

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
Doctor en Ciencias (Química)

PRESENTA:

M. en Q. Celso Velásquez Ordóñez

DIRECTOR: Dr. Antonio Campero Celis

Dic. 2004

Esta tesis fue realizada en el Departamento de Química, en el marco del proyecto “Especies activas en sólidos cristalinos”, dirigido por el Dr. Antonio Campero Celis en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

Agradezco:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México, la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de doctorado.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (**IMP**): por el financiamiento mediante el proyecto FIES-97F-14-III “Estudio Fundamental sobre la Síntesis y Evaluación Prospectiva de Nuevos Materiales Mesoporosos para la Desintegración de Fracciones Pesadas”

AGRADECIMIENTOS

Por fin...., hoy quedan lejos los inicios de mi proyecto de trabajo de tesis de las luchas con mis reacciones malogradas o no repetitivas, las fugas de vapores de HCl, la veleidades de mi terrible alcóxido de estaño, difícil de sintetizar y de impedir que la gelificación antes de terminar la preparación de mis materiales, las explosiones de mis reacciones, los diseños raros de mis recipientes, los desánimos frecuentes ante la impotencia de no encontrar respuestas, el caminar a oscuras, las noches de insomnio con la mirada desconfiada puesta en el cielo. Claro me es el camino por donde han ido los que han querido aprender a ser investigador. Pero también hoy esta presente el recuerdo de muchos aspectos positivos y el apoyo de numerosas personas, que han hecho estos momentos muy agradables y a las que quisiera expresar mi gratitud.

A mi papá Silvestre que una vez me dijo hijo solo tengo dinero para mandar a la escuela uno de ustedes nada más, yo le dije trataré de no defraudarlo. Mi mamá Alejandra que me dijo solo quiero que termines la secundaria con eso me conformo, muy especial a mi hermano Victor que gracias a él estoy aquí y pienso en más...

A mi suegro Don Francisco Ojeda a mi suegra doña Margarita Martínez gracias por su confianza y su apoyo incondicional al abirme su puerta de su casa y cobijarme como parte de su familia. A mi gran esposa María Luisa Ojeda, gracias a su confianza su apoyo constante, sus regaños por ese equilibrio que siempre muestra. A mi pequeño Francisco Antonio por su cariño y su inocencia, por su espera y por brindarme un motivo para continuar adelante, es parte de mi vida.

Sin duda, el agradecimiento más merecido es a mi asesor, **Dr. Antonio Campero Celis**, él confió en mí, para pertenecer a su equipo, desde muy pronto, ofreciéndome su apoyo, sus enseñanzas y su amistad. También ha sido el que más a sufrido en este trabajo, aportando consejos y correcciones durante el largo período de esta tesis. Espero no haber defraudado su confianza que puso en mí.

Dr. Antonio Muñoz, por su apoyo incondicional y asesoría en la UAM-I y en USA. Dr. Armando Ortiz, Por su tiempo y asesoría en las propiedades eléctricas y ópticas, al Dr. Fernando Rojas por su atención, sus asesorías y consejos en las discusiones de los temas de sorción de N₂. al Dr. Bahman Taheri por las facilidades con las instalaciones de Alphamicron en Ohio USA, para poner a punto a nivel industrial nuestros sistemas de

películas delgadas. al Dr. Joan Kim. Por sus consejos en la aplicación a nivel industrial las películas de SiO₂ al Dr. Peter Palffy del Instituto de Cristal Líquido (Ohio) por las facilidades de los equipos en la caracterización de las películas delgadas.

A mis Amigos y profesores: Dr. Leonardo Salgado, M. C. Ana María Soto, M. C. Miguel Ángel García, Dra. María Villa, Dr. Salvador Tello, Dr. Isaac Kornhauser, Dra. Rebeca Sosa, Dr. Víctor Rentarúa, Dr. Víctor Reyes, Dra. Aurora Velóz, M.C. Marcos Esparza, Dra. Anik Vivier, Dr. Rodolfo Esquivel, Dr. Marco Mora, Dr. Robin Sagar, Dr. Andres Hernández, Dr. Alberto Rojas, Dr. Ignacio González, Dra. Laura Galicia, Dra. Virineya Marti, Dr. Pedro Bosch, Dra. Silvia Solís, Dr. Hugo Sánchez, Dra. Teresa Ramírez, Dra. Gloria Sarabia, Dr. Jesús Hernández, Dr. Albino Moreno, Dr. Sergio Gómez, Dr. Tomas Viveros, Juanita Valdez,

M. C. Ulises Morales por las facilidades que me brindaron para utilizar los equipos del Laboratorio de Docencia. A Víctor Hugo Lara y Leticia Baños (IINMUNAM) por los espectros de DRX, M.C. Gustavo Pérez, por los análisis térmicos, A Luis Rendón (IFUNAM), por las imágenes de microscopia de transmisión de alta resolución y a Diego (IFUNAM) por la ayuda en la elaboración de las muestras de microscopía, a M.C. Luis Lartundo y Ing. Patricia Castillo por las imágenes de microscopía de transmisión, M.F. Rene Ortega construcción del equipo de centrifugación, a Miguel Angel Carrasco por los Análisis Térmicos (IINMUNAM), Al M.C Atilano por los estudios de RMN. A Miguel Vázquez, al Sr. José Laguna por su apoyo en la biblioteca

Agradezco a los integrantes del jurado, por su tiempo, tan valioso sus, observaciones, y comentarios a este trabajo de tesis.

Dr. Antonio Campero Celis Departamento de Química, UAM-I.

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski Física, UAM-I.

Dr. Maximiliano Asomoza UAM-I.

Dr., Armando Ortiz Rebollo IINMUNAM.

Dr. Jesús Arenas Alatorre IFUNAM.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Que a pesar de todo nos da albergue día y noche para poder prepararnos y sacar un país mejor.

INDICE

Abreviaturas.....	0
Resumen.....	i
Introducción.....	iii
Objetivos.....	v

CAPÍTULO I

Generalidades

I.A.-Fisicoquímica del Procedimiento Sol-Gel.....	1
I.A.0 Introducción.....	1
I.A.1. Química del proceso sol-Gel.....	3
I.A 1.1 Química en solución de los precursores inorgánicos.....	4
I.A 1.1.1 Hidrólisis de cationes metálicos.....	5
I.A 1.1.2 Diagrama “Carga - pH”.....	6
I.A 1.2 Condensación.....	9
I.A.1.2.1 Condensación vía olación.....	10
I.A.1.2.2 Condensación vía oxolación.....	14
I.A.1.3 Especies polianiónicas y gelación.....	15
I.A.1.4 Influencia del anión.....	17
I.A.2 Química en solución de precursores tipo alcóxidos metálicos.....	20
I.A 2.1 Hidrólisis y condensación del alcóxido metálico.....	21
I.A 2.2 Naturaleza del átomo metálico.....	24
I.A 3 Modificación química del alcóxido metálico.....	27
I.B.- Interacción entre la radiación electromagnética y la materia.....	31
I.B .1. Coeficientes de Einstein.....	31
I.B 2 Propiedades generales del espectro de absorción de los sólidos cristalinos.....	37
I.B 3 Diferentes mecanismos de transferencia de energía.....	44
I.B 4. Mecanismo radiactivo para transferencia de energía.....	44

CAPÍTULO II

Técnicas experimentales

II.1 Espectros de absorción y transmisión.....	47
II.2. Espectro de emisión.....	50
II.3. Tiempo de vida media y espectroscopia de tiempos resueltos.....	51
II.4 Difracción de rayos X.....	54
II.4.1 Análisis de difracción de rayos X por método de polvo.....	56
II.4.2 Determinación del tamaño del cristalito.....	57
II.5. Espectroscopía de Infrarrojo.....	58
II.6 Microscopía electrónica de transmisión.....	61
II.6.1 Preparación de muestras para microscopía.....	62
II.6.2 HRTEM y análisis textural de nanoestructuras.....	64
II.7 Textura de sólidos porosos.....	64
II.7.1 Textura de un sólido poroso.....	64
II.7.2 Proceso de adsorción en un medio poroso.....	64
II.7.3 Isoterma de adsorción.....	66
II.7.4 Histéresis de adsorción.....	67
II.7.5 Teoría BET.....	68
II.8 Elipsometría.....	70

CAPÍTULO III

Preparación de precursores de materiales, recubrimientos y redes obtenidas por el procedimiento sol-gel

III.1 Películas delgadas.....	73
III.1.1 Depósitos de películas por centrifugación.....	74
III.1.2 Depósito de películas por inmersión.....	77
III.1.3. Preparación de sustratos.....	78

III.1.4 Preparación de sustratos de ITO.....	80
III.1.5 Preparación de sustratos de obleas de silicio.....	80
III.1.6 Preparación de sustratos de NaCl.....	80
III. Reactivos.....	81
III.1.7 Síntesis de tetra-tert-Amilóxido de estaño (IV) Sn(OAm ^t) ₄	81
III.1.8 Depósito de películas delgadas de SnO ₂ /vidrios, NaCl.....	83
III.1.9 Preparación de películas delgadas Cd ₂ SnO ₄ /vidrios.....	83
III.1.10. Síntesis de películas delgadas de SiO ₂ / ITO, Obleas de silicio.....	84
III.1.11 Preparación del sol de Al ₂ O ₃	85
III.2.1 Preparación de SnO ₂ en forma de monolito y polvo.....	85
III.2.2 Preparación de SnO ₂ mesoestructurado.....	86
III.2.3 Síntesis de Fosfato de estaño(IV) α-Sn(HPO ₄) ₂ .H ₂ O cristalino y amorfo.....	87
III.2.4 Síntesis y preparación de redes de óxido de aluminio.....	87

CAPÍTULO IV

Resultados y discusión

IV.I Oxido de estaño SnO ₂	88
IV.2 Modificación química del alcóxido de estaño.....	90
IV.3 Estabilización del alcóxido de estaño.....	92
IV.4 Películas de óxido de estaño/vidrios y NaCl.....	98
IV.5 Películas delgadas de SnO ₂ obtenidas por centrifugación con soles añejados por tres meses.....	110
IV.6 Películas delgadas de estanato de cadmio Cd ₂ SnO ₄ /vidrio.....	122
IV.7 Monolitos de SnO ₂	126
IV.8 Síntesis de materiales SnO ₂ mesoporos.....	130
IV.9 Síntesis de Fosfato de estaño(IV) α-Sn(HPO ₄) ₂ .H ₂ O cristalino y amorfo.....	139
IV. 10 Recubrimiento se óxido de silicio SiO ₂ obtenidas por centrifugación sobre obleas de silicio, vidrio e ITO.....	156

IV.12 Recubrimientos de óxido de aluminio Al_2O_3 sobre vidrio obtenidos por inmersión.....	165
IV.13 Redes de óxido de aluminio.....	175

CAPÍTULO V

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones.....	182
Bibliografía.....	185

Abreviaturas.

RPM.	Revoluciones por minuto.
Acac.	Acetilacetona.
$\text{Sn}(\text{OAm})_4$	Tetra-tert-amilóxido de estaño.
Sc.	Sin calcinar.
$T_{\text{rec.}}$	Temperatura de recocido.
n	Índice de refracción.
Uv-Vis.	Ultravioleta visible.
$\bar{\chi}$.	Electronegatividad
N	Número de coordinación
z	Carga.
M	Metal
DL.	Lámpara de deuterio.
HL	Lámpara de halógeno.
PM	Fotomultiplicador.
O.D	Densidad óptica.
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
DRX	Difracción de rayos X.
$\text{RMN}^{31\text{P}}$	Resonancia magnética nuclear de fósforo 31
MAS	Rotación a ángulo mágico.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y aplicada
BET	Brunauer, Emmett y Teller.
k	Coefficiente de extinción.
CTAB	Cetiltrimetilamonio bromuro
ITO	Oxido de indio-estaño.
TEOS	Tetraetilortosilicato.
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3$	Tris-sec-butoxido de aluminio.
R	Relación molar $[\text{H}_2\text{O}/\text{M}(\text{OR})_x]$
$\text{M}(\text{OR})_x$	Alcóxido metálico aluminio, silicio o estaño.
v/v	Relación volumen, volumen.
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier.
HOAm^t	Alcohol tert-amílico.
∞	Coefficiente de absorción.
E_g	Banda prohibida(Energía de brecha)
Ω .	Resistencia por cuadro.
TGA.	Análisis térmico gravimétrico.
α -SnP	α -Fosfato de estaño
JCPDS	Joint Comité of Powder Diffraction Standard
FDR.	Función de distribución radial.
λ_0	Longitud de excitación
$\lambda_{\text{em.}}$	Longitud de emisión.
C.L	Cristales líquidos.

Introducción.

El avance en el conocimiento ha llevado inevitablemente a un cambio de costumbres sociales y, por tanto, a la búsqueda de nuevos materiales que satisfagan las nuevas necesidades creadas. En este sentido, la que estamos viviendo consiste en lo que se denomina la “sociedad de la información”. La revolución científica y tecnológica sin precedente que se vivió en el siglo XX trajo consigo un cambio enorme en los hábitos sociales y la creación de necesidades antes desconocidas.

En este sentido, la búsqueda de materiales de nueva generación que posean propiedades interesantes, como son: mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas y catalíticas, es el objetivo, y tema principal de este trabajo.

Los métodos de preparación de esta clase de materiales cuyas propiedades fundamentales los hagan tecnológicamente sobresalientes han estado, hasta hace relativamente poco tiempo, basados en los métodos que se emplean comúnmente en la química de estado sólido. Para seguir avanzando como hasta ahora, pero controlando además a voluntad, las propiedades que se desean en estos materiales “a la medida”, es necesario comprender a nivel fundamental las interacciones que se lleva a cabo a nivel atómico y molecular.

Desde un punto de vista estructural, los materiales sólidos se clasifican en cristalinos y no cristalinos. Si son cristalinos se debe entender que el arreglo de los átomos, es ordenado en el espacio y que dicho orden es de largo alcance. Cuando el orden existente es sólo de corto alcance, los materiales son amorfos, tal como sucede en los vidrios o los sólidos cristalinos.

En las dos últimas décadas, se ha trabajado intensamente en la búsqueda de nuevos métodos de síntesis químicas que permitan obtener materiales de nueva generación en la forma cristalina o amorfa. En este contexto el procedimiento denominado Sol-Gel ha sobresalido como alternativa de química suave para la preparación de dichos materiales. Este proceso está basado fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo de manera simultánea, obteniéndose finalmente óxidos metálicos.

De manera general, el procedimiento sol-gel posee varias ventajas en comparación con las rutas tradicionales, estas son:

- i.- El control del contenido de impurezas no deseadas.
- ii.- La obtención de multicomponentes homogéneos, que pueden ser fácilmente obtenidos por la mezcla de los precursores. Debido al empleo de soluciones se obtiene un mezclado a nivel molecular.
- iii.- La temperatura baja de sinterización, (por ésta técnica) da como resultando polvos altamente reactivos, áreas superficiales grandes y tamaños de grano diferentes.
- iv.- Las propiedades reológicas del sol o gel permiten la formación de fibras, monolitos, polvos, películas delgadas, películas ultradelgadas.

Debido a estas ventajas se propone sintetizar óxidos metálicos. Entre los que se encuentran los óxidos de Silicio SiO_2 , óxidos de Aluminio Al_2O_3 , que son materiales aislantes y con propiedades ópticas interesantes; los óxidos de estaño (SnO_2), y derivados de estos como son: $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, Cd_2SnO_4 cuyas propiedades los hacen interesantes para la fabricación (de semiconductores), de sensores de gases reductores, sensores de gases oxidantes, catalizadores, conductores transparentes, fotoconductores. Estas propiedades, han motivado el estudio de las síntesis mediante una serie de reacciones de hidrólisis - condensación, de, SnO_2 , $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, Cd_2SnO_4 , Al_2O_3 , y SiO_2 en diversas formas, como son: monolitos, películas delgadas, y polvos. Utilizando alcóxidos metálicos como son: tetra-tert-amiloxido de estaño ($\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$), tetraetóxido de silicio (TEOS) y terbutóxido de aluminio. En este trabajo el esfuerzo se enfocó, en la preparación y caracterización de películas delgadas conductoras, monolitos y polvos de SnO_2 , polvos de $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, películas delgadas de Cd_2SnO_4 , películas aislantes de SiO_2 , películas y monolitos de Al_2O_3 .

Objetivos

El objetivo central de este proyecto de investigación consiste en lograr sintetizar y caracterizar las propiedades físico-químicas de, SnO_2 , $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, Cd_2SnO_4 , Al_2O_3 , y SiO_2 en diversas formas, como son: monolitos, películas delgadas, y polvos.

Como objetivos específicos se tienen los siguientes:

- 1.- Obtener el dióxido de estaño (IV), a partir del tetra-tert-amilóxido de estaño estabilizado con acetilacetona.
- 2.- Obtener películas delgadas de SnO_2 , mesoporosas, con diferentes tiempos de envejecimientos de las soluciones y diferentes relaciones molares [H_2O : $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$], sobre diversos sustratos (vidrio comercial, silicio metálico, cuarzo y NaCl).
- 3.- Obtener redes de SnO_2 , a partir del tetra-tert-amilóxido de estaño y agente tensoactivo del tipo alquiltrimetil amonio CTAB(Cetyltrimethylamonium bromide) como agente de ahormado, en forma de polvo con estructuras mesoporosas.
- 4.- Obtener el compuesto laminar α - $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, partir del tetra-tert-amilóxido de estaño y ácido fosfórico (H_3PO_4).
- 5.- Obtener Cd_2SnO_4 en forma de película delgada a partir del tetra-tert-amilóxido de estaño $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 6.- Obtener recubrimientos aislantes de SiO_2 sobre ITO, con diferentes relaciones molares $R = [\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}]$.
- 7.- Obtener redes de Al_2O_3 en forma de monolitos y películas delgadas a partir del Tris-sec-butóxido de aluminio $\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{HCC}_2\text{H}_5]_3$

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

I.A Físicoquímica del procedimiento sol-gel

I.A.0. Introducción

La demanda y el interés actual por materiales avanzados que posean propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, continúa creciendo. Los métodos de preparación de estos materiales, con propiedades fundamentales y tecnológicas sobresaliente ha sido, hasta hace relativamente poco, basados en los que se emplean comúnmente en la química de estado sólido.

En la búsqueda de diversas soluciones de materiales, el llamado procedimiento Sol-Gel ha sido uno de los que más se ha destacado. Sus orígenes se remontan a la mitad del siglo XIX; en 1846 Ebelman⁽¹⁾, sintetizó por primera vez el etil ortosilicato y notó que a temperatura ambiente éste se transforma lentamente en un gel vítreo debido a una reacción de hidrólisis causada por la humedad atmosférica, pero los primeros usos de precursores apropiados para la obtención de cerámicas y vidrios tuvieron que esperar hasta apenas hace 4 décadas⁽²⁾.

Los primeros precursores que fueron utilizados para obtener materiales arcillosos fueron los soles, es decir, dispersiones en medio fluido líquido de oligómeros de tamaño demasiado pequeño para ser vistos, pero detectables por efecto Tyndall (Se manifiesta cuando se hace pasar un haz de a través de un coloide, el haz se dispersa en todas direcciones observándose las partículas coloidal), y que no alcanzan todavía un peso molecular lo suficientemente elevado como para gelar o precipitar en solución de óxidos hidratados⁽³⁾. Así mismo, Iler⁽⁴⁾ discutió la química de los soles y geles de sílice y sus aplicaciones en la síntesis de micas y arcillas por la técnica sol-gel.

Para la obtención de óxidos metálicos, las reacciones que se llevan a cabo por el proceso sol-gel son en fase fluida líquida, mientras que en las técnicas convencionales a

temperatura alta son partículas sólidas, las que participan e incluyen generalmente los pasos de calentamiento y fusión de las partículas. Por lo tanto, la pureza y homogeneidad de los materiales de partida, así como las de los obtenidos finalmente serán mucho más elevadas en el caso sol-gel. Esto se hace evidente si notamos que la mezcla de los iones componentes en solución se lleva a cabo a una escala de ≈ 0.5 nm mientras que la observada en partículas sólidas es de $\approx 5 \times 10^3$ nm. Así, se tiene una distancia de acercamiento del orden de 10^4 - 10^5 más pequeña en el caso sol-gel. Esto tiene como consecuencia otra ventaja adicional para este procedimiento: en él, las temperaturas para obtener materiales más homogéneos son mucho más bajas, es decir a temperatura ambiente, además los alcóxidos metálicos, en su estructura química, tienen ligantes muy fácilmente reemplazables por moléculas de agua obteniéndose óxidos metálicos amorfos.

La utilización de sales inorgánicas en solución para que por reacciones de hidrólisis-condensación se obtengan los materiales (óxidos metálicos) deseados, puede considerarse como la vía “inorgánica”. Debido a que no es fácil encontrar sales inorgánicas que no reaccionen independientemente para dar precipitados, se comenzó a mediados de 1950 a emplear la vía “orgánica” o “alcoxi” con derivados metalorgánicos del tipo alcóxido, entre los cuales el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrabutoóxido de titanio fueron los primeros en emplearse^(5,6).

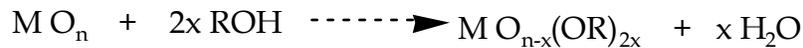
La fabricación de recubrimientos formados por óxidos metálicos utilizando el proceso sol-gel fué estudiada y desarrollada sistemáticamente en Alemania por los científicos de la empresa Schott Glaswerke, concentrándose inicialmente en recubrimientos de SiO_2 y de TiO_2 , solos o en combinación, sobre la superficie de láminas de vidrio⁽⁷⁾; las técnicas desarrolladas han dado origen a los vidrios IROX^{MR} tan frecuentemente empleados en la arquitectura moderna⁽⁷⁾.

En estos recubrimientos la homogeneidad del producto final se debe no sólo al mezclado a nivel molecular debido al empleo de soluciones, sino además, a la formación de nuevos enlaces covalentes entre grupos -OR del alcóxido y grupos -OH presentes en

abundancia sobre la superficie(substrato) de la lámina de vidrio. Esto constituye hasta el momento la aplicación más importante a gran escala comercial del proceso sol-gel. La literatura acerca de la obtención de películas (recubrimientos) con funciones ópticas específicas es particularmente extensa. Entre estas funciones mencionaremos solamente las guías de onda planas^(8, 9), con propiedades laser^(10, 11) y fotocatalíticas⁽¹²⁻¹⁴⁾, sensibles ópticamente^(15, 16).

Adicionalmente es posible, por la aplicación juiciosa de los conceptos de la fisicoquímica de coloides, usar soles de “óxidos”, por ejemplo, soles de “sílice”⁽¹⁷⁾. La contribución de Matijevic⁽¹⁸⁾ a este respecto no puede pasar desapercibida; este autor ha estudiado cuidadosa y sistemáticamente la influencia de parámetros tales como la temperatura, la concentración, el pH, los aniones y agentes complejantes del medio, sobre la naturaleza y propiedades de las partículas de óxido hidratado que se obtienen⁽¹⁹⁾, destacando entre sus resultados la obtención de ferritas de Co⁽²⁰⁾, de Co/Ni⁽²¹⁾, así como de titanatos de Ba/Sr⁽²²⁾, por medio de especies coloidales.

Además del empleo de los óxidos en forma de soles, algunas veces, cuando los óxidos metálicos son solubles en alcohol forman alcóxidos y, resultan así útiles en el proceso sol-gel. Estas reacciones son reversibles y generalmente es posible aumentar la solubilidad de los óxidos por la eliminación de agua:



Para algunos óxidos metálicos no es posible formar alcóxidos, esto es por la estabilidad del óxido metálico a ser atacado por los grupos alcoxi(OR).

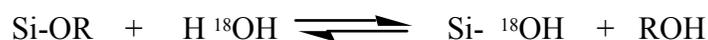
I.A.1. QUIMICA DEL PROCESO SOL-GEL

La química del proceso sol-gel, está basada fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y de condensación que se llevan a cabo de manera consecutiva⁽²³⁾. Para la

obtención de óxidos metálicos utilizando este procedimiento, se puede partir de precursores inorgánicos (sales inorgánicas) o metalorgánicos (alcóxidos metálicos).

I.A.1.1. Química en solución de precursores inorgánicos

La hidrólisis de iones metálicos ha sido estudiada desde principios de este siglo, por Bjerrum⁽²⁴⁾, Sillen⁽²⁵⁾ y Baes⁽²⁶⁾ entre otros. Esta reacción consiste en un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo metálico de la sal inorgánica, como se puede demostrar utilizando agua marcada con O¹⁸. La molécula de alcohol producida en la reacción no contiene este isótopo⁽²⁷⁾



Un avance en esta dirección fue proporcionado por el Modelo de Cargas Parciales⁽²⁸⁾ para tratar de cuantificar la relación entre la carga del catión y el pH de la solución. El modelo puede ser aplicado tanto a precursores inorgánicos como metalorgánicos, y permite calcular la distribución de carga parcial de cualquier complejo y de ahí estimar su reactividad química.

Basándose en ideas sobre el principio de igualación de la electronegatividad χ de Sanderson⁽²⁹⁾, la transferencia de carga se suspende cuando las χ_i de todos los átomos constituyentes se igualan a la electronegatividad media $\bar{\chi}_m$:

$$\bar{\chi}_m = \frac{\sum_i P_i \sqrt{\chi_i^0 + kz}}{\sum_i (P_i / \sqrt{\chi_i^0})}$$

donde χ_i^0 es la electronegatividad del átomo neutro, k es una constante que depende de la escala de electronegatividad y que vale 1.36 para la escala de Pauling, P_i es el número

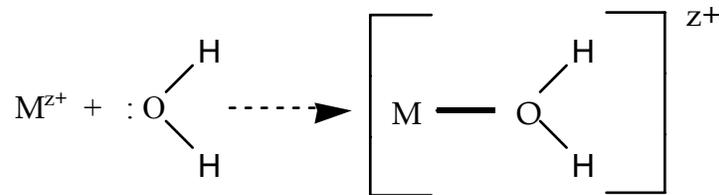
estequiométrico del átomo i -ésimo en el complejo y z es la carga total de la especie iónica. Por otro lado, la carga parcial δ_i (positiva o negativa) puede expresarse por:

$$\delta_i = (\chi - \chi_i) / k\sqrt{\chi_i^o}$$

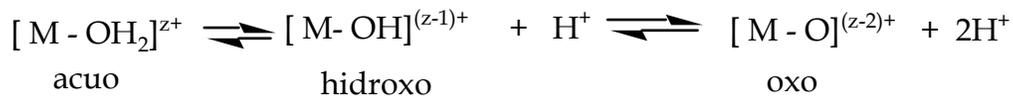
por lo que la carga parcial δ_i puede calcularse conociendo la electronegatividad de todos los átomos neutros, la composición estequiométrica para las especies iónicas y su carga z .

I.A.1.1.1. Hidrólisis de cationes metálicos.

Cuando se disuelven cationes metálicos M^{z+} en agua, éstos son solvatados por las moléculas de agua del entorno como sigue:



En el caso de iones de metales de transición, esta solvatación conduce a la formación de un enlace parcialmente covalente, por la transferencia parcial de la carga electrónica del orbital molecular lleno de tipo $3a_1$, de la molécula de agua, hacia los orbitales d vacíos del ion transicional. La carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno se incrementa y la molécula de agua se hace más ácida. Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica se establecen los siguientes equilibrios que se definen como hidrólisis:



Esta ecuación define los tres tipos de ligandos que pueden presentarse en medios acuosos no complejantes: acuó, hidroxo y oxo.

Si N es el número de moléculas de agua covalentemente unidas al catión M^{z+} , esto es, el número de coordinación, podemos escribir la fórmula de cualquier precursor como $[MO_NH_2N]^{(z-h)+}$, donde h es, por definición, la relación molar de hidrólisis. Si $h=0$, el precursor es un “acuio-ion” $[M(OH_2)_N]^{z+}$, mientras que si $h=2$, se trata de un “oxo-ion” $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Finalmente, si $0 < h < 2N$, el precursor puede ser un ion oxo-hidroxo, $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ ($h > N$), un ion acuio-hidroxo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h < N$) o un ion hidroxio $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$ ($h=N$).

I.A.1.1.2. El diagrama “carga-pH”.

La naturaleza exacta del complejo depende de la carga z , el número de coordinación N , la electronegatividad χ_m del metal y del pH de la solución acuosa. La relación de los diferentes parámetros se puede observar en la Figura 1.1.

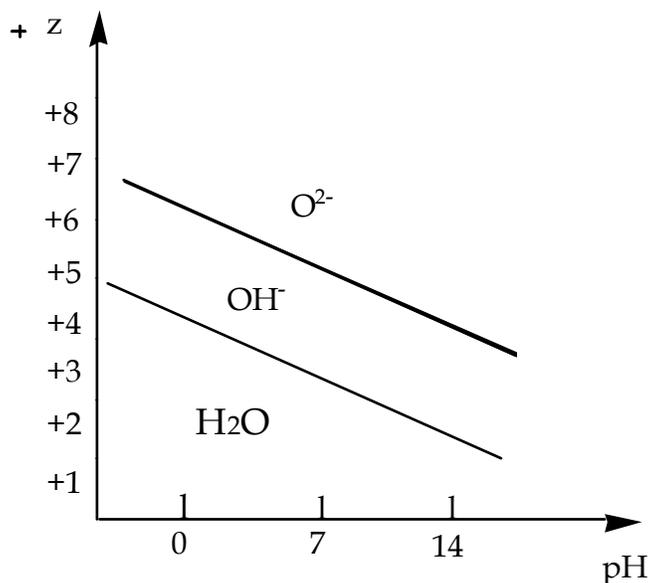


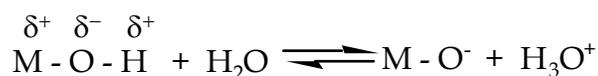
Figura 1.1. Diagrama de "pH vs Carga"

Existen tres zonas: “acuio” $[M(OH_2)_N]^{z+}$, “hidroxio” $[MO_NH_2N-h]^{(z-h)+}$ y “oxo” $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Tal diagrama muestra que los cationes con carga baja ($z < +4$) originan

complejos acuo-hidroxo y/o hidroxo sobre todo el intervalo de pH, mientras que los cationes con valencia alta ($z > +5$) forman complejos oxo-hidroxo y/o oxo sobre el mismo intervalo de pH. Finalmente, los cationes tetravalentes ($z=4$) se encuentran en una zona intermedia y, dependiendo del pH, pueden formar cualquiera de los complejos posibles.

Para un análisis cuantitativo del "Modelo de Cargas Parciales", se considera que en las reacciones de sustitución nucleofílica (S_N), el sustituyente con la carga parcial negativa más grande (δ^-), es el nucleófilo, y el sustituyente con la carga parcial positiva más grande (δ^+), es el nucleófilo, es decir, el grupo saliente. Las reacciones nucleofílicas cesan en el momento en que el nucleófilo más fuerte adquiere una carga parcial $\delta \geq 0$.

En condiciones ácidas, la hidrólisis espontánea está limitada por la reacción de rompimiento del enlace O-H debida al poder de polarización del ion metálico M:



ésto sucede mientras que se mantiene la condición $\delta(OH) > 0$ en el precursor $[MO_NH_{2N-p}]^{(z-p)+}$, de acuerdo con la reacción:



De acuerdo con el Modelo de Cargas Parciales, las cargas parciales $\delta(H)$ y $\delta(M)$ se pueden calcular, lo que nos da:

$$p = 1.45z - 0.45N - 1.07 \frac{(2.71 - \chi_M^0)}{\sqrt{\chi_M^0}} \quad (1)$$

que indica que el número de protones eliminados depende de la carga, del número de coordinación y de la electronegatividad de M.

Cuando se aplica la relación (1), se presentan tres casos:

i) $p < 0$, $(2N - p > 2N)$: el precursor $[M(OH_2)_N]^{z+}$ no presenta ningún carácter ácido. Una base como OH^- debe ser agregada para iniciar la hidrólisis. Ejemplo de esto son los cationes Ag^+ y Mn^{2+} que dan lugar a precursores $[M(OH_2)_N]^{z+}$.

ii) $p > 2N$, $(2N - p < 0)$: el precursor $[MON]^{(2N-z)}$ no presenta ningún comportamiento básico y en solución acuosa no puede ser protonado por H_3O^+ . Ejemplo típico es el óxido RuO_4 .

iii) $0 < p < 2N$, $(0 < 2N - p < 2N)$: bajo condiciones ácidas, dos especies correspondiendo a $h = E(p)$ y $h = E(p+1)$ están en equilibrio, donde $E(p)$ indica la parte entera de p . Ejemplos típicos son $Cr(VI)$, $V(V)$ y $Ti(IV)$.

Bajo condiciones básicas, la reacción está controlada por el rompimiento del enlace M-O debido al poder de polarización bajo del precursor $[MONH_{2N-q}]^{(z-q)+}$.

La reacción de hidrólisis se lleva adelante en tanto que $\delta(OH) = -1$ en $[MONH_{2N-q}]^{(z-q)+}$ donde $2N - q$ corresponde al número de protones que no se pueden eliminar a pH muy alto. Del Modelo de Cargas Parciales se tiene:

$$q = 1 + 1.25z - 0.92 \frac{(2.49 - \chi_M^0)}{\sqrt{\chi_M^0}} ..$$

Aquí, se puede considerar dos casos:

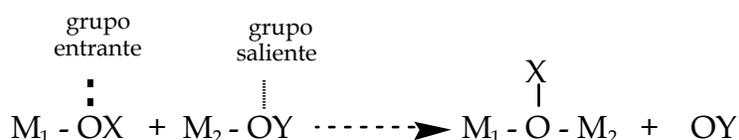
i) $q > 2N$ ($2N - q < 0$): la forma más básica de M es un oxo-ion $[MON]^{(2N-z)-}$. Se Tiene como ejemplos a $Ru(VIII)$ y $Mn(VII)$.

ii) $0 < q < 2N$ ($0 < 2N - q < 2N$): dos especies correspondiendo a $h = E(q)$ y $h = E(q+1)$ están en equilibrio a pH muy alto. Estas pueden ser complejos oxo-hidroxo de $V(V)$, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$ o complejos acuo-hidroxo de $Mn(II)$ y $Ag(I)$.

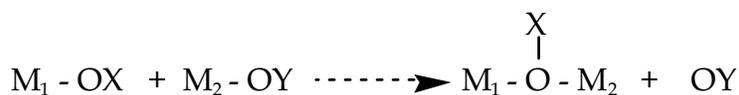
I.A.1.2 Condensación.

La condensación en soluciones acuosas puede llevarse a cabo por medio de dos mecanismos nucleofílicos s.

i).- Cuando el número de coordinación N preferido está satisfecho, la condensación se efectúa por sustitución nucleofílica (S_N):



ii).- Si la coordinación preferida no está satisfecha en el precursor molecular, la condensación se realiza via reacciones de adición nucleofílica (A_N):



en donde no se presenta un aumento en el número de coordinación, o bien hay un aumento en N si el grupo OY no se elimina.

En soluciones acuosas se consideran tres precursores: acuohidroxo, y oxo. De acuerdo con el modelo de cargas parciales se puede concluir lo siguiente.



i) Ligandos oxo contenidos en oxi-iones $[MON]^{(2N-z)-}$, especies predominantes en la zona de alta z y alto pH son buenos nucleófilos, $\delta(O) \ll 0$, pero no son buenos grupos nucleófilos es decir no son buenos grupos salientes requieren cargas parciales mayores que 0, Por lo consiguiente, la condensación se lleva a cabo sólo por reacciones de adición y cuando menos una de las especies reaccionantes es coordinativamente insaturada, es decir que $N < z$.

ii) Ligandos acuo en acuo-iones $[MO\underset{\text{N}}{N}H_2\underset{\text{N}}{N}-h]^{(z-h)+}$, la especie predominante en la zona de pH bajo, z baja son buenos grupos nucleófilos buenos, $\delta(H_2O) > 0$, pero nucleófilos pobres, y la condensación no se efectúa ya que no hay grupos atacantes.

iii) Los Hidroxo-iones presentes a valores de pH y de z intermedios poseen buenos grupos nucleófilos (O ó OH) y buenos grupos nucleófilos (H_2O u OH). La condensación se efectúa tan pronto como un OH está presente en la esfera de coordinación de M. En el diagrama carga-pH Figura 1.1, se ve que en general es necesario situarse en la zona hidroxio para generar especies condensadas (excepto en el caso de precursores coordinativamente insaturados). Esto se hace por la adición de una base o de un agente oxidante a acuo-iones o por la adición de un ácido o de un agente reductor a oxi-iones.

I.A.1.2.1 Condensación vía olación.

Cuando la reacción de condensación procede por medio de la formación de puentes de tipo hidroxio, llamados también “ol”⁽³⁰⁾, tenemos el eslabón M-OH-M en la cadena del polímero que se está generando. Esta reacción es de sustitución nucleofílica tipo S_N , en la cual M-OH es el nucleófilo y H_2O es el nucleófilo, o grupo saliente, en donde se propone que hay la formación de un intermediario con puentes, Figura 1.2, $(H_3O_2)^{(31, 32)}$

Vemos en la Figura 1.2 los diferentes tipos de puentes OH que se pueden presentar, de acuerdo con Baran⁽³³⁾, estos puentes se simbolizan como $x(OH)_y$, en donde "x" es el número de átomos del metal M unidos por un puente “ol” mientras que "y" es el número de puentes entre estos x centros metálicos. Puesto que H_2O es el grupo nucleófilo saliente se sabe que la cinética de la olación está conectada con la labilidad respecto a disociación del ligando acuo^(34, 35) y la configuración electrónica de $M^{(26, 36)}$. Estos trabajos, principalmente de Eigen, muestran que al disminuir la carga de M^{n+} y al aumentar su radio, aumenta en consecuencia la velocidad de la reacción de olación, (Figura 1. 3).

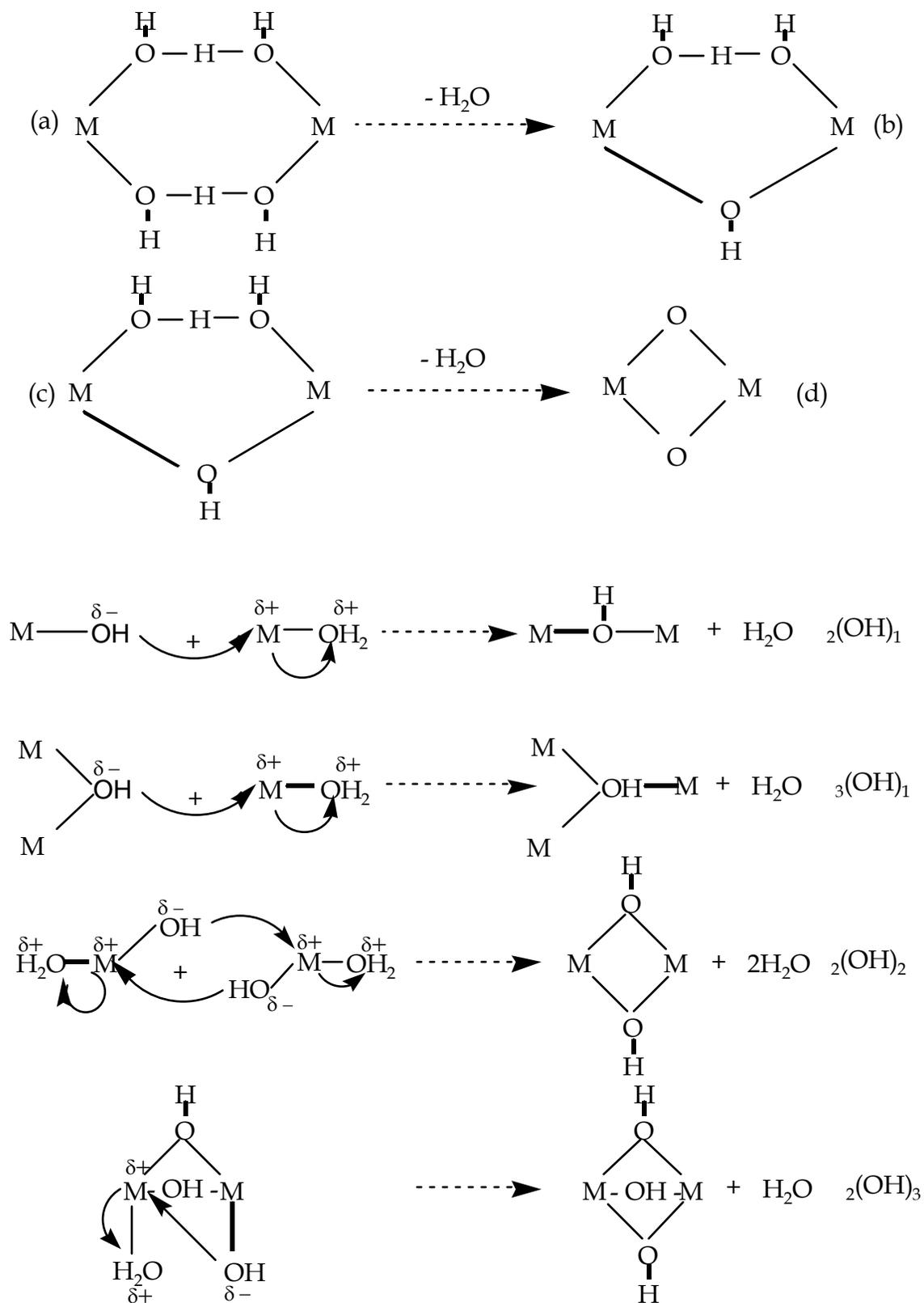


Figura 1.2. Diferentes tipos de puentes OH

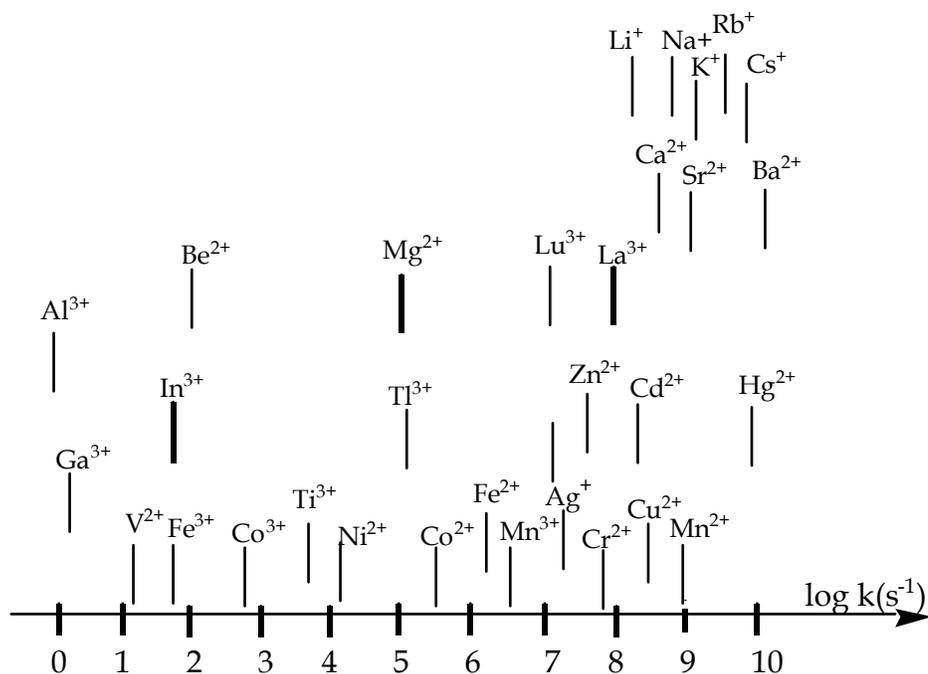


Figura. 1. 3. Velocidad de olación.

El mecanismo S_N que rige la condensación hace que la olación se detenga cuando $\delta(OH) \geq 0$. Al irse eliminando progresivamente los ligandos nucleofílicos acuo, el valor de $\delta(OH)$ se va haciendo menos negativo, acercándose a cero.

