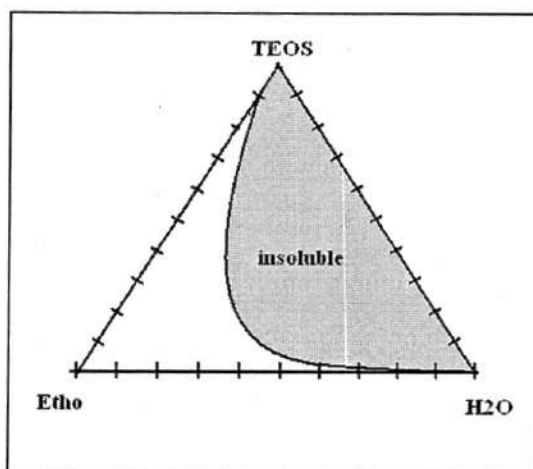
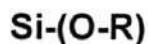


Figura 1.2. Regiones de miscibilidad en el ternario TEOS-ETANOL-AGUA

La hidrolización del TEOS en agua es descrita en la siguiente reacción:



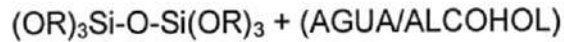
Se llama grupo alcóxido (OR) al enlace químico entre una molécula orgánica y un átomo de oxígeno. En nuestro caso R representa el orgánico (C₂H₅). Los grupos OH se denominan "Hidroxilo". La unión R-OH es un alcohol. Para el caso del TEOS, su descripción genérica es:



Las reacciones de hidrólisis del TEOS son reversibles, y se requiere de agua en exceso para mantener equilibrado el lado derecho de la ecuación. En ese caso, todos los grupos OR son reemplazados por grupos hidroxilo (OH), de acuerdo con la siguiente reacción:



Como resultado de la hidrolización, aparecen enlaces siloxano (Si-O-Si) entre pares de moléculas parcialmente hidrolizadas:



Esta parte del proceso se denomina "polimerización", y produce la red tridimensional sólida de siloxanos. Un polímero es una molécula de gran tamaño formada por cientos (o miles) de unidades llamadas monómeros. El número de enlaces que puede formar el monómero, con sus alrededores, se llama "funcional". En el caso del alcóxido de silicio, la hidrolización completa del monómero Si(OH)_4 es tetrafuncional

Adicionalmente, se requiere de un pequeño volumen de ácido como catalizador para acelerar la reacción.

La formación de cadenas de Si-O-Si, trae como consecuencia un cambio de fase de un *sol* a un *gel*. Esta fase aparece típicamente en el curso de 24 hrs después del mezclado inicial. Enseguida, el gel debe mantenerse en un ambiente de temperatura constante del orden de 30° C durante 2-4 semanas. Durante este tiempo, nuevas cadenas Si-O-Si aparecen mientras que las ya existentes se vuelven rígidas, y se forma una red sólida. El exceso de líquido es expulsado fuera de la red a través de los poros, el gel se encoge, disminuyendo el volumen, y la densidad aumenta. Este proceso se llama "envejecimiento". Un tratamiento térmico se requiere nuevamente, elevando la temperatura gradualmente desde 30° hasta alrededor de 100° C, lo que remueve el exceso de líquidos del material. El proceso se llama "secado" Este proceso no puede hacerse demasiado rápidamente, pues el encogimiento súbito del monolito puede producir fracturas. Finalmente, el vidrio se somete a tratamientos térmicos, con temperaturas del orden de 100-900° C, en donde se eliminan

residuos orgánicos, y se endurece el monolito. Este proceso se llama "Tratamiento térmico".

La formación de un óxido metálico, involucra la unión de un centro metálico con "puentes" oxígeno (M-O-M) o hidroxilo (M-OH-M), generando polímeros de la forma M-O o bien M-OH en solución. Este "sol" evoluciona hasta un sistema "bifase" conteniendo ambas líquido y sólido.

La unión metal-alcóxido, es un enlace entre un metal y una molécula compuesta de un óxido y un orgánico (R-O-M). Los miembros de esta familia se llaman "órgano-metálicos". Los alcóxidos metálicos son una especie de alcoholes, R-OH, en donde el átomo metálico ha reemplazado al Hidrógeno.

Estos compuestos denominados "híbridos", liberan una gran cantidad de masa al ser sometidos a tratamientos térmicos entre 300-400° C ^[1] lo que induce a encogimientos en el volumen del vidrio.

Los problemas más frecuentes que se encuentran en la preparación de los monolitos a base de Sol-Gel, son precisamente estas fracturas producidas durante los tratamientos térmicos.

1.2.-Silicatos

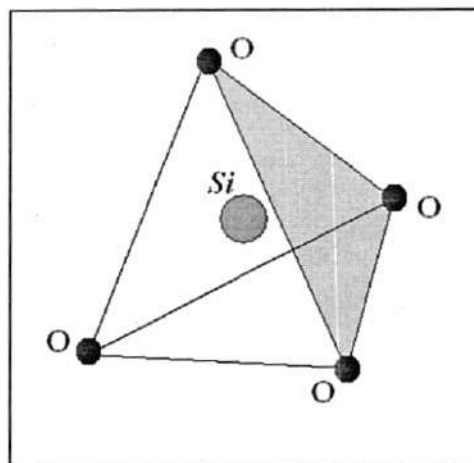


Figura 1.3. Esquema de una molécula de SiO₂

Los silicatos tienen como unidad estructural la molécula tetraédrica que se muestra en la figura 1.3. Estos tetraedros comparten cada uno de sus vértices con átomos de Si vecinos, originándose la estabilidad química del SiO_2 . Puesto que cada átomo de Oxígeno se comparte con otro de Si, la estequiometría es $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$. Con esta unidad es posible construir un vasto arreglo de estructuras como cadenas, planos y redes tridimensionales. Es posible encontrar formas cristalinas distintas de arreglos SiO_2 , como cuarzo, cristobalita, coesita, tridimita y koetita. La forma no cristalina (amorfa) se llama simplemente vidrio silicato. La estructura de este vidrio, es similar a la de un líquido, pues no existe arreglo definido de largo alcance entre sus componentes. Generalmente, el vidrio se obtiene en un reactor de fusión, calentando una mezcla de arena sílica y óxidos metálicos pulverizados. Esta fusión forma un líquido viscoso transparente y homogéneo, a una temperatura superior a 1000°C . Al sacarlo del horno, adquiere una rigidez que permite moldearlo. En el proceso de Sol-Gel, estas temperaturas no son requeridas, aunque el vidrio obtenido es de menor resistencia a la fractura.

1.3.-Aluminio

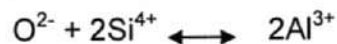
Ya que estamos usando aluminio en forma de nitrato como dopante, la molécula de NH_3 produce la precipitación del aluminio en forma de iones metálicos en la solución.

El aluminio tiene el símbolo químico Al, su número atómico es 13 y su peso atómico es 26.98. Es suave al tacto, ligero, de color gris claro, y muy resistente a la corrosión debido a la formación de una capa de óxido. Su densidad es de 2.6989 g/cm^3 y su punto de fusión es 669.7°C . La estructura cristalina de la celda unitaria es cúbica centrada en las caras (fcc) con constante de red 0.404 nm.

La configuración electrónica del aluminio es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$. Los tres electrones exteriores forman enlaces covalentes, que reaccionan en el medio acuoso del Sol-Gel, produciendo alúmina (Al_2O_3). Se pueden obtener en una reacción acuosa otras fases estables del aluminio como la mulita que tiene una composición intermedia entre la alúmina y la silimanita (Al_2SiO_5).

La alúmina puede presentarse en la matriz vítrea en diferentes fases, dependiendo del precursor utilizado, y de los tratamientos térmicos. El óxido de aluminio puede aparecer como bohemita, pseudobohemita, bayerita, etc. El resultado puede verse con medidas de luminiscencia, ya que cada fase presenta espectros en diferentes regiones. Aunque la forma más común de la alúmina es la llamada α - Al_2O_3 (corundum), pueden resultar otras fases, como el llamado β -corundum, que es Al_2O_3 con impurezas de sodio.

Los iones Al^{3+} en la matriz de SiO_2 , se producen mediante la reacción de intercambio: [2]



En la solución compleja, el catión Al^{3+} se une a seis moléculas de agua. Esta reacción se produce en un medio ligeramente ácido, ya que sólo así se destruye la capa de óxido protector del aluminio. Este ión tiene un diámetro de 0.54 Å.

Los monolitos vítreos preparados mediante Sol-Gel, dopados con aluminio, presentan ciertas características importantes, como una extrema dureza y una gran estabilidad química. La dureza proviene de la formación de óxidos: el aluminio puro se funde a 660° C, mientras que el óxido (Al_2O_3) se funde a 2054° C.

La alúmina (Al_2O_3), de naturaleza amorfa, presenta una serie de bandas de absorción en la región UV. Asimismo, el aluminio puro presenta picos de difracción de RX en la región situada entre $2\theta = 64$ y 66° .

Por su parte, la estructura amorfa de SiO_2 puede contener sitios llamados "defectos", y que están asociados con deformaciones de los enlaces Si-O, o bien con impurezas cuyos átomos pueden entrar sustitucionalmente en la red vítrea. Tal es el caso del aluminio: cuando éste substituye al Si, el tetraedro se deforma, sometándose a tensiones que pueden romper los enlaces -Si-O-Si-. En estos casos, el resultado es un átomo de Si con un electrón no apareado, que es igual a una vacancia de oxígeno. Este defecto se denomina centro E' .^[3] Este electrón no apareado, posee niveles de energía disponibles entre los suborbitales **s** y **p**, entre los cuales el electrón se mueve, absorbiendo y emitiendo energía.^[4]

REFERENCIAS

- [1] S. Katayama, K. Iwata, Y. Kubo, N. Yamada, Y. Nonaka, J. of Appl. Phys. 93, 10 pp 6000-6005 Mayo 2003
- [2] R. Angel, C. Prewitt, American Mineralogist 71 1476-1482 (1986)
- [3] V. S. Gorelik, A. E. Kozhevnikov, S. N. Mikov, P. P. Sverbil, and M. M. Stepanov
Journal of Russian Laser Research, Volumen 28, Numero 1, 2007
- [4] V. S. Vavilov, V. F. Kiselev, and B. N. Mukashev, Defects in Silicon and at Its
Surface [in Russian], Nauka, Moscow (1990).

CAPÍTULO 2. Métodos de Caracterización

2.1.-Difracción de Rayos X

La interferencia constructiva por la radiación de planos sucesivos se obtiene cuando

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

donde d es la distancia entre planos, n es un número entero y λ es la longitud de onda de los Rayos X. Para longitudes de onda menores que d , se tiene difracción. Por tal motivo se utilizan Rayos X, cuya longitud de onda (en Å) es menor que las distancias interatómicas.

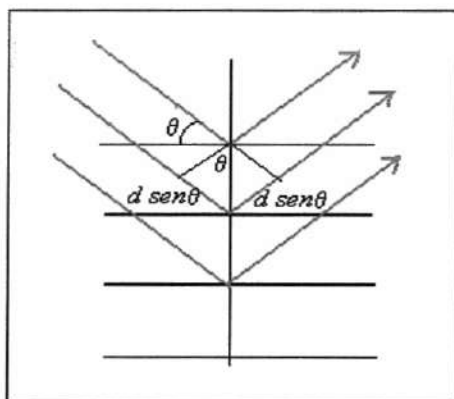


Figura 2.1. Ley de Bragg

Sólo ciertos valores de θ reflejarán rayos difractados en fase constructiva. Cada plano de átomos refleja alrededor de 10^{-3} a 10^{-5} de la radiación incidente. De modo que se requieren entre 10^3 y 10^5 planos para obtener un patrón de radiación de Bragg.

Los rayos X se producen cuando electrones muy energéticos son dirigidos hacia un blanco metálico como el molibdeno. Cuando los electrones golpean al blanco, se produce una radiación en todas direcciones, con varias longitudes de onda mezcladas, del orden de fracciones de nanómetro, y cuya intensidad

energética dependerá del voltaje en el tubo. La radiación emerge en valores de longitudes de onda bien definidos, los cuales son denominados K, L, M, etc. por los espectroscopistas. [1] Todos estos valores forman un espectro que caracteriza el material usado como blanco. Ordinariamente sólo la línea K es utilizada en RX, ya que las líneas menos energéticas son absorbidas rápidamente por el material. Aún así existen varias líneas en el conjunto K, denominadas K_{α} , K_{β} , etc.

2.2.-Absorción óptica en el visible

El método más sencillo para investigar la estructura de las bandas de energía de un material, es medir su espectro de absorción. Durante el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón desde un nivel bajo hasta un nivel superior. Cuando un rayo luminoso incide sobre un material, parte de la luz es absorbida y otra parte es transmitida a través del material. Cuando se mide la intensidad de la luz incidente I_0 y se compara con la luz transmitida I , el *coeficiente de absorción óptica* es:

$$\alpha = \frac{1}{d} \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.2)$$

donde d es el espesor de la muestra.

El procedimiento consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra sólida y posteriormente analizar la cantidad de luz absorbida. El haz de luz inicial es pasado a través de una serie de monocromadores y dividido en dos partes, una parte pasa a través de la muestra y la otra se usa como referencia. Las dos señales son enviadas a un detector para su procesamiento. La caracterización de las muestras se hizo en un espectrómetro, Perkin-Elmer Lambda 19, ubicado en el laboratorio de Estado Sólido del DIFUS.

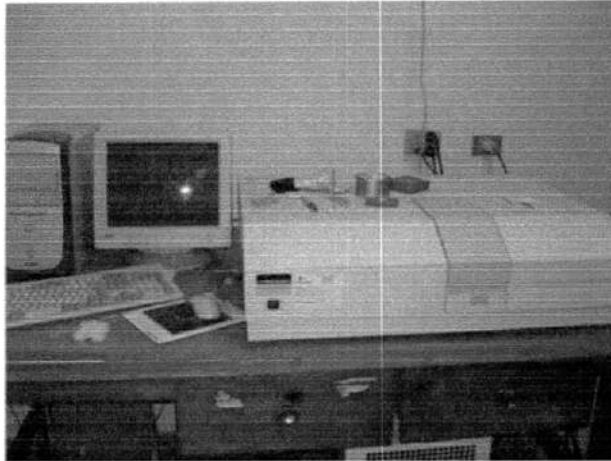


Figura 2.2. Espectrometro Lambda 19.

2.3.-Absorción óptica Infrarrojo (IR)

Cuando se tiene el material en forma de polvo, es posible medir su absorción óptica a través de la *reflexión difusa de la luz* incidente sobre el polvo.

Ya que la superficie del polvo no es un espejo, la reflexión ocurre en todas direcciones. Entonces hay que considerar un balance energético para modelar la reflexión. El modelo de Kubelka-Munk es el más utilizado para medir la absorción óptica de un polvo. Este modelo^[2] considera que las partículas dispersoras se encuentran distribuidas uniformemente sobre la superficie. La teoría trabaja perfectamente cuando más del 50 % de la luz es reflejada y menos del 20 % es transmitida

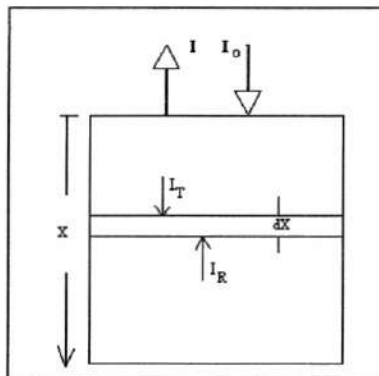


Figura 2.2. Elementos para el cálculo de la absorción por reflectancia difusa

Consideremos un espesor X de la muestra, con un haz monocromático incidente de intensidad I_0 . La luz que se refleja desde la superficie tiene intensidad I . A una distancia x , una lámina de espesor dx permite el paso de una intensidad I_T y refleja una intensidad I_R .

k es el coeficiente de absorción del polvo (valor límite de la absorción de energía por unidad de espesor, cuando el espesor tiende a cero).

S es coeficiente de dispersión del polvo (valor límite de la dispersión de la energía por unidad de espesor, cuando el espesor tiende a cero).

El efecto del elemento de espesor dx sobre I_T e I_R , está dado en las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dI_T}{dx} = (S + k)I_T - I_R S \quad (2.3)$$

I_T cambia en la fracción $(S + k)$, y se resta la luz dispersada.

$$\frac{dI_R}{dx} = -(S + k)I_R + I_T S \quad (2.4)$$

I_R cambia en la fracción $-(S + k)$ y se suma la luz incidente.

Dividiendo (2.7) por I_T y (2.8) por I_R , y luego restando, se tiene:

$$\frac{d}{dx} \left(Ln \frac{I_T}{I_R} \right) = 2(S + k) - S \left(\frac{I_R}{I_T} + \frac{I_T}{I_R} \right) \quad (2.5)$$

Si definimos $R = I/I_0$ como la reflectancia del polvo, y $r = I_R/I_T$ como la reflectancia de la lámina dx :

$$\frac{d}{dx} \left(Ln \frac{I}{r} \right) = 2(S + k) - S \left(r + \frac{1}{r} \right)$$

o bien:

$$\frac{dr}{r} = \left\{ -2(S + k) + S \left(r + \frac{1}{r} \right) \right\} dx \quad (2.6)$$

de aquí:

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{r \left\{ \left(r + \frac{1}{r} \right) - 2 \left(1 + \frac{k}{S} \right) \right\}} = S \int_0^x dx \quad (2.7)$$

Llamando $a = 1 + k/S$,

$$\int_{R'}^R \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} = S \int_0^x dx \quad (2.8)$$

La parte izquierda se puede integrar por el método de fracciones parciales, llegando a:

$$\text{Ln} \left[\left(\frac{R-a-b}{R-a+b} \right) \left(\frac{R'-a+b}{R'-a-b} \right) \right] = 2bSX \quad (2.9)$$

con $b = \sqrt{a^2 - 1}$

Considerando la situación límite cuando X tiende a infinito, R tiende a cierto valor (R_∞) y R' se puede tomar $R' = 0$, ya que representa la superficie del polvo, antes de que la radiación incidente sea reflejada.

Entonces, el lado izquierdo de (2.9) diverge, y por tanto

$R_\infty - a + b = 0$ o bien:

$$R_\infty = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{k}{S} - \sqrt{1 + \frac{2k}{S} + \frac{k^2}{S^2} - 1} = 1 + \frac{k}{S} - \sqrt{\frac{2k}{S} + \frac{k^2}{S^2}}$$

Si el polvo no absorbe radiación ($k = 0$), entonces $R_\infty = 1$. Del resultado anterior se obtiene finalmente que:

$$\frac{k}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.10)$$

El equipo permite obtener los valores de luz dispersada $R_{\infty}(\lambda)$, y de (2.10) se obtiene la fracción de luz absorbida (%) por una muestra de polvo.

Para la caracterización de las muestras se uso el equipo Nicolet IR spectrometer model 205 FT-IR.

2.4.-Espectroscopía de energía dispersa (EDS)

La espectroscopia de energía dispersa (EDS) mide el número de rayos X producidos por una muestra sólida cuando es irradiada por electrones, contra la energía de los rayos X dispersados. Mediante esta técnica se identifican y cuantifican los elementos constituyentes de cada muestra. Este análisis se efectúa mediante un equipo de microscopía de barrido superficial (SEM). Cuando la muestra es bombardeada por el flujo de electrones provenientes del SEM, algunos electrones de las capas interiores de los elementos de la superficie de la muestra son expulsados, dejando un hueco en su lugar, que es inmediatamente neutralizado por electrones de capas superiores, los cuales al decaer, liberan energía en forma de rayos X, como se muestra en la figura 2.3. Esta energía es característica para cada elemento. El detector de esta energía es un dispositivo de estado sólido que crea un pulso de carga eléctrica proporcional a la energía del rayo X que lo impacta. Esta carga se convierte a voltaje y se transmite a un amplificador, y a un analizador que a su vez, cuenta el número de impactos y los separa por energía.

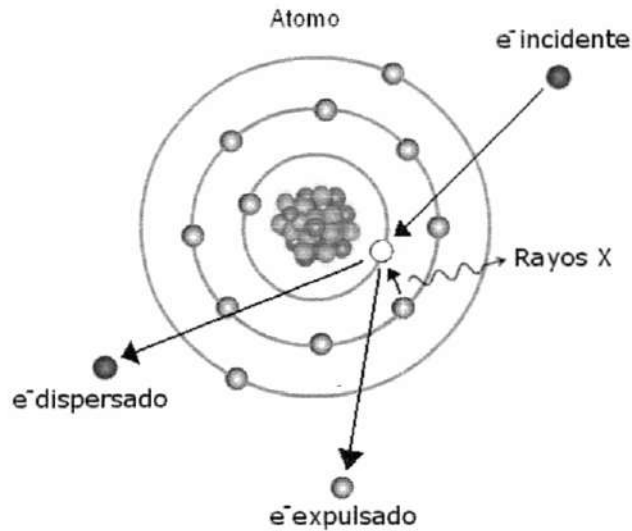


Figura 2.3. Energía de electrones dispersados (EDS)

2.4.-Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

El primer prototipo de microscopio electrónico de transmisión fue desarrollado entre 1931 y 1933 por Ernst Ruska y Max Knoll y para 1939 Siemens fabricó el primer TEM comercial.

Debido a la restricción de la longitud de onda de la luz visible en los microscopios ópticos tradicionales, el TEM utiliza un haz de electrones emitidos por un cañón localizado en la parte más alta. De acuerdo con el principio de Louis-Victor de Broglie los electrones se pueden comportar como una onda cuya longitud de onda es mucho menor a la de la luz visible, logrando con ello una mayor potencia amplificadora. El haz de electrones es acelerado y enfocado sobre la muestra con ayuda de lentes electromagnéticas, ya que los electrones interactúan con el campo magnético conforme a la fuerza de Lorentz, con otra serie de lentes electromagnéticas se logra expandir y proyectar la imagen sobre una pantalla fluorescente colocada en la parte más baja. Para finalizar el proceso la imagen puede ser guardada mediante el uso de una cámara digital o exponiendo una película fotográfica. En la imagen 2.4 se puede apreciar la

localización de los componentes principales de un microscopio electrónico de transmisión.