Dependiendo del poder nucleófilo del precursor la condensación en ciertos intervalos de pH esta limitada a formar dímeros (Mn^{2+} , Vo^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Cu^{2+}) o tetrámeros (Zr^{4+} , Hf^{4+} , Co^{3+}). La estructura de algunos policationes de metales de transición formados vía olación se muestra en la Figura 1.4

Así mismo, este modelo puede explicar sin problemas la formación de precursores oxo-acuo. En efecto, en la Tabla 1.1 se compara la fuerza nucleofílica de grupos OH para varios precursores con $h=2$, en donde h está definida como la relación molar de hidrólisis, por ejemplo, las fuerzas electrofílicas $\delta(OH)$ de Ti(IV) y V(IV) son bastante pequeñas, lo que significa que la condensación es difícil.

$$h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}].$$

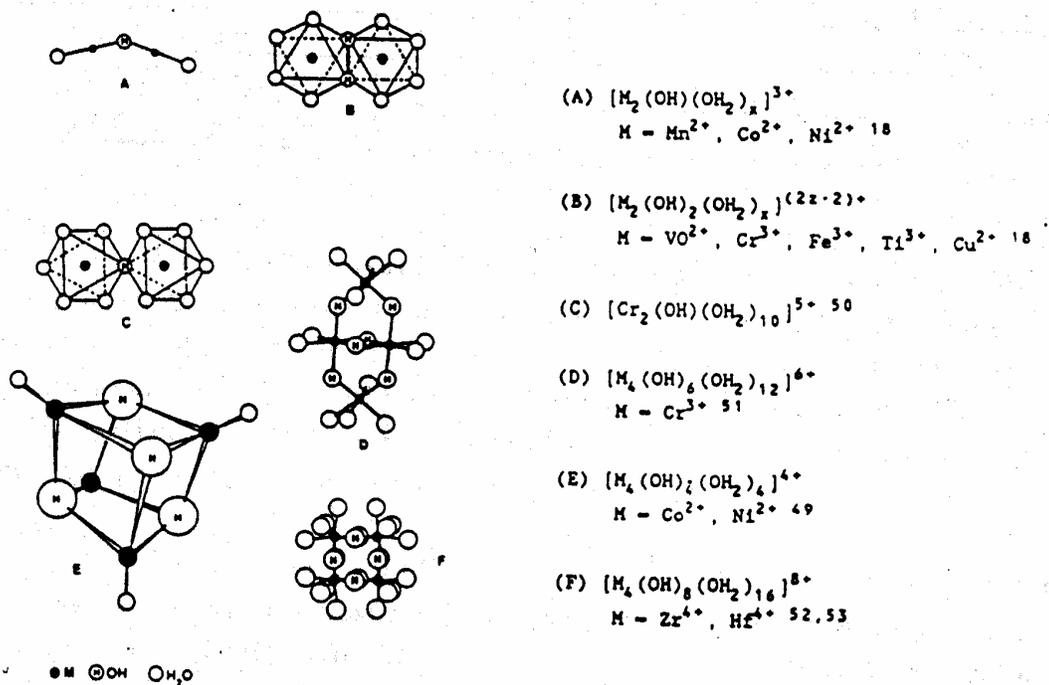


Figura 1. 4. Ejemplo de policationes metálicos.

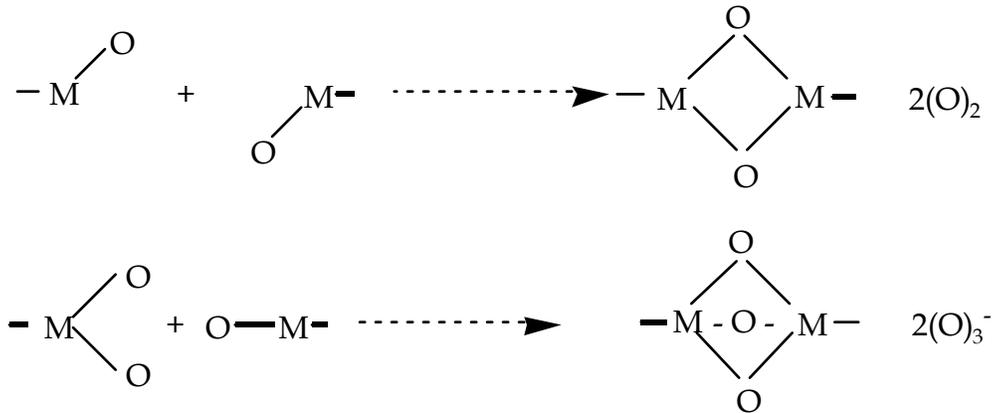
Tabla 1.1. Formación de precursores oxo-acuo.

Precursor	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{M})$
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	- 0.01	+ 0.88
$[\text{V}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	+ 0.01	+0.68
$[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.07	+ 0.87
$[\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.06	+0.81

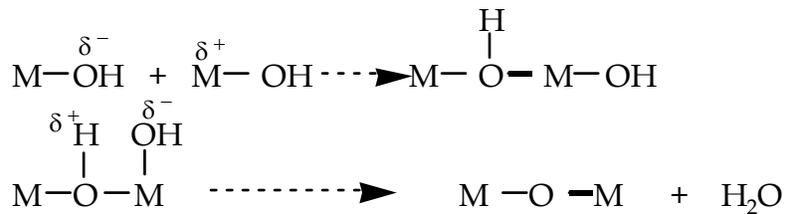
I.A.1.2.2 Condensación vía oxolación.

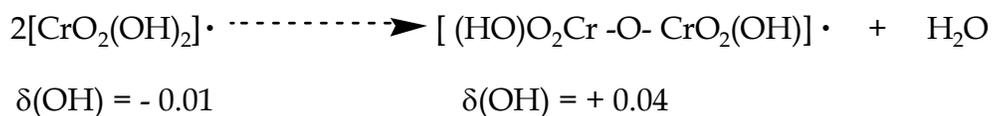
Si la reacción de condensación se efectúa formando puentes oxo de tipo (-O-) entre dos centros metálicos M recibe el nombre de oxolación. Tal proceso de condensación se presenta para precursores oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{\text{N}-x}]^{(\text{N}+x-z)-}$ $x < \text{N}$. Es necesario considerar dos mecanismos básicos para estas reacciones de oxolación.

i). Cuando la coordinación del metal no está totalmente satisfecha, se puede presentar una reacción de adición nucleofílica $\text{AN}^{(37,38)}$ con M-OH y/o M-O, y con cinética rápida que produce polihedros con aristas o caras compartidas.

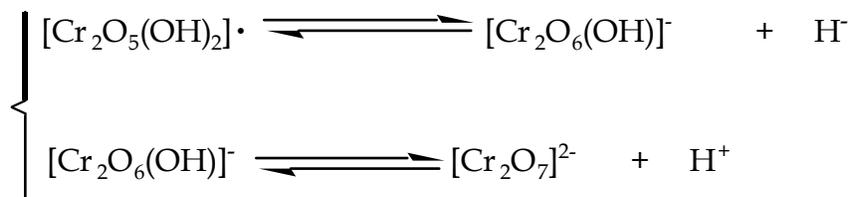


Para iones metálicos con coordinación satisfecha o saturada, la oxolación se lleva al cabo por un mecanismo S_x de dos pasos entre precursores oxo-hidroxo, involucrando una adición nucleofílica seguida por una β -eliminación de agua para formar un enlace M-O-M:

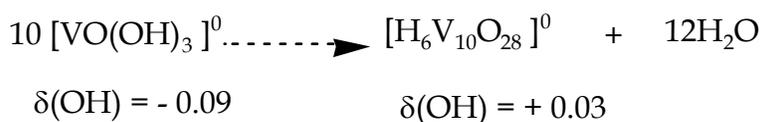




este dímero se comporta como un ácido y puede perder protones para formar polianiones:



Sin embargo, como la condensación debe efectuarse antes de la ionización, tales especies a menudo son denominadas "poliácidos". Dependiendo de M, se pueden obtener especies más o menos condensadas. A diferencia de los precursores acuo-hidroxo, el grado de condensación vía oxolación en el primer paso está limitado por la pérdida del poder nucleofílico de OH en función del grado de condensación. Por ejemplo, la policondensación de $[\text{VO}(\text{OH})_3]^0$ se detiene después de haberse alcanzado un grado de polimerización de 10:



una desprotonación subsecuente a pH elevado produce el polianión:



La estructura de algunos polianiones metálicos conocidos se muestran en la Figura 1.5. Restricciones geométricas conducen a estructuras más abiertas, particularmente cuando la velocidad de reacción es lenta, Figura 1.6.

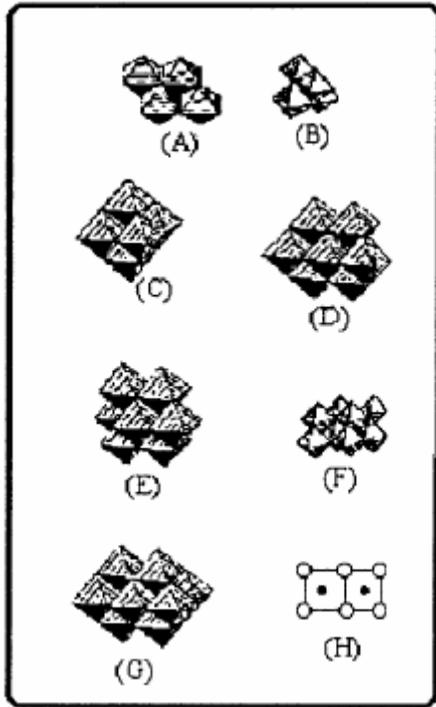


Figura 1.5

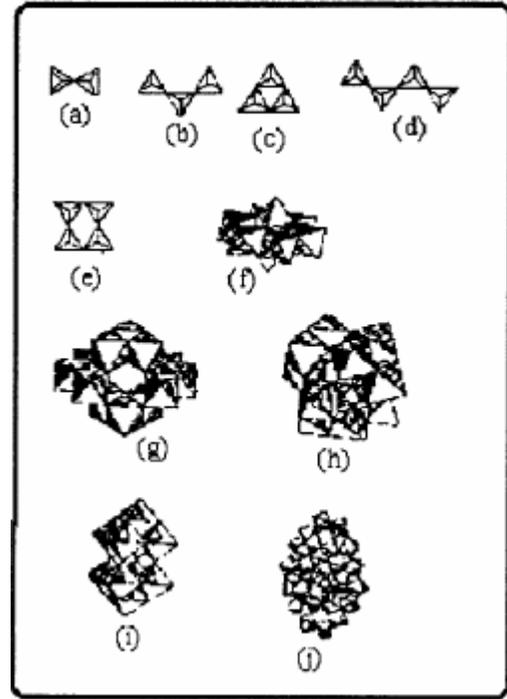


Figura 1.6.

Figura 1.5. Estructura de isopolianiones compactos. (A) $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$; (B) $[W_4O_{16}]^{8-}$; (C) $[M_{16}O_{19}]^{8-}$; $M=Nb, Ta$ $[M_{16}O_{19}]^{2-}$, $M = W, Mo$; (D) $[M_7O_{24}]^{6-}$, $M = W, Mo$; (E) β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (F) $[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$; (G) $[Mo_{10}O_{28}]^{6-}$, $M = V, Nb$; (H) $[Au_2O_6]^{6-}$

Figura 1.6 estructuras de isopolianiones no compactos (A) $[M_2O_7]^{2-}$, $M = Cr, Mo$; $[M_2O_7]^{4-}$, $M = V$; (B) $[Cr_3O_{10}]^{4-}$; (C) $[V_3O_9]^{3-}$; (D) $[Cr_4O_3]^{2-}$; (E) $[V_4O_{12}]^{4-}$; (F) α $[Mo_8O_{26}]^{4-}$; (G) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$; (H) $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$; (I) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$; (J) $[Mo_{36}O_{112}(OH_2)_{16}]^8$

I.A.1.4. Influencia del Anión.

Hasta ahora, hemos despreciado el papel que juega los aniones en la hidrólisis de los cationes. El centro metálico se supone rodeado por especies acuo, hidroxilo u oxo; esto sucede cuando las modificaciones del pH se logran con una resina de intercambio iónico. Sin embargo, en la mayoría de las veces es un contra-anión el que se encuentra presente

cuando se disuelve una sal inorgánica en agua. Estos aniones entran en competencia con los ligandos acuo para ocupar lugares en la esfera de coordinación de los iones metálicos, como lo ha mostrado por Matijevic^(39, 40-44) y, en muchos casos, modificar fuertemente la estabilidad y la morfología de las partículas resultantes.

Sin embargo, es aún difícil, la predicción de la forma que tendrán las partículas que se preparan. Al principio del proceso, los aniones son capaces de coordinarse con el ion metálico originando un nuevo precursor molecular cuya reactividad química respecto a la hidrólisis y a la condensación va a ser, evidentemente, diferente a la del precursor inicial.

La complejación de cationes metálicos.

Se pueden formar especies asociadas $[M(OH)_h(X)(OH_2)N-h-1]^{(Z-h-1)+}$ cuando cationes hidrolizados cargados positivamente $[M(OH)_h(OH_2)N-h]^{(Z-h)+}$ y aniones X^- cargados negativamente se encuentran presentes simultáneamente en solución acuosa⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Cuando M está coordinativamente saturado, la complejación se efectúa por sustitución nucleofílica. La capacidad complejante de X^- depende principalmente de la importancia de la transferencia de carga de X hacia M en el enlace M-X causando un cambio Δx en la carga del anión. Sin embargo, se puede preguntar si se puede predecir la estabilidad de tales especies en un medio acuoso. En realidad el agua tiene un papel doble. Se comporta como un solvente con una alta constante dieléctrica ($\epsilon=80$) que favorece la disociación de las especies iónicas. También es una molécula donadora de tipo σ que reacciona como un ligante nucleofílico. Por lo tanto, tenemos que verificar si el enlace M-X es estable respecto, a la hidrólisis como a la disociación iónica para que pueda influir en la estabilidad y en la morfología de las partículas. En general, se alcanza la estabilidad cuando X^- tiene menor electronegatividad que el agua, lo que resulta en un enlace M-X más covalente estable respecto a la disociación y cuando la carga parcial del ácido conjugado $\delta(HX)<0$, de modo que las especies protonadas continúan siendo atraídas por el metal cargado positivamente.

Es posible ejemplificar lo anterior con el caso de la complejación de precursores acuosos de Fe^{3+} , por ejemplo $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$. Considérese si este precursor acuoso puede ser

complejado por un anión monovalente X^- : ClO_4^- , NO_3^- , HSO_4^- , HPO_4^- . o bien CH_3COO^- . De acuerdo con la literatura, estos aniones se comportan como ligandos bidentados y pueden remplazar a dos moléculas de agua, dando lugar a especies $[\text{Fe}(\text{X})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$.

Esta especie complejada tiene que ser estable respecto a las siguientes reacciones:



Hidrólisis:



De acuerdo con la Tabla 2, al disminuir la electronegatividad de X^- el enlace M-X se hace cada vez menos iónico. La especie acomplejada se hace entonces más estable respecto a la formación del par iónico. Por otro lado, $\delta(\text{HX})$ se incrementa, de modo que la disociación hidrolítica se hace posible tan pronto como $\delta(\text{HX}) > 0$. Para el precursor de Fe(III) que se está considerando, el complejo asociado es estable cuando la variación de carga Δx del anión, que resulta de la transferencia de carga, es mayor que 0 y cuando $\delta(\text{HX}) < 0$. Se ve que estas condiciones se cumplen para ClO_4^- , NO_3^- y HSO_4^- . Para aniones más electronegativos que el ClO_4^- se produce la disociación iónica y con aniones menos electronegativos que el HSO_4^- se tiene hidrólisis.

Tabla 1.2. Cargas parciales de $\delta(\text{X})$ y $\delta(\text{HX})$ en las especies $[\text{Fe}(\text{X})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HX})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ respectivamente, como función de la electronegatividad $\bar{\chi}$ del anión X_{aq}^- .

X^-	ClO_4^-	NO_3^-	HSO_4^-	HCO_3^-	Cl^- ac.	CH_3COO^-
$\bar{\chi}$	2.86	2.76	2.64	2.49	2.40	2.20
$\delta(\text{X})$	- 0.92	- 0.84	- 0.50	- 0.34	- 0.06	+ 0.40
Δx	+ 0.08	+ 0.18	+ 0.50	+ 0.66	+ 0.94	+ 1.40
$\delta(\text{HX})$	- 0.52	- 0.42	- 0.15	+ 0.02	+0.25	+ 0.70

I.A.2. Química en Solución de Precursores tipo Alcóxidos Metálicos.

Como hemos dicho anteriormente, para comprender correctamente el comportamiento de los alcóxidos metálicos respecto a las reacciones de hidrólisis y condensación, para poder así ejercer un control adecuado sobre ellas y poder en consecuencia obtener materiales, “sobre medida”, es necesario tratar previamente con cuidado y cierto detalle esas mismas reacciones en el caso más general y complejo en soluciones acuosas.

Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ son precursores moleculares versátiles y ampliamente usados. Se conocen ejemplos para casi todos los elementos metálicos, incluyendo a los lantánidos⁽⁴⁸⁾. El grupo OR (R= grupo orgánico saturado o insaturado) es un donador π duro y estabiliza el estado de oxidación más elevado del metal, lo que hace a M sumamente susceptible a ataques nucleofílicos.

Desde el punto de vista de la reactividad química, los alcóxidos de estaño $Sn(OR)_4$ tienen un comportamiento que los asemeja mucho más al de los alcóxidos de elementos de transición, cuyas propiedades y comportamiento sol-gel no han sido estudiados tan detalladamente como en el caso de los alcóxidos de silicio $Si(OR)_4$ ^(38, 49). Se debe entonces comparar la reactividad de los alcóxidos de elementos de transición, sobre todo usando el ejemplo del $Ti(OR)_4$, con la de los $Si(OR)_4$ correspondientes. Las diferencias encontradas entre los dos tipos de alcóxidos son consecuencia, sobre todo, de los siguientes dos factores:

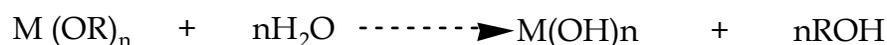
- ◆ La menor electronegatividad de los elementos metálicos de transición conduce a un carácter electrofílico mucho más elevado del metal.

- ◆ Los mayoría de los metales de transición pueden presentar varios números de coordinación; como usualmente la coordinación completa del precursor molecular no se satisface, se favorece la tendencia a expandir su coordinación por medio de mecanismos de olación, oxolación y otros.

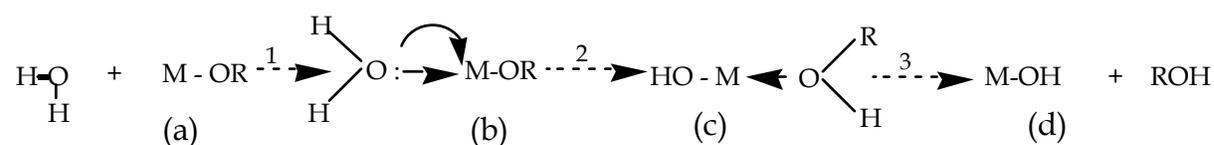
Como consecuencia de estos factores, los alcóxidos de los elementos metálicos son mucho más reactivos que los de silicio y deben ser manejados con cuidado, en ausencia rigurosa de humedad, pues rápida y fácilmente forman precipitados en vez de geles cuando se les agrega agua.

I.A.2.1. Hidrólisis y Condensación de Alcóxidos Metálicos.

Los grupos alcoxi (OR) son electronegativos y hacen que el átomo metálico sea susceptible a un ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son entonces extremadamente reactivos con el agua y conducen a la formación de hidróxidos o de óxidos hidratados. La reacción global se puede escribir.



En realidad, esta reacción es mucho más compleja que de lo que parece. En ella, dos tipos de reacciones: hidrólisis y condensación, se llevan a cabo de manera sucesiva dando lugar a una red de un gel de óxido. La hidrólisis del alcóxido se efectúa al agregarse el agua o una solución agua/alcohol, generándose un grupo hidroxilo reactivo M-OH. Usualmente, se propone un mecanismo de tres pasos^(50, 51).



El primer paso es una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico M con una carga parcial positiva, que conduce a un estado de transición (b) en el cual el número de coordinación N del metal M se incrementa en una unidad. El segundo paso implica la transferencia de un protón en (b), conduciendo al intermediario (c). Un protón de la molécula de agua entrante se transfiere al oxígeno cargado negativamente de un grupo OR adyacente. El tercer paso es la salida del mejor grupo saliente, que es la especie con la carga parcial más positiva dentro del estado de transición (c).

Para el proceso global se sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica. El parámetro que gobierna la termodinámica de esta reacción es la distribución de carga. Los factores del equilibrio serán favorecidos cuando:

- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico son elevados: $\delta(O) \ll 0$ y $\delta(M) \gg 0$.
- El carácter nucleófilo de la molécula saliente es elevado: $\delta(ROH) \gg 0$.

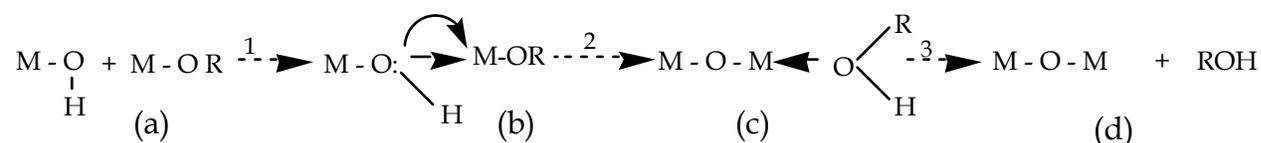
Por otro lado, la velocidad de la sustitución nucleofílica depende de:

- La insaturación coordinativa del átomo metálico en el alcóxido, dada por la diferencia entre el número de coordinación máximo N del átomo metálico en el óxido y su estado de oxidación z. Al aumentar el valor del paréntesis (N-z), disminuye la energía de activación asociada con la adición nucleofílica del paso 1.

- La habilidad del protón para ser transferido dentro del intermediario (b). Entre más ácido sea el protón, más baja será la energía de activación asociada con esta transferencia.

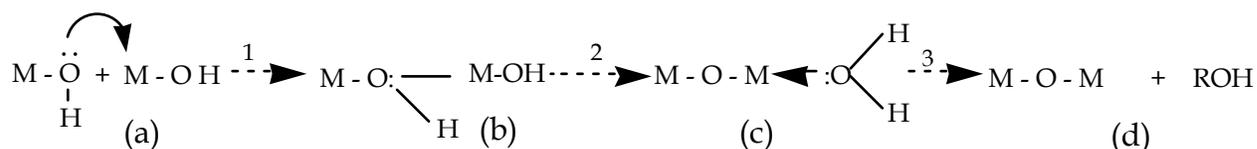
- La condensación es también un proceso complejo y puede comenzar a llevarse al cabo desde el momento en que se generan los primeros tomando en cuenta las condiciones experimentales: alcoxolación, oxolación y olación.

- La alcoxolación es una reacción por la cual un grupo oxo puente se forma debido a la eliminación de una molécula de alcohol. Básicamente, el mecanismo es el mismo que el de hidrólisis, con M reemplazando a H en el grupo entrante:



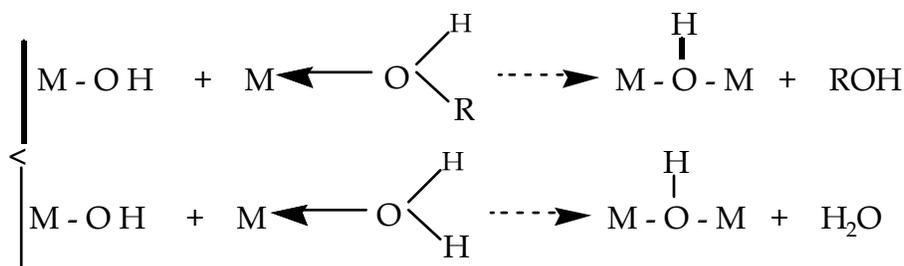
en consecuencia, la termodinámica y la cinética de esta reacción están regidas por los mismos parámetros que los de la hidrólisis.

•La oxolación sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es un protón:



el grupo saliente es entonces una molécula de agua.

•La olación puede tener lugar cuando la coordinación completa del átomo metálico no está satisfecha en el alcóxido ($N-z \neq 0$). Los grupos puente hidroxilo pueden ser formados por la eliminación de una molécula de solvente, la que puede ser sea H_2O o ROH . Dependiendo de la concentración de agua en el medio reaccionante:



La termodinámica de esta sustitución nucleofílica está regida por la distribución de carga. La reacción se ve favorecida fuertemente cuando el carácter nucleofílico del grupo entrante y la fuerza electrofílica del metal son elevados: $\delta(\text{O}) \ll 0$ y $\delta(\text{M}) \gg 0$. Además, como no está implicada la transferencia protónica dentro del estado de transición y como la coordinación del metal no está saturada, generalmente se observan velocidades de reacción elevadas.

I.A.2.2. Naturaleza del Átomo Metálico.

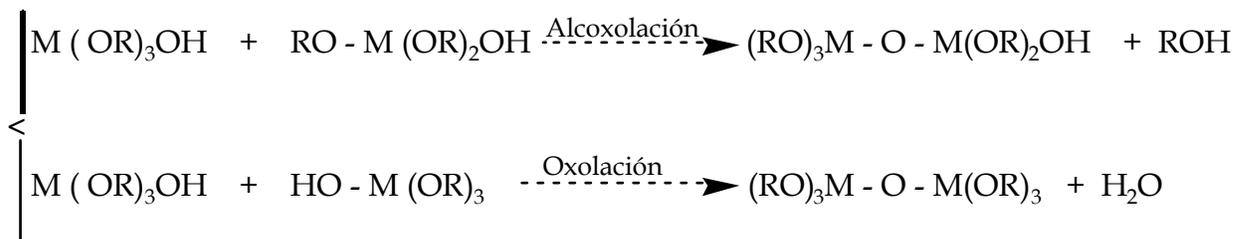
Como los metales de transición son más electropositivos que el silicio, la hidrólisis de sus alcóxidos es mucho más fácil y su reacción con el agua es fuertemente exotérmica. En la Tabla 1.3 se presentan valores de la carga parcial sobre el átomo M de algunos alcóxidos metálicos:

Tabla1. 3. Valores de carga parcial sobre átomos centrales(M) de algunos alcóxidos.

Alcóxido	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₃	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
δ(M)	+ 0.65	+ 0.63	+ 0.53	+ 0.49	+ 0.46	+ 0.43	+ 0.32

Con los valores encontrados en esta Tabla 1. 3 se entiende claramente porqué los alcóxidos de los metales de transición son tan inestables respecto a la reacción de hidrólisis^(48, 50, 52). Estos se deben manejar muy cuidadosamente, en un ambiente perfectamente libre de humedad y frecuentemente es necesario, además, utilizar agentes complejantes que disminuyan la reactividad del alcóxido.

Otro factor de suma importancia respecto a la muy alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición en la hidrólisis, es que en ellos es frecuente y fácil un incremento en la coordinación del metal. En los alcóxidos de silicio la coordinación máxima, que es de 4, ya está satisfecha. Es sabido que la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación en el caso de estos últimos alcóxidos⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ es aproximadamente 5 órdenes de magnitud más lenta que para los alcóxidos de titanio⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾. Especies hidrolizadas M(OR)₃(OH) pueden tener dos tipos de condensación:



la distribución de carga calculada para los estados de transición $M_2(OR)_6(OH)_2$ para $M= Si$, Ti , y $R = Et$, se observa en la Tabla 1.4

Se observa que los grupos hidroxilo tienen carga negativa alta, favoreciendo un ataque nucleofílico del átomo M cargado positivamente. Además, se ve que la molécula de agua conserva una carga parcial negativa, mientras que la molécula de etanol la tiene positiva. Por lo tanto, la condensación de alcóxidos hidrolizados procede por la vía de la alcoxolación, y no por la de oxolación.

Tabla 1. 4. Distribución de carga para dos estados de transición durante la condensación.

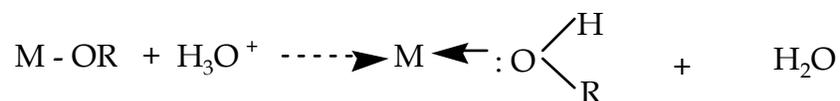
M	$\delta(M)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$	$\delta(EtOH)$
Ti	+ 0.64	- 0.36	- 0.25	+ 0.02
Si	+ 0.33	- 0.34	- 0.21	+ 0.13

Cociente de hidrólisis. El principal parámetro externo es la relación o cociente de hidrólisis, el que se puede definir como sigue:

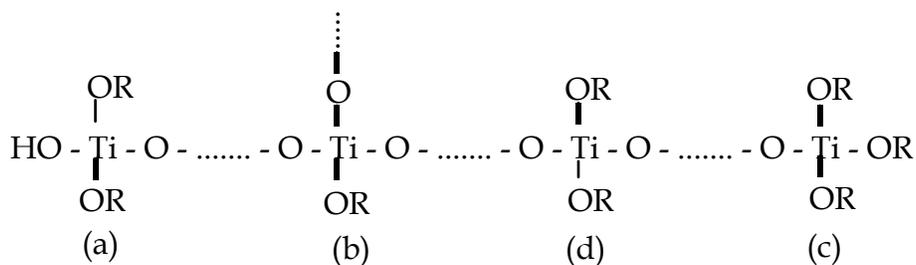
$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}$$

•**Papel del Catalizador.** Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el ajuste cuidadoso del pH del agua empleada en la hidrólisis. Se usan ácidos como HCl , HNO_3 , o bases como NH_4OH , $NaOH$.

•**Catálisis ácida.** Grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones H_3O^+ :



Bajo tales condiciones, la transferencia del protón y la partida del grupo saliente ya no son pasos controlantes de la velocidad. Entonces, todos los grupos OR pueden ser hidrolizados mientras que haya sido agregada suficiente cantidad del **reactivo** agua. Se puede entonces incrementar substancialmente la velocidad de la hidrólisis por el uso de un catalizador ácido. Esto parece ser general para todos los alcóxidos^(60, 55, 61). En presencia de H_3O^+ , la condensación se efectúa entre estas especies hidrolizadas rápidamente formadas $M(OH)_x(OR)_{z-x}$. Consideremos un polímero típico:



En la Tabla 1.5 se muestran cálculos de carga parcial ejecutados en diferentes fragmentos del polímero (a, b, c, d):

Tabla 1.5 Cálculo de carga parcial en diferentes fragmentos de polímeros.

Sitio	$\delta(\text{OR})$	$\delta(\text{Ti})$
a	- 0.01	+ 0.70
b	+ 0.22	+ 0.76
c	+ 0.04	+ 0.71
d	-0.08	+ 0.68

Claramente se ve que la reactividad respecto a la protonación disminuye en el orden: $d \gg a > c > b$, lo que refleja la capacidad de donación de electrones de los ligandos, la que disminuye en el orden alcoxi, hidroxilo, oxo. Entonces, se generan preferencialmente grupos en los extremos de las cadenas del polímero, lo que conduce a polímeros preponderantemente lineales^(62, 63). Así, se hace posible el control de la velocidad de gelación por el uso de catalizadores ácidos, además de un cociente de hidrólisis h

subestequiométrico; estas condiciones generalmente conducen de manera reproducible a geles monolíticos^(64, 65) Sin embargo, bajo condiciones de alta acidez, cercanas a $[H^+]=[Ti]$, el proceso de condensación es inhibido fuertemente. La protonación de los grupos OH es entonces posible, llevando a especies acuo-hidroxo mezcladas, que se encuentran como precursores inorgánicos.

•**Catálisis Básica.** Por el uso de NH_4OH o $NaOH$, la condensación siempre es activada por medio de la formación de especies altamente nucleofílicas tales como $M-O^-$.



Este reactivo precursor de condensación ataca al átomo M, que es más positivo. De acuerdo con la Tabla 1.5, el orden de reactividad es $b \gg c > a > d$. De esta manera, se forman polímeros fuertemente ramificados^(62, 65). Vemos que la condensación y la hidrólisis en medio básico se efectúa preferentemente a la mitad de las cadenas, originando polímeros compactos y altamente ramificados.

I.A.3. Modificación Química de Alcóxidos Metálicos.

Es muy común el empleo de solventes⁽⁶⁶⁾, catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes^(67, 68), o aditivos químicos para el control del secado^(69, 70). En general son moléculas nucleofílicas XOH que reaccionan con el alcóxido para originar un nuevo precursor molecular⁽⁵⁰⁾.



La reactividad química del alcóxido con especies nucleofílicas depende principalmente de los siguientes factores:

•El poder electrofílico del átomo M aumenta cuando su electronegatividad disminuye.

•La capacidad del átomo M para aumentar su coordinación; esta capacidad puede ser estimada como la diferencia (N-z) entre su número de coordinación usual N en el óxido su estado de oxidación z. Para un grupo dado de la Tabla Periódica, (N-z) aumenta cuando se desciende en el grupo.

•La fuerza nucleofílica de los modificadores químicos.

Reacciones de adición o de sustitución conducen a nuevos precursores moleculares que reaccionan de manera diferente con respecto a la hidrólisis y a la condensación. La distribución de carga entre los átomos metálicos M y sus ligandos se modifica conduciendo a cambios de entalpía, mientras que se llevan a cabo cambios de entropía cuando el número de coordinación aumenta. Se debe de notar, que la reactividad química y la funcionalidad de un alcóxido mixto $M(OR)_{z-x}(OX)_x$ a menudo no pueden ser deducidas simplemente del comportamiento de los compuestos de origen $M(OR)_z$ y $M(OX)_z$. Las reacciones de sustitución disminuyen la funcionalidad mientras que las de adición no la modifican. Por lo tanto, la sustitución promueve un desacoplamiento entre la hidrólisis y la condensación. En las reacciones de hidrólisis, los ligandos que son menos electronegativos se eliminan primero y de manera rápida, mientras que los más electronegativos (los modificadores) se eliminan principalmente durante las reacciones de condensación. Como resultado, el crecimiento de las partículas se hace más anisotrópico, lo que promueve la formación de geles poliméricos.

Los alcóxidos metálicos interaccionan con diversos alcoholes en reacciones de intercambio de los grupos alcohol.



en general, la facilidad de intercambio aumenta cuando $\delta(M) \gg 1$ el impedimento estérico del grupo alcoxi OR disminuye: $OMe > OEt > OPr^i > OBu^t$ pero, como las velocidades de

hidrólisis disminuyen al aumentar el impedimento estérico de los ligandos OR, la modificación química de los precursores normalmente involucra un intercambio de un ligando voluminoso por uno que lo sea menos, por ejemplo:



como el átomo V es muy electrofílico en VO(OR)₃, pues δ(V)=+0.46, esta reacción efectúa en segundos, a temperatura ambiente y sin necesidad de catalizador, mientras que la reacción de intercambio de OPrⁱ con OEt en Si(OEt)₄, donde δ(Si)=+0.32 toma alrededor de 20 horas en presencia de un catalizador ácido⁽⁵³⁾.

El intercambio alcohólico altera de manera significativa el comportamiento de los alcóxidos metálicos durante la hidrólisis. Cuando se hidrolizan Ti(OEt)₄ o Ti(OPrⁱ)₄ con un exceso de agua, (h>2), se forman siempre precipitados hidroxu o oxohidroxu, mientras que se obtienen geles estables con (Ti(OAm^t)₄).

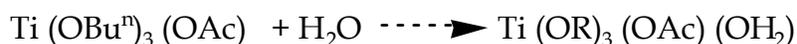
♦ **Acido acético.** Es posible obtener alcoxo-acetatos metálicos cuando se agrega ácido acético a un alcóxido⁽⁷¹⁾. Se sabe que la catálisis ácida aumenta las velocidades de hidrólisis, y el ácido acético se emplea para disminuir el tiempo de gelación del Si(OEt)₄⁽⁷²⁾. Sin embargo, se observa exactamente lo contrario con Ti(OR)₄ y con Zr(OR)₄. Se obtiene precipitación muy rápida cuando uno de estos alcóxidos se pone en presencia de agua.; sin embargo, en presencia de ácido acético, se obtienen geles homogéneos y transparentes^(50, 73).

♦ **Ti(OBuⁿ)₄** es monomérico y el átomo central de Ti tiene un número de coordinación N de 4. Una reacción exotérmica tiene lugar cuando se agrega ácido acético glacial y N aumenta de 4 a 6⁽⁷⁴⁾. ¹³C y ¹H RMN de este precursor modificado muestran que los grupos acetato están unidos al átomo de titanio, mientras que los espectros FTIR

indican que CH_3COO^- se comporta como un ligando bidentado (quelatante y puente). La reacción que se efectúa es:



Los resultados espectroscópicos muestran que grupos (Bu^nOH) se eliminan primero como resultado de la hidrólisis, mientras que los grupos acetato quelatantes, que están actuando como ligandos para el Ti, permanecen enlazados mucho más largo tiempo al Ti retardando así el proceso de gelación⁽⁷³⁾. Los cálculos realizados por medio del Modelo de Cargas Parciales confirman estas observaciones experimentales. El Ti tiene una carga parcial altamente positiva, $\delta=+0.61$ en $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ y su número de coordinación $N=6$ no está satisfecho. Por lo tanto, la adición nucleofílica de AcOH es posible dando lugar al intermediario $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4(\text{AcOH})$. La distribución de carga en el intermediario muestra que AcOH está cargado negativamente ($\delta=-0.7$), mientras que el BuOH está cargado positivamente ($\delta=+0.1$). Por lo tanto, se elimina una molécula de alcohol lo que conduce al alcóxido sustituido $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{OAc})$. La hidrólisis de este nuevo precursor comienza por medio de una adición nucleofílica de H_2O .



Ligandos Quelatantes. Para esta variante usará el ejemplo de la acetilacetona (acac), miembro de la clase de β -dicetonatos, y muy empleada por ser un agente quelatante fuerte. La forma enólica de los β -dicetonatos posee un grupo hidroxilo, reactivo que reacciona rápida y fácilmente con alcóxidos metálicos^(48, 75).

La acetilacetona se ha mencionado frecuentemente como un agente estabilizador en la química sol-gel de algunos precursores alcóxidos: $\text{W}(\text{OEt})_6$ ⁽⁷⁶⁾, $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ ^(67, 77), $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ⁽⁶³⁾, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ⁽⁷⁸⁾. Se ha logrado también estabilizar coloides de TiO_2 aún a pH elevado usando acetilacetona⁽⁷⁹⁾.

I. B. Interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

I.B.1. Coeficientes de Einstein.

Una de las principales consecuencias de la interacción entre un campo electromagnético con un sistema atómico aislado son las emisiones y absorciones de la luz que se observa en dichos sistemas, que son resultados de las transiciones que, entre los estados discretos de energía del sistema considerado, es capaz de producir la radiación incidente.

En un caso como este, la intensidad de la “línea espectral” que se observa dependerá no únicamente de la población de cada uno de los niveles de energía involucrados en la transición, sino también de la probabilidad con que dicha transición puede llevarse a cabo.

Si consideramos el sistema de dos niveles mostrados en la Figura (1.7) es posible esperar que ocurran 3 tipos diferentes de procesos radiativos, los cuales modifican la población de cada uno de los niveles de energía del sistema⁽⁸⁰⁾ :

1.- En presencia de la radiación electromagnética de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$ un átomo en el nivel (1) puede sufrir una transición que lo lleve al nivel (2) mediante la “absorción” de un cuanto de energía $h\nu_{12}$ (Figura 1.7-1). En este caso, la probabilidad de que esta transición ocurra está dada por el producto $B_{12}\rho(\nu_{12})$, donde B_{12} indica la probabilidad de que un fotón de energía $h\nu_{12}$ sea absorbido por el sistema, por lo que el número total de transiciones de este tipo que puede ocurrir por unidad de tiempo y por unidad de volumen estará dado por un término de la forma $B_{12}N_1\rho(\nu_{12})$, donde N_1 es la población del nivel 1.

2.- Un átomo con energía E_2 puede experimentar una transición espontánea que lo lleve al nivel (1) mediante un proceso de “relajamiento” que involucre la emisión de un fotón de energía $h\nu_{12}$. Si la probabilidad por unidad de tiempo de que este proceso ocurra se denota por el coeficiente A_{21} , el número total de transiciones (este tipo) que ocurra por unidad de tiempo y por unidad de volumen en un sistema dado resulta ser igual a $A_{21}N_2$ Figura 1.7-2 donde N_2 es la población del nivel 2.

3.- Finalmente, el tercer tipo de transiciones que son posibles entre los estados (1) y (2) se presenta cuando un átomo en el nivel (2) sufre una “transición estimulada” (en presencia de la radiación de densidad espectral $\rho(\nu_{12})$) que lo lleva al nivel (1) en un proceso que

involucra también la emisión de un cuanto de radiación electromagnética de energía $h\nu_{12}$. De esta manera, si la probabilidad de una transición de este tipo se produzca en el sistema esta dada por un término de la forma $B_{12}\rho(\nu_{12})$, el número total de este tipo de transiciones que se observan por unidad de tiempo y por unidad de volumen estará dado por el producto ⁽⁸⁰⁾ $B_{12}\rho(\nu_{12})N_2$ (Figura 1.7).

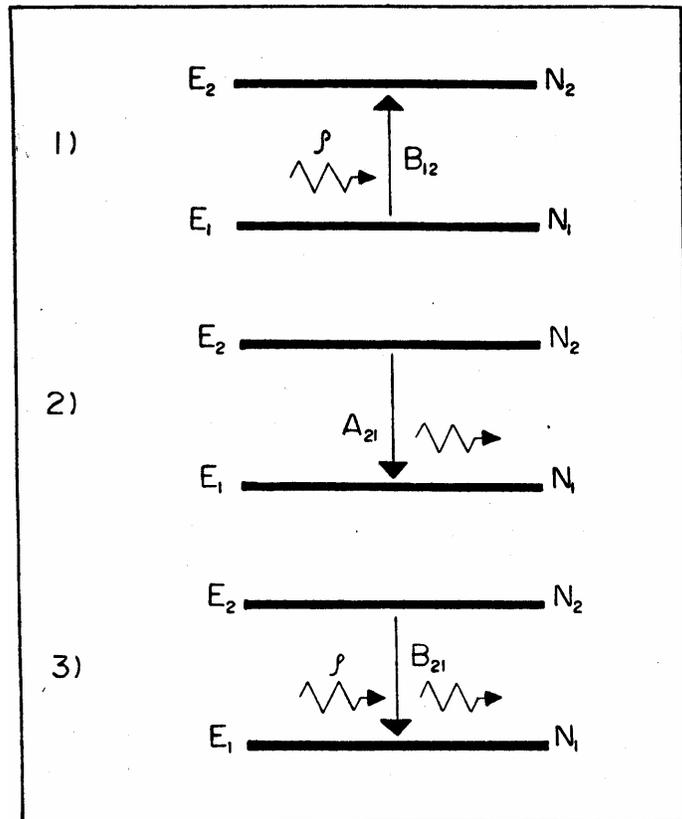


Figura 1.7 Los coeficientes de einstein describen los procesos de absorción (B_{12}) Los coeficientes de Einstein describen los procesos de absorción (B_{12}), de emisión espontánea (A_{12}) y de emisión estimulada (B_{12}) de radiación electromagnética por un sistema atómico,

A los coeficientes A_{12} , B_{12} y B_{21} que describen a las transiciones representadas en la Figura 1.7 se les conoce como “Coeficientes de Einstein” y un resultado bien conocido es el que establece la relación que existe entre ellos ⁽⁸⁰⁾.

Si suponemos que el sistema “óptimamente activo” se encuentra contenido en la cavidad de un “cuerpo negro” a la temperatura T, entonces la condición de equilibrio entre la radiación (en el cuerpo negro) y el sistema establece que la densidad espectral $\rho(\nu)$ asociado con dicha radiación debe satisfacer la ecuación de Planck dada por ⁽⁸⁰⁾.

$$P(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} \frac{1}{e^{h\nu/KT} - 1} \quad (1)$$

Por otra parte, en la situación de equilibrio termodinámico la rapidez con que los átomos sufren transiciones en la dirección (1) → (2) debe ser igual al número de transiciones que, por unidad de tiempo y por unidad de volumen, ocurre en la dirección (2) → (1). Por lo tanto, la condición de equilibrio termodinámico del sistema impone que a la temperatura T se satisfaga la igualdad.

$$B_{12}N_1P(\nu_{12}) = A_{21}N_2 + B_{21}N_2P(\nu_{12}) \quad (2)$$

donde se obtiene que la densidad $\rho(\nu_{12})$ debe de satisfacer la relación:

$$P(\nu_{12}) = \frac{A_{21}N_2}{B_{12}N_1 - B_{21}N_2} = \frac{A_{21}}{B_{12}\left(\frac{N_1}{N_2}\right) - B_{21}} \quad (3)$$

Cuando el sistema se encuentra en una condición de equilibrio termodinámico, el cociente entre las poblaciones N1 y N2 de cada uno de sus niveles de energía está dado, a la temperatura T de equilibrio ⁽⁸⁰⁾, por:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (4)$$

donde:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (5)$$

es la diferencia de energía entre los estados que intervienen en el proceso mismo que, en este caso, debe ser igual a la energía suministrada por la radiación electromagnética para producir la transición. De esta manera, al sustituir el valor de ΔE en la ecuación (4), la

densidad espectral $\rho(\nu)$ de la radiación electromagnética debe satisfacer a la temperatura T la relación:

$$P(\nu) = \frac{A_{21}}{B_{12} \left(\frac{g_1}{g_2} \right) e^{h\nu/KT} - B_{21}} \quad (6)$$

Finalmente, una comparación de esta relación con la ecuación (1) permite obtener de manera explícita la relación que existe entre los coeficientes, A_{21} , B_{12} , B_{21} de manera ⁽⁸⁰⁾:

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}$$

$$A_{21} = \frac{8\pi h \nu^3}{C^3} B_{12} = \frac{1}{\Gamma_0} \quad (7)$$

A partir de esta expresión se observa que para el sistema alcance el equilibrio termodinámico a la temperatura T es necesario tomar también en cuenta la existencia de los procesos de “emisión estimulada” cuya probabilidad está dada en términos del coeficiente B_{12} de Einstein. En la última ecuación se ha identificado al coeficiente A_{21} con el valor de $(\tau_0)^{-1}$ donde (τ_0) corresponde al valor intrínseco del tiempo de vida media del ión considerando en su estado excitado⁽⁸⁰⁾.