Durante todo el proceso el TEM debe operar a bajas presión, del orden de 10^{-4} y 10^{-8} KPa, con el fin de lograr una elevada diferencia de potencial para acelerar a los electrones sin que se produzca un arco eléctrico y para evitar que los electrones interfieran con los átomos del aire.

Con el uso de electrones como fuente de iluminación teóricamente es posible construir microscopios que puedan ver detalles subatómicos, pero en la práctica solo es posible aumentar un objeto hasta un millón de veces debido a las restricciones de la tecnología actual.



Figura 2.4. Imagen de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

- (a) Cañón de electrones
- (b) Lentes condensadores
- (c) Bombas de vacío y sistemas de control
- (d) Lentes de objetivo
- (e) Lentes de Proyección
- (f) Pantalla fluorescente
- (g) Páneles de operación
- (h) Depósito de película fotográfica

Para poder observar nuestras muestras fue necesario pulverizarlas muy finamente, el polvo obtenido se diluye en agua de modo que las partículas quedan difundidas uniformemente. Sobre un aro metálico que soporta una membrana muy fina de carbón, se coloca una gota del agua con las partículas y se deja reposar hasta que seca, una vez que ha secado la muestra ya está lista para colocarse en el TEM.

Las imágenes fueron obtenidas en el equipo TEM JEOL JEM-2010F ubicado en el Departamento de Física de la Universidad de Sonora.

2.5.-Luminiscencia

El proceso de luminiscencia consiste en hacer incidir sobre nuestra muestra una radiación, la cual es absorbida por la excitación de la estructura electrónica y posteriormente de nuevo emitida cuando los electrones regresan a su estado base.

El equipo de luminiscencia está compuesto por una fuente que provee la energía radiante, esta radiación pasa por un espectrómetro de excitación, el cual se encarga de seleccionar la frecuencia con la que se excitara a la muestra. Una vez que la muestra es excitada, esta emite radiación, la cual es filtrada por un espectrómetro de emisión con la finalidad de discriminar las frecuencias y observar en que frecuencia emite la muestra, al final se encuentra el detector encargado de convertir la luz en una señal eléctrica para ser procesada por un computador. Ver figura 2.5.

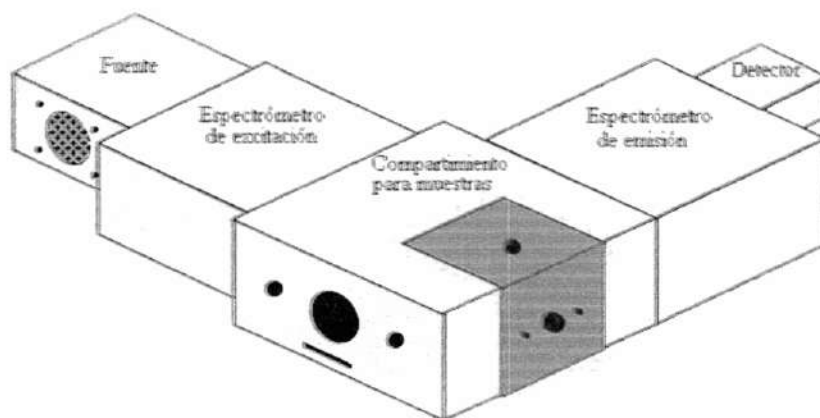


Figura 2.5. Esquema de un equipo de Luminiscencia

Las mediciones de las muestras fueron hechas en el equipo Fluorolog-3 modelo FL3-22, ubicadas en las instalaciones del DIFUS, figura 2.6

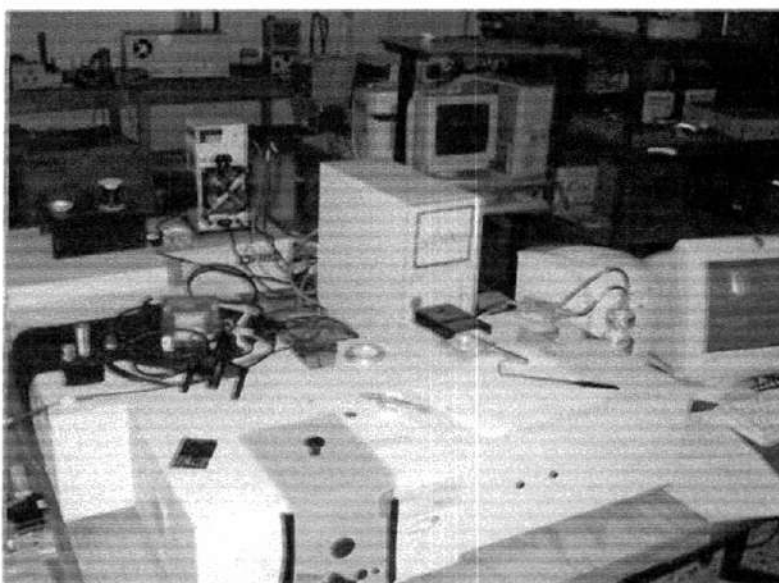


Figura 2.6. Equipo de Luminiscencia del Laboratorio de Estado sólido, utilizado en nuestras medidas

Referencias

- [1] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction" Addison Wesley, Second Ed. (1988)
- [2] Kubelka and Munk Zeit. Für Tekn. Physik, 12, p 593 (1931).

CAPÍTULO 3. Métodos de Preparación

3.1.-Preparación del Aluminio.

La preparación de las muestras inicia disolviendo 1.12 gr de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 19.6 ml de H_2O . Con el fin de acelerar la reacción se agregaron 10 gotas de HNO_3 al 5%. Esta solución es dividida en dos partes, una de 13 ml y otra de 6.6 ml. A los 13 ml obtenidos se le agregan 6.6 ml de H_2O de manera que se obtienen 19.6 ml, esta muestra se etiqueta con el número 23. Los 6.6 ml obtenidos de la división de la solución inicial se le agregan 13 ml de H_2O , de igual forma obteniendo 19.6 ml, esta muestra se etiqueta con el número 24. En la figura 3.1 se exhibe el diagrama de preparación de la solución de aluminio.

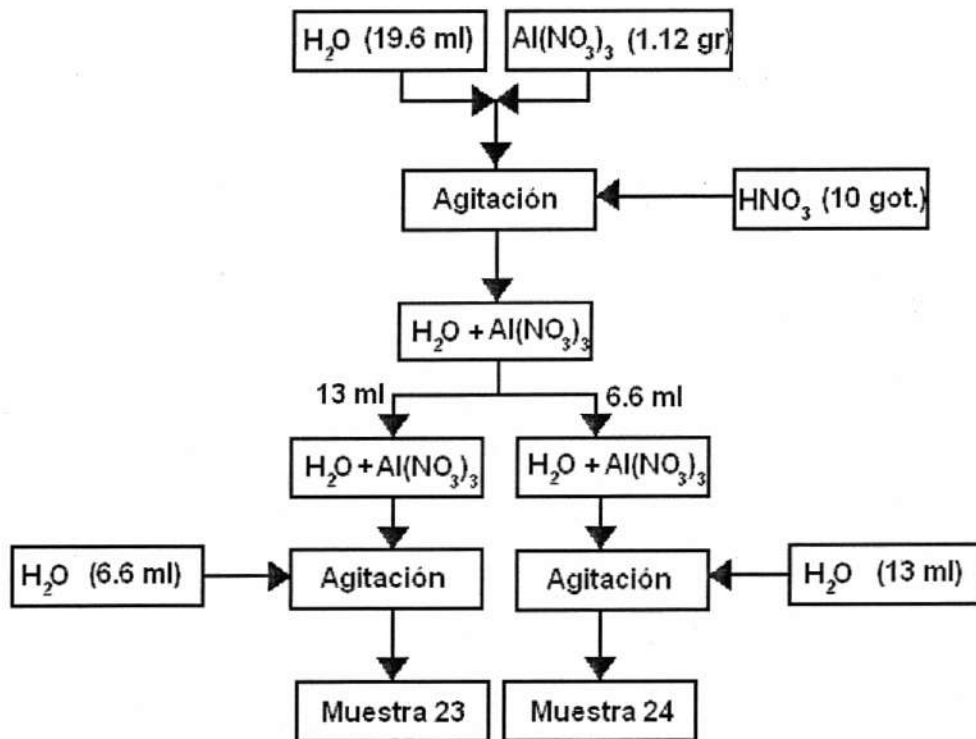


Figura 3.1. Secuencia de preparación de la solución de aluminio

En este momento se cuentan dos muestras, una etiquetada como 23 que contiene el doble de volumen de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ que la muestra etiquetada como 24.

3.2.-Preparacion de las muestras sin impurezas

Los primeros monolitos a preparar serán solo de SiO_2 , estos nos servirán como referencia. El orden de Mezclado de los reactivos es muy importante, ya que como se mencionó anteriormente el TEOS no es soluble en agua y tiene que disolverse primero en alcohol. Las cantidades de reactivos usados se muestra en la siguiente tabla.

TEOS	15.2 ml
Etanol	15.6 ml
H ₂ O	19.6 ml

El proceso inicia con el mezclado del TEOS y etanol en un vaso de precipitado, el cual es colocado en un agitador magnético y una vez que estos se han mezclado se agrega el agua. La solución se agita hasta que esta pasa de un tono opaco a un tono más transparente, si es necesario se le agregan gotas de HNO_3 al 5%, hasta lograr un $\text{pH} = 2$. La solución obtenida se coloca en recipientes cerrados de polivinilo de 1 x 1 x 5 cm, y se deja reposar a una temperatura de 30 °C, hasta que la muestra se vuelve solida, entre una y dos semanas.

3.3.- Preparación de los monolitos de SiO_2 con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Se fabricarán dos clases diferentes de monolitos, unos etiquetados con el numero 23 que contienen el doble de aluminio que los etiquetados con el numero 24. El proceso de fabricación de estos monolitos es básicamente el mismo que se describió anteriormente, excepto que en los 19.6 ml de agua

utilizada se disolvió previamente el $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, de acuerdo a lo descrito en la primera parte de este capítulo.

A las muestras etiquetadas como 23 se le agregaron 5 gotas de HNO_3 al 5% durante la última etapa de agitación, mientras que para las muestras etiquetadas como 24 no fue necesario agregar HNO_3 .

Ambas muestras, 23 y 24, fueron colocadas en recipientes de polivinilo cerrados, de 5 cm^3 y colocadas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta que solidificaron. En la figura 3.2 se muestra un diagrama del proceso a seguir para la fabricación de los monolitos.

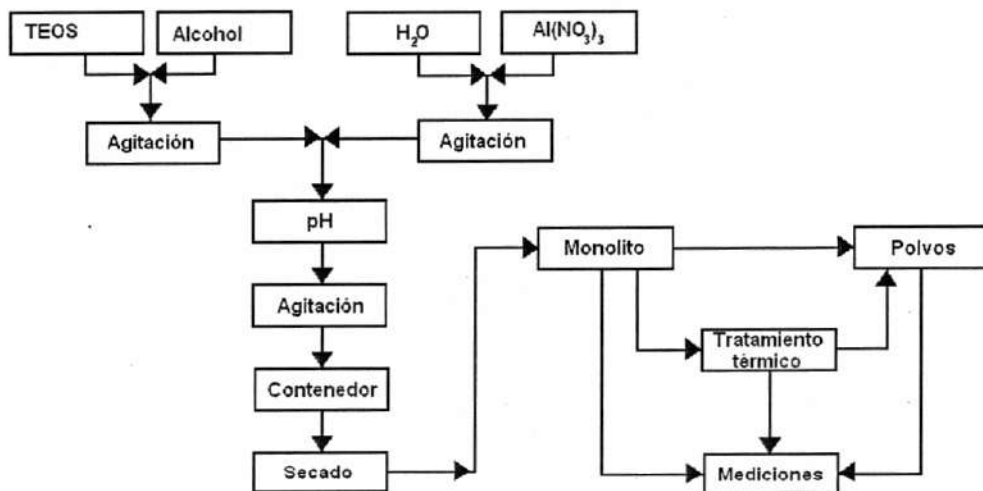


Figura 3.2. Secuencia de preparación de monolitos por el método de Sol-Gel

Al término de las dos semanas todas las muestras colocadas en los recipientes han solidificado obteniendo: 12 monolitos que solo contiene SiO_2 , 12 monolitos con impurezas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ etiquetados como 23 y 12 monolitos con impurezas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ etiquetados como 24.

3.4.-Tratamiento térmico

En la siguiente etapa tomaremos 6 monolitos de referencia, 6 muestras etiquetadas como 23 y 6 etiquetadas como 24 y se les hará tratamiento térmico.

El tratamiento térmico consiste en una serie de etapas en donde se llevaran las muestras de una temperatura de 50 °C a una temperatura de 300 °C. A continuación se muestran las etapas y el tiempo que permanecen las muestras a esa temperatura.

- 50 °C durante 2 horas.
- 60 °C durante 1 hora.
- 80 °C durante 30 minutos.
- 120 °C durante 30 minutos.
- 200 °C durante 1 hora.
- 250 °C durante 1 hora.
- 300 °C durante 1 hora.

3.5.- Análisis Químico.

3.5.1.- Relaciones atómicas

Calculando el número de átomos de Al que hay en 1.12 gr de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Peso Molecular: 375.117 g/MOL

$$1.12 \text{ gr} \frac{1 \text{ mol}}{375.117} \cdot \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas(Al)}}{1 \text{ mol} \cdot \text{Al}} = 18 \times 10^{20}$$

Entonces:

Muestras 24: contienen 6×10^{20} átomos Al

Muestras 23: contienen 12×10^{20} átomos Al

Número de átomos de Si en 15.2 ml TEOS: 4.1×10^{22}

RAZÓN Al/Si: **Muestra 24:** 1.46×10^{-2} : 1.5 % atm

Muestra 23: 2.9×10^{-2} : 3.0 % atm

3.5.2.-Razones Molares

Molaridad de 15.6 ml de etanol:

Formula molecular: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Peso molecular: 46.06844 g/mol

Densidad del etanol: 0.789 g/ml. (20° C)

$$M = \frac{\text{gr}}{\text{MM} \cdot V} \frac{\text{moles}}{L} = \frac{\rho V}{46.068 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.0156 L} = \frac{0.789(\text{gr / ml})15.6 \text{ml}}{46.068 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 15.6 \times 10^{-3} L} = \frac{0.789 \text{mol}}{46.068 \times 10^{-3} L}$$

= 17.12 mol/L

Molaridad de 15.2 ml de TEOS

Formula molecular: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$

Peso molecular: 208.33

Densidad: 0.934 gr/ml

$$M = \frac{\text{gr}}{\text{MM} \cdot V} \frac{\text{moles}}{L} = \frac{\rho V}{208.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.0152 L} = \frac{0.934(\text{gr / ml})15.2 \text{ml}}{208.33 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 15.2 \times 10^{-3} L} = \frac{0.934 \text{mol}}{208.33 \times 10^{-3} L}$$

= 4.483 mol/L

Molaridad de 19.6 ml de agua

Formula molecular: H_2O

Peso molecular: 18.015

Densidad: 1 gr/ml

$$M = \frac{\text{gr}}{\text{MM} \cdot V} \frac{\text{moles}}{L} = \frac{\rho V}{18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.0196 L} = \frac{1(\text{gr / ml})19.6 \text{ml}}{18.015 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 19.6 \times 10^{-3} L} = \frac{1 \text{mol}}{18.015 \times 10^{-3} L}$$

=55.509 mol/L

RAZÓN MOLAR Agua/TEOS: 55.509/4.483 = 12.383

RAZÓN MOLAR Etanol/TEOS: 17.12/4.483 = 3.818

CAPÍTULO 4. Resultados y análisis

4.1.-Características físicas de las muestras.

En cada contenedor de polietileno se depositaron 3.2 ml de solución preparada. La concentración de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ fue de 1.12 gr.

Los resultados fueron los siguientes:

Muestra	Volumen antes del proceso mm^3	Volumen después del proceso mm^3	Masa antes del proceso (gr)	Masa después del proceso (gr)
23	3200	223	3.0987	0.4049
23 TT	3200	204	3.0987	0.4033
24	3200	186	3.0638	0.3539
24 TT	3200	152	3.0638	0.3956
VIDRIO	3200	211	3.0309	0,343

TABLA 1. VALORES DE VOLUMEN Y MASA DE CADA MUESTRA ANTES Y DESPUÉS DEL PROCESO DE GELACIÓN

Muestra	Reducción en el volumen (%)	Reducción en la masa (%):
23	7.0	13
23TT	6.3	13
24	5.8	11.5
24TT	4.7	13
VIDRIO	6.6	11.3

TABLA 2. PORCENTAJES DE REDUCCIÓN FINAL DE VOLÚMENES Y DE MASA EN CADA MUESTRA

Una vez solidificadas, las muestras son transparentes antes del tratamiento térmico y se colorean en un tono pardo-claro después del tratamiento

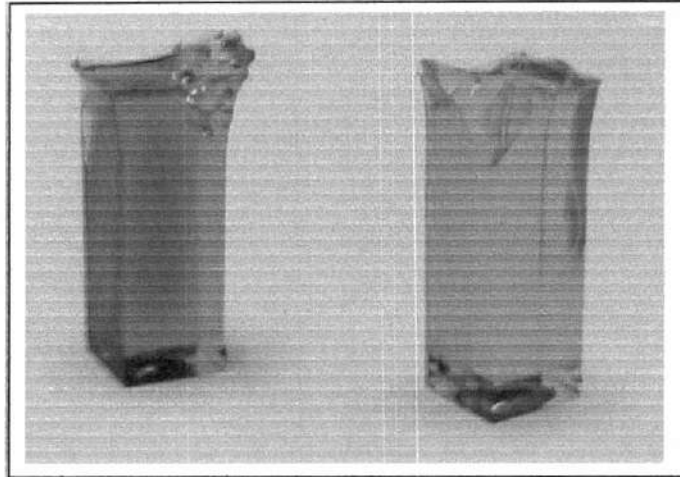


Figura 4.1. Monolitos de Al-SiO₂ con tratamiento térmico. De izquierda a derecha, muestra 23, muestra 24

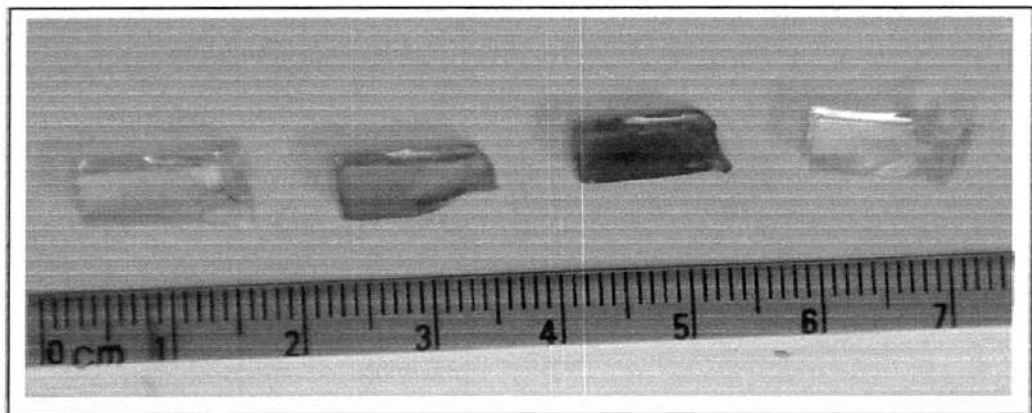


Figura 4.2. Monolitos de Al-SiO₂ con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico

Para todas las muestras, la reducción en el volumen fue del orden del 6.5 %, mientras que la reducción en la masa fue del orden del 12%.

4.2.-Difracción de Rayos X.

El espectro de difracción de RX dio como resultado que nuestros vidrios son amorfos. No existe traza de la presencia del metal. Esto se debe en parte, al bajo volumen (menos del 4% atm) de aluminio incorporado en nuestras muestras.

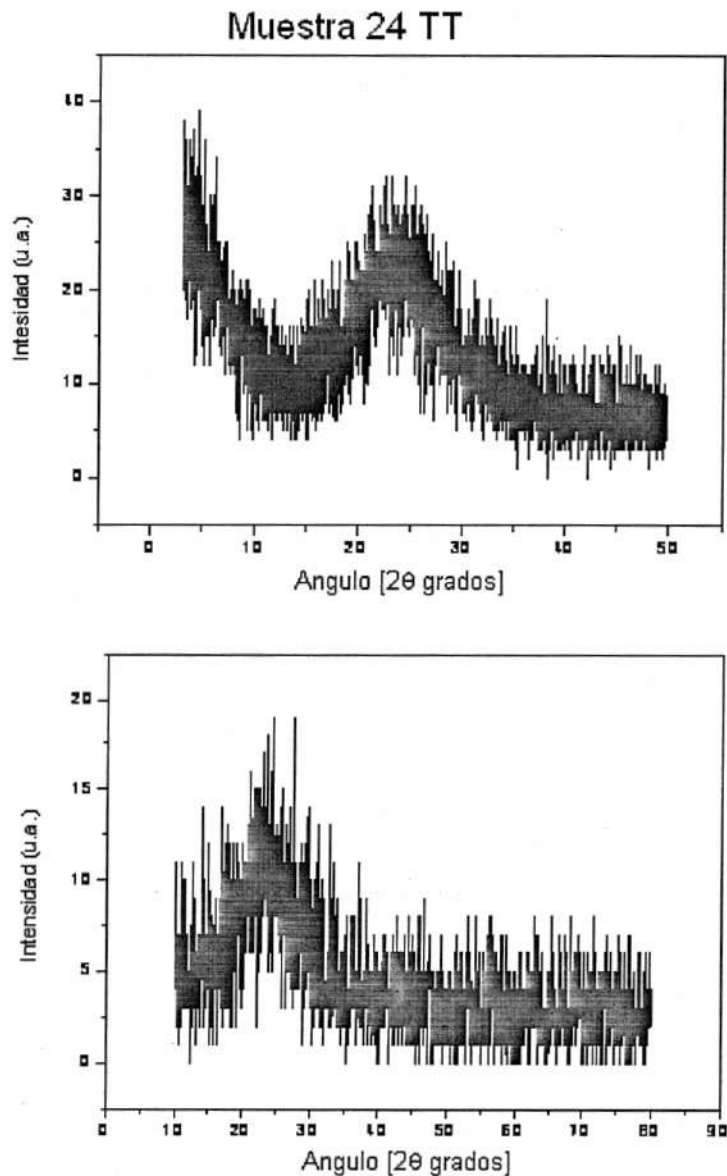


Figura 4.3. Espectros de difracción de RX de las muestras con tratamiento térmico