De esta forma, aunque a partir de un modelo muy simple como el de la Figura 1.8 ha sido posible encontrar la relación que hay entre los coeficientes de Einstein, es importante mencionar que el cálculo final del valor de dichos coeficientes requiere del conocimiento explícito de las “funciones de Onda” asociadas con el sistema atómico considerando. Sin embargo, es interesante observar también que aún sin conocer el valor preciso de estos parámetros es posible entender de manera cualitativa las principales características de un proceso luminiscente.

En el modelo de la Figura 1.7 no se ha tomado en cuenta ningún tipo de interacción entre el ion absorbedor y el medio que lo contiene. Es razonable entonces pensar que este

modelo resulte válido para el estudio de los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas gaseosos, pero que pueden no resultar del todo útil para modelar algunas características importantes de los fenómenos que se observan, cuando el centro “óptimamente activo” se encuentra incorporado en la red de un sólido cristalino.

Así es necesario modificar el modelo de la Figura 1.7 con el objetivo de poder estudiar las principales consecuencias que tiene, sobre la absorción y la emisión de radiación electromagnéticas, el hecho de tomar en cuenta la interacción entre el átomo o la molécula considerado y la red cristalina que lo contiene.

En este sentido, al comparar los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética de un sistema cristalino con los que se observan en los sistemas gaseosos se encuentran las siguientes diferencias importantes:

i).- En el caso de los sólidos cristalinos los espectros de absorción y de emisión de radiación electromagnética no consiste en líneas estrechas asociadas con transiciones que ocurren entre estados con energías bien definidas, si no de bandas cuyo ancho es el resultado de la interacción entre el ion y los elementos de la red que lo contienen.

ii).-En la mayoría de los casos de interés (y en particular en los que resultan de interés para este trabajo) se observa un corrimiento en la posición de la banda de emisión del sistema con respecto a la posición de la banda de absorción del mismo.

A manera que la primera, se encuentra en regiones de menor energía (mayor longitud de onda) con respecto de la segunda (i.e. se observa en el sistema un corrimiento Stokes) (80,81).

La Figura 1.8 muestra un diagrama configuracional⁽⁸¹⁻⁸³⁾ que trata de modelar las principales características observadas en los procesos luminiscentes que ocurren en los sistemas cristalinos.

Este tipo de esquemas fue propuesto por Von Hippel⁽⁸¹⁻⁸³⁾ para describir cualitativamente las principales características de este tipo de procesos. En la Figura 8 el eje vertical corresponde al valor de la energía total del sistema mientras que la abscisa representa su “coordenada Configuracional”, la cual especifica la distribución de los elementos de la red que rodea al ión considerado.

Por ejemplo, en el caso de un ion cuya función de onda sea muy extensa la coordenada configuracional especificará la posición un número de iones vecinos al centro óptico

considerado mientras que para un centro cuya función de onda sea muy compacta la coordenada configuracional representará las posiciones de los vecinos más cercanos al ión observado. De esta forma los procesos de absorción y de emisión de la radiación electromagnética que se observan en un sólido cristalino pueden ser visualmente a partir de la Figura 1.8, de un modelo como el de la siguiente manera:

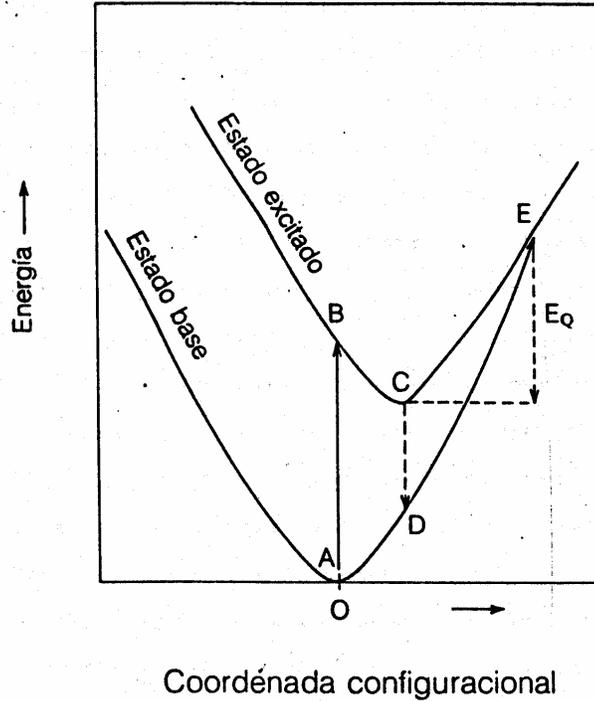


Figura 1. 8 Diagrama configuracional que representa los procesos de absorción y de emisión electromagnética que se observa en un sólido cristalino.

1.- La absorción de radiación electromagnética lleva al ion del punto “A” (en el estado base) al punto “B” de un estado excitado. La transición $A \rightarrow B$ en la Figura 1.8 ha sido representada por medio de una línea vertical y este hecho es consistente con la hipótesis de Franck-Condon que supone que las transiciones electromagnéticas en un sistema atómico se lleva a cabo en tiempos “muy cortos” para los que es posible considerar a la posición del ión como constante.

2.- Una vez que el centro se encuentra en el punto “B” la distribución de los iones del sistema se ajusta para que el centro óptimamente activo alcance un nuevo punto de

equilibrio (metaestable) en el punto “C”. El proceso que se lleva al sistema del punto “B” al punto “C” involucra el intercambio de energía entre el ion y los átomos que lo rodean ya que durante el mismo se cede la energía ($E_B - E_C$) en forma de fotones a la red. Así, el sistema cambia su estado de energía al de “B” a “C” mediante un proceso no radiativo que involucra la interacción del centro ópticamente activo con los elementos de la red que lo contiene.

3.- El centro sufre entonces una transición que lo lleva verticalmente (hipótesis de Franck-Condon) del punto “C” al punto “D” detectándose entonces la emisión de radiación electromagnética por parte del sistema. La diferencia de energía entre las radiaciones que son absorbidas y emitidas por el sólido cristalino corresponde al corrimiento Stokes que se observa experimentalmente en este tipo de sistemas⁽⁸¹⁻⁸³⁾.

4.- Finalmente el sistema regresa a su estado de mínima energía (el punto “A” del estado base) a través de un proceso no radiativo (emitiendo fotones) que nuevamente es el resultado de la interacción del ión con las vibraciones de la red que lo contiene, que permite que el sistema regrese a su configuración original.

De esta forma, un modelo simple como el descrito en la Figura 1.8 permite estudiar las principales características de los procesos luminiscentes que se observan en los sólidos cristalinos, en los que es necesario que se tomen en cuenta los efectos que tienen, en este tipo de fenómenos, la interacción del ión con los elementos de la red que lo contienen.

Cabe mencionar que aunque la descripción de los procesos luminiscentes en términos del modelo descrito en la Figura 1.8 ha sido cualitativa, las ideas que se han discutido a partir del mismo resultan fundamentalmente para el estudio del tipo de procesos luminiscentes de los que se ocupa este trabajo.

I.B.2 Propiedades generales del espectro de absorción de los sólidos cristalinos.

En esta sección se presentan las ideas más importantes asociadas con la teoría de la absorción de radiación electromagnética por un sistema atómico.

En general cuando un haz de luz pasa a través de un medio absorbedor experimenta una disminución de su energía. Este fenómeno puede ser cuantificado en términos de los coeficientes de Einstein descrito anteriormente, dado que el cambio en la densidad de energía $\rho\nu$ del haz incidente satisface la ecuación ⁽⁸¹⁾:

$$-\frac{d\rho\nu}{dt} = n_1 w_{12} h\nu g(\nu) - n_2 h\nu w_{21} g(\nu) + n_2 A h\nu g(\nu) \quad (8)$$

$$= h\nu (B_{12} n_1 - B_{21} n_2) \rho\nu g(\nu) + \frac{n_2}{\tau_0} h\nu g(\nu)$$

donde es posible hacer las siguientes identificaciones:

$\rho\nu$ = la densidad de energía por unidad de frecuencia y por unidad de área, de la radiación electromagnética incidente.

n_1, n_2 = el número de centros ópticamente activos en el estado base y en el estado excitado, respectivamente.

$g(\nu)$ = la función de distribución espectral de la radiación incidente.

w_{21} = la probabilidad (por unidad de tiempo) de emisión estimulada
 $= B_{21} \rho\nu$.

w_{12} = la probabilidad (por unidad de tiempo) de absorción estimulada
 $= B_{12} \rho\nu$.

A = la probabilidad de emisión espontánea de un cuanto de radiación electromagnética = $1/\tau_0$.

La ecuación (8) describe entonces como varía la energía de un haz de radiación electromagnética que pasa a través de una muestra dada.

En un caso como este, el último término del lado derecho de la ecuación 8 corresponde a la emisión no se realiza en una dirección preferencial, su contribución a la energía que pasa a través de la muestra dada puede ser despreciada ⁽⁸¹⁾ si se toma en cuenta la distancia que un haz de radiación recorre dentro de la muestra en un tiempo dt ($dx = \nu dt$), la ecuación (8) toma la forma siguiente ⁽⁸¹⁾ :

$$-d\rho\nu = \frac{h\nu}{\nu} (B_{12} n_1 - B_{21} n_2) \rho\nu g(\nu) dx \quad (9)$$

que puede reescribirse en términos de la ecuación (7) como:

$$-d\rho v = \frac{h\nu}{v} \left(\frac{g_2}{g_1} n_1 - n_2 \right) B_{21} \rho v g(\nu) dx \quad (10)$$

Es conveniente visualizar el problema en términos de un sistema de dos niveles como el que se describe en la Figura 1.9 . en este modelo, si las poblaciones n_1 y n_2 de los niveles (1) y (2) están relacionadas por las probabilidades P_{12} y P_{21} de transición entre dichos estados en ausencia de radiaciones electromagnética, se satisfacen las siguientes igualdades (81):

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= n_2 p_{21} - n_1 p_{12} \\ \frac{dn_2}{dt} &= n_1 p_{12} - n_2 p_{21} \\ N &= n_1(t) + n_2(t) \end{aligned} \quad (11)$$

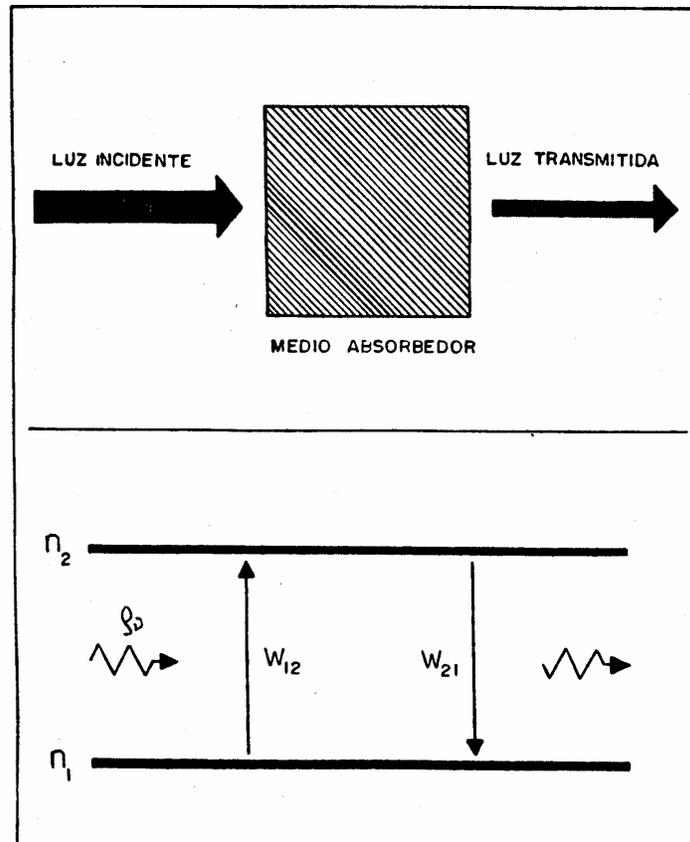


Figura 1.9 Sistema de dos niveles que se emplea para describir la adsorción de radiación electromagnética por un sólido cristalino.

Donde N es el número total de iones en el sistema. En esta situación, es posible determinar los valores de n_1^e y n_2^e cuando el sistema alcanza el equilibrio termodinámico ya que entonces:

En el equilibrio, se satisface la siguiente relación entre las poblaciones n_1^e y n_2^e de los niveles E_1 y E_2 :

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{n_1^e}{n_2^e} = \frac{p_{21}}{p_{12}} = \text{Exp}\left(\frac{\Delta E}{KT}\right) \quad (13)$$

de donde se obtiene que:

$$n_1^e = \frac{N}{1 + e^{-\Delta E / KT}} = \frac{Np_{21}}{p_{12} + p_{21}} = Np_{21}\tau$$

$$n_2^e = N - n_1^e = \frac{Ne^{-\Delta / KT}}{1 + e^{-\Delta E / KT}} = Np_{12}\tau \quad (14)$$

$$n_1^e - n_2^e - \frac{g_1}{g_2} n_2^e = \left(p_{21} \frac{g_1}{g_2} p_{12} \right) \tau N$$

Los resultados anteriores (que describen como es la distribución de los centros absorbedores en los niveles de energía del sistema, cuando este se encuentra aislado de su interacción con la radiación electromagnética) tiene que ser modificada en el caso en que la radiación electromagnética pasa a través de la muestra. En este caso dado que las probabilidades w_{12} y w_{21} están asociadas con los procesos de absorción y de emisión de radiación, la distribución n_1 y n_2 de los átomos del sistema, se modifica de la siguiente manera⁽⁸¹⁾:

$$n_1 = \frac{N(p_{21} + w_{21})}{(p_{12} + w_{12}) + (p_{21} + w_{21})} \quad (15)$$

$$n_2 = \frac{N(p_{12} + w_{12})}{(p_{12} + w_{12}) + (p_{21} + w_{21})}$$

de tal manera que ⁽⁸¹⁾:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n^e_1 - \frac{g_1}{g_2} n^e_2}{1 + \left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right) w_{12} \tau} \quad .(16)$$

con n_1 , n_2 y τ dados por las ecuaciones 14.

Sustituyendo en esta última ecuación a w_{12} por $B_{12}\rho\nu$ (de su definición) se obtiene finalmente que ⁽⁸¹⁾:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 = \frac{n^e_1 - \frac{g_1}{g_2} n^e_2}{1 + \left(1 + \frac{g_1}{g_2}\right) B_{12}\rho\nu\tau} \quad .(17)$$

Este resultado se puede analizar en dos casos límite importante ⁽⁸¹⁾:

- 1) $B_{12}\rho\nu\tau \lll 1$
- 2) $B_{12}\rho\nu\tau \gggg 1$

En el caso en que las intensidades del haz de excitación es lo suficientemente baja ($B_{12}\rho\nu\tau \lll 1$), la ecuación 17 toma la forma ⁽⁸¹⁾:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \approx n^e_1 - \frac{g_1}{g_2} n^e_2 \quad ..(18)$$

de tal manera que cuando este resultado se sustituye en la ecuación de la probabilidad de transición de $n \rightarrow k$ se obtiene ⁽⁸¹⁾:

$$-\frac{1}{\rho\nu} \frac{d\rho\nu}{dt} = \frac{h\nu}{\nu} (B_{12}n_1 - B_{21}n_2)g(\nu) \quad (19)$$

$$-\frac{1}{\rho\nu} \frac{d\rho\nu}{dt} = \frac{h\nu}{\nu} \left(n^{e_1} - \frac{g_1}{g_2} n^{e_2} \right) g(\nu)$$

ecuación que puede ser interpretada directamente de manera que ⁽⁸¹⁾:

$$\rho\nu(x) = \rho\nu(0)e^{-K\nu x} \quad (20)$$

donde:

$$K\nu = \frac{h\nu}{\nu} B_{12} \left(n^{e_1} - \frac{g_1}{g_2} n^{e_2} \right) g(\nu) \quad (21)$$

$$K\nu = \frac{h\nu}{\nu} \left[\frac{1}{\tau_0} \frac{\nu}{8\pi h \nu^3} \right] \left(n^{e_1} - \frac{g_1}{g_2} n^{e_2} \right) g(\nu)$$

i.e.

$$K\nu = \frac{1}{\tau_0} \frac{C^2}{8\pi} \left(\frac{\lambda^2}{C^2} \right) \left(n^{e_1} - \frac{g_1}{g_2} n^{e_2} \right) g(\nu) \quad (22)$$

donde, en esta última expresión se han hecho explícitas las siguientes identificaciones: $\nu = T^{-1}$; $C = \lambda T^{-1}$; $\nu = C\lambda^{-1}$.

Por otro lado, K_ν (conocido como el coeficiente de absorción del sistema) al ser integrado sobre el ancho de la curva de absorción implica que:

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n^{e_1} \left(1 - \frac{g_1}{g_2} \frac{n^{e_2}}{n^{e_1}} \right) \quad (23)$$

que en el caso $n_2 \ll n_1$ se reduce a la forma:

$$\int K_\nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi\tau_0} \frac{g_2}{g_1} n^{e_1} \quad (24)$$

Por otra parte, en el límite en que la intensidad del haz que pasa a través de la muestra es lo suficientemente intenso para que se satisfaga la densidad $\tau B_{12} \rho \nu \gg 1$, la ecuación 17 toma la forma⁽⁸¹⁾:

$$n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \approx \frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2}\right) n_2^e}{\left(1 - \frac{g_1}{g_2}\right) \tau B_{12} \rho \nu} \quad (25)$$

resultando que, al ser sustituido en la ecuación de la probabilidad de transición de $n \rightarrow k$ hace que esta toma la forma:

$$-d\rho \nu = \frac{h\nu}{\nu} \left[\frac{n_1^e - \left(\frac{g_1}{g_2}\right) n_2^e}{\left(1 - \left(\frac{g_1}{g_2}\right)\right) \tau} \right] g(\nu) dx \quad (26)$$

con lo que se predice una disminución lineal (monotónica) en la intensidad del haz que pasa a través de la muestra, correspondiendo esta situación a la saturación del espectro de absorción⁽⁸¹⁾:

Para finalizar con la teoría asociada con la espectroscopia de absorción es conveniente (en función de su empleo posterior) el definir la sección transversal de absorción $\sigma(\nu)$ como⁽⁸¹⁾:

$$\sigma(\nu) = \frac{K\nu}{n_1} \quad (27)$$

de tal manera que, que expresado de otra manera tiene que:

$$\int \sigma \nu d\nu = \frac{\lambda^2}{8\pi} \frac{g_2}{g_1} \frac{1}{\tau_0} \quad (28)$$

Así, en resumen se puede decir que al incidir con radiación electromagnética sobre un sistema cristalino parte de la energía de la radiación incidente es absorbida por la muestra. Esta absorción está descrita por la ecuación (8) la cual, en términos de los resultados derivados anteriormente, indica que la energía que es absorbida por la muestra durante este proceso se encarga de llevar a los centros óptimamente activos del sistema a un estado excitado de energía, con lo que se alcanza la condición necesaria (indispensable) para que sea posible observar el tipo de fenómeno luminiscente descrito en este trabajo.

I.B.3 Diferentes mecanismos de transferencia de energía.

En este apartado se discute las principales características de una clase particular de fenómenos luminiscentes que se caracterizan porque la luz emitida (como parte del proceso) se origina en un centro emisor cuya naturaleza es diferente a la del centro absorbedor. Así, se trata de estudiar en este apartado, aquellos mecanismos por medio de los cuales la energía de excitación del sistema se transfiere de un sensor (S) a un activador (A).

I.4.5.1 Mecanismo radiativo para transferencia de energía.

Cuando un sistema presenta proceso radioactivo de transferencia de energía, de luminiscencia entonces se observa un mecanismo que puede ser descrito de la siguiente manera^(81, 83).

1.- La luz que incide sobre el sistema se encarga de llevar a los iones S del mismo a estados superiores de energía, con lo que se produce la condición de excitación indispensable para que un proceso luminiscente pueda ocurrir.

2.- Al regresar a su estado base los iones “S” emiten radiación electromagnética que puede ser reabsorbida por los iones “A” del sistema con una cierta probabilidad $W_{if}(A)$ que es fuertemente dependiente de la distribución de las impurezas de las muestras.

3.- La reabsorción por parte de los iones A del sistema de luz emitida por los iones S al regresar a su estado base ocasiona que los activadores pasen a un estado excitado de su espectro de energía.

4.- Finalmente, se observa la emisión de radiación electromagnética por parte de los iones A presentes en cada muestra.

Cuando se observa este tipo de procesos, se espera que al iluminar una muestra con luz en la región de absorción de los iones S del sistema se produzca emisiones tanto por parte de los sensores que (estando presentes en el sistema) no transfieren su energía a ninguno de los iones A del mismo, como parte de los activadores cuya emisión es producto de la transferencia de energía $S \rightarrow A^{(83)}$. Un sistema como este posee entonces dos tipos diferentes de centros emisores que operan en serie para aumentar la eficiencia del proceso luminiscente que se observa. Sin embargo dado que este mecanismo de transferencia de energía tiene involucrado un proceso de reabsorción de radiación electromagnética la forma de las muestras que se estudian resulta ser importante y determina la eficiencia que pueden tener éste tipo de procesos, dado que, finalmente es éste una característica que influye sobre la distribución de los iones S y A del sistema.

De esta manera, se espera que la eficiencia en el proceso de transferencia de energía en muestras con formas de películas delgadas sea menor que aquellas que se espera para los procesos que ocurren en muestras con forma esférica. Esto se debe a que la emisión primaria de los iones S del sistema no tiene ninguna dirección privilegiada lo que hace que la probabilidad de que dicha radiación sea reabsorbida por las activadores del sistema resulte mayor en el caso de muestras con formas esféricas⁽⁸³⁾.

Una disminución similar en la eficiencia que puede tener un proceso radioactivo de transferencia de energía se puede esperar en el caso en que la muestra posea de un gran espesor. En este caso la excitación solamente ocurrirá en una delgada capa superficial de cada muestra, lo que originaría que la mayor parte de la luz emitida por los sensores escapa del sistema.

Tomando en cuenta las ideas anteriores, se puede decir que un proceso radioactivo de transferencia de energía se observa en un sistema si se satisfacen las siguientes condiciones⁽⁸³⁾:

1). Se requiere que la emisión de los iones “S” del sistema traslape la región del espectro electromagnético en la que absorben los iones “A” del mismo.

2.- Es necesario que el activador del sistema sea un buen absorbedor de radiación electromagnética en la región del espectro en la que se observan las emisiones del ion S.

Cuando en un sistema de estado sólido se observa un proceso radiactivo de transferencia de energía, su luminiscencia posee características particulares que permiten identificar este hecho ⁽⁸³⁾: Debido a que este tipos de procesos involucran la reabsorción de radiación electromagnética por parte de los activadores del sistema, la “emisión” “S” que se observa en estos casos posee las mismas características (en tiempo de vida media, posición y ancho) que aquella que se observa cuando el mismo sistema se encuentra contaminado únicamente con impurezas del tipo S. Al mismo tiempo, en un caso como éste se puede distinguir estructuras(huecos) en el espectro de emisión de los iones S del sistema, en las posiciones en que se presentan las absorciones del ion A del mismo. Esta estructura se observa debido a que la luz emitida por los iones S en la región de absorción de los activadores, no contribuyen a la luminiscencia del sistema.⁽⁸³⁾

CAPÍTULO II

Técnicas experimentales

II.1 Espectros de absorción y transmisión.

El espectros de absorción se midieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV/VIS Modelo Lambda-5, (ver Fig. 2.1). Este aparato esta equipado con dos lámparas, una de tungsteno-halógeno y otra de deuterio, ambas permiten obtener un espectro de absorción en un intervalo de 190 nm a 900 nm, en sólidos cristalinos y amorfos. El equipo cuenta con un juego de filtros (FW) montados sobre un soporte circular (controlado por medio de un motor de pasos) y de un brazo en el que se encuentra fijo un espejo 100% reflejante M_2 y en el que también se encuentra una pequeña perforación. De tal manera que al moverse en forma sincronizada, el sistema de filtros y el brazo, se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que incide finalmente sobre la muestra en estudio.

En este equipo Perkin-Elmer UV/VIS Modelo Lambda-5, se selecciona la radiación de incidencia proporcionada por la lámpara de halógeno, el brazo se coloca como se muestra en la figura, el cual por un lado bloquea la radiación que proviene de la lámpara de deuterio (DL) mientras que la que proviene de la lámpara de halógeno (HL), se refleja en el espejo M_2 (colocado en el brazo) en dirección de otro espejo 100% reflejante, M_1 haciendo que la luz pase por el orificio del brazo e incidiendo finalmente sobre alguno de los filtros colocados en FW. Cuando el brazo M_2 se levanta, la radiación de la lámpara de deuterio DL incide sobre el espejo M_1 , de donde se refleja para incidir finalmente sobre algunos de los filtros de FW después de pasar a través del orificio del brazo.

Después de que la radiación seleccionada (de algunas las lámparas de HL o del DL,) pasa a través de alguno de los filtros de FW, esta se enfoca por medio de la lente FL para que pase a través de la ventana SA. Donde se colima y después es reflejada por el espejo M_3 para que incida sobre la rejilla de reflexión G_1 . Aquí se produce la dispersión del haz de luz y, con esto, la formación de un espectro.

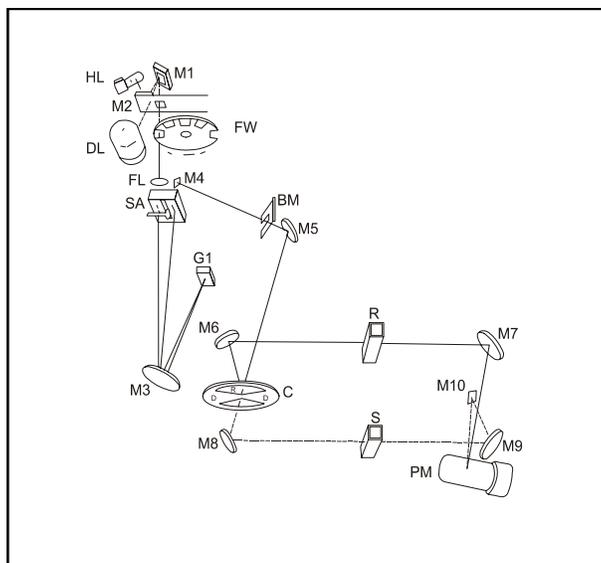


Figura 2.1 Diagrama del sistema óptico del espectrofotómetro de absorción Perkin-Elmer, λ -5.

La posición de la rejilla de reflexión permite seleccionar la parte del espectro que se refleja nuevamente sobre M_3 , pasando nuevamente por una de las ventanas en SA. Con esto, se elige (finalmente) un haz de luz monocromático. El haz de luz monocromático pasa a través de SA y se refleja en M_4 y M_5 , respectivamente. El haz incide sobre un disco C en el cual se tiene un orificio S y se ha colocado un espejo 100% reflejante R. Cuando el disco C está en una posición tal que el haz que proviene de M_5 incide sobre su superficie R, se refleja éste hacia el espejo M_6 con lo que se obtiene un haz de referencia. Por otra parte, cuando el haz de M_5 incide sobre el disco C, cuando este se encuentra en una posición tal que permite su paso a través del orificio S, el haz incide sobre el espejo M_8 para obtener el haz de la muestra. Los haces (de referencia y el de la muestra) pasan a través de celdas de referencia y de la muestra, respectivamente, y son reflejados por los espejos M_7 y M_9 , respectivamente. De esta manera el haz de referencia es reflejado directamente sobre el detector del equipo (un tubo fotomultiplicador) mientras que el haz de muestra se refleja primero sobre el espejo M_{10} y después incide sobre el fotomultiplicador PM.

Cabe señalar que el camino óptico recorrido por los dos haces resulta ser el mismo en el equipo λ -5, con lo que se garantiza la detección óptima de los espectros de absorción. La señal detectada por el fotomultiplicador, es procesada en el λ -5 por medio de una micro

computadora incorporada al sistema, y la información que se obtiene en este tipo de experimentos, corresponde al valor de la densidad óptica (O.D.) de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente definida por:

$$O.D. = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

La cual proviene de la definición de transmitancia que esta definida como,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 100\% T = 100x I/I_0 \quad (2)$$

esta definición combinada con la ley de Beer-Lambert, la cual establece que cuando un haz de luz monocromática incide en forma perpendicular a un medio absorbedor, la razón de la radiación absorbida por el medio de espesor b , es proporcional a la intensidad de la radiación; esto es,

$$-\frac{dI}{I} = \alpha db \quad (3)$$

En donde $I = I_0$, se obtiene, integrando y cambiando los logaritmos en base 10, cuando $b = 0$,

$$2.303 \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha b \quad (4)$$

en donde la absorbancia, A , se define como:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

y el coeficiente de absorción, α , resulta,

$$\alpha = \frac{2.303 O.D.}{\Delta x} (cm^{-1}) \quad (6)$$

II.2 Espectros de emisión.

Para obtener los espectros de emisión de cada muestra, se utilizó un espectro fluorómetro Perkin- Elmer LS-5, equipado con una lámpara pulsada de Xenón de 10W y 10 μ s de ancho de pulso. En la Figura 2.2 se muestra un esquema que permite describir el principio básico de operación del sistema LS-5. La luz de excitación de este sistema proviene de una lámpara de Xenón pulsada de 10 W. La luz de esta lámpara es colimada por el espejo M₁ y la refleja hacia la entrada de un monocromador, que se emplea para seleccionar la longitud de onda de la luz que incide sobre la muestra. La luz de excitación seleccionada por el monocromador incide sobre un “divisor de haz” de tal manera que, aunque la mayor parte de la luz pasa a través de él para incidir sobre la muestra, después de ser reflejada por los espejos M₂ y M₃, una pequeña fracción se refleja por el divisor de haz para ser empleada como referencia por el sistema de detección. Para asegurar que, independientemente de la respuesta espectral del fotomultiplicador de referencia, la señal (de referencia) esté relacionada con la intensidad de la luz con que se está excitando a la muestra, este haz (el de referencia nuevamente) se hace incidir sobre una celda que contiene un colorante (rodhamina 101) que absorbe en la región de 230 nm a 630 nm y que fluorescen alrededor de los 650 nm, con una eficiencia cuántica constante.

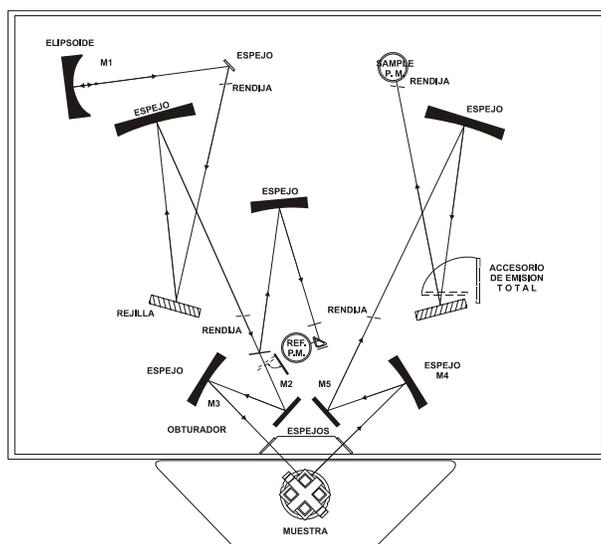


Figura 2.2- Diagrama del sistema óptico del fluorómetro Perkin-Elmer, λ -5.

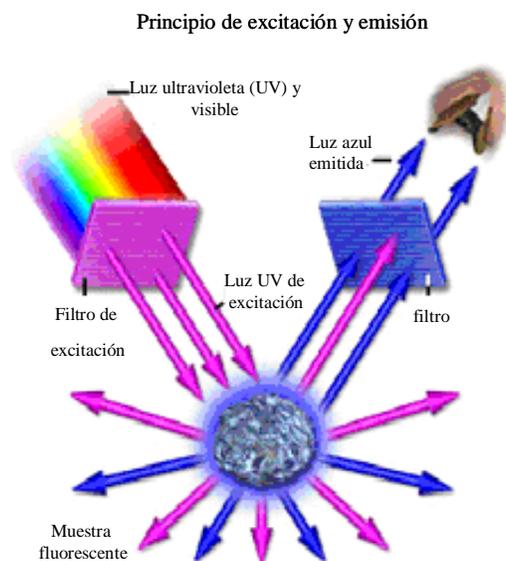


Figura 2.3 Esquema del principio de excitación

Como consecuencia de la desexcitación, la muestra emite radiación electromagnética en el intervalo del UV-VIS-IR, figura 2.3. Esta es enfocada por los espejos M_4 y M_5 a la entrada de un segundo monocromador que permite determinar la longitud de onda de esta radiación, la cual es detectada por un segundo tubo fotomultiplicador. Dado que en este equipo se puede controlar independientemente la operación de los monocromadores, el de excitación y el de emisión, se pueden obtener los espectros de emisión y de excitación, respectivamente, de cada uno de los sistemas que se estudiaron en este trabajo.

II.3 Tiempos de vida media y espectroscopia de tiempos resueltos.

En el estudio de procesos luminiscentes cuando un haz de luz incide sobre las muestras es muy importante determinar el tiempo de decaimiento (“vida media”) de las emisiones observadas, tanto fluorescentes como fosforescentes; ya que caracterizan a cada sistema particular. Para determinar los tiempos de decaimiento de la fluorescencia observada en los sistemas estudiados en este trabajo, se usó la técnica de espectroscopía de

tiempos resueltos; la cual consiste en seguir medir el espectro de emisión de la muestra como función del tiempo de retardo (delay) después de la excitación.

Para determinar la vida media de una transición radiativa observada en el sistema, es indispensable contar con una fuente de excitación pulsada con una longitud de onda resonante a la absorción del material y así obtener la gráfica de la evolución temporal de la señal luminiscente.

Para un decaimiento puramente exponencial la dependencia de la intensidad de la señal luminiscente con el tiempo, esta dada por,

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right) \quad (7)$$

siendo τ la vida media de la señal luminiscente. El valor experimental de la vida media se obtiene graficando el logaritmo natural de la intensidad de la señal luminiscente contra el tiempo, resultando una línea recta cuya pendiente es el inverso del valor de la vida media.

En general la forma del decaimiento de la señal luminiscente nos proporciona información sobre la presencia de procesos de transferencia de energía, así como también la contribución de varios centros emisores a la banda de emisión observada. En este último caso, cada tipo de centro emisor posee un τ_i característico y la señal luminiscente estará dada por:

$$I = I_0 \exp-\sum_i \left(\frac{\tau_i}{t}\right) \quad (8)$$

cuyo comportamiento será no exponencial.

Para analizar la luminiscencia en estos casos es recomendable recurrir a la espectroscopía de tiempos resueltos, la cual consiste en obtener la emisión del sistema como función de la longitud de onda para tiempos posteriores diferentes al pulso de

excitación. Por medio de esta técnica se obtiene la evolución temporal de la banda de emisión compuesta, a partir de la cual es posible determinar, por ejemplo, el número de los distintos centros emisores que existen en el material que se está estudiando. El arreglo experimental utilizado para la determinación de la vida media de la emisión en los sistemas y la técnica de tiempos resueltos, se muestra en la Figura 2.4. En este caso se usó como fuente de excitación un láser pulsado de argón entonable marca PAR modelo LN120C, el cual emite luz láser con longitud de onda de 337 nm. De acuerdo al diagrama, la luz emitida por la muestra como efecto de la desexcitación electrónica, es detectada por un tubo fotomultiplicador Hamamatsu Modelo R943-03, después de que ha sido seleccionada por medio de un monocromador de 0.45 m de distancia focal con la configuración de Czerny-Turner. En esta forma, la señal que proviene del tubo fotomultiplicador se procesa por un módulo integrador promediador (BOXCAR) EGG/PAR Modelo 162.

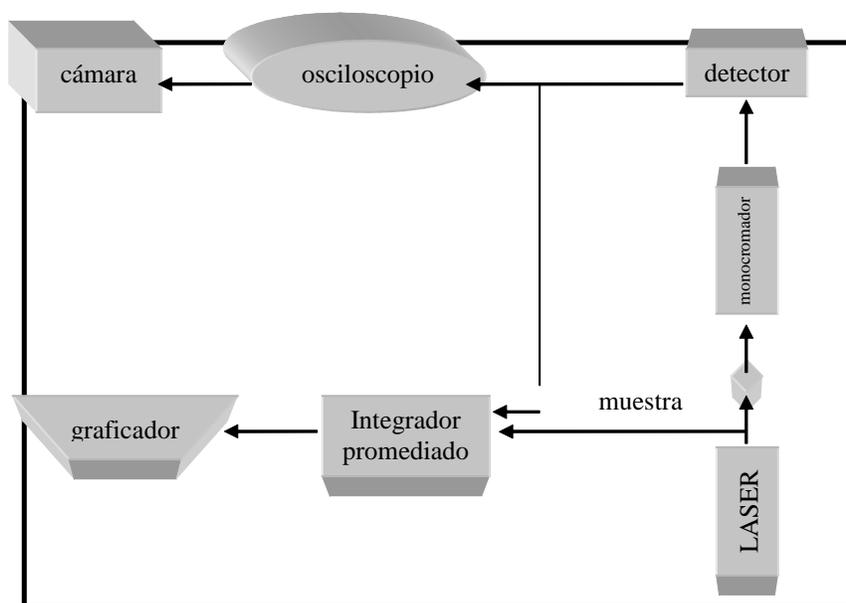


Figura 2.4 diagrama de medición de tiempos resueltos

Como se puede observar, el arreglo, figura 2.1, del sistema experimental empleado en este tipo de experimentos es básicamente el mismo que el que se utiliza para la determinación de la vida media de los estados excitados. En este caso, el pulso de excitación marca el

inicio del experimento (esto es, para $t = 0$). Aunque resulta más conveniente emplear la emisión fundamental del laser de N_2 empleado como fuente de excitación, la técnica se puede extender a todo el espectro visible mediante el uso de colorantes (dyes) como fuente de excitación. En el caso de la espectroscopía laser de tiempos resueltos, la intensidad y la duración corta del pulso, que es posible obtener, permiten una buena resolución temporal.

II.4 Difracción de rayos X

Una de las principales técnicas para determinar la estructura cristalina de una sustancia, es el análisis de los patrones de difracción de rayos X. La información estructural puede también ser obtenida a partir de patrones de difracción de electrones.

En este trabajo se emplearon ambas técnicas para determinar las estructuras cristalinas de los compuestos de SnO_2 , Cd_2SnO_4 , $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ y Al_2O_3 , de manera que se tratarán los conceptos fundamentales de la difracción de rayos X.

Cuando dos o más ondas se encuentran, estas pueden combinarse e interactuar una(s) con otra(s). Dichas interacciones sólo ocurren cuando las ondas encuentran barreras físicas que obstruyen parcialmente su propagación. Las interacciones son llamadas interferencias y difracción.

La interferencia se refiere fundamentalmente a los efectos que se producen cuando dos o más ondas que se propagan en forma independiente se encuentran. La difracción ocurre cuando barreras físicas afectan la propagación de las ondas. Desde el punto de vista matemático se emplean métodos similares para describir ambos fenómenos. En el caso más simple las diferentes amplitudes de onda que interactúan son soluciones de ecuaciones diferentes parciales que, de acuerdo al principio de superposición, pueden sumarse para dar la amplitud total ⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾.

La difracción es un fenómeno debido, en esencia, a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Un haz difractado puede ser definido como un haz compuesto de un gran número de rayos dispersados que mutuamente se refuerzan. Los átomos dispersan a los rayos X o electrones en todas direcciones y en algunas de éstas, los haces dispersados estarán completamente en fase, de modo que cada uno reforzará al otro

para producir haces difractados. En la figura 2.5 se muestra un esquema de un aparato de difracción de rayos X, para el estudio de monocristales .

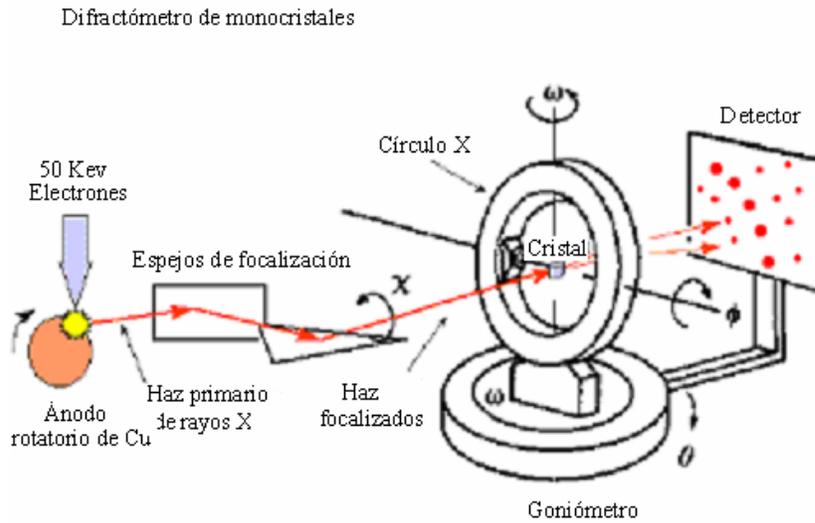


Figura 2.5 Esquema de un difratómetro de rayos X

En la figura 2.6 se muestra en la parte derecha de la figura haces difractados numerados 1', 2', 3', su característica es que forma un ángulo θ de reflexión e igual al ángulo θ de incidencia. Esto puede mostrarse para átomos que se encuentran en un plano y después para todos los átomos que forman el cristal. Si consideramos los rayos **1** y **1a** del haz de rayos X incidente; éstos interactúan con los átomos K y P en el primer plano de átomos y son dispersados en todas direcciones, sin embargo, solo en la dirección **1'** y **1'a** los haces dispersados están totalmente en fase y por lo tanto en posibilidad de reforzarse mutuamente. Este hecho es consecuencia de que la diferencia de camino entre los frentes de onda **XX'** y **YY'** es igual a:

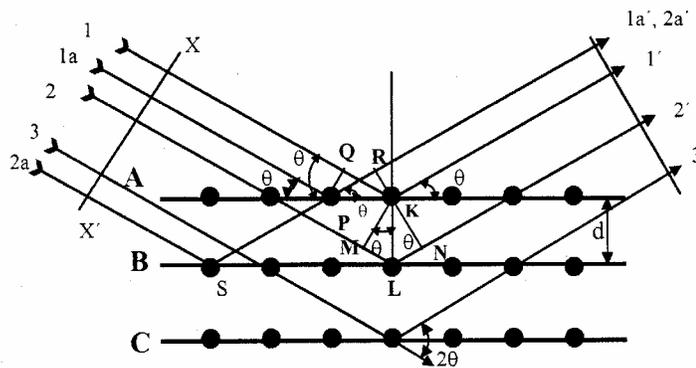


Figura 2.6 Esquema de difracción de electrones

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (9)$$

de manera similar, los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en una dirección paralela a $\mathbf{1}'$ están en fase y suman sus contribuciones al haz difractado. Esto será cierto para todos los planos por separado, aunque falta establecer la condición de reforzamiento de los rayos dispersados por átomos en diferentes planos. Los rayos 1 y 2, por ejemplo, son dispersados por átomos K, L y la diferencia de camino recorrido en la trayectoria para los rayos 1 K $\mathbf{1}'$ y 2 L $\mathbf{2}'$ es:

$$ML + LN = d \sin \theta + d \sin \theta \quad (10)$$

Esta expresión también representa la diferencia en el camino óptico recorrido para los rayos superpuestos, que son dispersados por S y P en la dirección que se muestra. Dado que en dicha dirección no hay diferencia en la trayectoria entre los rayos dispersados por S, L, P y K los rayos dispersados $\mathbf{1}'$ y $\mathbf{2}'$ estarán completamente en fase siempre y cuando la diferencia de camino de su recorrido sea igual a un número entero de longitudes de onda expresado como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$

Esta relación es la ley de Bragg propuesta por W.L Bragg en 1913, y establece la condición fundamental que se debe satisfacer para que haya difracción. En la expresión (11), $n = 1, 2$, y se conoce como el orden de la reflexión y puede tomar cualquier valor entero que sea consistente con el hecho de que el $\sin \theta$ no exceda la unidad. En la mayoría de los casos se utiliza el primer orden de difracción $n = 1$. d es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices (hkl), y λ es la longitud de onda de los rayos X que golpea a los planos con cierto ángulo

II.4.1. Análisis de difracción de rayos X por el método de polvo.

La técnica más comúnmente utilizada de difracción de rayos X es el método de polvo. En esta técnica se utiliza una muestra pulverizada a fin de que se produzca una

orientación al azar de muchos cristales que asegure que algunas de las partículas estén orientadas en el haz de rayos X para satisfacer las condiciones de difracción de Bragg.

El difractograma de rayos X de un material se debe a un arreglo atómico de la muestra; es decir cada compuesto químico presenta un difractograma único. Así, para identificar un compuesto, este se compara con las tarjetas clasificadas en el Joint Comité of Power Diffraction Standard (J.C.P.D.S). En caso de no existir el patrón se construye el patrón calculando las distancias interatómicas del cristal y el ángulo a que se encuentran.

II.4.2. Determinación del tamaño del cristalito

Si todas las celdas unitarias que constituyen un cristal fueran iguales, y los tamaños de los cristales que difractan a los rayos X fueran suficientemente grandes, el ensanchamiento de los picos de difracción sería producido únicamente por el arreglo geométrico del difractómetro. Sin embargo, varios parámetros microestructurales de un cristal contribuyen a dicho ensanchamiento. Cuando los picos de difracción son corregidos para todas las componentes que no son de Bragg, como algunos efectos físicos, la contribución instrumental como las características propias de la muestra. Por ejemplo, los picos del difractograma de rayos X, se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristalitos de la muestra. Éstos proporcionan información sobre el tamaño de un material policristalino.

La relación entre el diámetro promedio de los cristalitos D y el semiancho de las líneas de difracción, se conoce como la ecuación de Scherrer⁽⁸⁷⁾.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Donde k es un factor de corrección que compensa la inclinación entre la muestra y el detector; con el valor de 1.39 y λ es la longitud de onda en Å, θ es la posición angular correspondiente al valor máximo del pico de difracción y β es el factor de Anantharaman y Cristian definido como:

$$\beta = \frac{B^2 - b^2}{B} \quad (13)$$

B = la anchura media del pico problema.

b = es el ancho medio del pico de referencia, el cual no muestra efectos del tamaño del cristal.

Entonces D en (\AA) corresponden al diámetro promedio de los cristalitos, medidos perpendicularmente a los planos (hkl).

II. 5. Espectroscopía de Infrarrojo

Como se sabe todo arreglo de átomos como los que constituyen a un cristal o una molécula no son estructuras rígidas. Estas oscilan o vibran constantemente alrededor de su posición de equilibrio. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña entre 1 y 10 pm y su frecuencia de vibración es relativamente elevada de 10^{12} a 10^{14} Hz⁽⁸⁸⁻⁹⁰⁾. En la figura 2.7 se muestra el esquema de un aparato de IR.

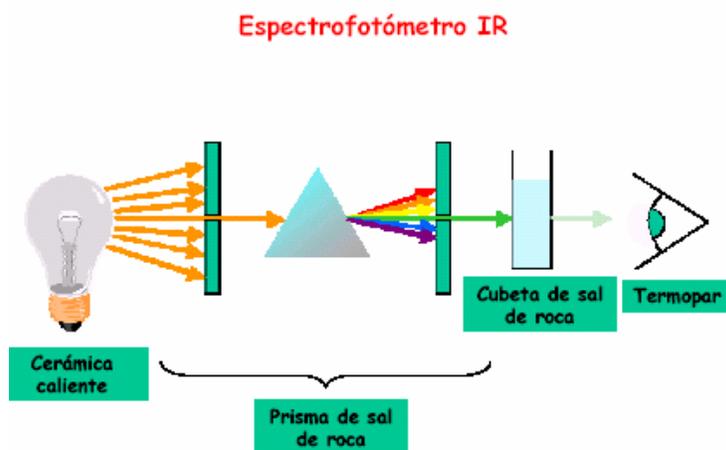


Figura 2.7 Esquema de un aparato de Infrarrojo.

Cuando se hace incidir radiación electromagnética en una muestra, la interacción de las ondas con moléculas que poseen momento dipolar permanente genera alteraciones detectables en el comportamiento rotacional de esas moléculas y a través de estas alteraciones podemos determinar los parámetros que definen la geometría molecular. Si empezamos a disminuir la longitud de onda de la radiación electromagnética, alcanzaremos la región conocida como región del infrarrojo. Este tipo de radiación cuando interacciona

con moléculas produce alteraciones en el comportamiento vibracional y rotacional de la misma y con esta perturbación podemos obtener alguna información sobre la geometría molecular.

El esquema de la instrumentación sigue las mismas líneas discutidas anteriormente, para el espectrofotómetro, algunas sofisticaciones instrumentales dividen los espectrofotómetros infrarrojos en aparatos con: a) haz simple, b) haz doble, c) transformada de Fourier y d) laser. Siendo que la precisión en las medidas aumenta en la misma secuencia de la presentación, llegando a variar de 20 cm^{-1} en los aparatos menos precisos hasta $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ en los de precisión alta.

Las fuentes de radiación deben presentar comportamiento próximo al del cuerpo negro. Normalmente se utiliza filamento de tungsteno, carburo de silicio, aleación de níquel-cromo, lámparas de mercurio y más recientemente laser. Algunas de esas fuentes operan más eficientemente en determinadas regiones del espectro infrarrojo.

Las muestras pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Para las muestras sólidas se acostumbra prepararlas en la forma de películas o utilizando la técnica de evaporación o pastillas.

El sistema de detección consiste en algún elemento que es sensible a las alteraciones de temperatura. Se usan termopares, detectores neumáticos o piroeléctricos (por ejemplo, trisulfato de glicina) o todavía los efectos óptico-acústicos.

Como el espectro en la región del infrarrojo corresponde a aquel obtenido por alteraciones en el comportamiento vibracional podemos imaginar, grosso modo, que los átomos en una molécula son esferas rígidas unidas por pequeños resortes que obedecen la ley de Hooke. Esta ley establece que la fuerza de recuperación hacia la posición de equilibrio de un sistema oscilante es directamente proporcional al desplazamiento desde el punto de equilibrio, es decir:

$$\vec{F} = k\Delta\vec{x} \tag{14}$$

La constante k es una medida de la resistencia al movimiento oscilatorio. Un sistema que se comporta de esta manera es denominado de oscilador armónico y puede demostrarse que la frecuencia de sus oscilaciones ν esta dada por la expresión:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (15)$$

donde m es la masa del cuerpo que está moviéndose. Para una molécula diatómica se substituye m por el valor de la masa reducida, $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Por medio de la mecánica cuántica se puede demostrar que los movimientos vibracionales también están cuantizados y la energía del oscilador harmónico es:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (16)$$

siendo n un número entero que puede ser cero o cualquier valor entero, 0, 1, 2, 3,... También se observa que las transiciones vibracionales permitidas para el oscilador armónico son aquellas en que $\Delta n = \pm 1$. Las Bandas que obedecen a esta regla de selección son llamadas bandas fundamentales.

Sin embargo, se sabe que ninguna molécula presenta en forma el comportamiento armónico. Frecuentemente nos encontramos con comportamientos que presentan desviaciones respecto a este tipo de oscilador. En este caso, decimos que estamos en presencia de un oscilador armónico. Para este caso, las reglas de selección permiten la aparición de transiciones donde: $\Delta n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Las transiciones con $\Delta n \geq 2$ son llamados sobretonos y presentan frecuencias que son 2, 3 o Δn veces más grandes que las frecuencias fundamentales. Estos comentarios muestran de cierta manera cual es la naturaleza física de los espectros en la región del infrarrojo, pero no nos dice como podemos obtener informaciones sobre la geometría molecular.

El procedimiento cualitativo para obtener tal información consiste en imaginar todos los posibles arreglos de los átomos en la molécula. Se clasifican cada una de las posibles estructuras según su grupo puntual derivado de la teoría de grupos. Por medio de esta caracterización podemos identificar cuántos y de que tipo son los grados de libertad y cuántas bandas en el infrarrojo se podrán observar. Se obtiene experimentalmente el espectro vibracional de la molécula y se busca identificar las bandas fundamentales, los sobretonos y de las bandas de combinación y también se cuentan las fundamentales. Comparándose con aquellas previstas por la teoría de grupos, tendremos informaciones de cómo debe ser la distribución de los átomos en la molécula.

El problema experimental sería la metodología para hacer la atribución de las bandas. No existe criterio alguno riguroso para efectuar tal medida. Esta etapa se realiza a través de las comparaciones entre los espectros de varias moléculas, efectuando comparaciones con moléculas isotópicamente sustituidas o también comparándose con espectros obtenidos utilizando el método Raman. También, podemos crear un campo de fuerza para intentar reproducir las frecuencias vibracionales a través de métodos matemáticos. Dentro de estos métodos es posible ajustar las constantes de fuerza para diferentes tipos de enlace químico y con estas constantes se pueden calcular los parámetros geométricos, como ocurre en los métodos conocidos de la mecánica molecular.

En resumen, podemos decir que la atribución de bandas vibracionales es de cierto modo realizado de una manera muy vaga y la necesidad de un método sistemático para resolver este problema sería una herramienta muy bien recibida por los investigadores interesados en estructuras moleculares. Podríamos defraudarnos con la técnica del infrarrojo que no nos proporciona datos cuantitativos para la geometría molecular, pero un análisis más meticuloso del espectro infrarrojo nos dará información que nos será útil.

II.6. Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) ha sido una de las técnicas de análisis usadas en nuestro trabajo. Una gran parte del trabajo desarrollado consiste en la evaluación de los materiales estudiados. Los resultados básicos sobre el tamaño de los materiales se

clasifican según el tamaño que se ha obtenido usando TEM convencional bajo las condiciones del campo claro⁽⁹¹⁾. Bajo estas condiciones, podríamos observar también los macro-aglomerados, con los tamaños del racimo tan grande como el tamaño de nanopartículas del óxido respectivo. En la figura 2.8 se presenta un esquema de un microscopio electrónico.

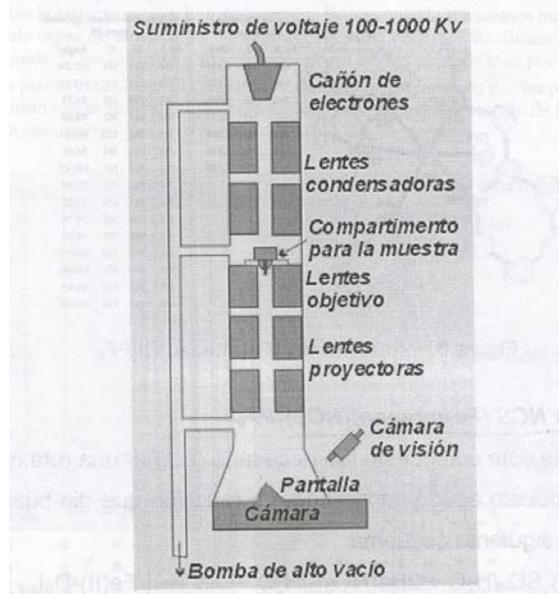


Figura 2.8. Esquema de un microscopio electrónico

Para estudiar la estructura de los materiales y morfología, hemos usado la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM). Esta técnica nos permite obtener las imágenes de la estructura atómica de los materiales estudiadas. En la actualidad, esta técnica puede dar resoluciones punto a punto menores a 2 \AA que son suficiente para caracterizar materiales ⁽⁹²⁾. De esta manera, se podría estudiar la morfología de nanocúmulos de óxidos.

II.6.1 Preparación de las muestras para microscopia

Las muestras de polvo son los más fáciles de preparar, la ventaja es el tamaño de grano que normalmente debe de ser bastante delgado (100 nm) para permitir que los electrones atraviesen el material. Hay dos parámetros importantes que nosotros debemos

mejorar para obtener imágenes de buena calidad del material. En primer lugar, tendremos que asegurar una buena dispersión del polvo, evitando su aglomeración.

Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera:

1 - Mezclando aproximadamente 1 parte de polvo con 100-500 partes de isopropanol de alta pureza. Esta mezcla se dispersó en un equipo de ultrasonido, por un tiempo de 10 minutos, este proceso permitió una dispersión del material aglomerado. Ninguna influencia del isopropanol sobre las características estructurales y morfológicas de las muestras se han observado. El isopropanol se seleccionó por sus propiedades inocuas para la muestra y la membrana de la rejilla de Cu. En la figura 2.9 se presenta la forma de preparación de las muestra.

a) Una sola gota que contiene la mezcla de isopropanol y del material se deposita en una rejilla de Cu de 300mesh.

b) La evaporación del isopropanol se realiza en un ambiente seco. Después de la evaporación del isopropanol, los restos de material en la membrana son atrapados en los agujeros de la rejilla.

c) Los polvos del material suspendidos en un agujero de la rejilla con la membrana formvar.

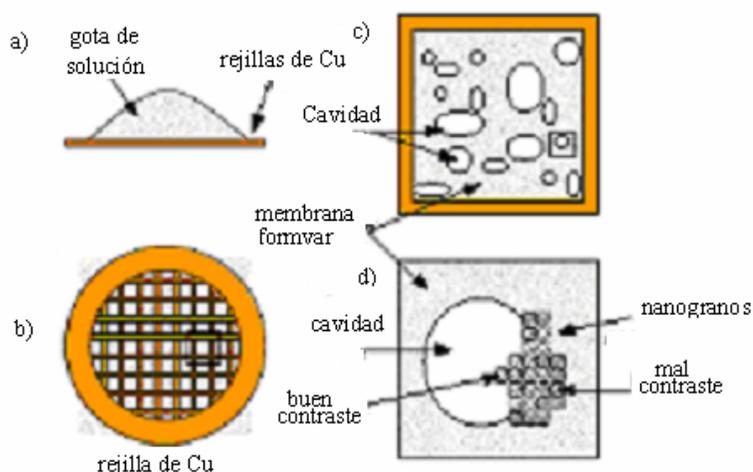


Figura 2.9 Preparación de una muestra para su estudio en microscopía

II.6.2. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) y Análisis de Nanoestructuras

Como se ha demostrado ampliamente en la literatura, la HRTEM es una herramienta poderosa para el análisis morfológico y estructural de muestras cristalinas y amorfas, especialmente cuando éstas están compuestas principalmente de estructuras nanométricas, como es el caso de los materiales, tema de esta tesis⁽⁹³⁻⁹⁵⁾. Para extraer la información máxima de las imágenes de HRTEM y obtener su información, nosotros hemos procesado la micrografía digitalmente y realizado las simulaciones en la computadora.

II. 7. Textura de sólido poroso.

La “IUPAC”⁽⁹⁶⁾ define a un material poroso como un sólido con cavidades, canales o intersticios que tiene, más profundidad que anchura en sus dimensiones con referencia a la superficie de la matriz porosa.

II. 7.1. Textura de un sólido poroso.

El término textura⁽⁹⁷⁾ de un material poroso se refiere a el tamaño y la forma de las partículas o aglomerados constituyentes del sólido así como las características del volumen de los poros que este contiene, es decir de su forma y distribución de su tamaño.

Con base en estas definiciones y conceptos realizaremos un análisis de muestras de SnO₂, Sn(HPO₄)₂H₂O utilizando la herramienta de porosidad. Para ello describiremos en forma resumida la técnica.

II.7.2. Proceso de sorción.

Al poner en contacto cierta cantidad de un gas con un sólido poroso en un recipiente cerrado a temperatura constante, muchas veces se observa una considerable variación de la presión ejercida por dicho gas; la causa de este cambio en la presión se debe a un fenómeno que ocurre en el interior del sólido, y es que las moléculas del gas han invadido las

cavidades y se han adherido a las superficies del sólido, provocando lo que se conoce como adsorción.

Si se provoca un vacío sobre el mismo recipiente a temperatura constante, de manera que algunas de las moléculas de gas adheridas a la superficie del sólido la abandonen, se está llevando una desorción; ambos fenómenos están descrito por Mc.Bain 1990.

Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente la superficie del sólido estudiado. Se define la existencia de la monocapa por la culminación de la curva de volumen adsorbido vs P/P_0 , (donde P es la presión atmosférica y P_0 es la saturación del adsorbato), obteniéndose un número N de moléculas adsorbidas que completan la monocapa. Uno de los métodos que se usan con más frecuencia para esta operación está basado en la adsorción de N_2 a 77K, debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material⁽⁹⁸⁾.

Para el caso del nitrógeno, el área promedio que se utiliza⁽⁹⁹⁾ es $\sigma_0 = 0.16 \text{ nm}^2$. De esta forma, si se utiliza M gramos de muestra para medir la isoterma de adsorción, el área A que se obtiene es:

$$A = \frac{N_s \sigma_0}{M} \cdot 10^{-18} \frac{m^2}{g}$$

donde:

N_s = Número de moléculas adsorbidas.

σ_0 = Área transversal molecular en nm^2

M = Masa de la muestra en gramos.

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato y por esta razón, existe una tendencia a emplear al nitrógeno como gas de referencia, refiriendo a dicho gas todas las áreas medidas por este método.

Las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades texturales están basadas en la atracción tipo Van der Waals de las moléculas del adsorbato por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfaz entre el gas y el sólido. Este fenómeno ha recibido el nombre de adsorción.

El proceso de sorción describe la cantidad de gas adsorbida o desorbida V (en $\text{cm}^3 \text{STP}$ por g de adsorbato), como función de la temperatura y la presión.

$$V = V(T, p) \quad (17)$$

el proceso anterior descrito es el que se conoce como fisisorción de vapores sobre sólidos porosos, ampliamente utilizado para la caracterización de la textura de estos.

II.7.3. Isotermas de adsorción.

Existe una amplia variedad de sólidos, y cada uno de ellos presentan sus propias características estructurales. Por lo tanto, presentan diferentes isotermas de adsorción por lo cual la IUPAC⁽¹⁰⁰⁾ ha clasificado estas isotermas en 6 tipos, como se muestra en la figura 2.10:

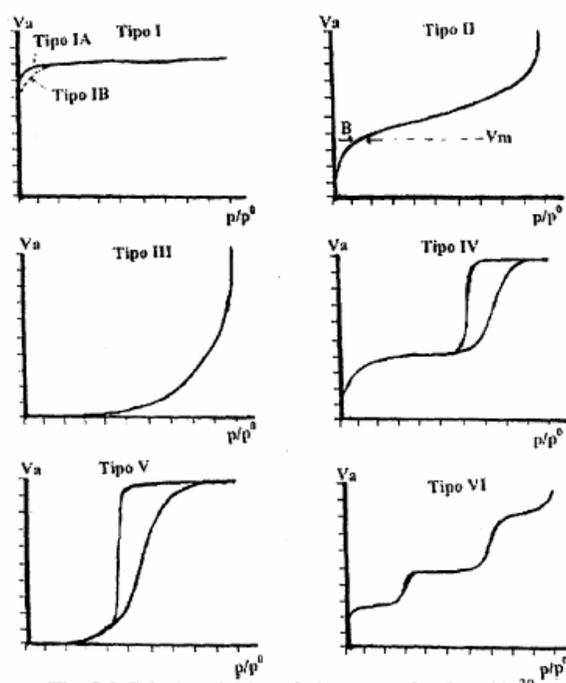


Figura 2.10 Tipos de isotermas

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos cuyos poros son menores de 2 nm. La isoterma de tipo II es característica de aquellos materiales cuyos poros exceden a los 50 nm. Las isotermas de tipo III y V son poco frecuente, no muestran una adsorción inicial rápida de gas y aparecen cuando las fuerzas de adsorción en la primera

monocapa son relativamente pequeñas.. La isoterma tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual está asociado con los fenómenos de condensación y evaporación capilar. La isoterma tipo VI, es indicio de la adsorción de sólidos no porosos con una superficie altamente uniforme.

II.7.4. Histéresis de adsorción

Así como en el caso de las isotermas de adsorción presentan diversas formas, los ciclos de histéresis de adsorción también presentan formas por lo tanto también se clasifican en diferentes grupos:

En la figura 2.11 se presenta una clasificación de histéresis según la IUPAC El tipo H1 esta asociado con sólidos que presentan en su estructura glóbulos y aglomerados uniformes.

El tipo H2 esta asociado con poros con forma de tintero. El tipo H3 pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, y por último el H4 es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, entre placas paralelas.

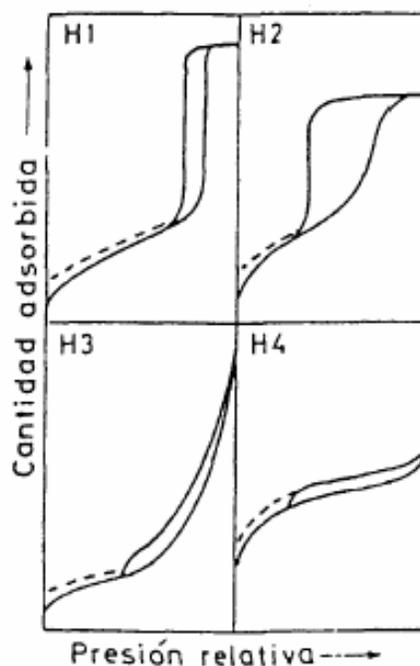


Figura 2.11 Clasificación de histéresis

II.7.5. La teoría BET

El estudio de los sólidos por medio de la adsorción comenzó por Langmuir (1916), quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas están pegadas a la superficie del adsorbente en sitios localizados; cada sitio puede acomodar únicamente una cantidad una entidad adsorbida; la energía de la entidad adsorbida es la misma para todos los sitios de la superficie y es independiente de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en los sitios vecinos. Mas tarde Brunauer, Emmett y Teller (1938) sugirieron una extensión a esta teoría, suponiendo que la adsorción puede llegar más allá de una monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa.

El método BET (Brunauer, Emmett y Teller), no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción, basada en un modelo propuesto por los autores antes mencionados.

Como se dijo anteriormente, el punto de partida del método es una isoterma de adsorción de un gas sobre un sólido, en condiciones de equilibrio termodinámico hay un número N_a de moléculas de gas adsorbidas sobre una superficie del sólido. El número de moléculas N_a puede convertirse a un volumen adsorbido V_a en condiciones normales de temperatura T y presión P mediante la ley de gases ideales

$$PV_a = N_a RT$$

R es la constante de los gases, el método BET supone que la adsorción es física, en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones una derivación cinética o estadística permite obtener la ecuación lineal izada para la isoterma de BETref Brunauer et.al 1938

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P}{P_0}$$

en donde V_a es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión P en condiciones NTP, V_m es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa completa, C es una constante que depende de la temperatura y P_0 es la presión de saturación del adsorbato.

Determinación del área específica. Una característica textural de gran importancia en la preparación del sólido es el área específica de éste accesible al adsorbato. Calculando el volumen de la monocapa completa del gas adsorbido y conociendo el área transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra se calcula el área específica del adsorbente. El valor comúnmente aceptado para el área transversal de una molécula de nitrógeno es de 16.2 \AA^2 . Si la muestra tiene un área específica pequeña ($\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$) es conveniente usar como adsorbato al gas Kriton o Argón.

El área se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$A = \frac{\sigma E^{-20} \times 6.023 E^{23} V_m}{22.414 E^3}$$

Distribución de diámetro de poro.

El área específica total del sólido está formada por las contribuciones de las regiones plana, el área de las paredes de los poros y el área expuesta entre las partículas del sólido. Una vez que el N_2 se haya adsorbido en el sólido, se tiene la isoterma de adsorción, se procede a desorber el gas para obtener el brazo de desorción, observándose la histéresis. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro.

Si llamamos L_k a la longitud total de poro con radios entre $R_k - \Delta R_k$ y $R_k + \Delta R_k$, con tamaño medio R_k , en cualquier intervalo de presiones $P_{k-\Delta k}$ a $P_{k+\Delta k}$ podemos escribir:

$$V_p - V_i = \sum_{k=1}^i \pi (R_k - t_i)^2 L_k$$

Donde V_i es el volumen total del adsorbato en un punto de la isoterma y P_i/P_s es el límite inferior del intervalo de presión de i -ésimo y t_i es la capa adsorbida a esta presión. La ecuación anterior puede ser resuelta para L_i :

$$L_i = \frac{1}{\pi(R_i - t_i)^2} \left[V_p - V_i - \sum \pi(R_k - t_i)^2 \cdot L_k \right]$$

Dividiendo la isoterma en intervalos de presión adecuados, disminuyendo desde la saturación, se calcula la distribución completa de $L_i(R_i)$, el volumen de poro y la superficie. La ecuación es para poros cilíndricos, pero puede ser modificada fácilmente para otras geometrías. Iness 1957.

El tamaño y clasificación de tamaño de poro más aceptable por la IUPAC se ve en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 clasificación de porors.

Clasificación	Tamaño
Microporos.	Menores de 2 nm (20 Å)
Mesoporos.	Entre 2 y 50 nm (20-500 Å)
Macroporos.	Mayores de 50 nm (500 Å)

II.8. Elipsometría:

La elipsometría es un método óptico no destructivo, permite medir: Simultáneamente índice de refracción(n), coeficiente de extinción (k), y espesor(t). En la figura 2.12 se muestra el esquema de un elipsómetro.

El método consiste en evaluar los cambios en el estado de polarización de la luz causada por la reflexión en una superficie⁽¹⁰¹⁾. Suponemos, por ejemplo, que la luz incidente tiene polarización plana que puede ser resuelta en dos componentes una paralela, al plano de incidencia y otra perpendicular a este plano. El plano de incidencia es definido por el haz incidente y el haz reflejado. El estado de polarización es determinado por la

amplitud relativa de los componentes paralelo (ρ_p) y perpendicular (ρ_s) al plano de incidencia, así como para la diferencia de fase ($\Delta_p - \Delta_s$).

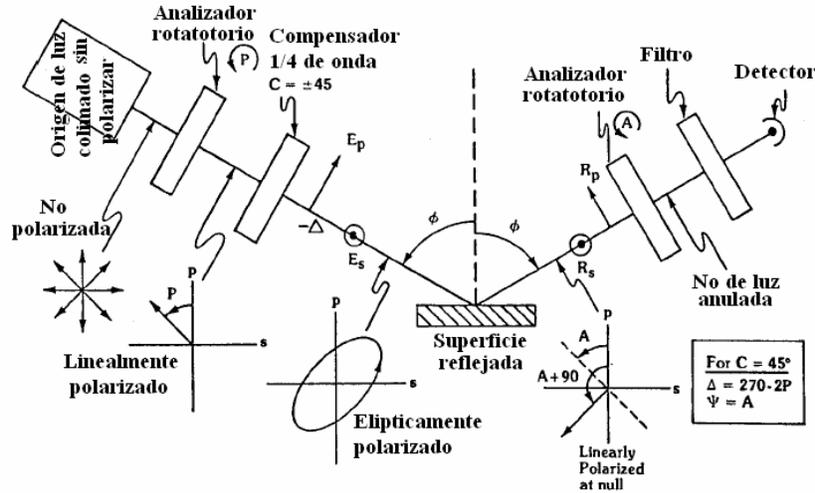


Figura 2.12 Diagrama de elipsómetro

Vamos a considerar el caso de un sustrato con una película transparente: la relación entre los dos amplitudes relativas ρ_p/ρ_s es la diferencia de la fase ($\Delta_p - \Delta_s$), sufre los cambios durante la reflexión que son funciones de las constantes ópticas de los sustratos (n_3 y k_3), del ángulo de la incidencia (θ_1), de las constantes ópticas de la película (n_2 y k_2), y del espesor de la película (d). Si las constantes ópticas del sustrato son conocidas y si la película es no absorbente (es decir, $k_2 = 0$), entonces los únicos parámetros desconocidos serán el índice de refracción (n_2) y el espesor (d) de la película transparente. En principio, por lo tanto, conociendo el estado de la polarización de los haces incidente y reflejado, se puede determinar el índice de refracción y el espesor de la película transparente.

La teoría básica del elipsometría fue desarrollada por Drude ^(102,103) pero no será detallada aquí y la limitaremos para discutir los resultados de sus estudios.

Índice de Refracción: Se llama índice de refracción de un medio a la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la que tiene en un medio concreto, por ejemplo en el aire o en el agua. Se expresa de la siguiente forma:

$$n = c/v$$

Donde "n" es el índice de refracción de un medio específico, "c" es la velocidad de la luz en el vacío y "v" es la velocidad de la luz en un medio concreto. En la tabla 2.2 se ve Índice de refracción para diferentes materiales:

Tabla 2.2 Índice de refracción de diferentes materiales.

Material	n
Vacío	1
Aire	1,0002
Vidrio	1,4
Agua	1,34

Puesto que el vacío es el medio menos denso y donde la luz se propaga más rápidamente, el índice de refracción no puede ser menor de 1 y pocas veces mayor de 2.

La forma común de expresar el índice de refracción es estableciendo la densidad relativa de un medio con respecto al otro, como veíamos en la primera fórmula de éste apartado, es decir el índice de refracción del primer medio por el seno del ángulo de incidencia es igual al índice de refracción del segundo medio por el seno del ángulo de refracción.

CAPÍTULO III

Preparación de precursores de materiales, recubrimientos y redes obtenidas por el procedimiento sol-gel.

Generalmente, en los procesos sol-gel, el punto de partida es una solución que contiene los compuestos químicos precursores, que por reacciones complejas de hidrólisis-condensación, permite obtener materiales con diferentes presentaciones (ver figura 3.1).

A temperaturas cercanas a la ambiente, los precursores monoméricos, comienzan a convertirse en oligómeros, dando lugar a un sol. Cuando el peso molecular de estos oligómeros alcanza un valor crítico se presenta la transición sol→gel. Más de las tres cuartas partes del gel así formado están constituidas por el reactivo principal, agua además del alcohol que se emplea como solvente, quedan atrapados en las cavidades formadas por la red amorfa del polímero inorgánico obtenido.

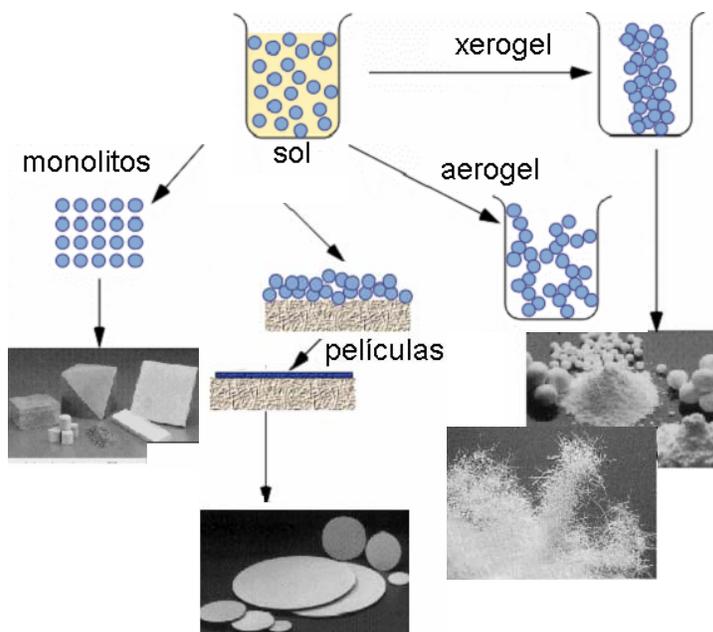


Figura 3.1 Distintas rutas para obtener diferentes presentaciones de materiales

Una de las principales razones de la gran importancia de la tecnología sol-gel se debe al hecho de que antes de la transición sol al gel, todavía en fase fluída y obviamente a

temperatura baja, es posible formar con los oligómeros que crecen: fibras, moldearlos en cualquier forma geométrica formando “monolitos”, depositarlos como películas delgadas de espesor variable y, finalmente si se desea acelerando la reacción de hidrólisis y de condensación, obtener el material formando polvos, ver figura 3.1.

III.1. Películas delgadas.

Dentro de la técnica sol-gel existen varias formas de obtener revestimientos, dentro estos, rocío químico⁽¹⁰⁴⁾, por flujo, capilaridad⁽¹⁰⁵⁾, rodamiento, inmersión⁽¹⁰⁶⁻¹⁰⁸⁾ y centrifugación^(109, 110). A continuación, describiremos solamente, las dos últimas por la importancia que tienen para esta tesis.

III.1.1. Depósito de películas por (centrifugación).

En uno de los extremos del sustrato se coloca una cinta adhesiva (Scotch), de 2.5 cm x 0.3 cm, para dejar limpio una parte de éste, sin película y para que posteriormente se pueda retirar y medir el espesor de la película con el perfilómetro. Los sustratos son colocados en el portamuestras del equipo de centrifugación, figura.3.2



Figura 3.2 Equipo utilizado en la formación de las películas

Las soluciones previamente preparadas, fueron distribuidas manualmente en un área de 2.5 x 2.5 cm, por medio de una jeringa de 3ml que tiene acoplado un filtro de 0.1 μ m (Pall Gelman Laboratory).

Las etapas durante el proceso de depósito de las películas fueron:

1.-El depósito de la solución se realiza como se muestra en la siguiente figura 3.3. La solución se aplica sobre el sustrato, utilizando una jeringa acoplada un filtro de 0.1 μ m, eliminando así partículas grandes que producirían defectos.

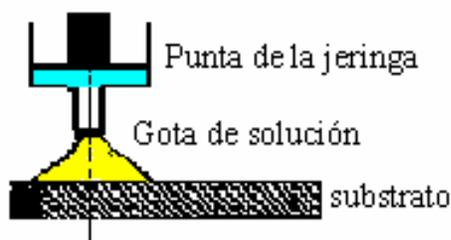


Figura 3.3 Jeringa colocando la solución en el sustrato

2.- Con la solución ya sobre él, se hace girar el sustrato, con frecuencias de giro desde 500, hasta 6000 RPM durante 60 seg. La rotación causa la expulsión de la solución fuera de la superficie del sustrato (figura 3.4). Se generan remolinos y se observan anillos, debido a la salida de solución, así como al cambio constante en la viscosidad.

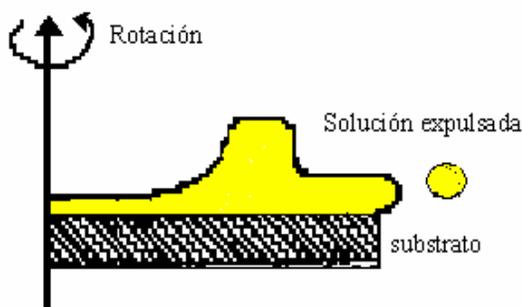


Figura 3.4 Expulsión de la solución colocada sobre el sustrato

3.- El sistema sustrato solución al girar expulsa la solución remanente, ver en la figura 3.5, hay un adelgazamiento gradual del fluido, sobre el sustrato; este adelgazamiento del

fluido es generalmente uniforme y se, observan fenómenos de interferencia de luz, el espesor de la capa de fluido sobre el substrato a una frecuencia de giro dado es inversamente proporcional al tiempo que se somete la muestra a rotación y a la cantidad de disolvente.

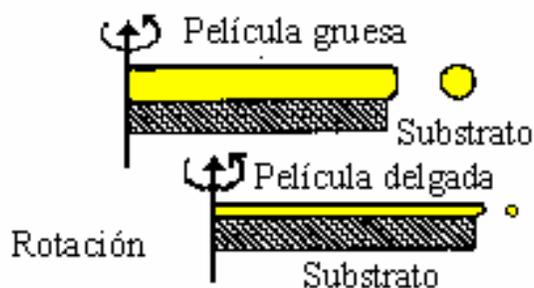


Figura 3.5 El substrato gira a velocidad constante disminuyendo el espesor de la película

4.- Se llevan a cabo reacciones químicas de hidrólisis –condensación, la reacción no ha concluido, por lo tanto se liberan residuos que no tomaron parte en la reacción,(figura 3.6).

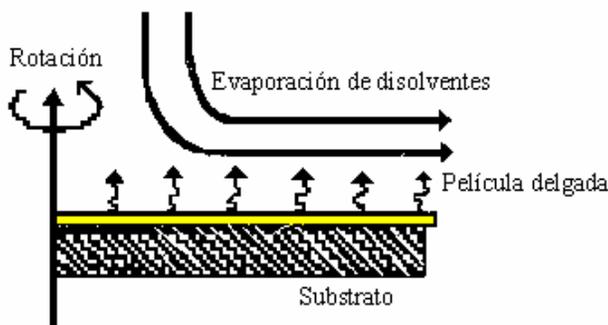


Figura 3.6 Evaporación de de disolventes

Las películas fueron secadas en una placa a 100°C por 60 minutos, y, posteriormente fueron tratadas a distintas temperaturas en una mufla a 100 °C por dos horas y calcinadas a 500°C por dos horas en atmósfera de aire.

III.1.2. Depósito de película por inmersión

Los substratos preparados fueron colocados en el equipo que se muestra en la siguiente figura 3.7.

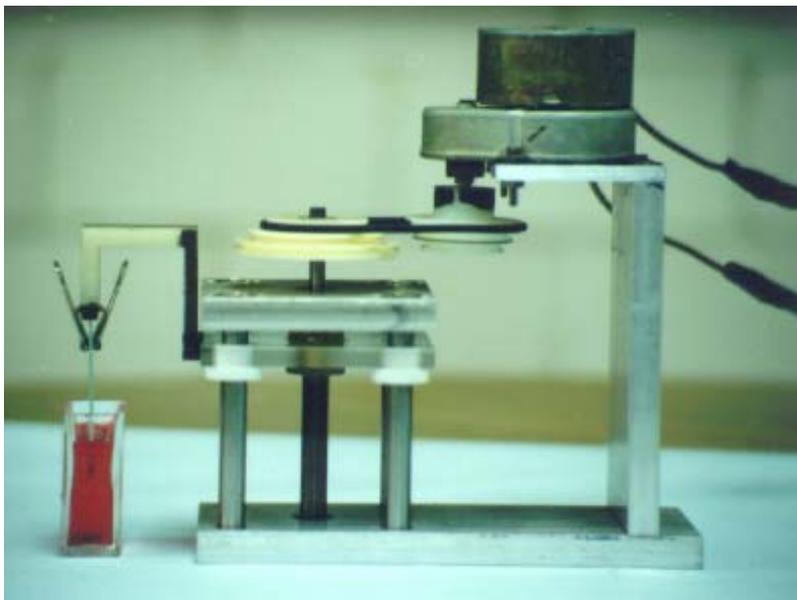


Figura 3.7 Equipo para la deposición de películas por inmersión

El procedimiento para la creación y crecimiento de las películas, consiste en lo siguiente: el substrato es sumergido en la solución de alcóxido metálico, como se muestra en las figuras 3.8. y 3.9

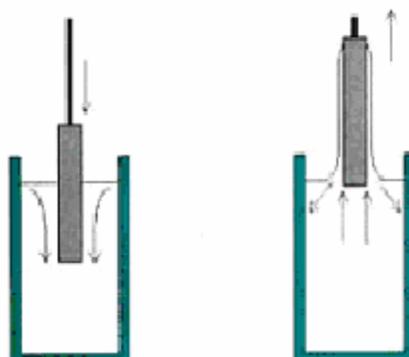


Figura 3.8 Inmersión y la salida del substrato en la solución sol.

Con una velocidad de entrada de 0.25 cm/min, el sustrato es mojado por la solución sol, la que contiene los oligómeros en crecimiento y que reaccionan químicamente y de inmediato con los grupos silanol del sustrato de vidrio. A continuación se retira lentamente el sustrato a 0.25 cm/min. En esta etapa el sustrato mojado es expuesto a la atmósfera de aire húmedo del laboratorio, casi de inmediato empieza a gelar, por la evaporación de agua y alcohol, figura 3.9

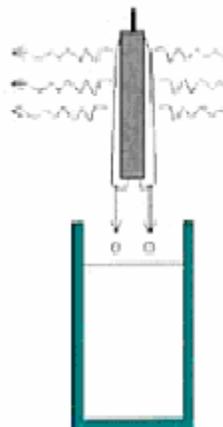


Figura 3.9 Evaporación de disolventes

En las técnicas de centrifugación y de inmersión la calidad de las películas depende fuertemente de la viscosidad, la temperatura, los disolventes, y de la velocidad, ya sea de salida como la de giro.

III.1.3 Preparación de sustratos.

Los sustratos juegan un papel muy importante sobre la calidad de las películas, pues si no son adecuadamente preparados es difícil obtener películas de calidad alta. Como hemos visto, los recubrimientos obtenidos por sol-gel, consisten en una película depositada sobre un sustrato. Dichos recubrimientos son obtenidos a partir de una solución líquida. Los revestimientos tienen espesores que van desde 20nm hasta $50\mu\text{m}^{(104)}$. Para el caso de los vidrios comunes, se procede a exponer y unir covalentemente los grupos silanol presentes en la superficie del sustrato de vidrio con los oligómeros presentes en el sol, ver figura 3.10.

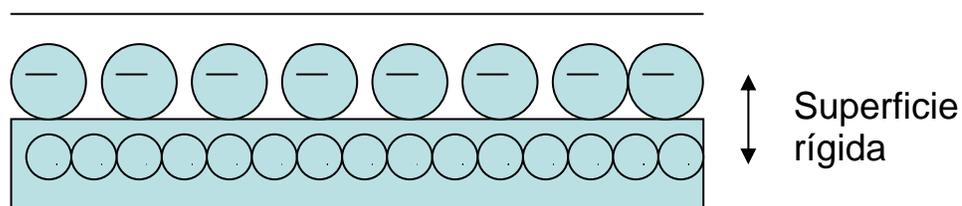
Para que se obtenga un depósito uniforme sin defectos, los sustratos deben de pasar por dos etapas de preparación:

La primera es remover todas las impurezas como son: polvos, residuos de grasa u otras partículas que se encuentran adheridas en la superficie y que inhiben el mojado uniforme del sustrato.

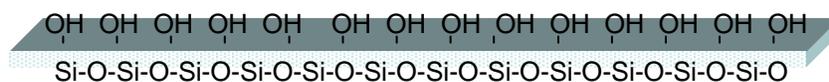
La segunda etapa es la de exponer los sitios activos de enlaces de la superficie, mediante un tratamiento químico más rigurosos, por ejemplo ataques químicos utilizando ácidos, bases, o bien temperaturas superiores a 350°C etc.

En la figura 3.10a se presenta un esquema de las superficie tratada de un sustrato, puede observarse la superficie libre de impureza con sólo los grupos OH listos para recibir cualquier molécula cargada, mientras que en la figura 3.10b se propone, un esquema simplificado de la superficie representando la misma situación.