4.3.-Absorción óptica

4.3.1.-VIS-UV

La absorción óptica de un metal se presenta en términos de una banda de absorción, denominada SPR (Surface Plasmon Resonance). Aunque los principios teóricos que subyacen para la explicación de esta banda de absorción, son aplicables a cualquier metal, sólo la Plata y el Oro tienen una banda de absorción del plasmón con aplicaciones instrumentales prácticas: 317 y 496 nm, respectivamente. La banda de absorción del oro da lugar a su color amarillo-naranja. Existen reportes acerca de la banda del plasmón para el aluminio^[1, 2], con valores menores a 8 eV (150 nm). La resolución del equipo de absorción utilizado, impide detectar esta banda. Por otro lado, la absorción óptica de vidrios a base de SiO₂, es muy intensa en la región UV, lo que se observa en forma de ruido en nuestro equipo, que también impide detectar la presencia del metal. En la Fig. 4.4 se presenta el espectro de absorción óptica en el rango visible, para nuestras muestras con y sin tratamiento térmico:

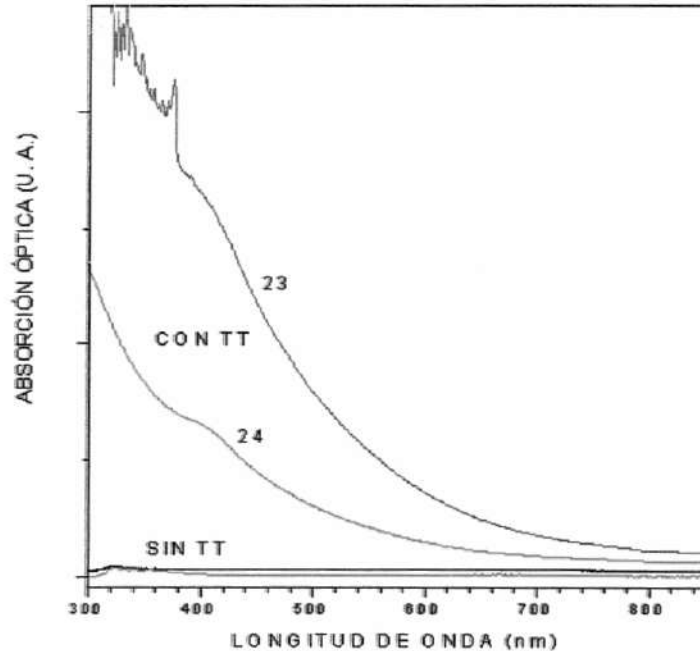


Figura 4.4. Absorción óptica de todas las muestras contaminadas con Al

En esta figura, en la parte inferior aparece el espectro de las muestras sin tratamiento térmico, y se observa que son totalmente transparentes a la radiación visible. Las muestras con tratamiento térmico (300° C durante 3 hrs.) se han coloreado en un tono parduzco-amarillo claro, lo que se traduce en un espectro de absorción que se levanta hacia la izquierda a partir de los 600 nm. Esto se observa en la figura 4.4, en donde las muestras sin tratamiento presentan espectros que son líneas horizontales en toda la región visible, mientras que las muestras con tratamiento térmico presentan un “hombro” localizado con claridad alrededor de los 400 nm. Este hombro corresponde a una banda de absorción de los colores de tono violeta, dando lugar a la coloración amarillo-pardo visible en estas dos muestras. El borde de absorción se obtiene mediante la derivada de estos valores, y se encuentra en 431 nm. Existen reportes de una banda de absorción localizada en 450 nm para cristales de AlN (nitruro de aluminio) de fase hexagonal wurtzita, preparados en fase de vapor, y que colorea estos materiales en tono amarillo. Esta transición no corresponde al plasmón del aluminio, pues éste se encuentra en la región UV (250-320 nm). En el reporte mencionado, esta transición se obtiene polarizando mediante un prisma la luz incidente ^[3]. La misma coloración se obtiene con muestras que contienen componentes orgánicos, cuando se agrega impurezas de aluminio ^[4], dando lugar a la misma banda de absorción.

4.3.2.-Absorción Infrarroja

El espectro vibracional del SiO₂ fue interpretado inicialmente por Bell y Higgins^[5], ^[6], en términos de un modelo de red aleatoria. Este modelo no es físicamente difícil de construir, a partir de unidades SiO₄ interconectadas por sus esquinas en forma desordenada. Tres modos de vibración transversales ópticos, fueron detectados con este modelo:

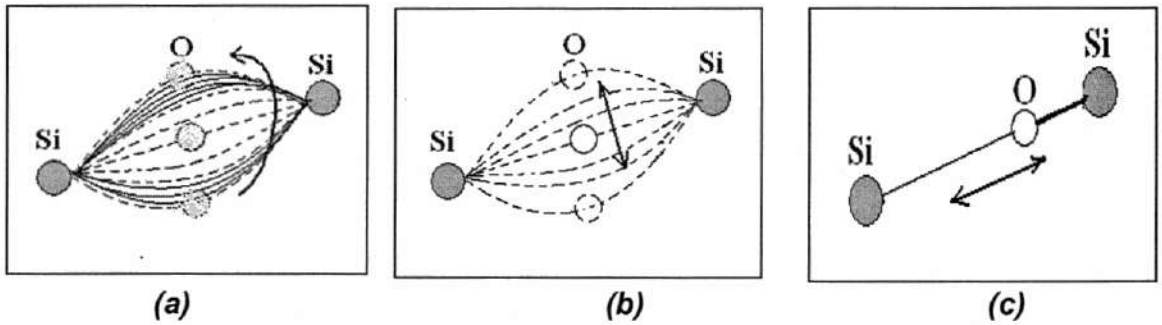


Figura 4.5. Modos de vibración TO en el modelo de red desordenada de unidades SiO_2

(a).-Efectos de balanceo ("bond rocking") del átomo de oxígeno alrededor de un eje que une dos átomos de Si. Estas energías son del orden de 460 cm^{-1} .

(b).-Estiramiento simétrico ("bond bending") fue medida en alrededor de 800 cm^{-1} y corresponde al movimiento perpendicular del átomo de oxígeno con respecto al eje que une dos átomos de Si:

(c).-Estiramiento asimétrico ("bond stretching"). La banda de absorción más intensa del vidrio se localiza en 1080 cm^{-1} . [7]

En la siguiente figura se presenta el espectro de Transmisión del Vidrio de nuestras muestras. Aquí se distinguen las bandas ya descritas.

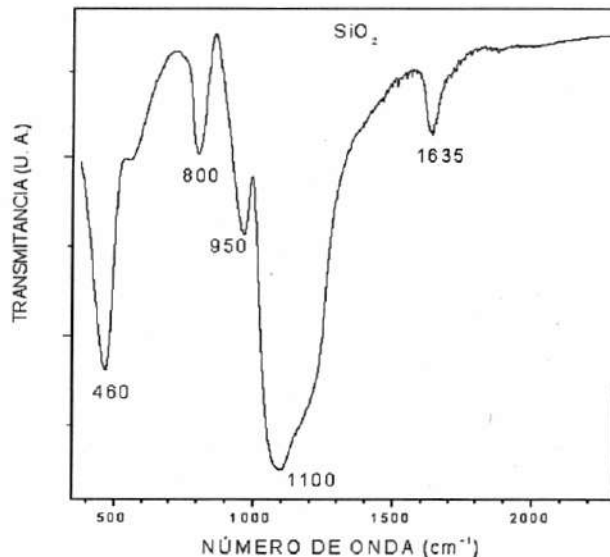


Figura 4.6. Absorción infrarroja de vidrio solo

Además se distingue en esta figura, una banda localizada en 950 cm^{-1} , asociada con estiramientos asimétricos de grupos silanol (Si-OH). Asimismo, otra banda se encuentra en 1635 cm^{-1} , a su vez, asociada con absorción de enlaces en moléculas residuales de agua ^[8,9]

La amplia banda de absorción localizada entre 1000 y 1400 cm^{-1} incluye una especie de "hombro", lo que se interpreta en términos de que esta banda se encuentra "estructurada", es decir, se compone de sub-bandas traslapadas para varias energías de absorción correspondientes a varios tipos de enlaces estructurales en el vidrio. En este sentido, se analizó dicha banda en términos de una descomposición que da lugar a cinco bandas gaussianas, las cuales incluyen el "hombro" situado en 1160 - 1230 cm^{-1} . Esta descomposición se muestra en la figura siguiente:

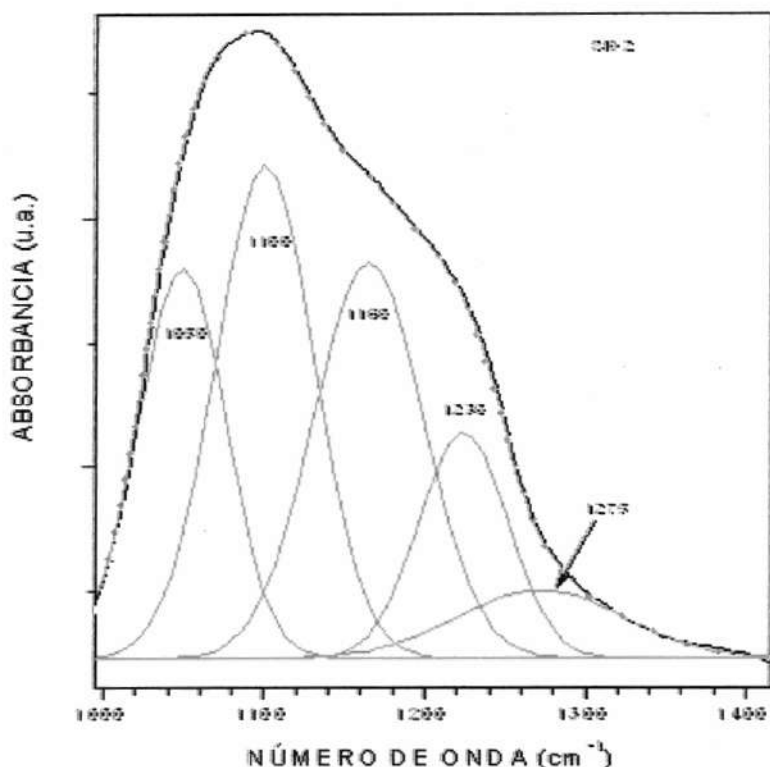


Figura 4.7. Deconvolución en 5 bandas gaussianas. (La línea punteada corresponde al ajuste)

Aunque la posición y anchura de estas bandas es sensible a la definición inicial de la línea de base, en general el error es menor a 25 cm^{-1} . Las posiciones de estas bandas, en 1050 , 1100 , 1160 , 1230 y 1275 cm^{-1} , han sido reportadas previamente, ^[10] y asignadas a :

1050 cm^{-1} : estiramiento simétrico de enlaces C-O en grupos Et-OH y enlaces Si-O-Si

1100 cm^{-1} : estiramiento asimétrico de enlaces C-O y enlaces Si-O-Si.

HOMBRO:

1160 cm^{-1} : asignado a modos vibracionales del modo principal transversal óptico. De acuerdo con algunos autores, este modo aparece como resultado del acoplamiento de modos LO y TO ^[11]

1230 y 1275 cm^{-1} , que corresponden a modos vibracionales LO^[7]

En la siguiente figuras se presentan los espectros de absorción IR de todas las muestras. Se ha incorporado el espectro de absorción del vidrio solo, para efectos de comparación.

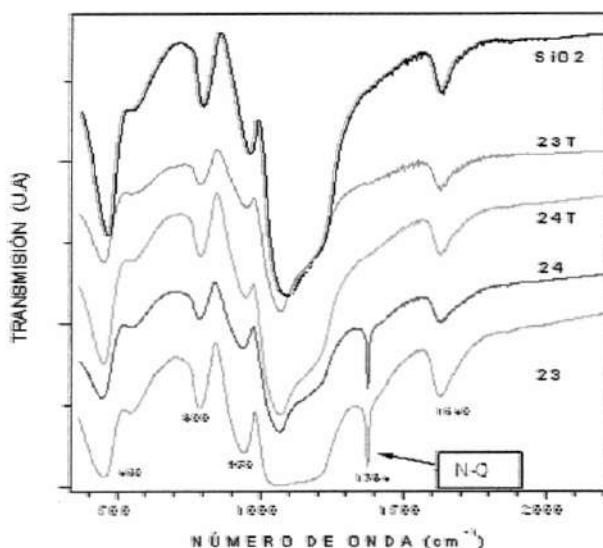


Figura 4.8. Absorción Infrarroja de todas las muestras

En todos los espectros se observan las tres bandas características del vidrio solo: 460 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} y la banda principal en la región entre 1000 y 1400 cm^{-1} . En particular la banda en 460 cm^{-1} se asigna además del vidrio, a deformaciones de enlaces C-O-C^[12]. Sin embargo, al observar con cuidado, detectamos dos diferencias con respecto a las muestras que contienen aluminio, y que no han sido tratadas térmicamente, muestras 23 y 24:

En la parte inferior de esta gráfica aparece un pico de absorción localizado en 1380 cm^{-1} , para las muestras 23 y 24, que no tienen tratamiento térmico. Este pico desaparece con la temperatura. Esta banda la asignamos a enlaces Aluminio-Nitrato, que son residuos del precursor. Este mismo pico de absorción se ha observado en xerogeles de mulita fabricados mediante hidrólisis de Isopropóxido de Aluminio, a temperatura ambiente y secado del orden de 90° C .^[8] La mulita es la única fase estable del sistema Sílice-alúmina^[13].

Por otra parte, también en esta gráfica es posible detectar en el "hombro" de las muestras 23 y 24, diferencias con respecto al vidrio solo de la parte superior de la gráfica. Estas diferencias se explican mejor en la deconvolución gaussiana que se presenta en las figuras siguientes:

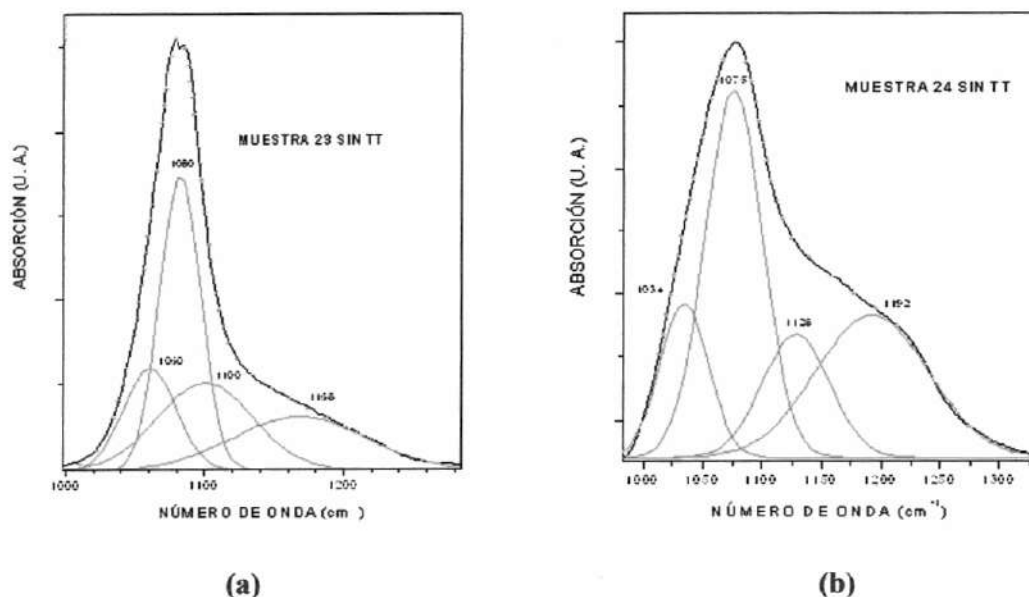


Figura 4.9. Absorción IR: Descomposición Gaussiana Muestra 23(a) y Muestra 24(b) sin TT

Ya no se detectan las 5 bandas de absorción en esta región, discutidas previamente. El mejor ajuste da como resultado 4 bandas. Para la muestra 23 con mayor contenido de aluminio el hombro ha desaparecido, mientras que en la muestra 24, con menor contenido de Aluminio el hombro es notable aún. Pero ahora, las bandas se mueven de posición y decrecen en intensidad, con respecto a las del vidrio solo, excepción hecha de la componente localizada alrededor de 1100 cm^{-1} , que sigue siendo intensa. La banda localizada en 1275 cm^{-1} ya no se observa. Estas distorsiones en la banda principal de absorción del vidrio, han sido reportadas previamente, para vidrios fabricados por Sol-Gel, con impurezas de hierro^[9]. Además, ha sido reportado que los picos de absorción en 1070 y 1080 también son producidos por enlaces Al-OH^[8,14]. Ya que estos picos también son asignados a la banda principal de absorción de enlaces Si-O-Si (siloxano) en el vidrio sólo, entonces los picos de la figura 4.9, son una combinación de frecuencias de absorción de fases de alúmina (seudobohemita) y siloxano.

De acuerdo con algunos reportes, en la fabricación de productos binarios $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, los enlaces de aluminio-nitrógeno que presentan el pico de absorción en 1380 cm^{-1} se forman en el sólido, dependiendo del precursor utilizado. No se forman enlaces aluminicos si el precursor es un ester, o un formoacetato. Los enlaces de grupos $\text{Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, aparecen en el vidrio secado a temperatura ambiente sólo cuando el precursor es un nitrato y con temperaturas por debajo de 150° C .^[15]

Las gráficas de las figuras 4.4 y 4.8 son correspondientes: las bandas de absorción en 430 nm, y 1380 cm^{-1} se explican en términos de un mismo grupo de partículas, que cambia su estructura con la temperatura. Por tanto, la primera banda se transforma en un hombro, mientras la segunda desaparece. Estas partículas se forman a base de grupos Al-N, y pensamos que no son los únicos átomos que las forman. Estos enlaces permanecen en grupos pequeños que crecen con la temperatura, modificando su estructura en términos de nuevos átomos componentes, como el oxígeno. Las partículas de mayor tamaño producen una mayor dispersión de la luz, y dan origen al color amarillo-

pardo. Asimismo, la componente de nitrato se evapora y desaparece el pico de 1380 cm^{-1} . El metal ionizado emigra al interior de la red, enlazándose sustitucionalmente en las posiciones del Si. Para temperaturas del orden de 300° C , se enlaza con puentes de oxígeno, es decir, forma óxidos, que se distribuyen coloidalmente. La coloración de nuestras muestras con tratamiento térmico de 300° C se explica en términos de estas partículas. Este mismo efecto ya ha sido descrito para vidrios con impurezas de Fe ^[9]. La presencia de los enlaces $\text{Al}^{3+}\text{-NO}_3$ causa distorsiones en la red del vidrio sólido sin tratamiento térmico, lo que explica los cambios en las bandas de la figura 4.9 con respecto a la figura 4.7.

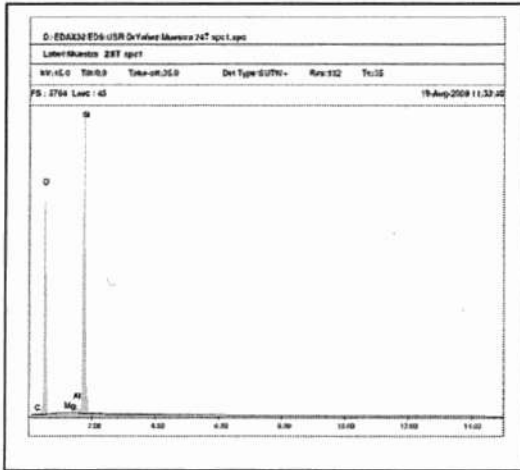
El desorden estructural de nuestros vidrios con aluminio, con respecto al vidrio solo, se describe aún mejor en los valores de las áreas calculadas de los ajustes gaussianos de la absorción IR, en la siguiente tabla:

MUESTRA	PICO 1 1030-1060	PICO 2 1070-1080	PICO 3 1128-1100	PICO 4 1168-1230	PICO 5 1275
VIDRIO	66	95	75	29	33
24	164 RAZÓN: 2.48	261 RAZÓN: 2.74	200 RAZÓN: 2.66	250 RAZÓN: 8.6	
23	8783 RAZÓN: 133	15064 RAZÓN: 158	16992 RAZÓN: 226	11098 RAZÓN: 382	

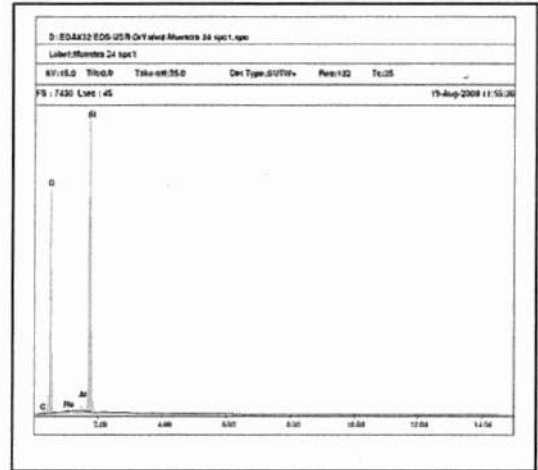
TABLA 3. RAZONES ENTRE ÁREAS DE AJUSTES GAUSSIANOS PARA LOS PRINCIPALES PICOS DE ABSORCIÓN IR MUESTRA/VIDRIO

Las razones entre las áreas, se incrementan con el contenido de aluminio, indicando un mayor grado de desorden estructural.