En la figura 3.11 se presenta un esquema que muestra como interacciona la solución de los oligómeros con la superficie del sustrato.



a) Sustrato de vidrio



b)

Figura 3.10 Superficies activadas del sustrato

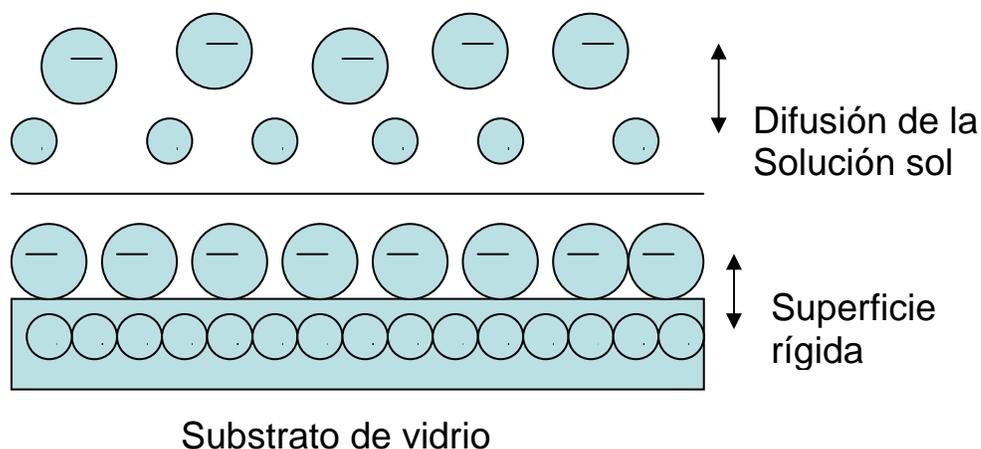


Figura 3.11 Superficie en contacto con la solución sol

III.1.4. Preparación del sustrato de ITO(óxido de indio estaño)

Los sustratos de ITO, se lavan con una solución de detergente, se enjuagan, agua destilada y posteriormente se transfieren a una tina de ultrasonido (Branson modelo 1510 de 40 KHz) por 5 minutos; después, los sustratos se enjuagan con los disolventes, en el orden agua destilada, acetona, agua destilada, metanol, agua destilada y 2 propanol. Después de ser enjuagados, los sustratos se tratan a 80°C en una estufa por 10 minutos en atmósfera de aire.

III.1.5 Preparación del sustrato de obleas de silicio.

Los sustratos de obleas de silicio, fueron lavados con una solución de detergente, enjuagados con agua potable, y agua destilada y transferidos a una tina de ultrasonido (Branson modelo 1510 de 40 KHz) por 5 minutos. Después, los sustratos se dejan en una solución de HF 2M por 5 minutos, se enjuagan con agua destilada, y finalmente se secan con una corriente de nitrógeno.

III.1.6 Preparación de sustratos de NaCl

En un vaso de precipitados se colocan 20 g de NaCl grado reactivo con 100 ml de agua destilada, y se calienta hasta disolver completamente la sal. Se tapa con un papel filtro y se

deja en reposo y a temperatura constante. El agua de la solución se evapora hasta obtener pequeños monocristales cúbicos que crecen hasta de 0.5 cm por lado.

Reactivos y Materiales Utilizados

Los reactivos utilizados, para la síntesis de los materiales fueron los siguientes, Acetilacetona 99% pureza (Merck), HCl 0.1 M (Merck), $\text{Sn(OAm}^t)_4$ sintetizado en el laboratorio de química inorgánica del departamento de química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. CTAB Cetyltrimethylammonium bromide surfactante cationico (Aldrich), substrato de vidrio Corning, substrato de NaCl, Rejillas de cobre de 300 mesh, cuarzo (Chemglass), 2-propanol anhidro 99.5% de pureza, ácido clorhídrico 36.5 % de pureza (Monterrey), peroxido de hidrógeno H_2O_2 30%, Merck, $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98% de pureza, Ter-amyl alcohol 99% de pureza (aldrich),. Ácido fosfórico H_3PO_4 Baker 87% pureza, Tris-sec-butóxido de aluminio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH(CH}_3\text{)O}_3\text{Al}$) Aldrich, substratos de ITO (óxido de indio y estaño) comercial, Obleas de silicio.

III.1.7. Síntesis de Tetra-tert- amilóxido de estaño (IV), $\text{Sn(OAm}^t)_4$

Bajo atmósfera de nitrógeno ultrapuro, en un matraz de tres bocas se mezclan 250 ml de n-heptano con 15 ml (0.128 moles) de SnCl_4 ; se adiciona gota a gota bajo agitación enérgica en un baño de agua (15°C), una mezcla de 100 ml de n-heptano con 60 ml (0.576 moles) de dietilamina; de inmediato se desprende una fuerte cantidad de calor, así como abundantes humos blancos y se va formando una substancia de apariencia lechosa, lo que se observa hasta que se agrega la primera mitad de la mezcla. El complejo aducto cloro aminado de estaño que se forma inmediatamente, es un precipitado blanco. La adición del total de la mezcla se efectúa en un lapso aproximado de 2 horas. Finalmente, se agrega gota a gota y con agitación constante 56.7 ml (0.576 moles) de alcohol tert-amílico. Debido a que la cinética de formación del tetra-ter-amilóxido de estaño (IV) es lenta, la solución anterior, se deja en agitación durante 20 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Trascorrido este tiempo se reemplaza uno de los tapones del matraz de reacción por un dispositivo de filtración; y en el otro extremo se coloca un matraz de tres bocas. La mezcla lechosa, se filtra y se lava dos veces con 50 ml de n-heptano; el líquido obtenido, de color amarillento

III.1.8. Depósito de películas delgadas de SnO₂ /vidrio, NaCl

Las soluciones que se utilizan para el depósito de películas se preparan tomando 0.5 ml [(2.93x10⁻⁴ moles) de (SnOAm^t)₄ que se diluye con 1 ml (0.0130 moles) de 2 propanol, se agregan 10.5 μL de una solución de HCl 0.1M y agua destilada. En la tabla 4.1 se muestran las proporciones de agua destilada utilizadas para cada una de las muestras.

Tabla 3. 1 proporciones de agua para la preparación de las películas

Muestras (R)	2	3	4
H ₂ O	0	5.28μL(2.93x10 ⁻⁴ moles)	10.56μL(5.86x10 ⁻⁴ moles)

R se refiere a la relación molar de [H₂O/Sn(OAm^t)₄]. Las soluciones se calientan incrementando lentamente hasta a 50°C, manteniéndose así por 30 minutos. Las soluciones previamente preparadas, fueron distribuidas manualmente en un substrato con área de 2.5 x 2.5 cm, por medio de una jeringa de 3ml que tiene acoplado un filtro de 0.1μm, y se hace girara al substrato, con frecuencia de giro de 2000, 2500, 3000, y 3500 RPM durante 60 segundos y posteriormente, las películas fueron calentadas en una placa a 100 °C por 60 minutos y finalmente se calcinan a 500 °C por 2 horas en atmósfera de aire.

III. 1.9. Preparación de películas de Cd₂SnO₄/sobre vidrio.

A).- Preparación de la solución de Cd(NO₃)₂ .4H₂O.

0.758 g (0.0024 moles) de Cd(NO₃)₂ .4H₂O se disuelven con agitación vigorosa y constante por 10 minutos en 0.5 ml (0.0048 moles) de acetilacetona y 0.5 ml (0.0045 moles) de alcohol tert-amílico. Se calienta a 50 °C por 30 minutos llevándose cuidadosamente y lentamente a temperatura ambiente.

B).- Preparación de la solución de Sn(OAm^t)₄⁽¹¹¹⁾

a).- 0.724 ml (0.007 moles) de acetilacetona , 0.5 ml (0.0045 moles) de alcohol ter-amílico con 0.5 ml (1.18x10⁻³ moles) de Sn(OAm^t)₄, fueron mezclados bajo agitación vigorosa por

10 minutos a temperatura ambiente. La solución libera energía en forma de calor y pasa de incolora a un color amarillo claro transparente.

Las soluciones A y B fueron mezcladas y envejecidas por 2 horas a temperatura ambiente. El crecimiento de la película, se realiza por inmersión como se detallo en la sección III.1.2.

III.1.10. Síntesis de películas de SiO₂ sobre sustratos de ITO, vidrios y obleas Silicio.

A) Preparación del sol.

Igual volumen de tetraetilortosilicato (TEOS) y etanol fueron mezclados con agitación vigorosa por 10 min, a temperatura ambiente. Se agrega lentamente una solución de ácido clorhídrico 0.1 M, y agua destilada hasta tener una relación molar de $R = [H_2O:TEOS]$; 2 (0.04488 mol de agua/0.02235 mol de TEOS).

Tabla 3. 2. Cantidades en moles de H₂O y TEOS para diferentes muestras.

Muestras	H ₂ O(moles)	TEOS(Moles)
R = 2	0.0448	0.02235
R = 3	0.0671	0.02235
R = 4	0.0895	0.02235
R = 5	0.1118	0.02235
R = 6	0.1342	0.02235
R = 7	0.1565	0.02235

Adicionalmente, se preparan soluciones con valores de $R = \left(\frac{H_2O}{TEOS} \right)$, $R = 3,4,5,6,7$ manteniendo constante la cantidad de solución de ácido clorhídrico. En la tabla 4.2 se detallan las cantidades de los diferentes componentes de los sistemas a cada una de las diferentes relaciones molares ($R=2,3,4,5,6,7$). Estas fueron calentadas lentamente desde la temperatura ambiente hasta 70 °C, por 2 horas en una parrilla eléctrica. Ésta solución fue dejada a temperatura ambiente por 24 horas, y que posteriormente se diluye con etanol.

B) Crecimiento de la película de SiO₂ por (centrifugación).

Los substratos fueron preparados en un cuarto limpio. Los vidrios con películas de ITO fueron lavados en un equipo de ultrasonido por 5 min. Después se enjuagan con diferentes disolventes, en el siguiente orden: agua purificada, acetona, agua, metanol, agua y finalmente isopropanol. Los substratos fueron tratados a 80 °C por 10 min.

Los soles con valores de $R = 2,3,4,5,6,y7$ envejecidos por 24 horas, fueron depositados sobre (obleas de silicio), e ITO. Se centrifugó con frecuencia de giro de 2000, 2500, 3000, y 3500 RPM durante 60 segundos y posteriormente, las películas fueron calentadas en una placa a 100 °C por 60 minutos.

Los espesores y los índices de refracción fueron medidos en un elipsómetro y un perfilómetro Tencor Alpha Step 200.

III. 1.11. Preparación del sol de Al₂O₃.

En una bolsa de guantes, bajo atmósfera inerte de N₂ se diluye el alcóxido Tris-sec-butoxido de aluminio en una relación [v/v] (1/1) con hexano. Se agita por 10 minutos, se preparan las películas de Al₂O₃ por inmersión. Las películas se dejan secar bajo atmósfera inerte de N₂ durante 5 horas, en una estufa se secan a 100 °C por una hora, y finalmente se calcinan a 300C, y 500C por 12 horas.

Los espesores fueron determinados por perfilometría dando como resultado un espesor de 160 nm

III. 2 Síntesis de redes.

III. 2.1. Preparación de SnO₂ en forma de monolito y polvo.

Para la síntesis de materiales en forma de monolitos y polvo, se tiene dos tipos de soluciones; sin envejecer y envejecidas, como se describió en la estabilización del alcóxidos de estaño.

Se preparan tres muestras diluyendo 0.5 ml de la solución sin envejecer con 1 ml de 2-propanol y se agregan 42 μL de la solución de HCl 0.1 M. Posteriormente se adiciona cantidades diferentes de agua destilada como se muestra en la tabla 4.3. Las soluciones se mantienen en agitación durante 10 minutos, se transfieren a celdas de polimetilmetacrilato (PMMA), y finalmente se dejan envejecer lentamente a temperatura ambiente hasta obtener un monolito de color amarillo tenue.

Se aumenta la temperatura de las muestras así preparadas con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{minutos}$ hasta 300°C , 350° , y 400°C .

Tabla 3.3 Cantidades de agua destilada usadas para cada uno de las muestras, R se refiere a la relación molar $\text{H}_2\text{O} / \text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$

Muestras (R)	2	3	4
H_2O	0	5.28 μL	10.56 μL

III. 2.2 Preparación de SnO_2 mesoestructurado

En esta sección del trabajo se describe la preparación de SnO_2 , mesoporoso utilizando como precursor el $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ y como especie de ahormado el surfactante CTAB. Se prepara una solución homogénea de surfactante catiónico mezclando 0.626 g (1.72×10^{-3} moles) de CTAB con 6 cm^3 (7.83×10^{-3} moles) de 2-propanol con agitación constante, hasta obtener una solución homogénea. 3.6 ml (2.824×10^{-3} moles) de alcóxido de estaño⁽¹⁰³⁾ envejecido se mezclan con la solución de CTAB, agitando durante 10 minutos, luego se ajusta el pH a 2 con HCl. La solución se deja envejecer por 7 días a 35°C . El producto obtenido se filtra, se lava con agua destilada, se seca a temperatura ambiente ajustando la temperatura con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ se calcina a 300°C , 350°C y 400°C durante 1 hora.

III. 2.3. Síntesis de fosfato de estaño, $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bajo atmósfera inerte, se mezclan 2.5 g (5.31×10^{-3} moles) de tetra-ter-amilóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ (sintetizado en nuestro laboratorio por el método ya descrito modificando de la síntesis original propuesta por Thomas^(111, 112)) con 1.06 g (0.01 mol) de acetilacetona. Al alcóxido de estaño así estabilizado se le agrega 5 cm³ (0.046 moles) de Am^tOH , se agita vigorosamente por 10 minutos y finalmente se agrega lentamente, 30 g (0.306 moles) de H_3PO_4 . Un precipitado gelatinoso amorfo es obtenido inmediatamente; este compuesto se mantiene bajo reflujo durante 30 minutos, y una vez transcurrido ese tiempo se obtiene una muestra, para su caracterización.

El resto del compuesto se mantiene bajo reflujo durante 6 días. Transcurrido este tiempo, el material se filtra y se lava con abundante cantidad de agua desionizada, se seca a temperatura ambiente, y se calienta a 250 °C por 5 horas, durante el cual el material cristaliza.

III. 2.4. Síntesis y preparación de las redes de óxido de aluminio.

Bajo atmósfera inerte se transfiere 5 ml de Tris-sec-butóxido de aluminio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}_3\text{Al}$) a un recipiente de vidrio, se tapa herméticamente, se hace un pequeño orificio a la tapa del recipiente para permitir la entrada de lentamente de aire para una gelificación lenta. El tiempo de gelificación del monolito fue de 6 meses. Obtenido el monolito, éste se calienta a 100 °C por 2 horas y luego en etapas sucesivas de 6 horas cada una se calienta a 200, 300, 400, 500, 600 y a 800 °C por 12 horas para evitar las fracturas del material, resultando al final resulta ser un monolito transparente.

CAPÍTULO IV

Resultados y discusión.

Tabla 4.1 técnicas de caracterización de los materiales.

Materiales	RMN	DRX	IR	TEM y HRTEM	Adsorción de N ₂	Emisión fotoluminiscencia Tiempos resueltos	UV-Vis
SnO ₂		X	X	X	X		X
α-Sn(HPO ₄) ₂ H ₂ O	X	X	X	X	X		
Cd ₂ SnO ₄		X	X				X
SiO ₂							X
Al ₂ O ₃		X				X	X

IV. 1. Óxido de estaño SnO₂.

La transparencia alta del SnO₂ en la región del espectro visible, la resistividad eléctrica baja, su elevada reflexión máxima en el infrarrojo así como su longitud de onda de corte de plasma de electrones, hacen posible que este material tenga diversas aplicaciones, tales como:

- Elementos calentadores en ventanas de aeronaves ^(113, 114).
- Películas antiestáticas sobre los paneles de instrumentos ^(115, 116).
- Electrodo transparentes en lámparas electroluminiscentes y paneles(displays) ⁽¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾.
- Sensores de gases ⁽¹²⁰⁻¹²³⁾.
- Celdas solares ⁽¹²⁴⁻¹³⁰⁾.
- Películas protectoras resistentes al desgaste sobre recipientes de vidrio ⁽¹³¹⁾.
- Películas conductoras transparentes.
- Electrodo transparentes.

- Materiales antireflejantes.
- Celdas fotovoltaicas.

El SnO₂ es un material que sólo tiene una fase estable conocida como casiterita tetragonal, tipo rutilo. Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación plana, ver figura 4.1

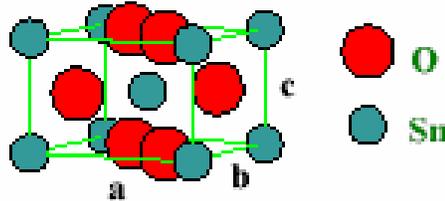


Figura 4.1 Estructura de SnO₂

Los parámetros de red son $a = 4.737 \text{ \AA}$ ($a = b$ en la estructura tetragonal) y $c = 3.186 \text{ \AA}$ ⁽¹³²⁾. Las posiciones atómicas en la celda unitaria a 300 K son $(0,0,0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$ para el metal y $\pm (u, u, 0)$ y $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ con $u = 0.387$, para el oxígeno. El resto de átomos de la celda unitaria pueden obtenerse aplicando la simetría correspondiente D^{14}_{4h} (grupo puntual $C_{2v} P4_2/mm$)⁽¹³³⁾.

Los radios iónicos para el O²⁻ y el Sn⁺⁴ son de 1.40 y 0.71 A respectivamente⁽¹³⁴⁾.

La alta transparencia del SnO₂ en el espectro visible, la reflexión máxima en el infrarrojo y su longitud de onda de corte del plasma de electrones hacen posible que este material tenga diversas aplicaciones. Es único por dos razones primero, El SnO₂ es uno de los pocos materiales semiconductores que son óptimamente transparentes en el espectro visible, y es el óxido semiconductor más simple con estructura no cúbica.

El SnO₂ es un semiconductor con bandas directas, la relación entre el coeficiente de absorción y la energía fotónica cumple la siguiente relación

$$\alpha = k(h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots 1$$

donde α es el coeficiente de adsorción , k es una constante , $h\nu$ es la energía fotónica y E_g es la distancia que separa la banda de valencia de la banda de conducción, llamada ancho de banda óptico cuyo intervalo del material sin impurificar es de 3.8 a 3.6 eV.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis en la tabla 4.1 se presenta las técnicas de caracterización empleadas para el estudio y discusión de cada sistema.

IV.2. Modificación química del alcóxido de estaño.

En la literatura especializada sobre el procedimiento Sol-Gel, existen muchos trabajos donde se manipulan alcóxidos metálicos muy reactivos a la humedad; para poder estabilizarlos, se emplean compuestos orgánicos de la familia de los ácidos carboxílicos o β -dicetonatos, los que entran en la esfera de coordinación del metal desplazando los grupos alcoxi, modificando drásticamente la funcionalidad y la reactividad de los grupos sensibles a la hidrólisis. Esto permite modular esta última en los precursores orgánicos-inorgánicos, haciendo más lentas las reacciones de hidrólisis-condensación de los alcóxidos metálicos. La acetilacetona es uno de estos estabilizadores que se emplean; para este fin, ésta se comporta como un ácido muy débil que, según la teoría de orbitales moleculares, tiene orbitales π asociados con los cinco átomos de carbono y oxígeno que participan en la conjugación⁽¹³⁵⁾; en la figura 4.2 se muestra su estructura química.

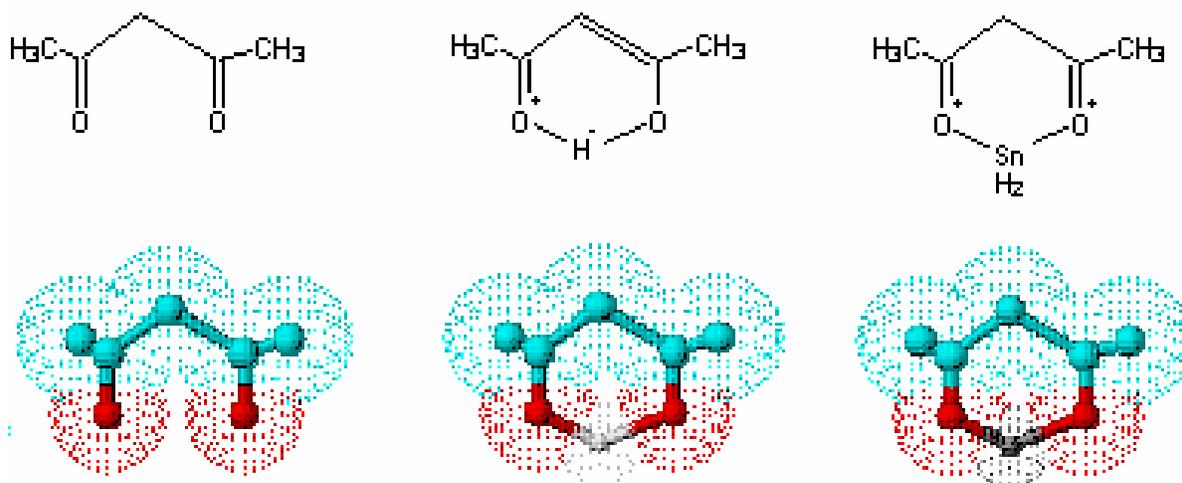
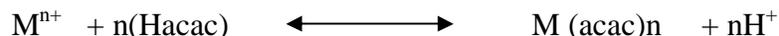


Figura 4. 2. Acetilacetona en su forma Ceto y Enol

Como se observa en la figura 4.2, la estructura tiene dos oxígenos que donan fácilmente electrones. Su forma cetoenólica, muestra un grupo funcional ácido y otro básico, y se coordina como anión por medio de los dos átomos de oxígeno. Al reaccionar con un ión metálico, la carga positiva de éste se reduce en una unidad por cada anión de

ligando coordinado: La reacción química general de la acetilacetona con un metal es la siguiente:



La acetilacetona es uno de los principales reactivos que se utilizan en este trabajo, por lo tanto es importante realizar su caracterización.

El espectro de FTIR de la acetilacetona figura 4.3, presenta tres bandas de absorción características sensibles a formas tautoméricas presentes en la solución, a 1730, 1715, y 1630 cm^{-1} que son vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo, C=O de la forma cetónica⁽¹³⁶⁾. Dos bandas débiles se muestran a 3000 y a 2990 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos C-H, O-H. Finalmente otra banda aguda se presenta a 785 cm^{-1} , que es asignada a las vibraciones de =C-H características de la forma enólica⁽¹³⁶⁾. Esta información de IR será de gran utilidad para poder dar un seguimiento de las reacciones sucesivas de la acetilacetona con el tetra-tert-amiloxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$.

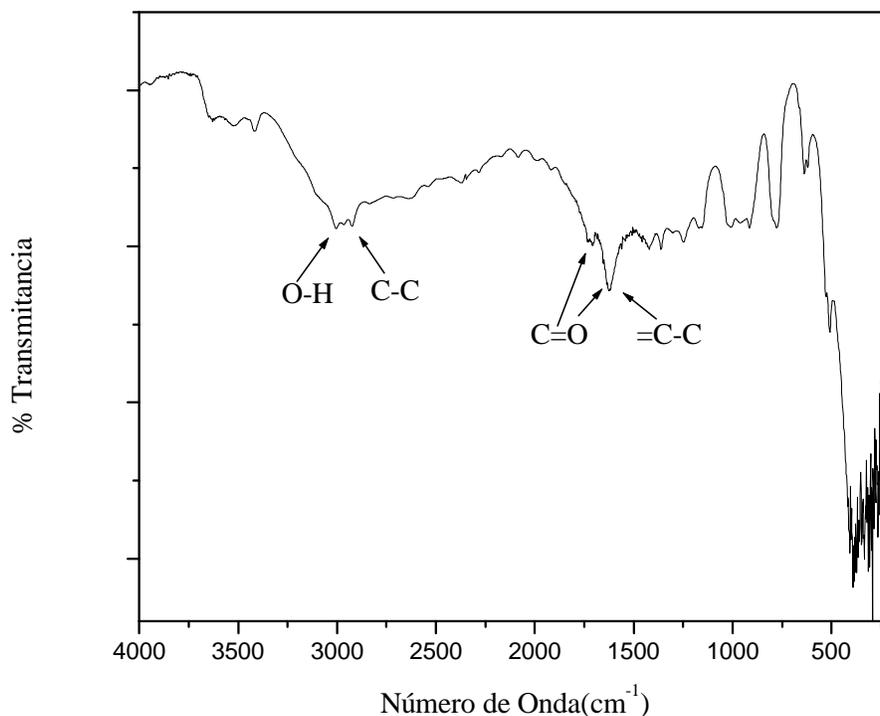


Figura 4.3. Espectro IR de acetilacetona

IV.3. Estabilización del alcóxido de estaño.

Debido a la alta reactividad del tetra-tert-amilóxido de estaño $[\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4]$ ante la menor cantidad de agua, éste se debe estabilizar con un agente quelatante bidentado como la acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), para tener un control de su reactividad y poderlo manipular en condiciones normales atmosféricas (25 °C, 1 atm. 30% de humedad). La estabilización se realiza en atmósfera de nitrógeno (bolsa de guantes), con diferentes proporciones molares de acetilacetona, como se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Relaciones molares de tetra-tert-amilóxido de estaño/ acac $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ / $[\text{Acac}]$

Moles		
$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$ (Acetilacetona)	$\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$	Acac/ $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$
0	2.47×10^{-3}	[0/1]
2.47×10^{-3}	2.47×10^{-3}	[1/1]
4.285×10^{-3}	2.47×10^{-3}	[2/1]
6.424×10^{-3}	2.47×10^{-3}	[3/1]
8.570×10^{-3}	2.47×10^{-3}	[4/1]

Cuando se prepara una solución equimolar $[\text{acac}/\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4]=[1/1]$, la reacción de sustitución con grupos acetilacetona de los grupos (OAm^t) procede muy rápidamente, con desprendimiento de energía en forma de calor, formándose una solución con el complejo metálico, de color amarillo claro. Para describir la naturaleza del enlace entre el ligando y el metal, se considera al primero como un donador de un par de electrones y al segundo como el aceptor de ese par; en otras palabras, el estaño se comporta como un ácido de Lewis y la acetilacetona como una base de Lewis.

En la mayoría de los complejos con los metales, la acetilacetona se coordina como ion enolato a través de sus dos átomos de oxígeno formando un anillo de seis miembros.

Un aspecto interesante de esto, es establecer el papel que desempeña el metal en una estructura de esta índole, es decir, si es capaz de participar en el sistema π del anillo del

quelato mediante el uso de orbitales d. Algunos estudios experimentales y teóricos de los espectros de absorción electrónica de los complejos de los metales de con la acetilacetona han llevado a la conclusión de que el metal en los orbitales d de simetría adecuada toma parte en efecto en la formación de enlace π dentro del sistema deslocalizado. Se cree que esta participación realiza una contribución importante a la estabilidad del anillo quelato del complejo acetilacetona $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$.

Un segundo tipo de complejo de acetilacetona que puede llevarse acabo, es aquel en el cual el ligando se coordina como el tautómero diceto a través de sus oxígenos. La reacción es de tipo ácido base. El número de coordinación del estaño aumenta de 4 a 6 al formarse el producto de adición. Este aumento en el número de coordinación del estaño puede ser atribuído al tamaño del radio efectivo (r) del estaño Sn^{+4} que es de 69 pm; algunos autores consideran que por simple geometría, cuanto mayor es el ión metálico, más grande es el número, por lo que se espera tener un número de coordinación mayor a 4. Sin embargo, también puede considerarse el valor de la carga del ión metálico; es decir, si se tiene una carga de +4 para el estaño, entonces puede llegarse a un número de coordinación mayor. En una relación 3:2 la coordinación de Sn pasa de 4 a 6. Las aseveraciones anteriores se justifican mediante un estudio de IR.

Los espectros de FTIR se muestran en la figura 4.4. Se observa una banda a 620 cm^{-1} , que es asignada a vibraciones Sn-O; otras se presentan a 1730 , 1750 y 1630 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de estiramiento de los grupos C=O del ligante acetilacetona⁽¹³⁶⁾. Otra banda de absorción aparece alrededor de 1096 cm^{-1} , que corresponde al enlace C-O; la banda de absorción alrededor de 2900 cm^{-1} se asignan a vibraciones C-H y la banda de 1531 cm^{-1} se asigna a vibraciones C-O, que indican la coordinación de la acetilacetona con el estaño⁽¹³⁷⁾. La banda en 669 cm^{-1} corresponde a enlace Sn-O⁽¹³⁸⁾, mientras que las bandas a 1287 cm^{-1} y a 1025 cm^{-1} se asignan a vibraciones CH_3 y CH_3 ⁽¹³⁶⁾.

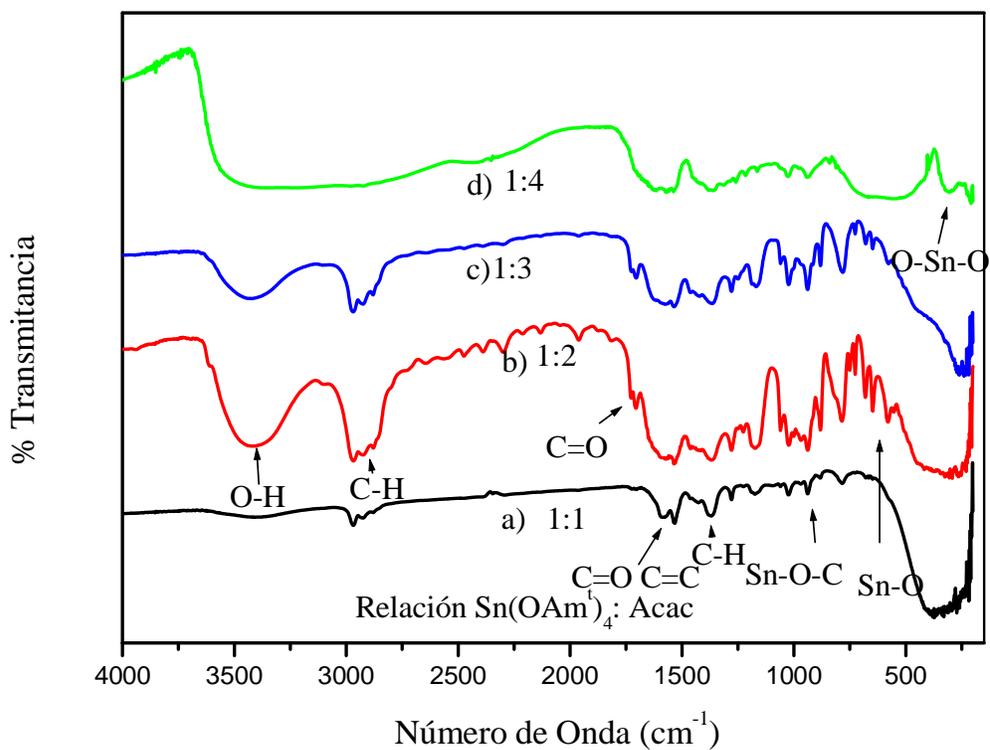


Figura 4.4. Espectros FTIR de con diferentes relaciones molares $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$: acac. 1:1, 1:2, 1:3 y 1:4

Estos resultados indican la presencia de un quelato precursor modificado hexacoordinado, como se muestra en la figura 4.5.

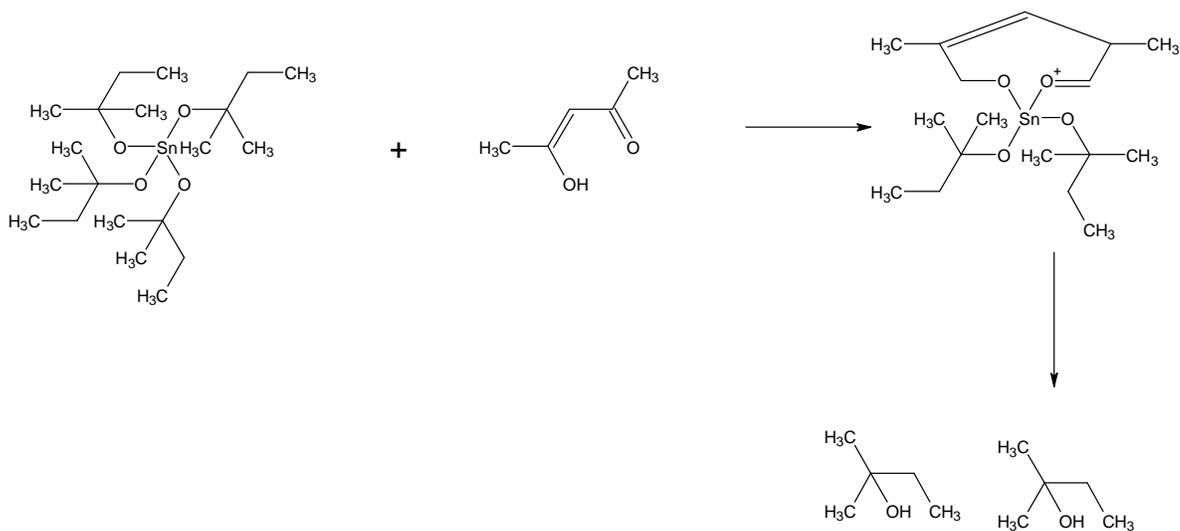


Figura 4.5. Formación del complejo de Estaño

Por otro lado, si se prepara la mezcla con $[\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4 / \text{acac}] = [1/2]$, figura 4.6, se obtiene un precursor quelato octaédrico hexacoordinado, con características similares a las del compuesto anterior, figura 4.5:

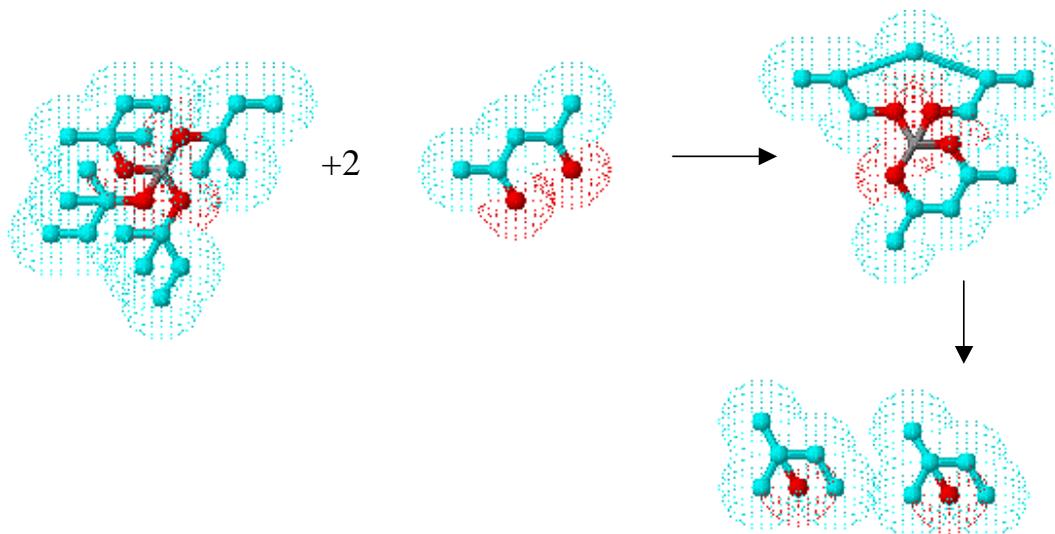


Figura 4.6. Representación de la estructura del complejo $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4/\text{acac}$: relación 1:2

Las soluciones estabilizadas $[\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4:\text{Acac}]$ lentamente pasan de incoloras a ligeramente amarillas y, al transcurrir el tiempo este color se hace más intenso. En la figura 4.7, se muestran los espectros de Uv-Vis de la solución $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4:\text{Acac}$ con diferentes relaciones molares. Se puede observar una banda ancha de absorción entre 380 y otra a 260 nm. El color que aparece se debe a la absorción de radiación en la región visible del espectro electromagnético. Los ligandos orgánicos que contienen electrones π deslocalizados, como en el caso de la acetilacetona, muestran una absorción característica en la región del ultravioleta. Esto se manifiesta generalmente por la aparición de bandas de absorción intensas que son resultados de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ (excitación de electrones de un orbital π ligante de energía más baja a otro orbital π^* antiligante de energía superior⁽¹³⁹⁾).

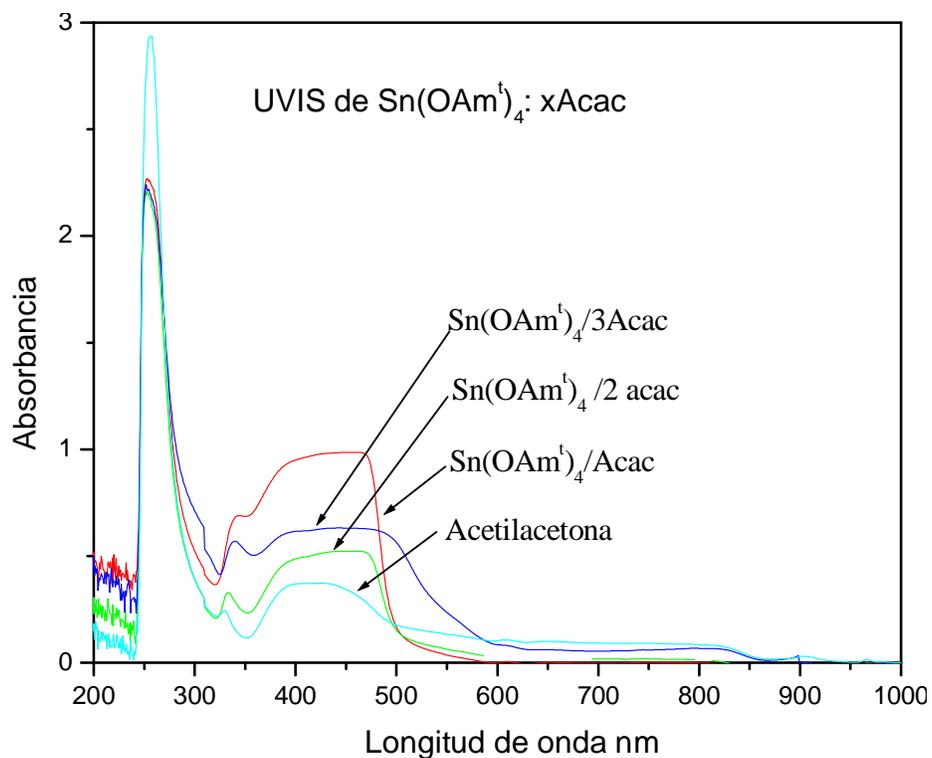


Figura 4.7. Espectro de absorción de $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4 / \text{acac}$

Esto muestra que los ligandos de acetilacetona han reemplazados algunos ligandos tetra-tert-amilóxido de estaño, reduciendo la reactividad del átomo central, eliminando removiendo sitios potenciales de reactividad, lo que le confiere una buena estabilidad química, al alcóxido metálico especialmente, a ataques de grupos nucleofílicos como el agua.

Una vez estabilizado el tetra-tert-amilóxido de estaño con diferentes relaciones molares de acac, éste se deja gelificar a temperatura ambiente. En la figura 4.8 se muestra el comportamiento del $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ estabilizado, con respecto al tiempo de gelificación.

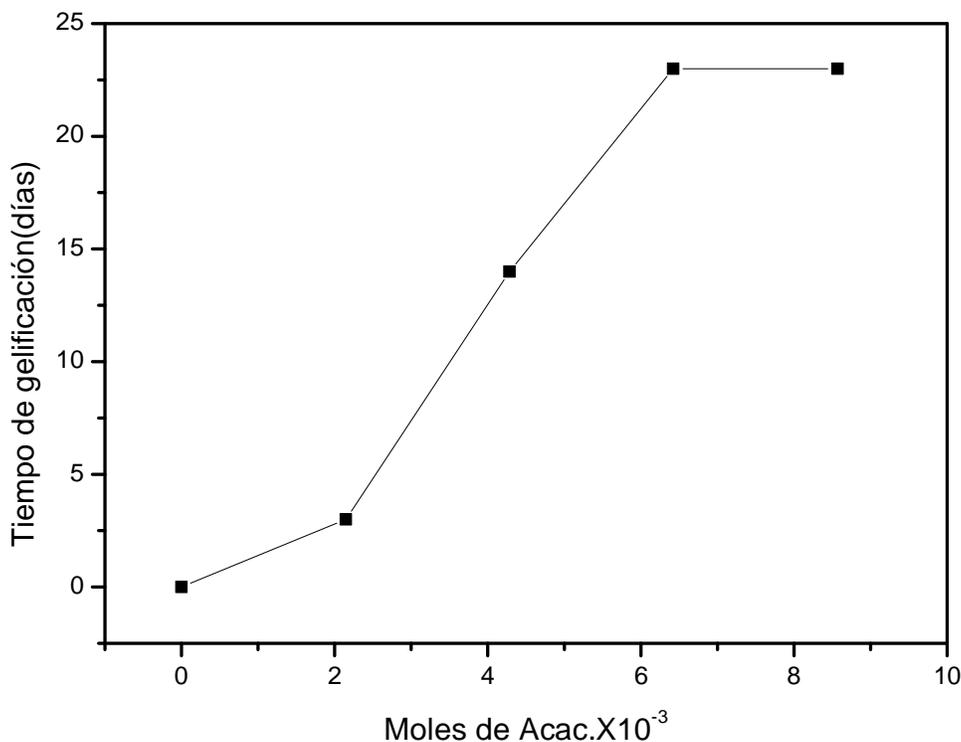


Figura 4.8 tiempo de gelificación del $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4/\text{Acac}$

Como puede verse, en la figura 4.8 la solución con relación molar 1:4 es la que mayor tarda en gelificar por lo tanto es la que se utiliza en el desarrollo de este trabajo.

Una vez estabilizada esta solución, se agregan cantidades apropiadas de isopropanol, para diluir la solución, y tener una distribución homogénea del sol de $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ en la solución para hacerlo reaccionar con los sustratos. Las soluciones así preparadas se aíslan y se cierran herméticamente para evitar la entrada de humedad atmosférica y se deja a temperatura ambiente, para su posterior utilización, a diferentes tiempos de envejecimiento.

Con esta estabilización y su respectiva caracterizaciones se tiene la suficiente información para proponer, las soluciones de tetra-tert-amilóxido de estaño [$\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$] como precursor de las síntesis de SnO_2 .

IV.4 Películas de óxido de estaño / vidrios y NaCl

Se preparan varias muestras con relación molar de $[\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4:\text{Acac}]$, [1:4]. Como se observa en la gráfica 4.8, es la que presentó mejores resultados, en tiempos de gelificación que consiste en pasar de sol a gel en un tiempo (27 días). Este beneficio, de tener mayor tiempo de gelificación significa que su reactividad es más lenta al pasar de estado sol al gel. Por lo tanto puede ser utilizada en la preparación de películas delgadas de SnO_2 a diferentes velocidades (rpm).

Se preparan soluciones de $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ con acetilacetona con una relación molar de 1:4 y se dejan envejecer a diferentes tiempos. Después se les agregan diferentes cantidades de agua $R = [\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4 \text{ complejadas}/\text{H}_2\text{O}]$, $R = 2, 3$ y 4 ; con éstas soluciones se hacen depósitos de películas delgadas de SnO_2 , en la tabla 4.3, se muestra el tiempo de envejecimiento del $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4 : \text{Acac}$.

Tabla 4.3 tiempos de envejecimiento de soluciones $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4/\text{Acac}$.

Tiempos(días)	Muestras
0	1
8	2
16	3
24	4
90	5

Los soles preparados con diferentes tiempos de envejecimiento son soportados sobre sustratos de vidrio y monocristales de NaCl como se describe en la sección III.1.8.

Las partículas de soles oligómeros son estabilizadas por la superficie cargada del sustrato, como se muestra en la figura 4.9; es decir, los grupos $\text{Sn}-(\text{OAm}^t)_4/\text{acac}/\text{H}_2\text{O}$ interactúan con los grupos $-\text{OH}$ de la superficie del sustrato formando enlaces puente de hidrógeno entre la solución y la superficie. Al calentar el sustrato y la película, se liberan las moléculas de agua, y forma enlaces covalente Si-O-Sn-O-Sn con el sustrato⁽¹⁴⁰⁾.

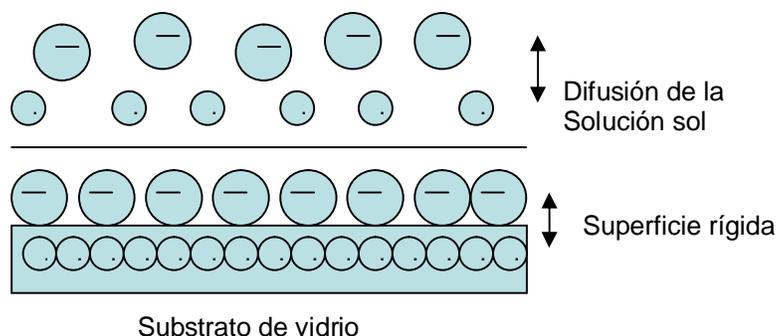


Figura 4.9 Esquema de la superficie en contacto con la solución sol

Los espectros infrarrojo de las películas de SnO₂, a diferentes relaciones molares de [Sn(OAm)⁴ :Acac: H₂O] = (1:4: 2, 1:4:3, 1:4: 4) a 2000 rpm a temperatura ambiente, se muestran en la figura 4.10.

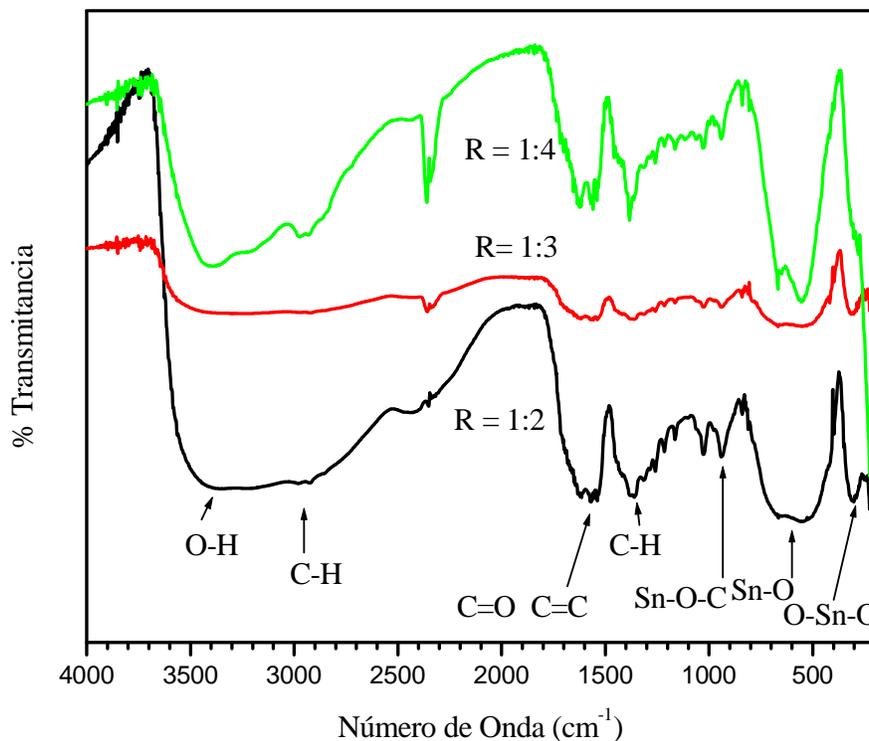


Figura 4.10 espectro IR de las películas a diferentes relaciones molares R de H₂O

En la figura 4.10, se muestran trazas de materiales orgánicos, en la región de 1200 a 1363 cm⁻¹, se ven bandas que corresponde a vibraciones C-H⁽¹³⁶⁾, a 1730, 1750 y 1630 cm-1

corresponden a vibraciones de estiramiento de grupos C=O terminal del ligante acetilacetona, y a enlaces ligante unidos al alcóxido de estaño^(136, 137). Se observan vibraciones (O-Sn-O) y (Sn-O) en 667 y 551 cm⁻¹ que corresponden a especies oxihidróxidos de estaño⁽¹³⁸⁾; en 2900-3400 cm⁻¹ se indica la existencia de grupo puentes O-H-O formados durante el secado⁽¹⁴¹⁾

En todos los espectros se tiene una banda ancha en un intervalo de 3000 a 3500 cm⁻¹. Esta señal es típica de vibraciones de estiramiento de grupos OH de agua insertada en la estructura del material, ya que no se ha calcinado las muestras.

Los espectros de difracción de rayos-x, a ángulo bajo, para películas con R de 2, 3 y 4 depositadas a frecuencia de giro de 2000, 2500, 3000 y 3500 RPM y recocidas a 500 °C en aire por 2 horas se muestran en la figura 4.11. Las muestras [Sn(OAm[†])₄:Acac] envejecidas por una semana no presentan picos de difracción a los rayos X, como se muestra en la tabla 4.5. Esto es un indicio de que no hay arreglos de la estructura de SnO₂.

Tabla 4.4 Se muestran materiales con diferentes relaciones molares de R, donde se indican ordenamiento por rayos X.

velocidad (RPM)	1 ^{era} semana de envejecimiento[Sn(OAm [†]) ₄ :Acac]	2 ^{da} . Semana de envejecimiento[Sn(OAm [†]) ₄ :Acac]	3 ^{ra} Semana de envejecimiento[Sn(OAm [†]) ₄ :Acac]
2000			
2500		R=4	R=4 , R=3 R =2
3000		R= 3	
3500		R=3	R= 3, R =2

Las muestras con R = 3,4 envejecidas por dos semanas presentan picos significativos de difracción de rayos X, como se ve en las figuras 4.11a-c y 4.12a-d. Los difractogramas muestran picos bien definidos a distancias interplanares de 6.7 y 4.9 nm, lo que indican materiales ordenados.

Las muestras envejecidas por tres semanas presentan ordenamientos para $R = 2,3$ y 4 a frecuencias de giro de 2500 y 3500 RPM. Este ordenamiento lo podemos atribuir al crecimiento de los oligómeros de diferente tamaño, en el momento de la gelación se ordenan en forma de pequeñas estructuras globulares alargadas, dejando espacios no ordenados como se pueden observar en los espectros de difracción de rayos X, los espacios que quedan son poros que se presentan en las películas de SnO_2 . La variación en las distancias interplanares, lo atribuimos a la formación de materiales ordenados. El incremento de la reacción de hidrólisis induce una disminución en el tamaño del poro. En efecto, consideramos que al aumentar la relación R , los grupos alcoxi son substituidos más efectivamente por grupos O-H, formándose enlaces OH-Sn de menor tamaño que, al momento de formarse las películas, producen poros de menor tamaño. Este comportamiento concuerda con el observado en la reducción del espesor de las películas cuando se incrementa R .

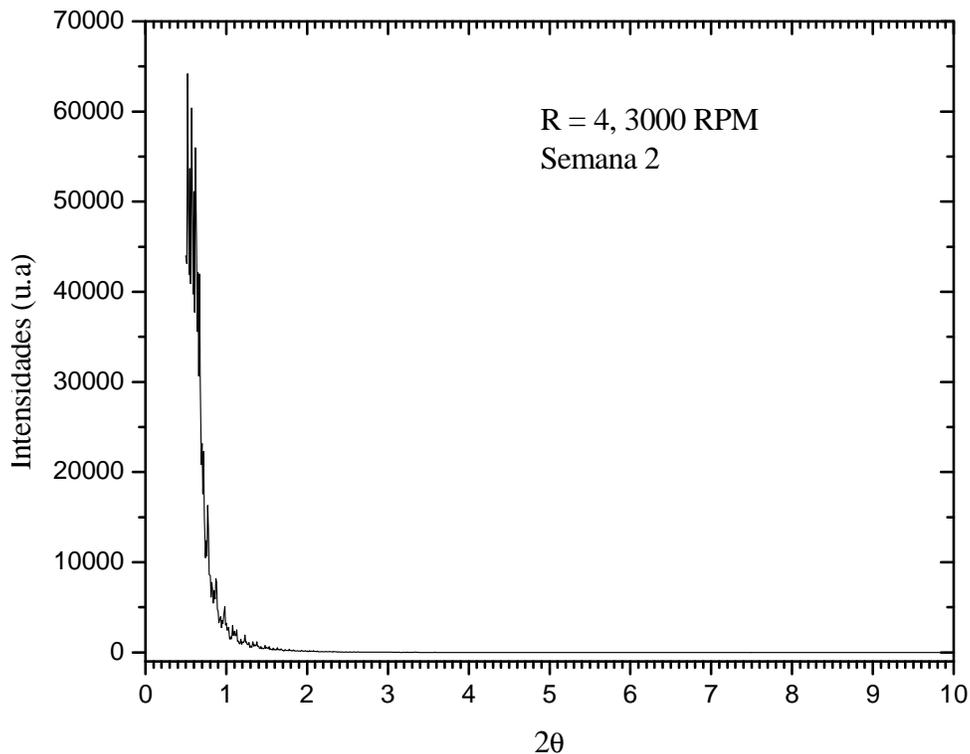


Figura 4.11a)

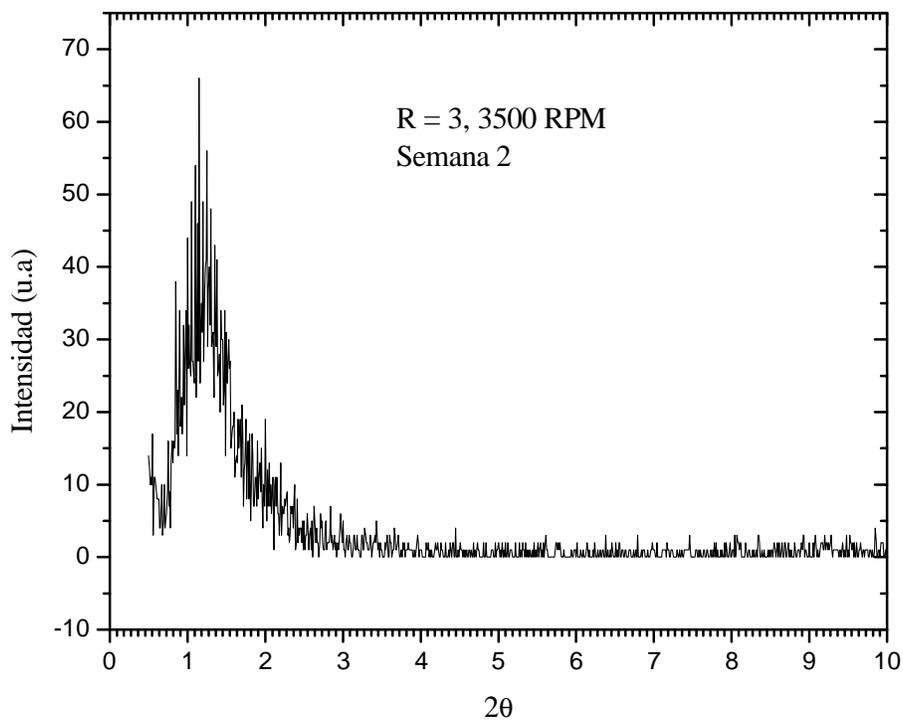


Figura 4.11b)

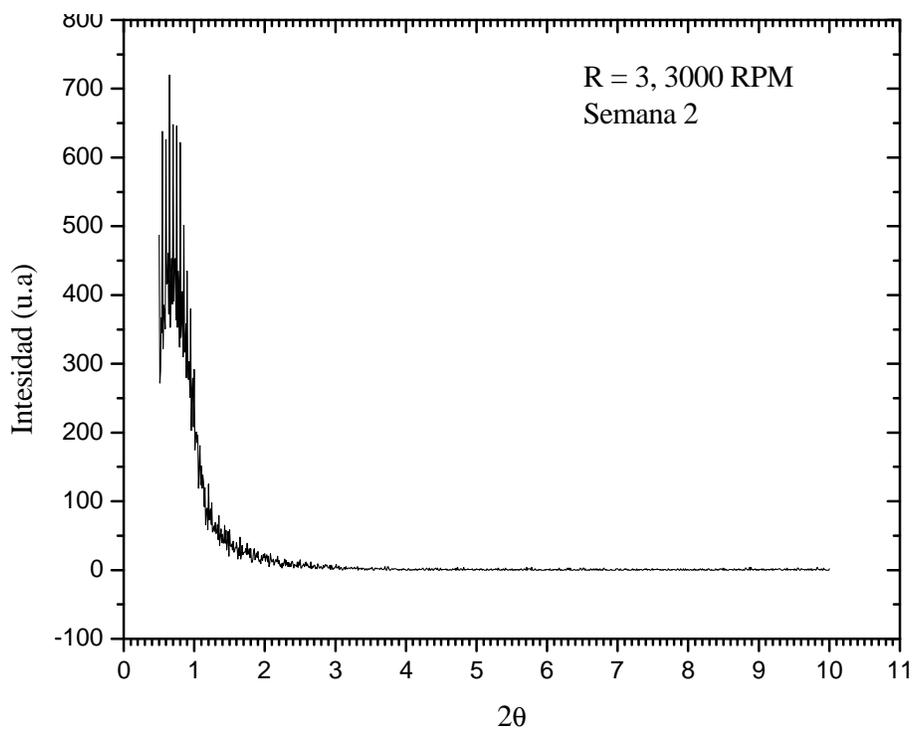


Figura 4.11c)

Figura 4.11. DRX a bajo ángulo para películas envejecidas por 2 semanas y con diferentes relaciones molares R.

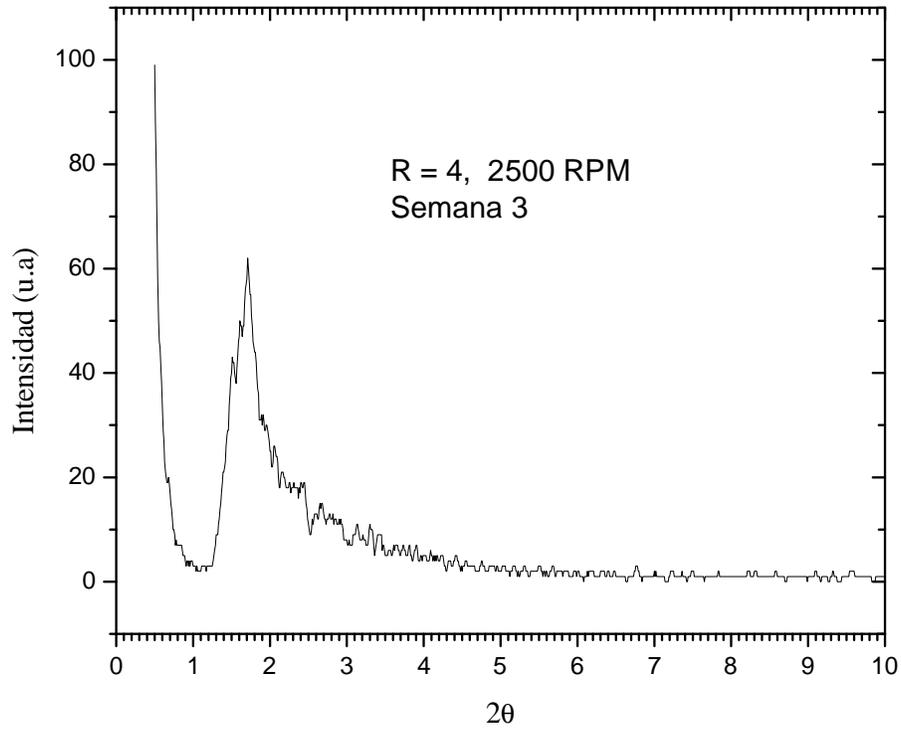


Figura 4.12 a)

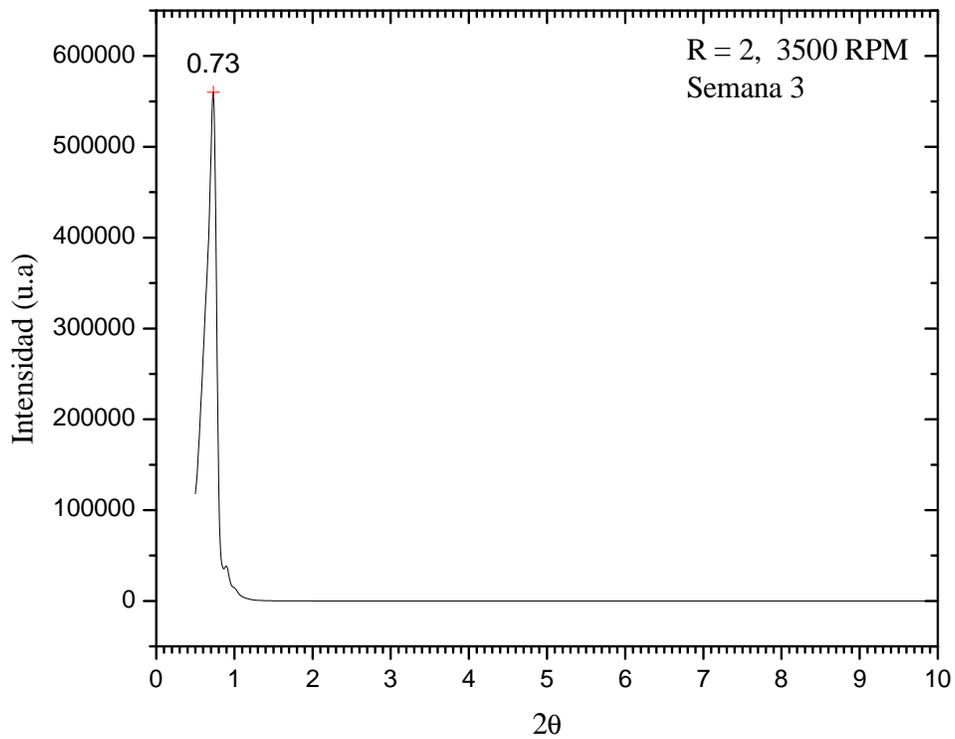


Figura 4.12b)

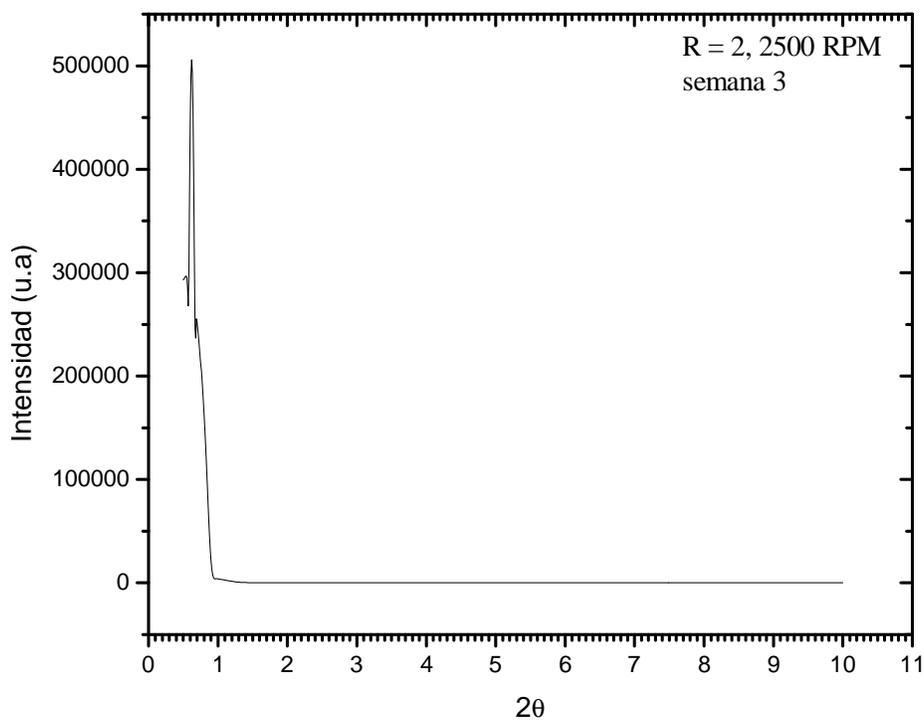


Figura 4.12 c)

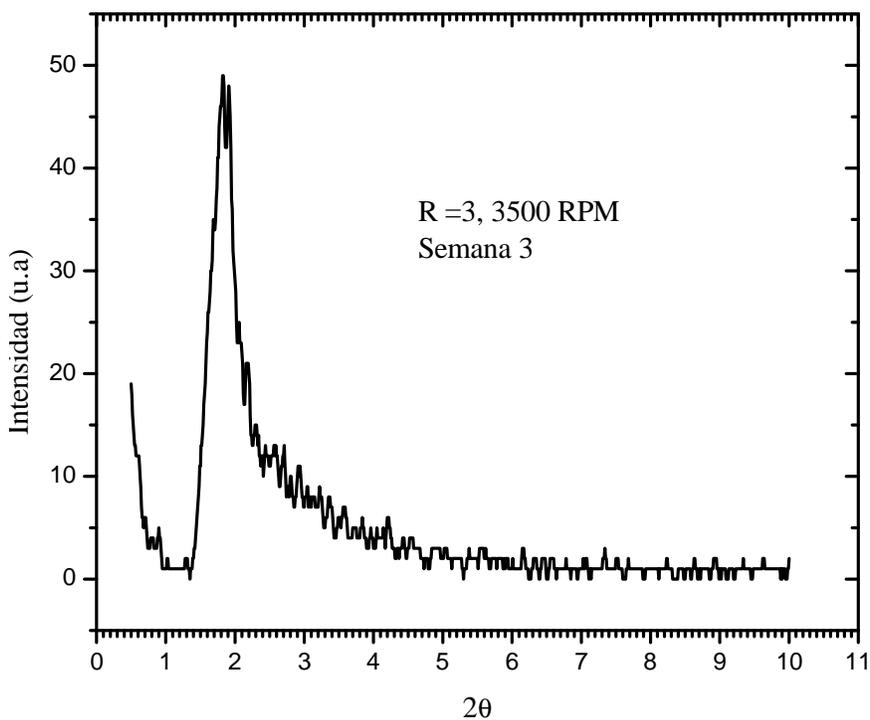


Figura 4.12 d)

Figura 4.12 DRX a bajo ángulo para diferentes relaciones molares R 3 semana de envejecimiento.

Para estudiar las películas por TEM fue necesario depositarlas en monocristales de NaCl, a una velocidad de 3500 RPM durante 15 segundos. Las imágenes se muestran en las figuras de la 13a - 13f. Para $R = 3$ con tiempo de envejecimiento, 1 semana, en la figura 12a se muestra una imagen oscura en el cual no es tan fácil distinguir la estructura del material por estar ligeramente gruesa, el haz de electrones no penetra bien, sin embargo en la parte central se puede observar una zona clara con cierta distribución de grano con separaciones pequeñas.

En la figura 4.13b se muestra la imagen para $R = 3$ con dos semanas de envejecimiento. La imagen presenta pequeñas hendiduras de tonalidad más oscuras estructuras alargadas, circulares semicírculos de diferentes tamaños, con un promedio de de 6.4 nm.

En la figura 4.13c se muestra la imagen para $R = 3$ con tres semanas de envejecimiento se puede observar diferentes tonalidades en la imagen, semejantes a las obtenidas en la figura 4.13b, las hendiduras son más pequeñas, la forma alargada son de diferentes tamaños que van desde 3.4 nm hasta 9.09 nm con un tamaño promedio de 5.3 nm.

En la figura 4.13d se muestra la imagen para $R = 4$ para la semana 1 de igual manera que las anteriores figura de TEM (13a -13c), se observan estructuras semejantes, con diferentes hendiduras que van desde 6 nm hasta 17 nm con un promedio de tamaño de 12.2 nm.

En la figura 4.13e se muestra la imagen para $R = 4$ con 2 semanas de envejecimiento, se puede observar estructura en forma circular de diferentes tamaños con tonos de color oscuro más intenso, donde indica que el haz de electrones atraviesa a la muestra en forma perpendicular, también se pueden observar otras formas de estructuras en la imagen que tienen forma alargadas, de diferentes tamaños. El tamaño de las estructuras es del orden de 5 nm hasta 9 nm el promedio es de 6 nm.

En la figura 4.13f se muestra la imagen para $R = 4$ en la semana3, es totalmente oscura indica que le material es muy grueso por lo tanto se puede distinguir bien la estructura de la película de SnO₂, no se obtuvo el espesor adecuado (100 nm) para la penetración del haz de electrones sobre las muestras.

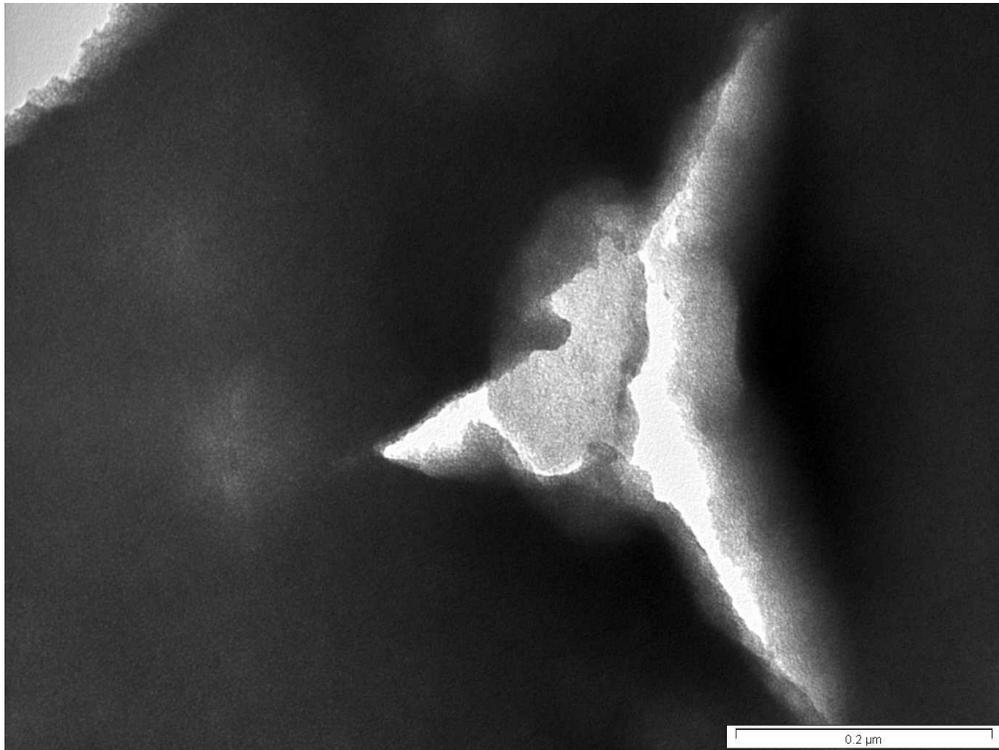


Figura 4.13 Imagen TEM para a) $R = 3$, semana 1

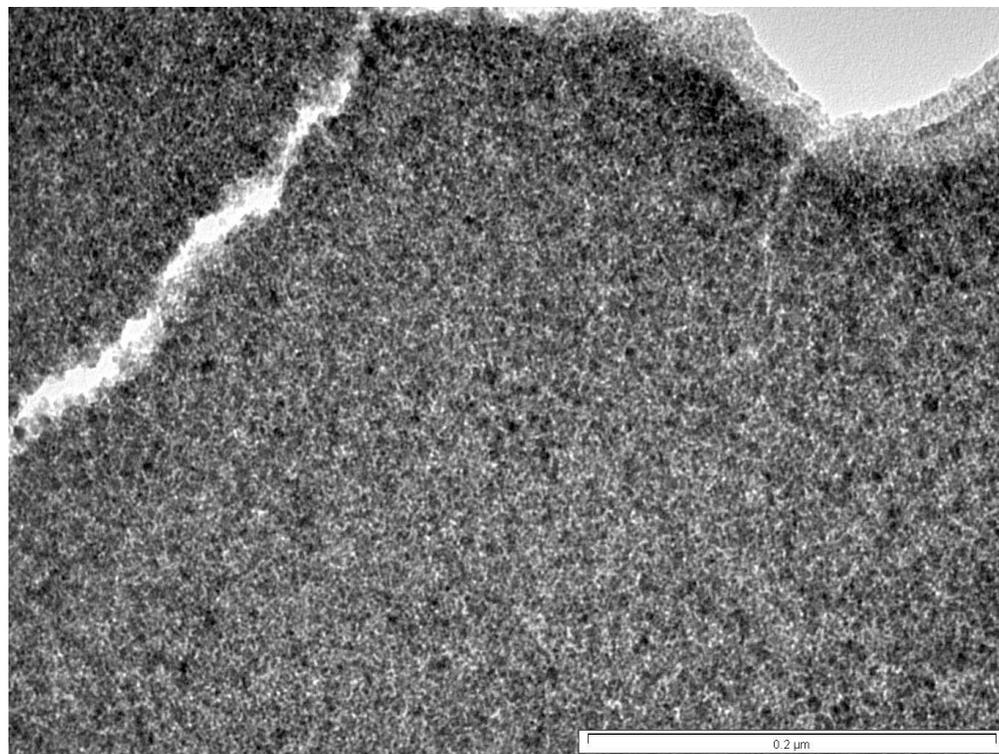


Figura 4.13 Imagen TEM para b) $R=3$, semana 2

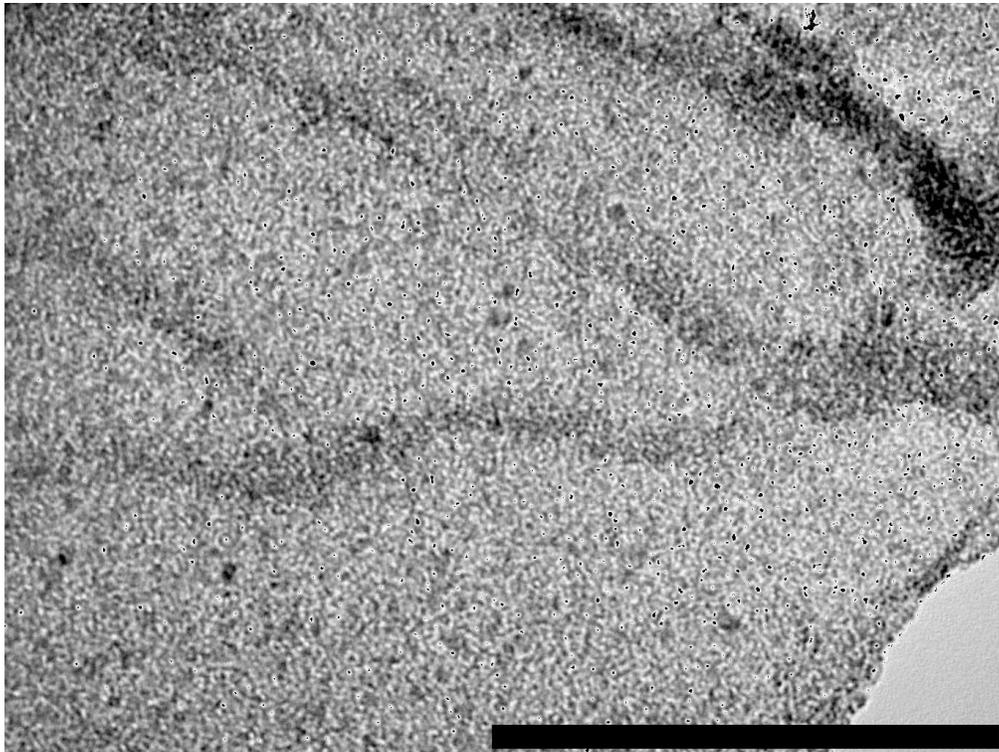


Figura 4.13 Imagen TEM para c) R= 3, semana 3

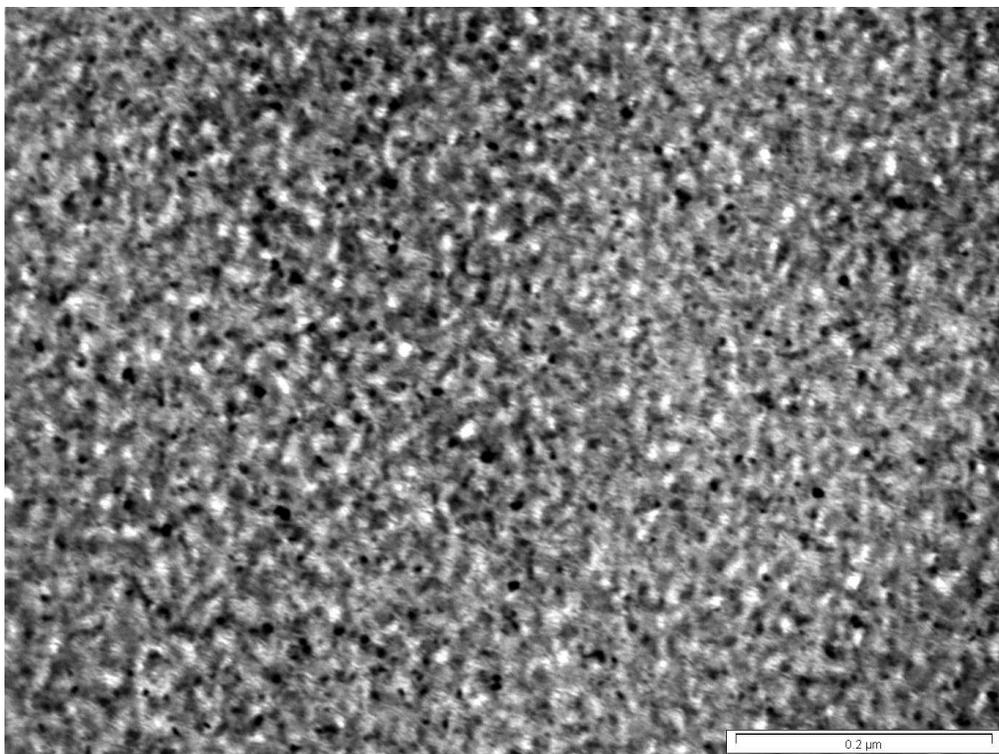


Figura 4.13 Imagen TEM para d) R=4, semana 1

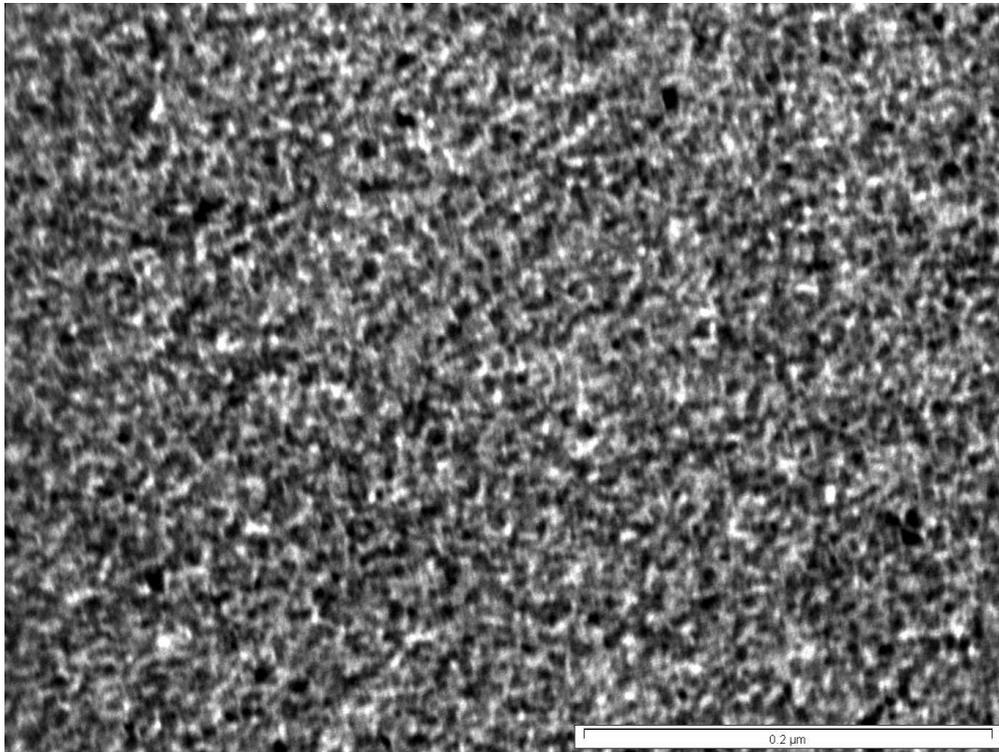


Figura 4.13 Imagen TEM para e) R=4, semana 2

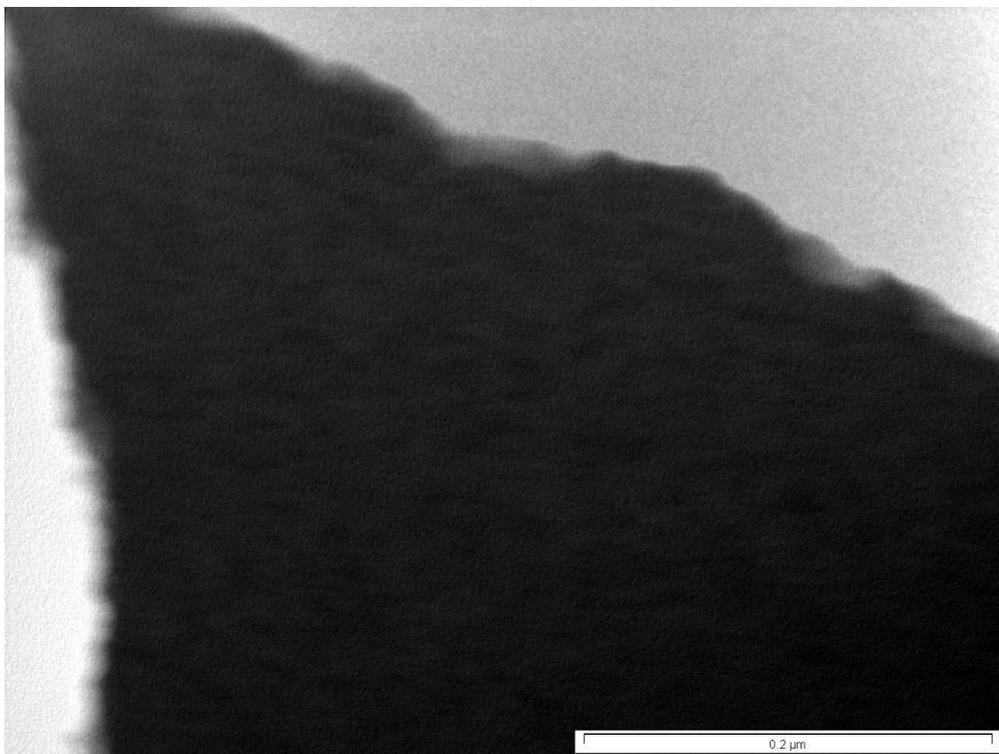


Figura 4.13 Imagen TEM para f) R=4, semana3

Como puede observarse en todas las imágenes de microscopía electrónica de transmisión, (TEM) el material de SnO₂ tiende a tener un comportamiento en agruparse en forma de estructuras alargadas y circulares de diferentes tamaños, también se pueden observar hendiduras que pueden asociarse a la presencia de material con diferentes porosidades. En contraste con los difratogramas de rayosX a bajo ángulo muestran un material no tan ordenado, es decir presentan pequeños picos alrededor del pico principal, lo cual indica que se tiene diferentes tamaños de cristales lo que concuerda con los estudios de microscopía electrónica de transmisión.

Debido a las evidencias que se tienen durante el envejecimiento de las muestra [Sn(OAm^t)₄:Acac] en 1, 2, y 3 semanas, se envejeció por tres meses las soluciones antes mencionadas y observar su comportamiento.

IV.5. Películas delgadas de SnO₂ obtenidas por centrifugación con soles añejados por tres meses.

Las soluciones de [Sn(OAm^t)₄:Acac], con relación molar R=(1:4), se añejan por tres meses, y se les agrega H₂O, obteniéndose soluciones finales con R = [Sn(OAm^t)₄:Acac:H₂O]=(1:4:2, 1:4:3, 1:4:4, 1:4:5, 1:4:6 y 1:4:7), que se utilizan para obtener, utilizando la técnica de depositación por centrifugación, películas delgadas de SnO₂ a diferentes velocidades de rotación, caracterizándolas por las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Rayos X, Adsorción de N₂, Uv-Vis. En la sección III.1.8 se describe el procedimiento experimental.

Para las soluciones con R = 5-7, no fue posible obtener las películas, ya que al calentar a 50 °C, aumenta drásticamente la viscosidad y velocidad de las reacciones de hidrólisis-condensación, y se obtienen geles antes de la centrifugación.

Los soles con R= 2-4 fueron tratados a 50 °C por 30 minutos, y mantenidos a temperatura ambiente por 2 hrs. Durante el tratamiento térmico, se acelera la reacción de condensación, formándose nuevos enlaces Sn-O-Sn⁽¹⁴³⁾, originando nuevos oligómeros⁽¹⁴⁴⁾. Este sol se distribuye homogéneamente desde el centro hacia la periferia del substrato. Al secarse y aumentar la viscosidad de la solución, se forma un gel transparente, que es la película delgada. Estas últimas se calientan en un horno a temperaturas de recocido (T_{rec}) de 100°C y 500°C por dos hs en cada caso. La transmisión óptica máxima de las películas a T_{rec}=100°C es del orden de 90%, como se ve en la figura 4.14.

En la figura 4.14, están traslapadas 12 curvas, correspondientes a los valores R=2-4 y, a cada uno de ellos, valores de v_g=2000-3500, demostrándose que la transmitancia óptica no depende de R ni de v_g.

A T_{rec}=100 °C, se ve en la figura 4.15a la variación del espesor de las películas de SnO₂, como función de la frecuencia de giro (vg), para R=3, 4. Con R=2 las películas son de calidad deficiente. En la gráfica se observa que el espesor depende de la frecuencia de giro (vg), pues vemos para R =3 una disminución de 51%, yendo de 1500 Å hasta 774 Å. Con R=4, se tiene un comportamiento similar.

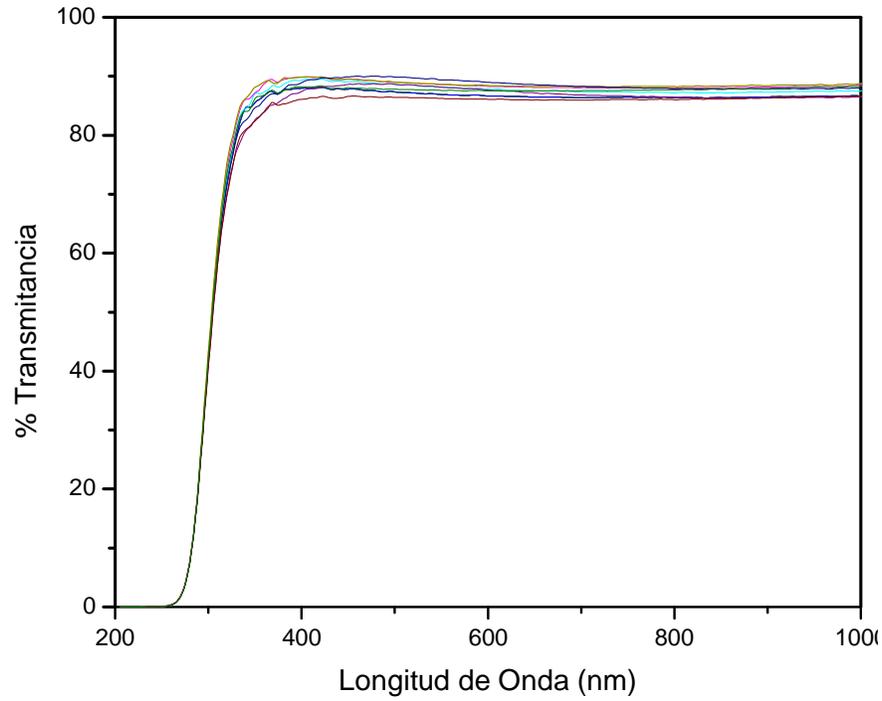


Figura 4.14 Transmisión óptica de las películas de SnO₂, obtenidas con diversos valores de R y de v_g. Substratos calentados a 100°C (2 hs).

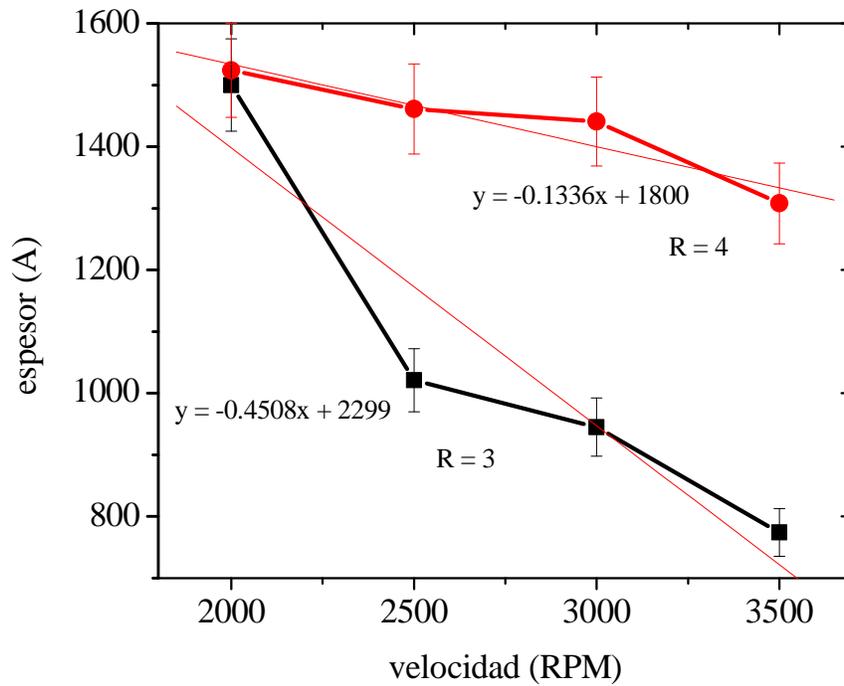


Figura 4.15. Espesor de película en función de v_g. T_{rec} = 100°C

En lo que toca a las películas delgadas elaboradas utilizando $T_{rec}=500^{\circ}C$, se ve claramente en la Figura 4.16 un comportamiento similar al encontrado para la temperatura de $100^{\circ}C$.