4.4.-Análisis EDS



(a) Muestra 23



(b) Muestra 24

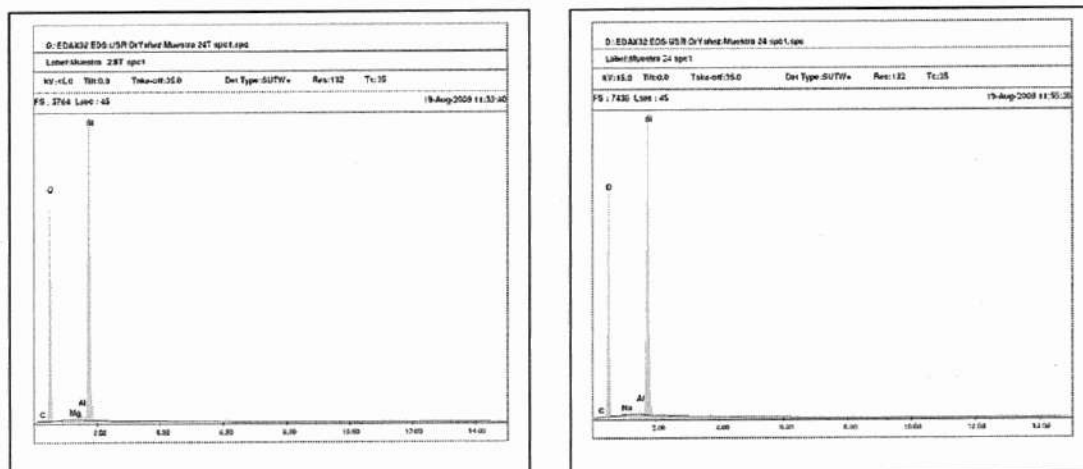
Figura 4.10. Espectros de energía dispersa de la muestra 23 (a) y 24 (b) sin tratamiento térmico.

Los componentes de la muestra 23 (a), se presentan a continuación:

ELEMENTO	PESO (%)	Atm %
Oxígeno (O)	53.54	66.88
Magnesio (Mg)	0.26	0.21
Aluminio (Al)	1.09	0.81
Silicio (Si)	45.12	32.10
Porcentaje	100	100

TABLA 4. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 23 (a) SIN TT

4.4.-Análisis EDS



(a) Muestra 23

(b) Muestra 24

Figura 4.10. Espectros de energía dispersa de la muestra 23 (a) y 24 (b) sin tratamiento térmico.

Los componentes de la muestra 23 (a), se presentan a continuación:

ELEMENTO	PESO (%)	Atm %
Oxígeno (O)	53.54	66.88
Magnesio (Mg)	0.26	0.21
Aluminio (Al)	1.09	0.81
Silicio (Si)	45.12	32.10
Porcentaje	100	100

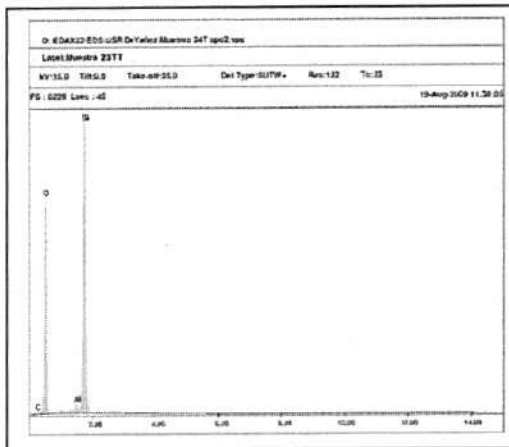
TABLA 4. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 23 (a) SIN TT

Los componentes de la muestra 24 (b) se presentan en la siguiente tabla:

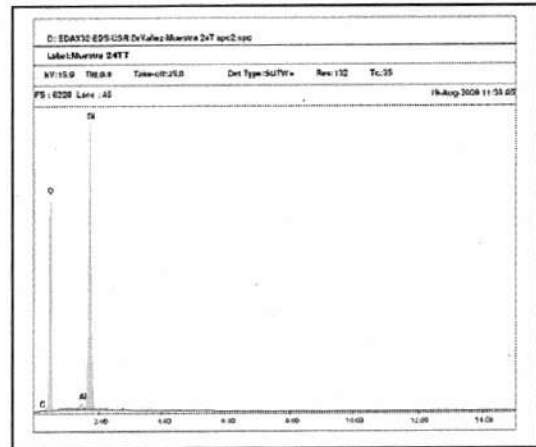
ELEMENTO	PESO (%)	Atm %
Oxígeno (O)	54.32	67.58
Sodio (Na)	0.20	0.17
Aluminio (Al)	0.58	0.43
Silicio (Si)	44.90	31.82
Porcentaje	100	100

TABLA 5. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 24 (b) SIN TT

Muestras con tratamiento térmico



(a) Muestra 23



(b) Muestra 24

Figura 4.11. Espectros de energía dispersa de la muestra 23 (a) y 24 (b) con tratamiento térmico

Componentes de la muestra 23 con tratamiento térmico

ELEMENTO	PESO (%)	Atm %
Oxígeno (O)	53.23	66.62
Magnesio (Mg)	0.0	0.0
Aluminio (Al)	1.16	0.86
Silicio (Si)	45.61	32.52
Porcentaje	100	100

TABLA 6. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 23 (a) CON TT

Componentes de la Muestra 24 con Tratamiento térmico

ELEMENTO	PESO (%)	Atm %
Oxígeno (O)	53.21	66.59
Sodio (Na)	0.0	0.0
Aluminio (Al)	0.50	0.37
Silicio (Si)	46.29	33.04
Porcentaje	100	100

TABLA 7. ELEMENTOS PRESENTES EN LA MUESTRA 24(b) CON TT

De estos valores podemos inferir que:

- *Los elementos principales que componen nuestras muestras son Silicio y Oxígeno. En ambas muestras sin tratamiento térmico, los porcentajes relativos de estos elementos permanecen más o menos iguales.*
- *Aparecen sustancias extrañas (Sodio, Magnesio), de muy bajo volumen, y que desaparecen con el tratamiento térmico. Estas sustancias*

extrañas son probablemente impurezas remanentes del agua que se utilizó.

- *Tanto el porcentaje de átomos como el peso relativo del Aluminio, son el doble en las tabla de valores con tratamiento térmico, para la muestra 23, lo que coincide con la preparación experimental.*
- *Todos los espectros presentan un volumen relativo sumamente bajo de átomos de Carbono, cuya cantidad no fue resuelta por el equipo de medición.*

4.5.-Microscopía de Transmisión (TEM)

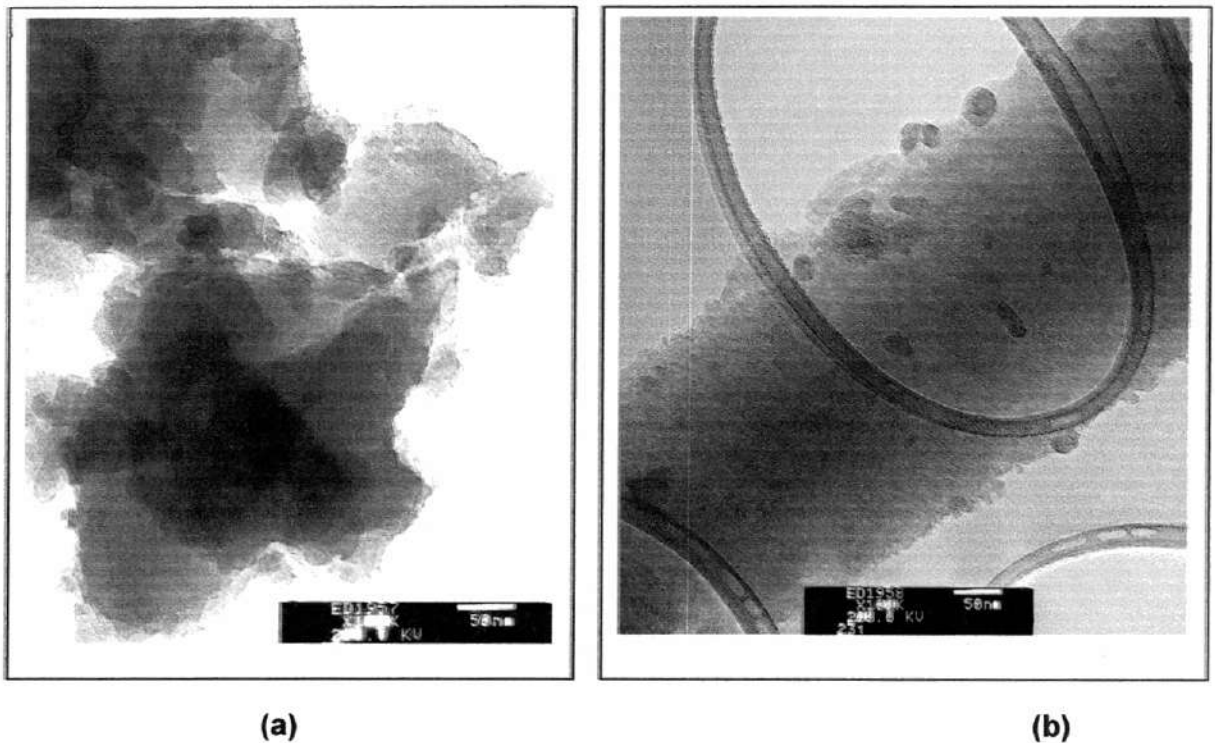


Figura 4.12. Imágenes de TEM de las muestras 23 (a) sin TT y 24 (b) con tratamiento térmico

En esta figura se muestran imágenes de la muestra 23, con mayor volumen de aluminio. En la figura (a) la muestra sin tratamiento térmico. En (b), la muestra con tratamiento térmico. En la primera no se perciben partículas. Las manchas

oscurecidas se deben a componentes líquidos. En la segunda, estas manchas han desaparecido. En su lugar aparecen partículas distribuidas en la matriz de vidrio, cuyos tamaños oscilan entre 20 y 50 nm, por lo que pueden catalogarse como nanopartículas. Sin otro referente, podemos afirmar que estas partículas corresponden a aluminio, el cual puede estar en forma iónica formando enlaces a través de puentes oxígeno.

4.6.-Análisis de Luminiscencia

Los espectros de absorción óptica, presentan una gran absorción en la región UV, además de un hombro en 430 nm. Por tanto, nosotros escogimos la región UV para excitar las muestras 23, con mayor volumen de Aluminio. Las muestras 24, con menor volumen de aluminio, presentan luminiscencia muy baja, en la misma región que las muestras 23, por lo que no ofrecen mayor información.