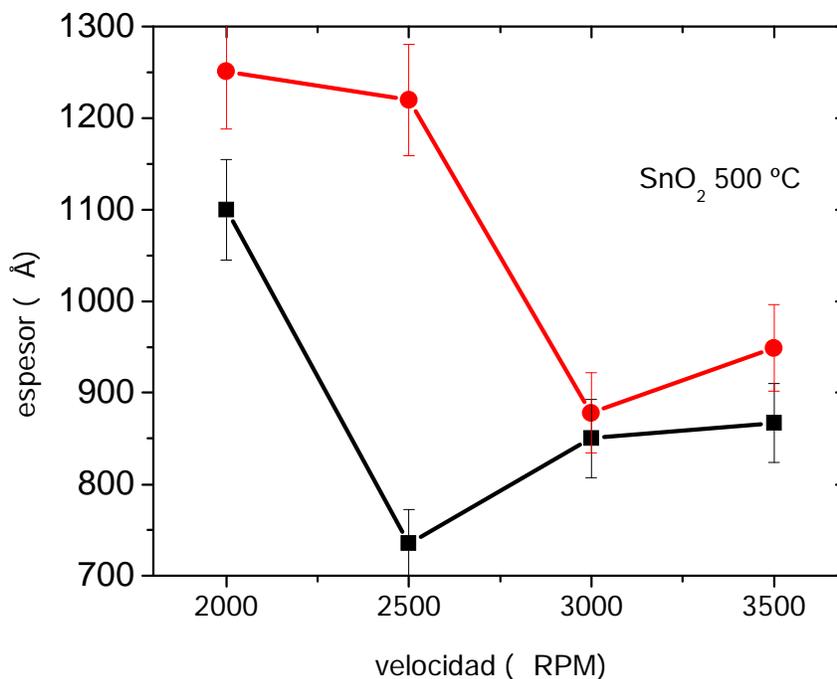


Figura 4.16 Espesor de las películas delgadas de SnO_2 con respecto a la velocidad de giro, tratadas a $500^{\circ}C$.

El incremento en T_{rec} hasta 500° , ocasiona la pérdida por descomposición, de la materia orgánica de las películas, lo que provoca su contracción, dándose una disminución del espesor de ellas, de 1100 a 867Å . Para $R=4$, el comportamiento es semejante y los espesores se sitúan en el intervalo $1251\text{-}949\text{Å}$.

En la Figura 4.17 se ven los espectros de transmisión óptica Uv-Vis, para muestras con distintos valores de R , para $T_{rec}=500^{\circ}C$ en aire por 2 horas. A esta temperatura tanto la descomposición de la materia orgánica como la densificación de la película serán más pronunciadas que las obtenidas a $T_{rec}=100^{\circ}C$. De aquí, y por las mismas razones invocadas anteriormente, la transmitancia óptica será mayor y el espesor de la película será menor, que a $T_{rec}=100^{\circ}C$.

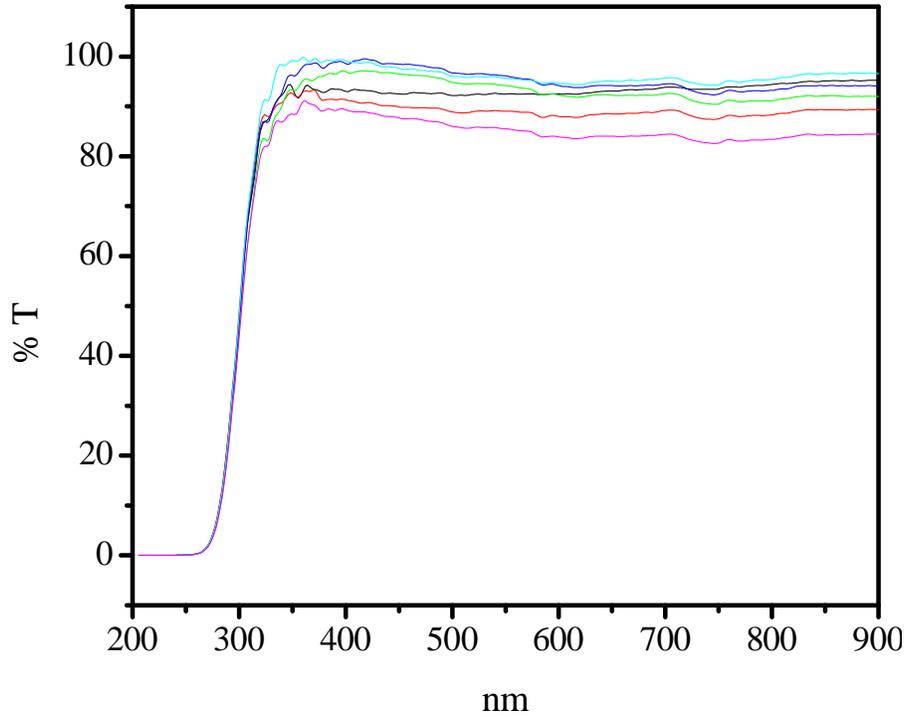


Figura 4.17 Espectros de transmisión óptica Uv-Vis para R =3 y 4 calcinadas a 500°C

La Figura 4.18 muestra las propiedades eléctricas (resistividad) de las películas en función de v_g , la relación R y la temperatura. La resistividad se determina depositando por evaporación cuatro electrodos de aluminio sobre las películas de SnO₂, que funcionan como contactos eléctricos y dos electrodos de medición hechos de tungsteno, como se observa en la figura 4.19. Estas mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente.

La siguiente ecuación permite obtener la resistividad de las muestras.

$$\rho = \frac{Rwt}{l}$$

donde ρ = la resistividad, Ωm

R = Resistencia en Ohms.

t = Espesor de la película en cm.

w = Distancia de corte de la película en cm

l = Longitud de los electrodos en cm.

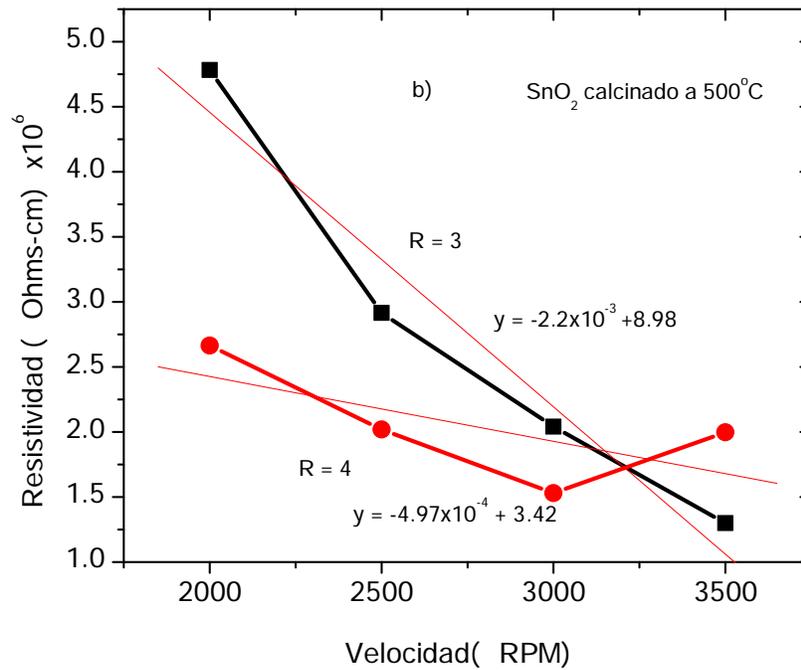
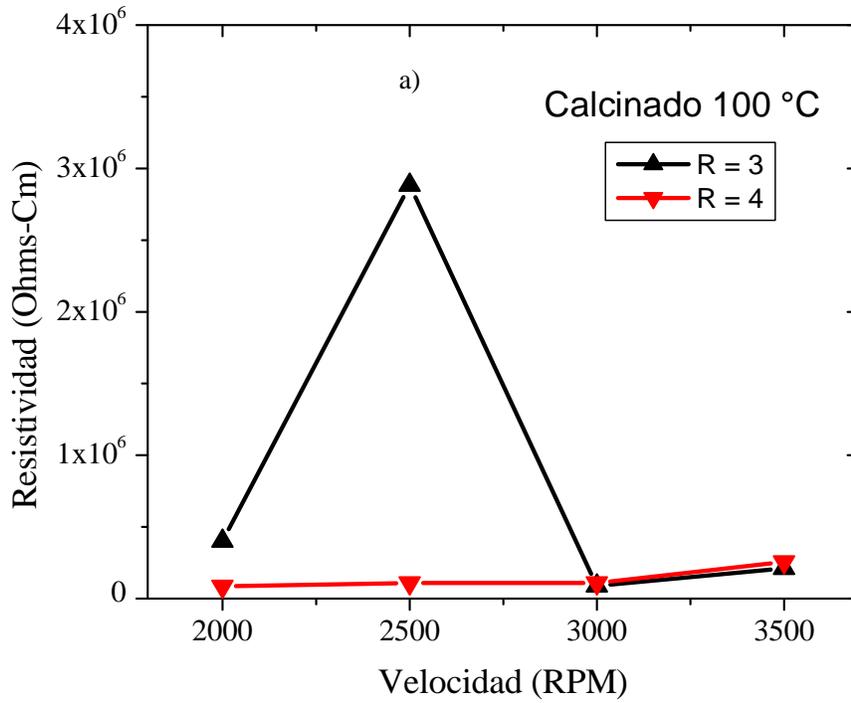


Figura 4.18. Resistividad en función de v_g a) $T_{rec}=100\text{ °C}$, b) $T_{rec}=500\text{ °C}$

Diagrama esquemático de la muestra de película de SnO₂ para medir las propiedades eléctricas

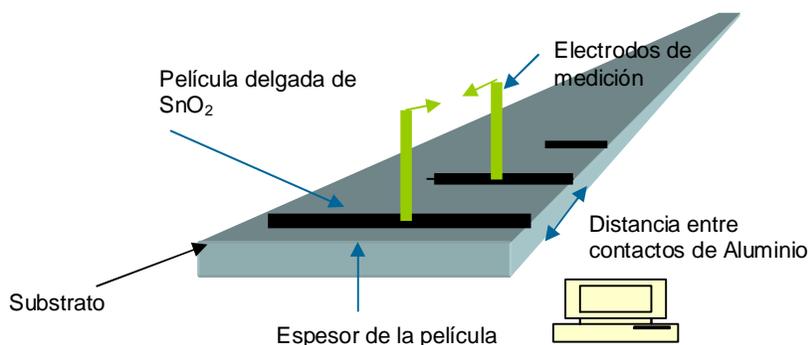


Figura 4.19 dispositivo de medición de resistividad

En la gráfica 4.18a, para las muestras con $R = 4$ calentadas a 100°C no hay cambios significativos en la resistividad, es decir que ésta no depende de v_g . Para las muestras con $R = 3$, el comportamiento es similar; el valor observado a 2500 rpm se debe a un artefacto del sistema de medida. En la Figura 4.18b se muestran películas de SnO₂ tratadas a $T_{\text{rec}}=500^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, y se ve que para $R = 3,4$, tienden a disminuir su resistividad al aumentar v_g , es decir, ofrecen menor oposición a que los portadores de carga eléctrica se muevan en las películas.

Las películas muestran menor resistividad a $T_{\text{rec}}=100^{\circ}\text{C}$, que cuando son calcinadas a 500°C , presumiblemente porque a 100°C existen todavía en la película especies orgánicas sin descomponer⁽¹⁴⁴⁾: Debido a que existen grupos y especies cargadas eléctricamente tales que OH⁻, Sn(OAm^t)₃⁺, H₃O⁺, que se liberan durante la reacción de hidrólisis-condensación, que restan como hidrogeles electrolito en la película incrementando su conductividad de tipo iónico⁽¹⁴⁵⁾. Cuando se calcinan las muestras a $T_{\text{rec}}=500^{\circ}\text{C}$, las especies mencionadas desaparecen y así, aumenta la resistividad, como se observa en la figura 4.18.

Sin embargo, una explicación sencilla y probablemente más apegada a lo observado sería que las películas se contraen durante el tratamiento térmico por la eliminación de agua, disolventes orgánicos, y por combustión de grupos alcoxilo, produciéndose consecuentemente, cierta porosidad en las películas; en algunos casos se

crean pequeños hoyos, haciendo que el material no sea continuo; como resultado de esto se tiene un aumento en la resistividad.

Los espectros de difracción de rayos-X, a bajo ángulo, para películas con valores de $R=3,4$, depositadas a v_g de 3500 y recocidas a $T_{rec}=500^\circ\text{C}$ en aire por 2 horas, se muestran en la figura 4.20.

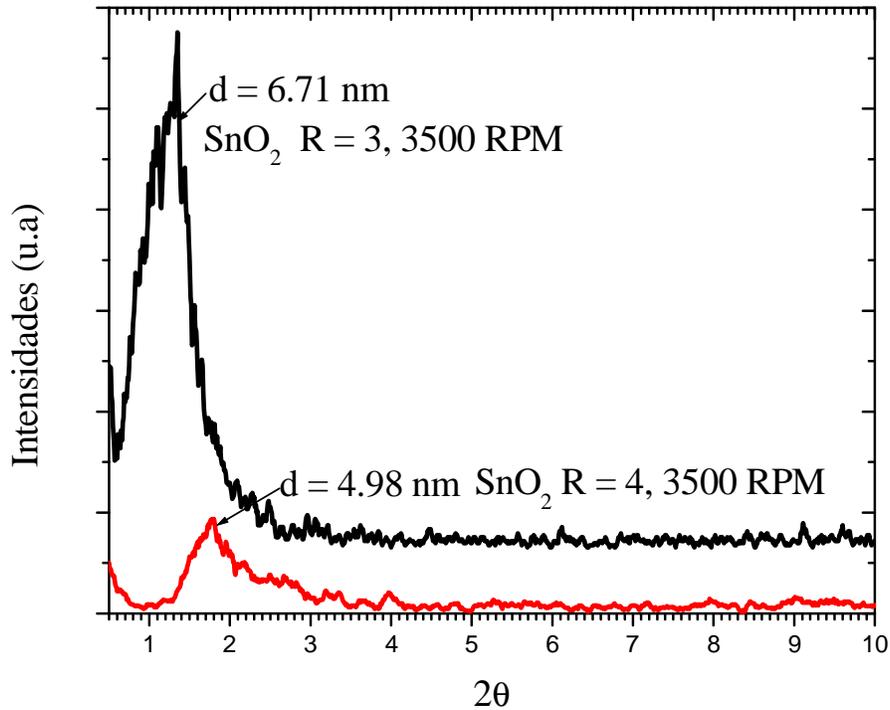


Figura 4.20 Difractograma a bajo ángulo, de las películas calcinadas a 500°C .

A 3500 rpm, los espectros de DRX de las películas de SnO_2 , muestran picos bien definidos, lo que indica la formación de materiales con cierta orden, y con distancias interplanares para $R = 3$ de 6.7 nm y para $R = 4$, de 5.0 nm. Este resultado se debe al crecimiento de los oligómeros, producto del envejecimiento de la solución del tetra-terc-amilóxido de estaño, de tal manera que en el momento de la centrifugación para generar la película, los oligómeros reaccionan con los grupos $-\text{OH}$ del substrato, de tal manera que se obtienen materiales con poros globulares y cilíndricos.

En la figura 4.21 se tienen imágenes de TEM de películas delgadas de SnO_2 obtenidas de las soluciones con valores de $R = 3-4$, a una v_g de 3500. Las películas

obtenidas a velocidades menores, para $R = 3, 4$ a $v_g=2000, 2500$ y 3000 , no pudieron ser observadas por tener un espesor excesivo, mayor a 100 nm.

Las películas preparadas con $R=3-4$, fueron depositadas sobre substratos monocristales de NaCl, y calcinadas a $T_{rec}=500$ °C en aire por 2 horas. Después, las películas fueron separadas del substrato con agua destilada, y atrapadas en una rejilla de cobre de 300 mallas. Las imágenes muestran que los materiales depositados presentan hendiduras de forma irregular. Para $R=3$, se notan en la figura 4.21a hendiduras oscuras circulares o alargadas de diferentes tamaños, que van de 13.8 a 6.9 nm, con un promedio de 10.8 nm. Para $R=4$ en la imagen 4.21b, vemos estructuras circulares oscuras, que indican que el haz de electrones penetra perpendicularmente sobre la muestra. Existen también estructuras alargadas con tamaños que van de 10.7 a 3.6 nm, con promedio de 4.6 nm. Comparando los resultados de TEM y de DRX a bajo ángulo, vemos en estos últimos que los picos no son totalmente simétricos, pues existen alrededor de los picos principales pequeños picos adicionales, que indican un desorden parcial, lo que se corrobora con el TEM. Este comportamiento se pueden atribuir a que durante la calcinación de las películas, parte de la materia orgánica e inorgánica que quedó atrapada dentro de la red polimérica, durante la gelificación, es expulsada como vapor, generando esfuerzos en la red polimérica, contrayéndose y fracturándose la red.

En la figura 4.22a se tiene la estructura interplanar del SnO_2 con crecimientos y traslapes en diferentes direcciones. Este traslape hace que el material no sea continuo y que se fracture entre planos, con modificación de la resistividad.

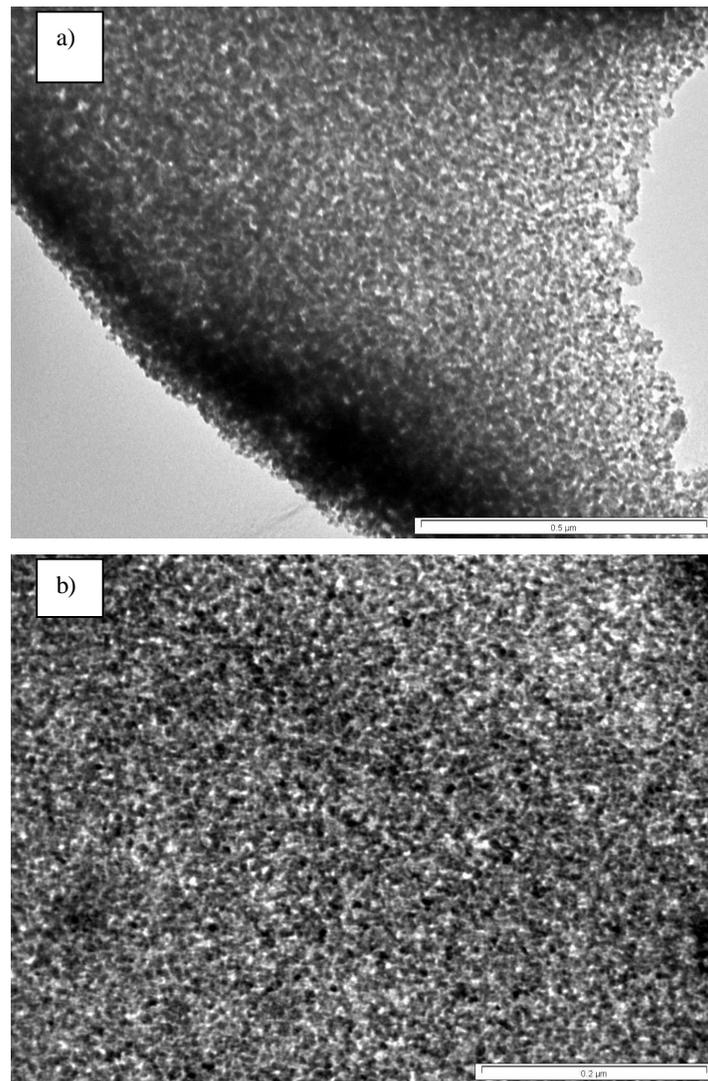


Figura 4. 21 Imágenes TEM de las películas de SnO_2/NaCl a) $R = 3$, a 3500 RPM y tratadas a 500 C por 2 hr, b) $R = 4$, a 3500 RPM y tratadas a 500 C por 2 hr

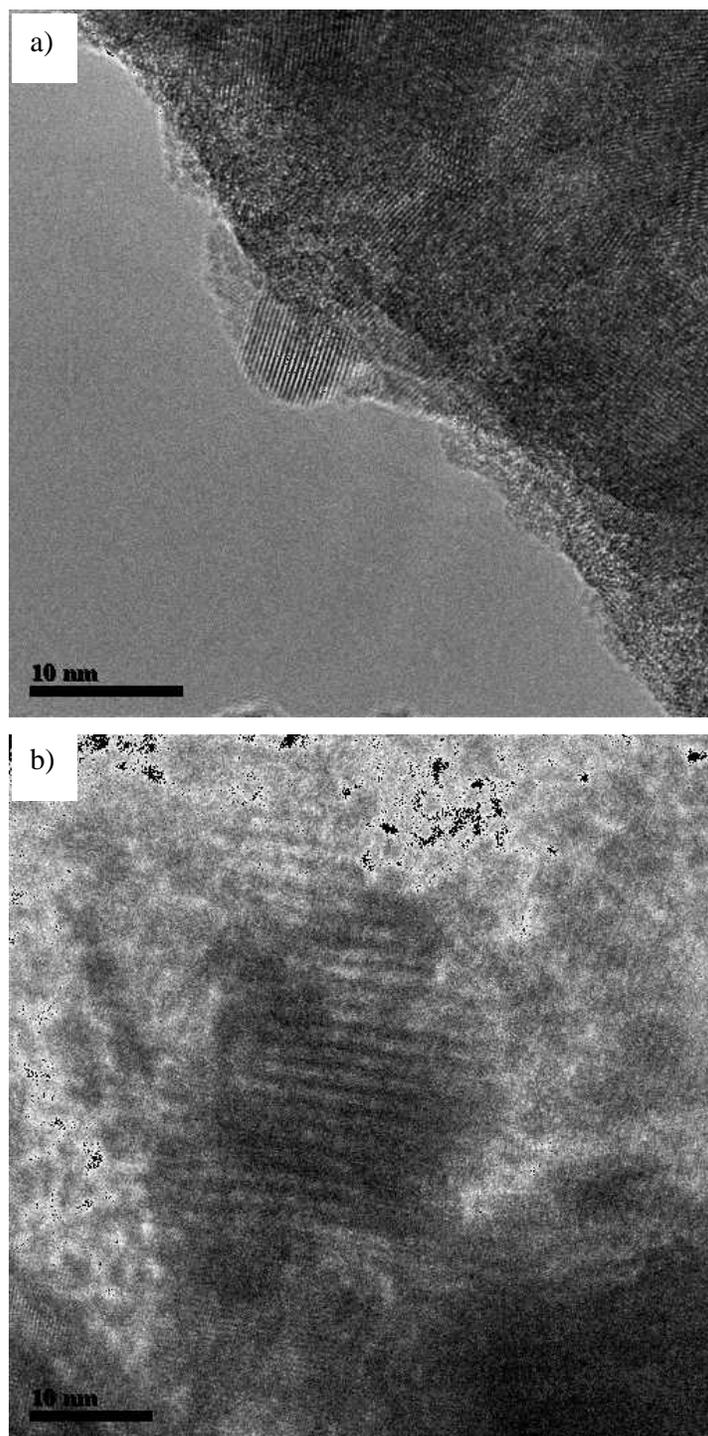


Figura 4.22 Imágenes TEM de las películas de SnO₂/NaCl a) R = 3, a 3500 RPM y tratadas a 500 °C por 2 horas b) textura del crecimiento de la película de SnO₂/NaCl a 3500 RPM

En la figura 4.22b se ve la imagen HRTEM en otra zona seleccionada, para la muestra con $R=3$ a $v_g=3500$, donde se observa el crecimiento de la película de SnO_2 en forma de placas paralelas con una distancia interplanar de 14.2 \AA , que representan seguramente nanocúmulos de SnO_2 .

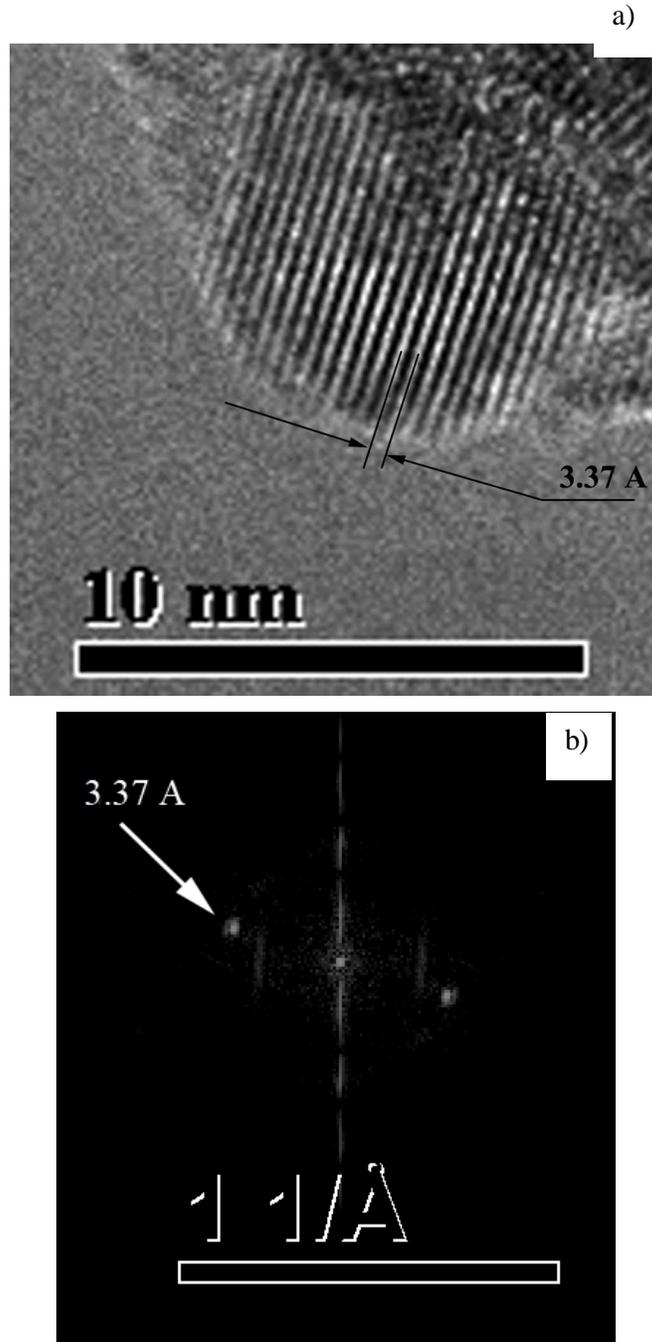


Figura 4.23 a) HRTM de la nanopartícula de SnO_2/NiCl b) distancia interplanar utilizando la Transformada de Fourier (FFT)

Para la misma muestra, en la figura 4.23a se descubren nanopartículas de SnO₂, que tienen un tamaño de 40 Å, obtenido por análisis de HRTEM, el que también proporciona sus distancias interplanares de 3.37 Å. Para asegurar estrictamente la realidad de la identidad de la fase SnO₂, en la figura 4.23b se ha estudiado el espacio de la red cristalina, utilizando la Transformada de Fourier Rápida (FFT): La imagen obtenida se presenta en la figura 4.23a, obteniéndose una distancia interplanar (110) de 3.37 Å.

Como conclusiones globales finales de esta sección 4.5, podemos anotar que las soluciones Sn(OAm)¹₄:Acac añejadas durante diferentes tiempos, permiten la obtención de materiales con cierto arreglo, con distancias interplanares entre 5 y 7 nm, las que disminuyen cuando la relación molar R se incrementa. La resistividad de las películas es del orden de 3x10⁶ Ω-cm, que cae en el intervalo de los materiales semiconductores de los cuales reportan Parkansky et al⁽¹⁴⁶⁾. La TEM sugiere estructuras globulares y de cilindros deformados.

IV.6 Películas delgadas de estanato de cadmio Cd_2SnO_4 /vidrio

Los materiales con un alto grado de transparencia en la región visible y una alta conductividad eléctrica tienen una gran variedad de aplicaciones, especialmente en la forma de películas delgadas. Las películas de Cd_2SnO_4 , no son la excepción y tienen un gran interés especialmente porque son semiconductores tipo n ^(147, 148) que son potencialmente útiles en muchos usos tecnológicos, tales como son: la de fabricación, de paneles de celdas de recolectores solares, en tecnologías de dispositivos optoelectrónicos (displays). El objetivo de esta sección es sintetizar y discutir los recubrimientos conductores transparentes de Cd_2SnO_4 en la región del infrarrojo cercano (750-900 nm). En la sección III.1.9 se describe el procedimiento experimental, para sintetizar el Cd_2SnO_4 .

Las películas de Cd_2SnO_4 tienen un color amarillo pálido. En la figura 4.24 se muestra un espectro de transmisión óptica típica del Cd_2SnO_4 que ha sido calcinado a 450 °C, es uniforme y transparente en la región visible del espectro con un promedio de transmisión óptica del 78%. Estas películas se obtuvieron por medio de tres inmersiones y presentaron un espesor 283 nm.

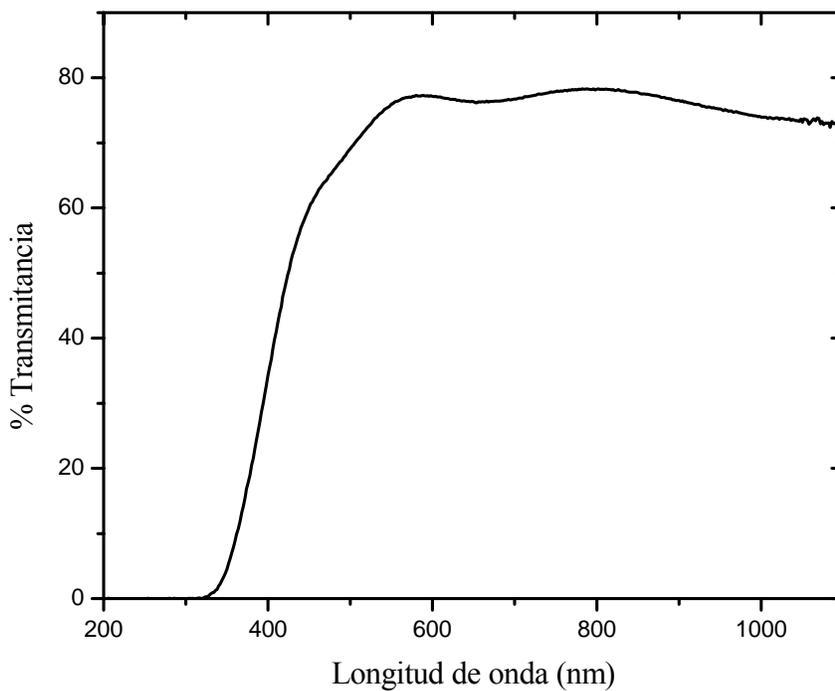


Figura 4.24. Espectro de absorción de Cd_2SnO_4

La banda prohibida (E_g) del Cd_2SnO_4 puede estimarse de los datos de absorción. La transmitancia de la película de Cd_2SnO_4 esta dada por la ecuación:

$$T = (\exp(-\alpha t))$$

donde α = a coeficiente de absorción

t es el espesor de la de la película⁽¹⁴⁹⁾.

Para las transiciones directas de banda a banda, la dependencia con la energía de α puede describirse por la relación para una banda parabólica⁽¹⁵⁰⁾

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^x$$

$h\nu$ es la energía del fotón y E_g es la energía de la banda prohibida. El valor de x puede ser 1/2 para las transiciones directas permitidas y 3/2 para las transiciones directas prohibidas.

En la figura 4.25 se muestra la dependencia α^2 vs hc/λ . El valor de la E_g se determinó a partir de los espectros de absorción y con la ayuda de la ecuación $\alpha = A(h\nu - E_g)^x$. De esta ecuación se tiene que α^2 es directamente proporcional a $(h\nu - E_g)$, cuando $\alpha^2 = 0$ se tiene que $h\nu = E_g$ por lo que se puede relacionar la energía de banda prohibida de esta última. En la práctica, lo que se hace es la extrapolación de una línea recta que pasa por los puntos experimentales, donde el ascenso en la absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas (donde el coeficiente de absorción es cero). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la E_g , cuyo valor es de 2.85 eV.

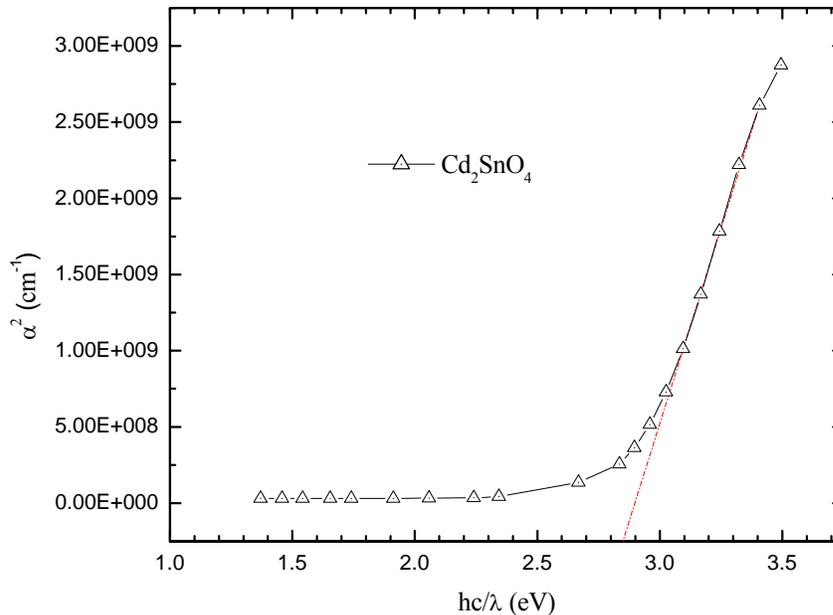


Figura 4.25 Dependencia de α^2 en hc/λ para el Cd_2SnO_4 .

Las medidas de la conductividad eléctrica de las muestras, se realizaron con cuatro electrodos de estaño depositados por evaporación al vacío, y fueron realizadas en la oscuridad y bajo iluminación; los resultados obtenidos fueron los mismos en estas dos condiciones, lo que indica que no hay portadores de carga que puedan influir en la conductividad eléctrica.

Los resultados de las propiedades eléctricas de la película de estanato de cadmio se dan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Propiedades eléctricas de las películas de estanato de cadmio

Números de capas	Espesor (m)	Resistencia por cuadro (Ω / \square)	Resistividad (Ωm)
3	283×10^{-9}	167	0.474×10^{-4}

La estructura cristalina de las películas delgadas ha sido determinada por DRX. El patrón mostrado en Figura 4.26 para la película a 450 °C concuerda con referencia a la base de datos dada por el espectro tipo espinela cúbica para el Cd_2SnO_4 reportado por Siegel⁽¹⁵¹⁾. El espectro nos indica que la fase cúbica es dominante en nuestra película de estanato de cadmio preparada por el método sol-gel.

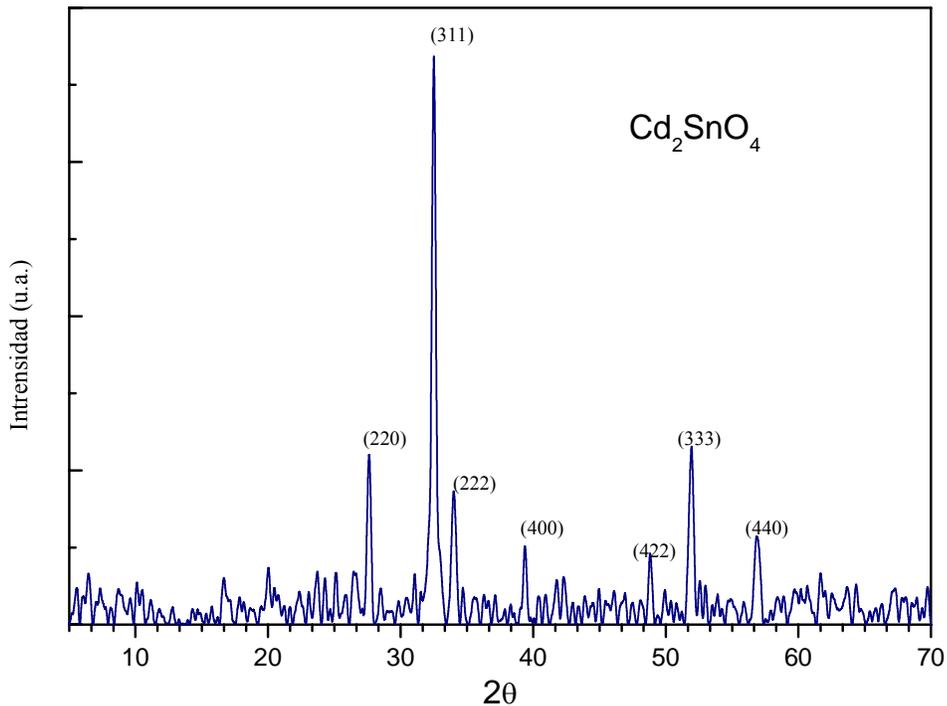


Figura 4.26 Difracción de rayos X de la película de Cd_2SnO_4

Las películas de Cd_2SnO_4 pueden ser preparadas por la técnica de inmersión, sumergiendo el sustrato en la solución de sol del alcóxido de estaño junto con el ión de cadmio. Al retirarlo se obtiene por reacciones de hidrólisis condensación una película de Cd_2SnO_4 . Las películas obtenidas exhiben resistencia de $167 \Omega/\square$. Como puede observarse se tiene una mayor conductividad que es de $2.1 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

Otro tipo de material que se presenta en este trabajo de tesis es de obtener monolitos de SnO_2 utilizando como precursor el $\text{Sn}(\text{OAm})_4$. La importancia de este tipo de material es de tener un material sólido con un volumen mayor que pueda ser expuesto a ciertos de sistemas. Que el que se obtiene con las películas o con los polvos de SnO_2 . Su aplicación es en sensores de gases.

IV.7. Monolitos de SnO₂.

El SnO₂ en forma de monolitos es un material que tiene muchas aplicaciones tecnológicas, que pueden ser usados en catálisis para la oxidación de compuestos orgánicos, detectores de gases en estado sólido. Cada uno de estas aplicaciones requiere de ciertas características estructurales específicas.

Por lo tanto una de las maneras de poder controlar la estructura del SnO₂ es obtener monolitos.

La parte experimental de la síntesis SnO₂ en forma de monolito se reporta en la sección III.1.11.

El monolito de SnO₂ obtenido es un material sólido de color amarillo claro con radio de 5 mm y un espesor de 3 mm; este material es altamente transparente como se muestra en la figura 4.27.

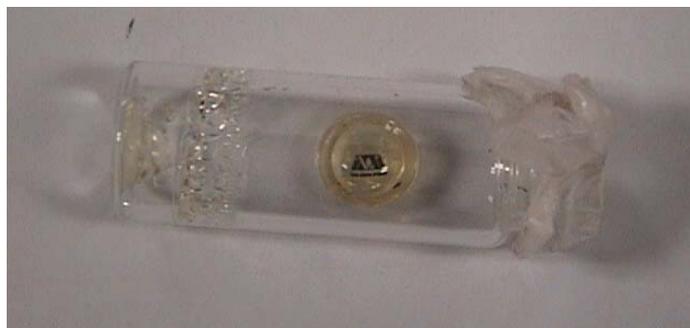


Figura 4.27 Fotografía del monolito de SnO₂

Análisis Térmico.

En la figura 4.28 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA) para el monolito de SnO₂. Se observa una pérdida de peso casi continua hasta cerca de 600°C; posteriormente se tiene un cambio que indica la formación de SnO₂ en forma casiterita.

La pérdida de 10% que se tiene en el intervalo de temperatura que va de 25-250 °C se debe a residuos de materia orgánica y agua que no fueron expulsados durante el proceso de polimerización quedando absorbidos entre los granos de SnO₂, esta pérdida la podemos atribuir a los residuos que se encuentra en la parte superficial del monolito de SnO₂, una segunda pérdida del 35% de masa se presenta de 250 -500°C esto se debe a la salida de material de tipo CO₂, HOAm^t orgánico más profundo del monolito,

además se observa un pico endotérmico en 450°C que se le atribuye a rompimiento de enlaces de el material orgánico. Después se tiene una pérdida de masa del 65% en el intervalo de temperatura de 500 - 700°C, salida de CO₂ además tenemos un pico exotérmico que es asignado a la cristalización de SnO₂^(152,-154).

En el intervalo de 700-1000C se tiene una liberación constante de CO₂ para dar SnO₂.

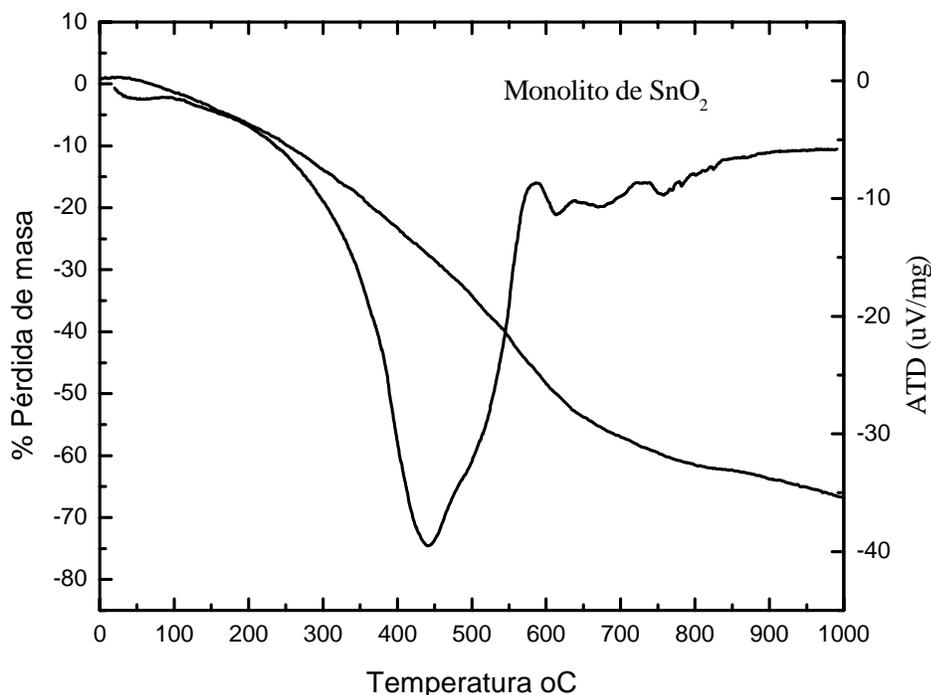


Figura 4.28 Análisis Térmico del monolito de SnO₂

FTIR

Durante la síntesis del monolito de SnO₂, se obtuvieron materiales transparentes sólidos, de color amarillo claro. Los espectros de infrarrojo FTIR de estas muestras calcinadas a diferentes temperaturas se muestran en la figura 4.29 y 4.30. En todas las muestras calcinadas a diferentes temperaturas se observa una banda ancha localizada alrededor de 3406 cm⁻¹⁽¹⁴¹⁾ que es típica de los modos de estiramiento de las vibraciones de los grupos O-H. Existe una gran diferencia entre la muestra sin calcinar y la muestra calcinada a 500 °C, las muestras sin calcinar presenta banda en la región de 3420 cm⁻¹ con mayor intensidad que la muestras calcinadas a 500°C. En el proceso de calcinado, gran parte de los grupos O-H son evaporados en forma de H₂O, aumentando la proporción relativa de las moléculas de SnO₂.

En todas las muestras aparece una banda a 1600 cm^{-1} la que es asociada a las vibraciones de las moléculas de $\text{H}_2\text{O}^{(155)}$, que se encuentran insertadas en el material de SnO_2 ; a 650 cm^{-1} y a 560 cm^{-1} se observan las bandas que se asignan a vibraciones tipo estiramiento de Sn-O, Sn-O-Sn y Sn-O-H^(137, 138) respectivamente.