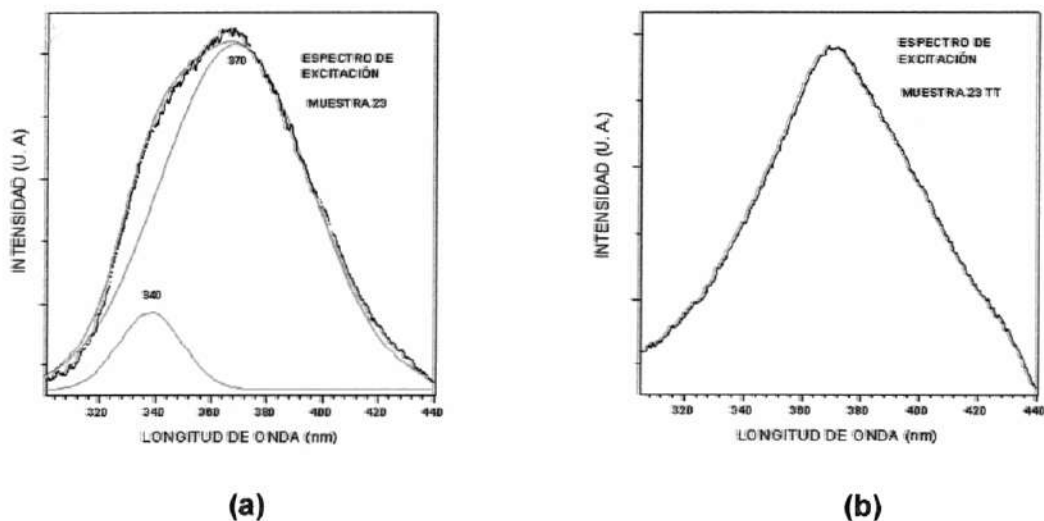


Figura 4.13. Espectros de excitación de las muestras 23 sin TT (a) y con TT (b)
Longitud de onda monitoreada: 460 nm

Al monitorear la emisión reportada en varios trabajos para esta clase de materiales, en 460 nm, encontramos los espectros de excitación que se muestran en la figura. Tanto para las muestras con y sin tratamiento térmico, el

pico principal de excitación está en 370 nm. Sin embargo, las muestras sin tratamiento térmico tienen un espectro de excitación compuesto: la descomposición gaussiana resulta en dos valores: 340 y 370 nm. El volumen de centros es proporcional a la intensidad (y al área) de la banda. Por tanto, los centros que absorben en 340 nm son mucho menos que los que absorben en 370 nm. Una vez tratadas térmicamente las muestras, la excitación en 340 nm desaparece. Es decir, los centros luminiscentes (azul) de la muestra, que se excitan a 340 nm, han desaparecido con el tratamiento.

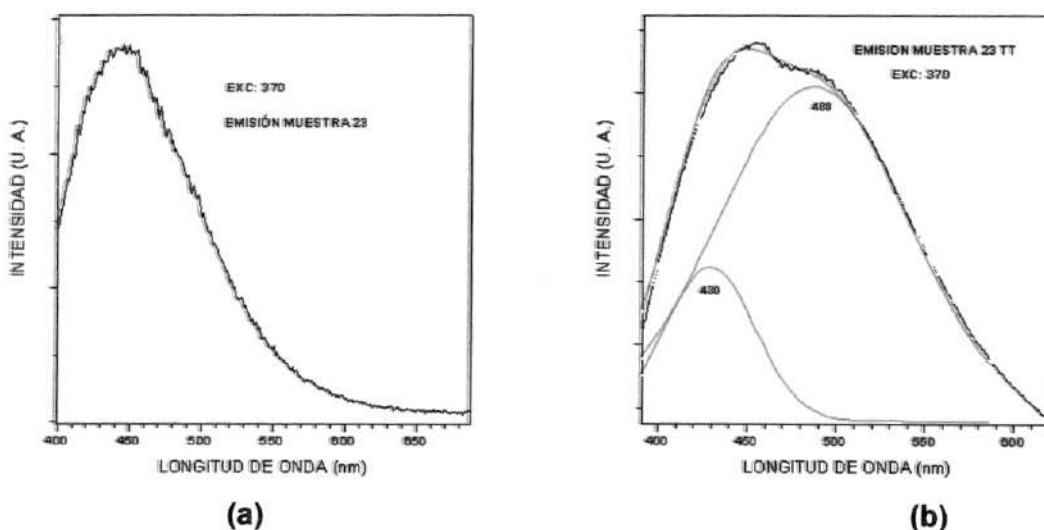


Figura 4.14. Espectros de emisión de las muestras 23 sin TT (a) y con TT (b)
Excitación: 370 nm

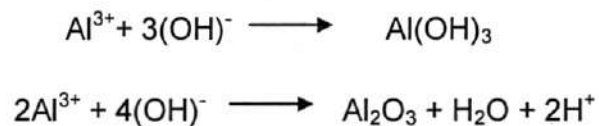
Los espectros de emisión, para la excitación con 370 nm, también son diferentes en las muestras. Para el caso en que no hay tratamiento térmico, aparece una gran banda centrada en 450 nm. Sin embargo, en las muestras con tratamiento térmico, aparecen dos bandas de emisión (doblete), localizadas en 430 y 488 nm., que componen la emisión azul.

Reportes sobre luminiscencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestran que ambos materiales tienen una gran banda de emisión en 450 nm. La alúmina también exhibe, en algunos casos, una banda de emisión en 430 nm, para muestras tratadas entre 300 y 500° C, después de lo cual, esta banda decae^[16]

Uno de los defectos comunes en SiO₂ amorfo, conocido como E' (vacancias de Oxígeno con un electrón atrapado), es un centro emisor de dos bandas en 280 nm (singulete) y 450 nm (triplete)^[7]. Ewles,^[18,19] mostró que la alúmina humedecida primero, y tratada térmicamente después, tiene un espectro de emisión con máximo en 450 nm . En muestras de Al(OH)₃ y γ-Al₂O₃, la emisión desaparece después de llevarlas a temperaturas del orden de 650° C.

En algunos reportes, la luminiscencia de los óxidos en matrices vítreas, se explica por defectos denominados centros F⁺. La emisión en 450 nm también se ha atribuido a éstos (dos vacancias de oxígeno con tres electrones)^[20] .

Podemos representar las reacciones químicas que resultan en bohemita , Al(OH)₃ o bien en alúmina Al₂O₃ :



Por tanto podemos afirmar que las nanopartículas de aluminio que se observan en las figuras de TEM, para muestras con tratamiento térmico, corresponden a aluminio enlazado con átomos de oxígeno dispersos en la red, formando moléculas de bohemita y/o alúmina, que con el tratamiento térmico han generado defectos E' y F⁺. Estos óxidos se han formado una vez que con el tratamiento térmico, los enlaces con Nitrógeno han desaparecido (recuérdese la gráfica de absorción IR, en 1380 cm⁻¹).

REFERENCIAS

- [1] K. J. Krane, H. Raether Phys, Rev. Lett. 37, 1355, (1976)
- [2] C. Rhodes, S. Franzen, J. P: Maria, M. Losego, D. Leonard, B. Laughlin, G. Duscher, S. Weibel, J. of Appl. Phys. 100, 054905-1 (2006)
- [3] M. Bickerman, A. Munch, B. Epelbaum, O. Filip, P.Heimann, S. Nagata, A. Winnacker, J. Of Appl. Phys. 103, 073522, (2008).
- [4] N. Yamada, I Yoshinaga, S. Katayama, , J. Of Sol-Gel Science and Technol. 17, 123-130 (2000)
- [5] R. J. Bell, D. C. Hibbins J. Phys. C9 1171 (1976)
- [6] G. Lucovski, *Philos. Mag. B* 39 523 (1979)
- [7] C. T. Kirk, Phys. Rev. B 38 1255 (1988)
- [8] R. L. Oréface, W. L. Vasconcelos, Jour. Of Sol Gel Sci. And Tech.9, 239-249 (1997)
- [9] J. R. Martínez, F. Ruiz, Y. V. Vorobiev, F. Pérez Robles, J. González Hernández,. J. of Chem. Phys. 109, 17 Nov. 1998
- [10] P. Lange, J. Appl. Phys. 66, 201 (1972)
- [11] I. W. Boyd *Appl. Phys. Lett.* 51, 418 (1987)
- [12] J. González Hernández, J Pérez Robles, F Ruiz y J. Martínez, *Revista de Sup. Y Vacío*, 11, 1-16 Dic. 2000
- [13] <http://webmineralo.com/data/mullite.shtml>
- [14] M. Sales, C. Valentin, J Alarcón, J. Of Sol-Gel Science and Technol. 8, 871-875 (1997)

- [15] M. Fukuoka, Y. Onoda, S. Inoue, K. Wada, A. Nuki, A. Makishima, *J. Of Sol-Gel Science and Technol.* 1: 47-56, (1993)
- [16]. V. N. Bagrartashvil, V. A. Radsig, A. O. Ryballtovskii, P. O. Chernov, S. S. Alimpiev, and Y. O. Simanovskii, *J. Non-Cryst. Solids* **180** (1995) 221.
- [17] C. T. Ishizakaa and Y. Kurokawa, *J. of Appl. Phys.* Vol 90, 51, Sep.2001
- [18]. T. Ewles, *Nature*, 125, 706 (1930).
- [19] T. Ewles and Farneli, *Proc. Phys. Soc.* 6-22, Pt. 4, 1352A, 216 (1949).
- [20] K. R. Nagabhushana, B. N. Lakshminarasappa, D. Revannasiddaiadah, and F. Singh, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, No. 4, August 2008, pp. 669–672. Indian Academy of Sciences.

RIS T 1484

CAPITULO 5. Conclusiones y perspectivas

Se ha presentado el método general para producir en el laboratorio vidrios amorfos con impurezas de aluminio inmersas en la matriz de Sol-Gel. Hemos mostrado que el producto final es realmente un compuesto de SiO_2 con alúmina y otros óxidos de aluminio como la bohemita, de tamaño 20-40 nm de diámetro.

Un posible trabajo posterior debe incluir tratamientos térmicos a mayor temperatura y al mismo tiempo una variación más amplia de las concentraciones de aluminio, para investigar los resultados en cuanto a la formación de estos óxidos en la matriz. Los métodos tradicionales de fabricación a alta temperatura han exhibido que estos vidrios son de una gran dureza. De modo que en nuestros vidrios es posible medir la resistencia a la fractura en trabajos posteriores.

Por otro lado, las posibles aplicaciones son numerosas. Se han fabricado por este método, cerámicos de gran dureza y materiales ligeros. Asimismo, se pueden producir películas delgadas de gran transparencia, mediante inmersión en el gel, o bien mediante recubrimiento por rotación. Estas películas pueden tener fines decorativos, protectivos, o de investigación electroóptica. La conductividad eléctrica puede monitorearse en películas transparentes, con diferentes contenidos de aluminio. Los cerámicos pueden moldearse en formas adecuadas, tratarse térmicamente, hasta secar en cualquier clase de figura de gran resistencia y dureza. Finalmente, los composites pueden fabricarse de

manera que se formen componentes de tamaño nanocristalino, los cuales que ofrecen muchas novedades en cuanto a sus propiedades electroópticas.

Agradecimientos

A mi esposa e hijo por su comprensión y apoyo.

A mi director Dr. Humberto Arizpe Chávez por guiarme a lo largo del proyecto.

A los maestros: Dra. María Elena Zayas Saucedo, Dr. Mario Flores Acosta y Dr. Santos Jesús Castillo, por sus consejos.

A los encargados de los equipos de caracterización por su disponibilidad y amabilidad:

Dra. Diana María Meza Figueroa, Departamento de Geología, Universidad de Sonora. Espectroscopia por emisión.

MC. Ricardo Abraham Mendoza Córdova, Departamento de Geología Universidad de Sonora. Difracción de Rayos X

MC. Eduardo Larios Rodríguez, Departamento de Física, Universidad de Sonora. Microscopia TEM.

Dr. Raúl Pérez Salas, Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora. Absorción óptica en el visible y Luminiscencia.