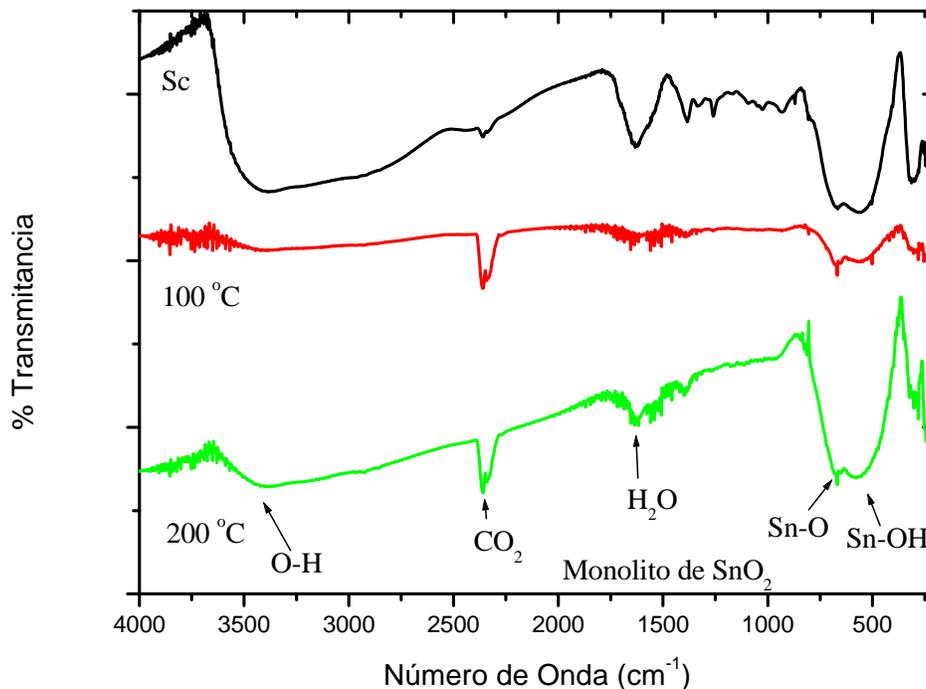


Figura 4.29 FTIR para el monolito de SnO_2 sin calcinar y calcinado a 100 y 200 °C

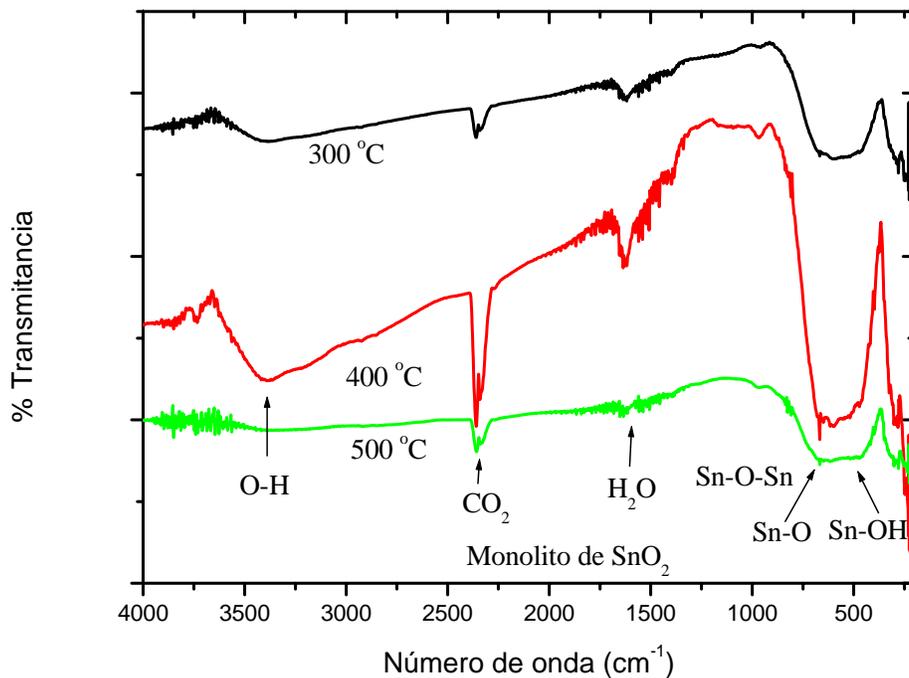


Figura 4.30 FTIR para el monolito de SnO_2 calcinado a 300, 400 y 500 °C.

Microscopia de Barrido.

En la figura 4.31 se muestra la microscopía de barrido para el monolito de SnO₂ sin calcinar. En la imagen se puede observar fracturas del material, debido a la salida de residuos de materia orgánica, por la presión de vapor que ellos mismos ejercen, en el material de SnO₂.

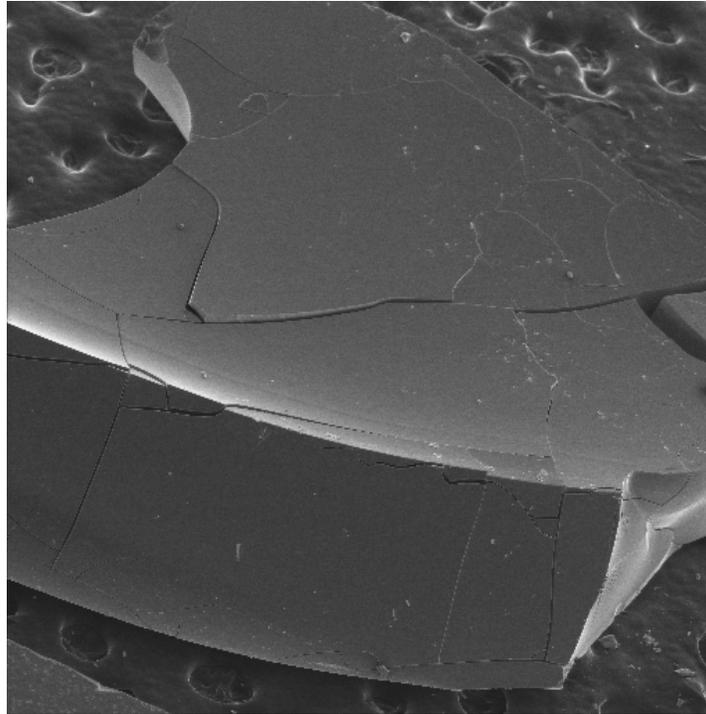


Figura 4.31. Imagen SEM del monolito

IV.8 Síntesis de materiales SnO₂ mesoporosos

Excelentes progresos se han realizado en la presente década, después de que los científicos de la compañía Mobil descubrieron la formación de materiales mesoporosos ordenados^(156, 157). Estos materiales están hechos con poros uniformes con un tamaño que se encuentra en un intervalo de 2.5 -10 nm. Las áreas grandes que presentan este tipo de materiales, los hacen viables para ser aplicados en diferentes ramas de la tecnología, como son: catálisis, sensores, filtros, y dispositivos opto-electrónicos⁽¹⁵⁸⁾.

El primer informe que se tiene sobre óxidos mesoporosos diferentes de SiO₂ fue hecho por Ciesla et al.⁽¹⁵⁹⁾ Estos autores describen la preparación de mesofases hexagonales de óxidos de tungsteno, hierro, y plomo. Ulagappan y Rao⁽¹⁶⁰⁾ preparan mesofases hexagonales de SnO₂ utilizando como precursor al SnCl₄ en combinación con surfactantes aniónicos, como dodecilsulfonato de sodio. Por otro lado Li y Kaki⁽¹⁶¹⁾ utilizando CTAB y Na₂SnO₃·3H₂O, preparan SnO₂, mesoporoso con un diámetro de poro de 3.84 nm.

FTIR

Los materiales obtenidos fueron polvos de color amarillo tenue; se calcinaron a 300, 350, 400, 450 y 500 °C y posteriormente fueron molidos en un mortero de agata con bromuro de potasio (KBr) y colocados entre un par de dados con diámetro de 1.3 cm, y ejerciendo una presión de 4 toneladas por cm, para formar pastillas, y ser analizadas por FTIR. Los espectros FTIR de las muestras del SnO₂ se muestran en la Figura 4.32. Una banda ancha se localiza alrededor de 3410 cm⁻¹, típica de los modos de estiramiento de las vibraciones de los grupos de O-H, que disminuye en intensidad al aumentar la temperatura de calcinación⁽¹⁴¹⁾. La banda de 1622 cm⁻¹ es asociada a vibraciones de moléculas de H₂O y alcohol residual que se encuentran incrustadas en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas⁽¹⁵⁵⁾. Las dos bandas que aparecen 2922 y 2852 cm⁻¹ a temperaturas de 300 y 350 °C, son atribuidas a vibraciones de los grupos de C-H simétrico y CH₂ – asimétricos del metileno de la cadena de CTAB⁽¹⁶²⁾; estos dos picos indican que el surfactante CTAB está aún presente dentro del material de

SnO₂. Cuando el material se calcina a 400 °C estas bandas disminuyen grandemente en sus intensidades, indicando que el surfactante ha sido eliminado.

Las bandas en el intervalo de 1350-1500 cm⁻¹ se asocian a modos de deformación de los grupos de CH₂ - y de CH₃ del surfactante.⁽¹⁶³⁾; las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas del C-CH₃ y el N-CH₃ debidas a la presencia del surfactante se detectan en la banda débil que aparece en 2958 cm⁻¹. Finalmente, las bandas que se observan en el intervalo de 400-850 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones moleculares SnO₂; las bandas a 666 y 576 cm⁻¹, se deben a las vibraciones de los enlaces O-Sn-O y Sn-O^(137, 138).

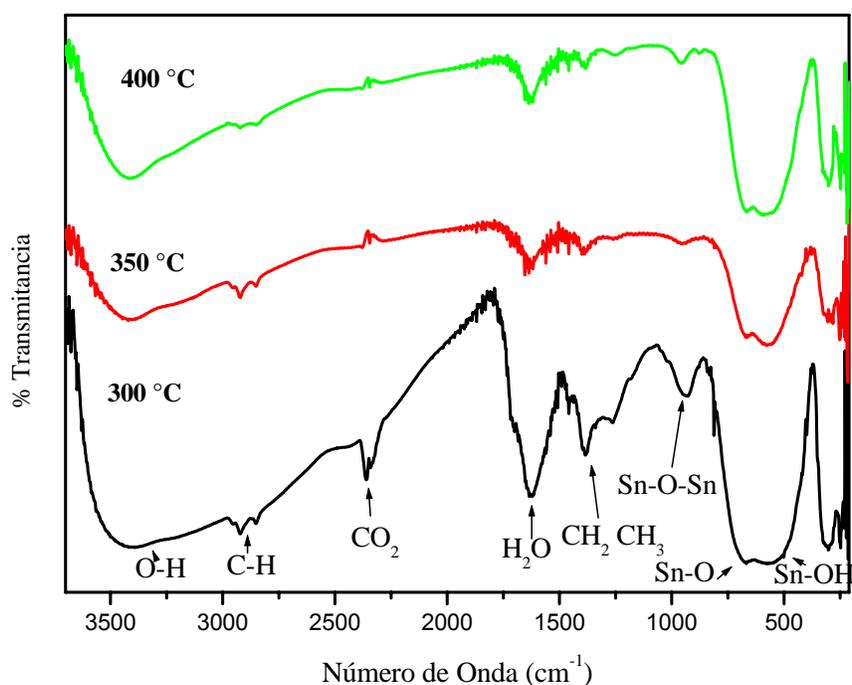


Figura 4.32 FTIR del mesoporo de SnO₂ a diferentes temperaturas de calcinación

Análisis Térmico.

El estudio termogravimétrico de SnO₂ mesoporoso se presenta en la figura 4.33. Pueden observarse varios cambios de pendientes en el gráfico. La pérdida de masa del sólido es de alrededor de 17.3 %. Esta se lleva a cabo de la siguiente manera: Pequeñas

cantidades de agua y NH_3 están absorbidas y retenidas entre los granos del sólido; por lo tanto se eliminan en el intervalo de 25 a 170 °C, con una pérdida del 6% de masa. El siguiente intervalo de 140 a 250°C es atribuido a la descomposición del CTAB, la desorción de las moléculas del surfactante y el rompimiento de la estructura de dicha molécula. El intervalo de 280-450 °C es atribuido a la deshidroxilación de la superficie y la eliminación de pequeñas cantidades de surfactantes y de carbón. En el intervalo entre 450 y 1000 °C se tiene la transformación de SnO_2 casiterita. .

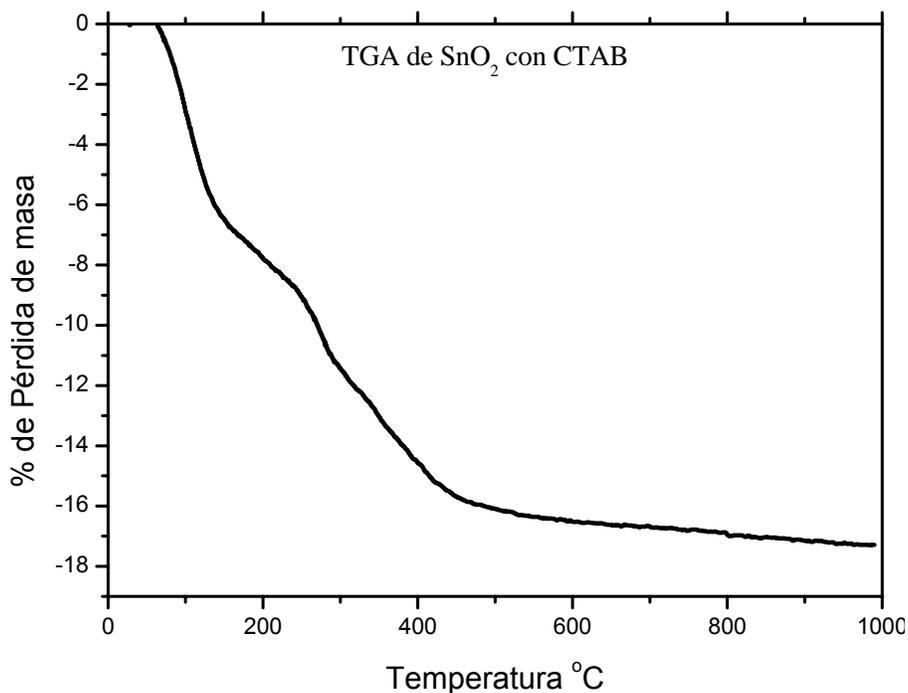


Figura 4.33. Análisis Térmico de SnO_2 mesoporoso

XRD

Los materiales de SnO_2 , en forma de polvos, fueron molidos y calcinados a 300 °C, 350 °C y 400 °C; después de la calcinación, cada muestra fue caracterizada por difracción rayos X.

En la figura 4.34 se muestra los patrones de difracción de rayos X de SnO_2 calcinados a diferentes temperaturas. El material calcinado a 300 °C presenta picos

anchos indicio de que el material está formado por cristales pequeños y que se encuentra ligeramente amorfo, sin embargo, conforme se incrementa la temperatura hasta 500 °C, el material mejora su cristalinidad.

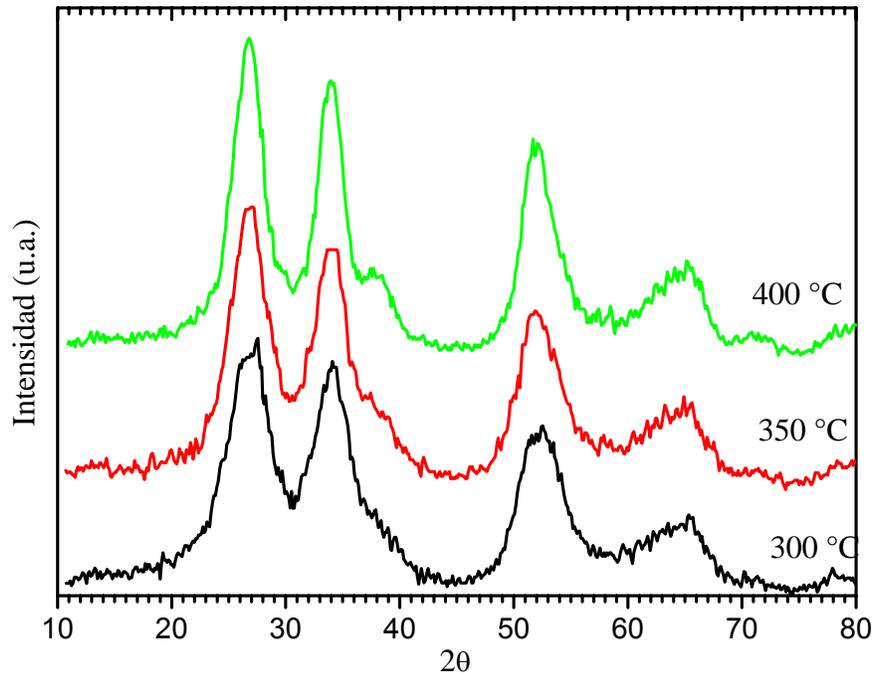


Figura 4.34 Patrón de difracción de rayos X para muestras de SnO₂ mesoporoso calcinadas a diferentes temperaturas.

Por DRX a ángulo bajo el SnO₂ muestra picos de difracción característicos de materiales porosos.^(160, 164-168), tal como se ve en la figura 4.35, en contraste con el patrón de difracción del óxido de estaño comercial, que no presenta picos a ángulo bajo⁽¹⁶⁵⁾. Utilizando la ley de Bragg⁽¹⁶⁹⁾.

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

donde:

λ = la longitud de onda de los rayos X, del ánodo de Cu ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

d = es la distancia entre los dos planos del pico más grande del difractograma del compuesto n es un número entero.

θ = es el ángulo de difracción.

Se determina la distancia interplanar del material mesoporoso SnO₂, la que es $d = 5.3$, 5.7 y 8.6 nm para los materiales calcinados a 300, 350 y 400 °C, respectivamente.

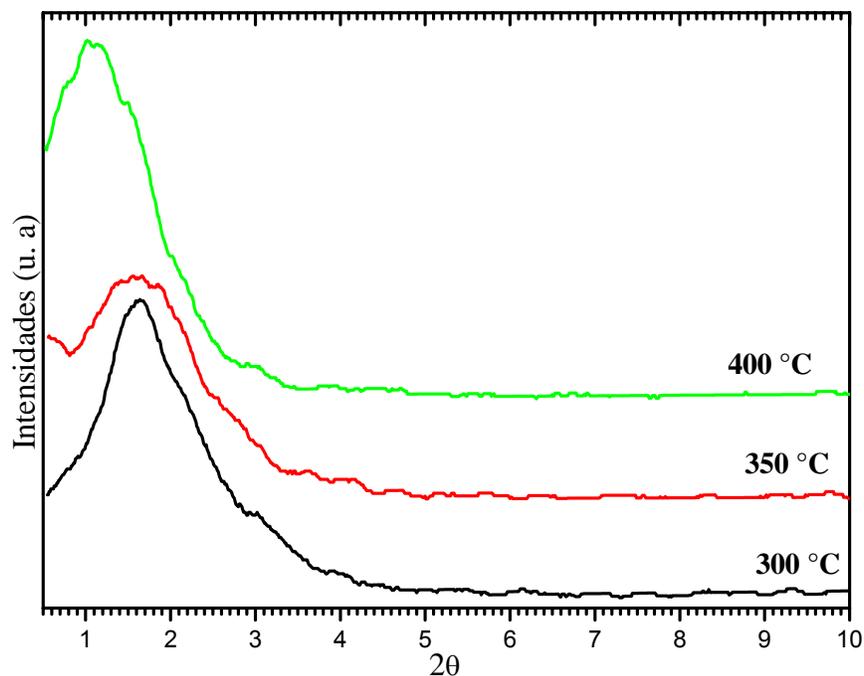


Figura 4.35 Patrón de difracción de rayos X a baja ángulo para mesoporos de SnO₂.

El tamaño de las partículas fue calculado por la ecuación de Scherrer; estas son de 3.37, 3.8 y 5.4 nm, para muestras recocidas a las temperaturas de 300 °C, 350 °C y 400 °C. Durante la calcinación se produce una liberación progresiva del material orgánico proveniente del agente tensoactivo como se muestra en la figura 4.31.

El CTAB actúa como un agente de ahormado inicialmente en forma de micelas esféricas que al estar en contacto con el tetra-tert-amilóxido de estaño se alargan, formando cilindros quedando atrapadas en la superficie del agente tensoactivo CTAB de la red de SnO₂, finalmente formando poros en forma de lombriz (wormlike). En la figura 4.36 mostramos un posible mecanismo para la formación de este tipo de materiales y que ejemplifica lo mencionado anteriormente.

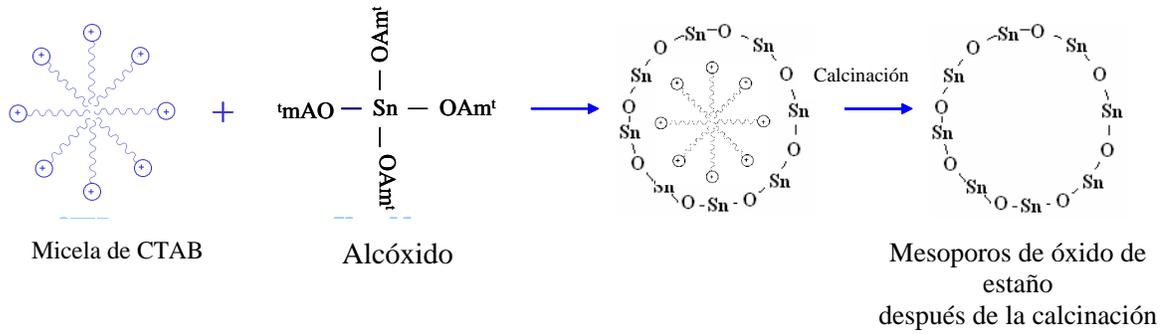


Figura 4.36 Mecanismos de formación del mesoporo

Adsorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ en las muestras de SnO₂ son del tipo IV, similares a las reportadas por Gregg y Singh⁽⁹⁸⁾. En la figura 4.37 vemos las isothermas para las muestras de SnO₂ calcinadas a diferentes temperaturas. Puede observarse que cuando el SnO₂ se calcina a 300 °C, el tamaño de poro es ligeramente más grande con el tratamiento a 350 °C; al calcinar a 400 °C, el tamaño del poro se reduce, ya que los poros se colapsan por la salida del surfactante a 500 °C y el material incrementa su tamaño de poro. El análisis de tamaño de poro por el metodo BJH confirma el tamaño de 5.5, 7.6, y 9.3 nm y un área específica para el SnO₂ calcinado a 300, 400, y 500°C de 101, 61, 88 y m²/g respectivamente.

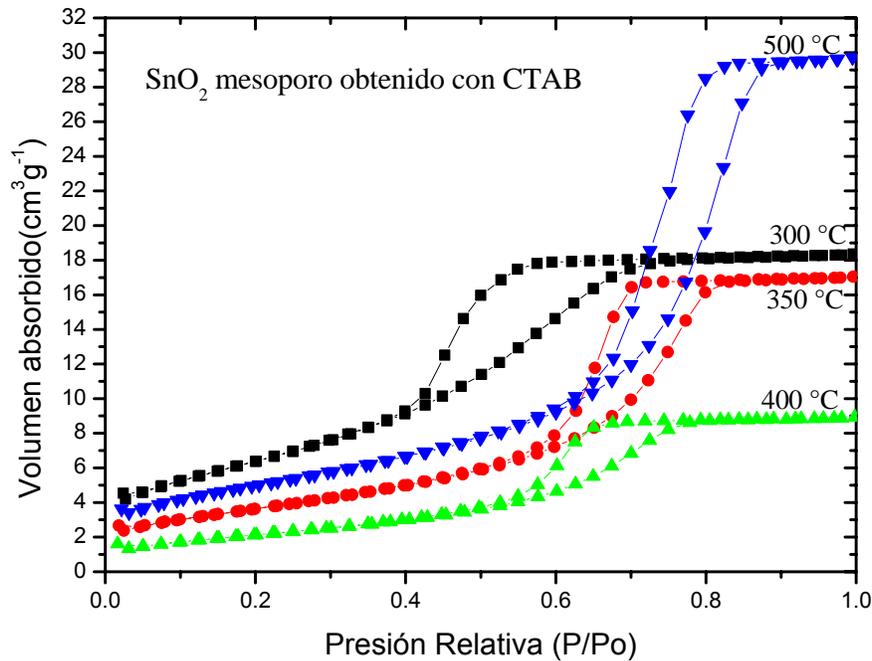


Figura 4.37 Isotherma de N₂ para los mesoporos de estaño

TEM

La estructura porosa de SnO₂ se observó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 4.38 se observan las morfologías de muestras del SnO₂ mesoporoso calcinadas a 300 °C, 350 °C y 400 °C. Estas imágenes muestran la presencia de material poroso de forma irregular, en forma de hoyos de gusanos no simétricos. Esta heterogeneidad la podemos atribuir al resultado de una hidrólisis rápida del Sn(OAm)^t₄. En comparación con el alcóxido de silicio, la reactividad del alcóxido de estaño es sensible a grupos nucleofílicos, lo que conduce a la formación de hidróxidos u óxidos hidratados.

Siendo la hidrólisis más rápida, la morfología es muy heterogénea, obteniéndose un número grande de cadenas pequeñas que entonces promueven la polimerización del alcóxido de estaño, llegando así a las formaciones de partículas sólidas relativamente pequeñas.

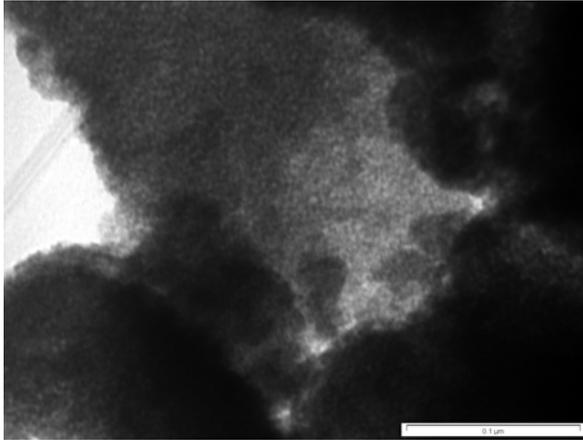
En la figura 4.39a se observa la imagen de microscopía electrónica de alta resolución HRTEM, de la muestra de SnO₂ calcinada a 350 °C, donde claramente se ve material entrelazado, formando huecos cilíndricos.

En la Figura 4.39b se observa con más detalle estructuras circulares de los poros de SnO₂, el tamaño del poro del óxido del estaño calcinado a 300 °C, 350 °C y 400°C es de 3.27, 2.68 y 2.86 nm respectivamente.

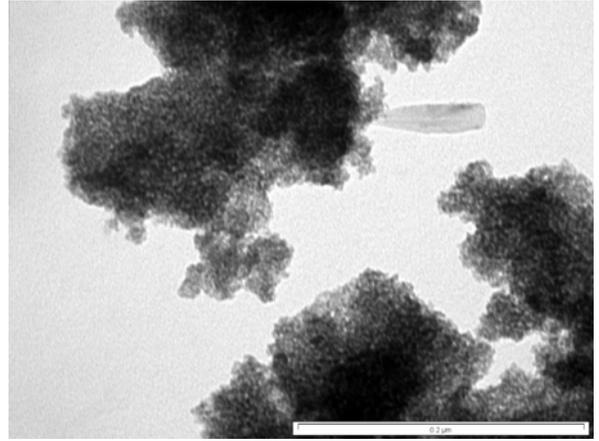
Se sabe que la densidad de carga entre el surfactante y la especie orgánica es importante para la formación de la mesofase⁽¹⁷⁰⁾. Fanglin, et al.^(168, 171) han propuesto un mecanismo de formación de la mesoestructura de óxido de estaño SnO₂ en una solución básica, con el CTAB como una estructura direccional (S+) y el grupo hidróxido de estaño [Sn(OH)₆]²⁻ como el precursor inorgánico (I). Sin embargo, en el presente trabajo tenemos una solución ácida.

Teniendo en cuenta este hecho, consideramos que en nuestro caso se deben formar especies S⁺XI⁺ del tipo propuesto por Huo et al.⁽¹⁷²⁾. El surfactante actúa como especie S⁺ (CTAB)⁺ positiva, el tetra-tert amilóxido de estaño como especie I⁺, pues se

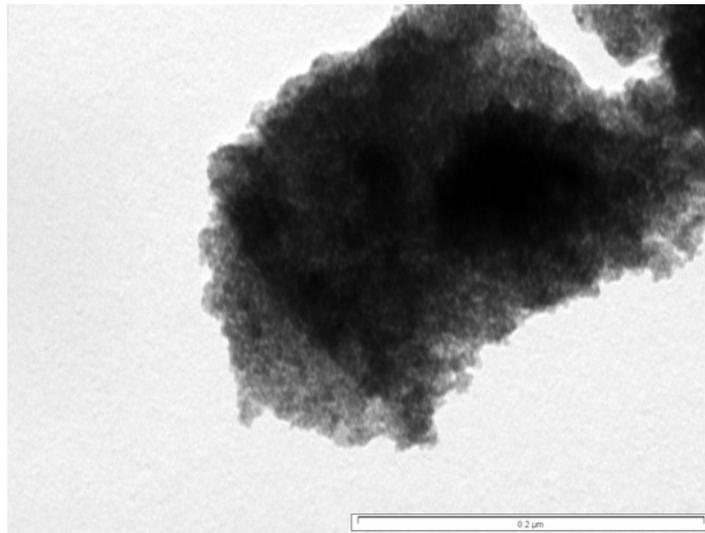
tienen condiciones ácidas en la solución. El Br^- , o el Cl^- actúan como la especie contraion X^- , dando como resultado la formación de estructura mesoporosa de SnO_2 .



a)



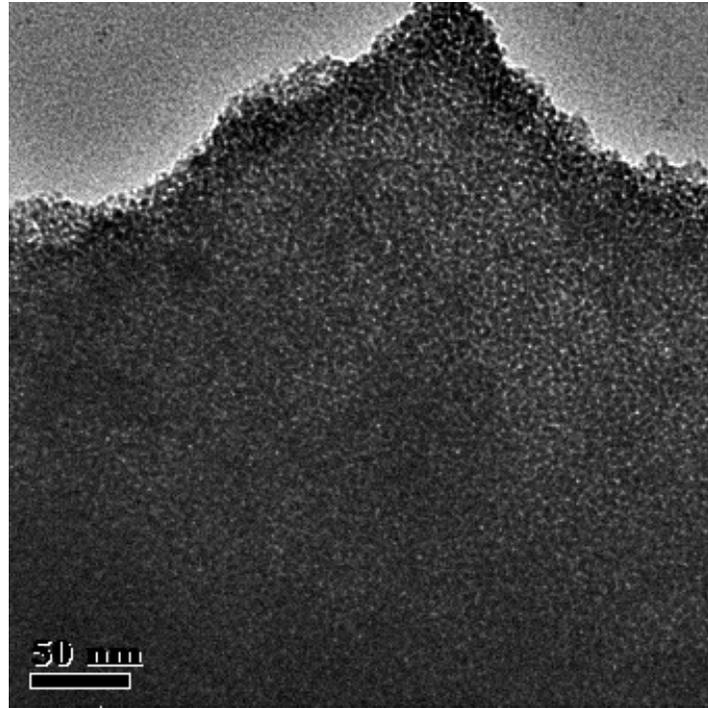
b)



c)

Figura 4.38 TEM a diferentes temperaturas de calcinación para mesoporos de estaño.

a)



b)

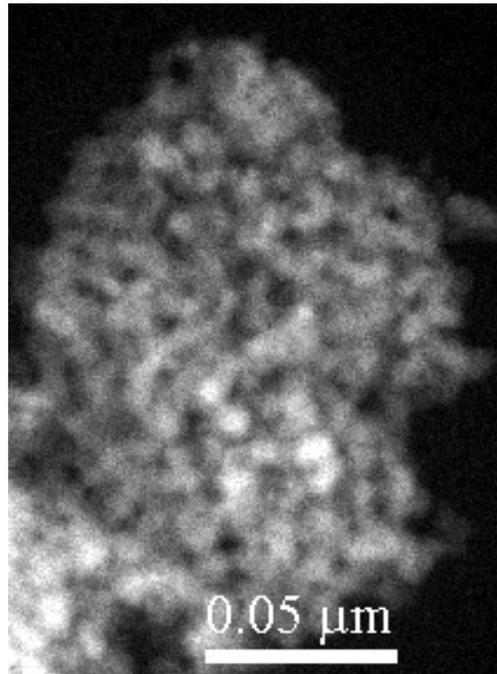


Figura 4.39 Imágenes HRTEM de los mesoporos en SnO₂

IV.9. Síntesis de fosfato de estaño (IV) $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cristalino y amorfo.

La síntesis de materiales laminares presentan un gran interés, debido a que éstos pueden intercambiar y albergar entre sus espacios interlaminares, componentes que cambian las propiedades físicas y químicas del material como son: aminas, amidas, y dimetilsulfóxido⁽¹⁷³⁾.

Entre sus propiedades figuran las de ser⁽¹⁷⁴⁻¹⁷⁶⁾:

- a).-Anfitriones de una gran variedad de moléculas, en el espacio interlaminar y los huecos.
- b).- Substratos intercambiadores de iones.

El principal objetivo de esta sección es de sintetizar redes cristalinos y amorfos de $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (α -SnP), por reacciones del tetra-tert- amilóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, con H_3PO_3 la que es una ruta alternativa importante para obtener materiales lamelares especiales.

En este trabajo se enfatiza la utilización del tetra-tert- amilóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, reactivo muy sensible a la humedad, que es estabilizado con acetilacetona como ya se discutió previamente, para hacerlo reaccionar con H_3PO_4 , glacial, obteniéndose un fosfato de estaño con alta pureza.



La estructura cristalina del α -SnP, es similar al del fosfato de zirconio α -ZrP^(177,178). Este compuesto de estaño tiene una estructura en la cual los iones Sn^{4+} están localizados en los planos entre las filas de tetraedros constituidos por los grupos fosfato⁽¹⁷⁷⁾. En la figura 4.38 se muestra la manera como están distribuidos los átomos del estaño, oxígeno, y fósforo. El material cristalino tiene una distancia entre placas de aproximadamente de 0.78 nm⁽¹⁷³⁾.

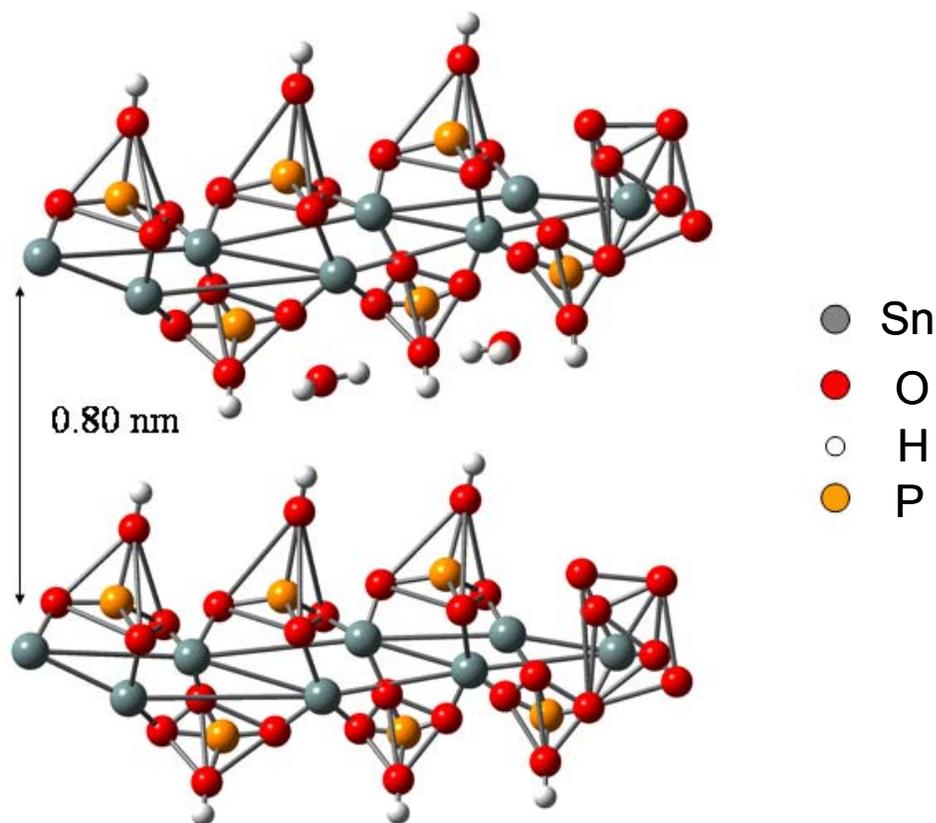


Figura 4.40 Estructura espacial del fosfato de estaño cristalino donde se muestra la distancia interlaminar del compuesto

Difracción de rayos X

Las muestras fueron tratadas a 100°C durante 30 minutos, e inmediatamente fueron caracterizadas por rayos X observándose un sólido amorfo. Al dejar el sólido amorfo en presencia de la solución por más de un día, se obtiene un sólido cristalino $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los patrones de difracción de rayos X de $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en sus versiones cristalina y amorfa se muestran en la figura 4.41. En el material amorfo, figura 4.41a se observan dos bandas muy anchas en un intervalo de [15° a 45 °] y otra en el intervalo entre 45° y 65° de $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, lo que indica una estructura desordenada, amorfa.

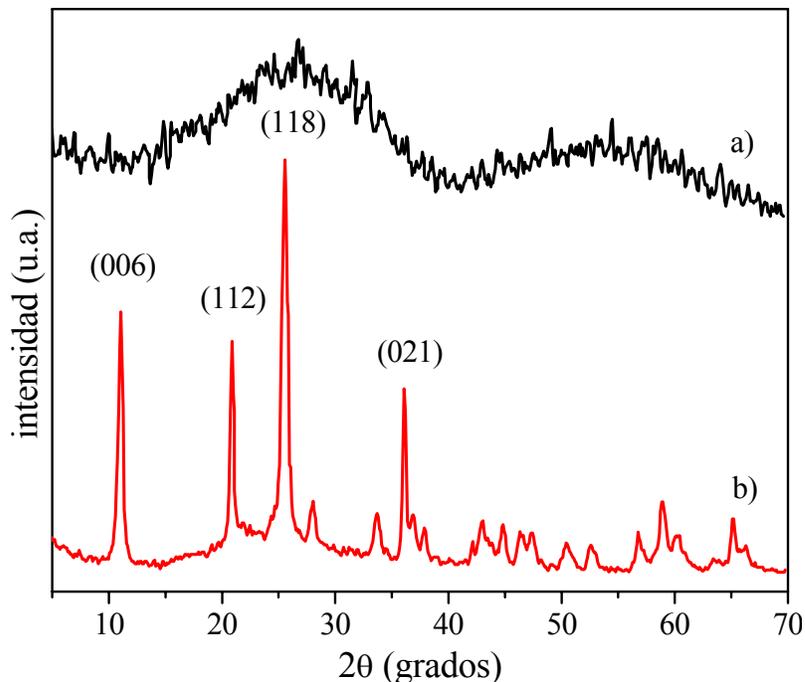


Figura 4.41 Patrón de difracción de rayos X de α -SnP, a) Amorfo b) cristalino.

En la figura 4.41b se observan picos bastante estrechos, signo de una cristalinidad elevada, que coinciden satisfactoriamente con el patrón estándar de $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS Car 31-1397), aunque existe una pequeña presencia de fase residual de material amorfo, un ligero levantamiento entre 20 y 40 grados Esta observación es confirmada por TEM figura 4.51 pues se observa claramente fase amorfa. Por otro lado, la utilización la ley de Bragg⁽¹⁶⁹⁾, proporciona la distancia interplanar del α -SnP que en nuestro caso es $d = 0.8 \text{ nm}$. Para determinar el tamaño de partícula, se utiliza la ecuación de Scherrer y el análisis de la imagen por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

$$D_{118} = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

donde

λ = longitud de onda de la radiación de Cu, ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), B es el ancho a media altura del pico seleccionado en el difractograma, y θ es el ángulo de difracción, y D es el tamaño del cristalito. Utilizando esta ecuación se obtiene un tamaño de los cristalitos de 27 nm para el material α -SnP cristalino y de 0.94 nm para el material α -SnP amorfo.

Función de Distribución Radial (FDR)

El análisis de los patrones de la función de distribución radial (FDR) fue hecho por medio de programa de Magín y Cabrini ⁽¹⁷⁹⁾, utilizando un difractor Siemens D-500 acoplado a un tubo con ánodo de molibdeno.

En la figura 4.42 se muestra el arreglo de orden de corto alcance de las estructuras de α -SnP amorfo y el α -SnP cristalina, se presentan las distancias entre átomos característicos del α -SnP. En la tabla 4.4 también se muestran las distancias interatómicas del material amorfo.

Tabla 4.4, se muestran las distancias interatómicas del material amorfo.

Tipo de enlace	O-H	P-O	Sn-O-P	OH-OH	Sn-Sn	OP-O	O-OH	P-O-H-O
Distancia nm	0.10	0.2	0.36	0.48	0.58	0.66	0.79	0.90

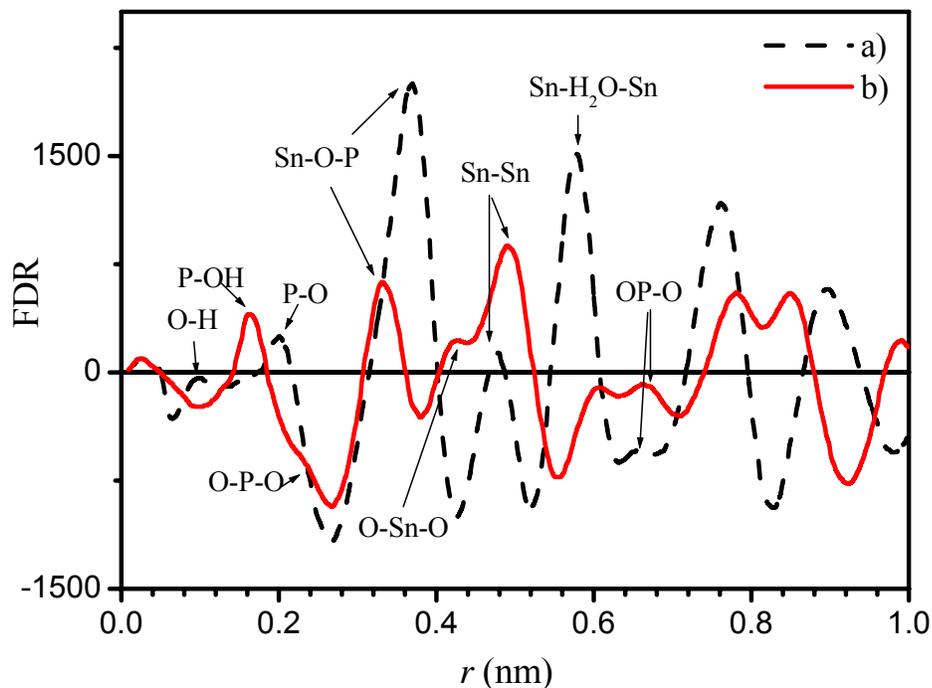


Figura 4.42 FDR a) α -SnP amorfo b) α -SnP cristalino observada por dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAX).

Para el caso de α -SnP cristalino en la figura 4.42b se puede observar que no existe traza de materia orgánica, ya que estos materiales aparecen a una distancia menor a 0.1nm. En la tabla 4.5 se muestran las distancias interatómicas.

Tabla 4.5 distancias interatómicas para la fase cristalina.

Tipo de enlace	P-OH	O-P-O	Sn-O-P	O-Sn-O	OH-OH	Sn-H ₂ O-Sn	OP-O	O-OH	P-O-H-O,
Distancia en nm	0.16	0.23	0.33	0.42	0.49	0.60	0.66	0.78	0.85

Dos casos deben ser mencionados: primero, el ambiente de los primeros vecinos es diferente en cada una de las dos muestras. Segundo, ambas especies utilizadas para el análisis de RDF no fueron tratadas térmicamente y por lo tanto una alta cantidad de radicales libres orgánicos podrían todavía estar presentes, por lo tanto pueden influenciar en las curvas de FDR obtenidas.

Con las gráficas de Guinier⁽¹⁸⁰⁾ se obtienen los radios de giro, como se pueden observar en la figura 4.43. Las dos estructuras del α -SnP, tienen la misma pendiente; por lo tanto, poseen el mismo radio de giro, es decir de 15.5 ± 0.5 nm. Solamente la curva que corresponde a la muestra cristalina del α -SnP, parece ser curvada levemente en el intervalo de 1.5 a 1 nm^{-2} , lo que muestra cierta dispersión de heterogeneidad.

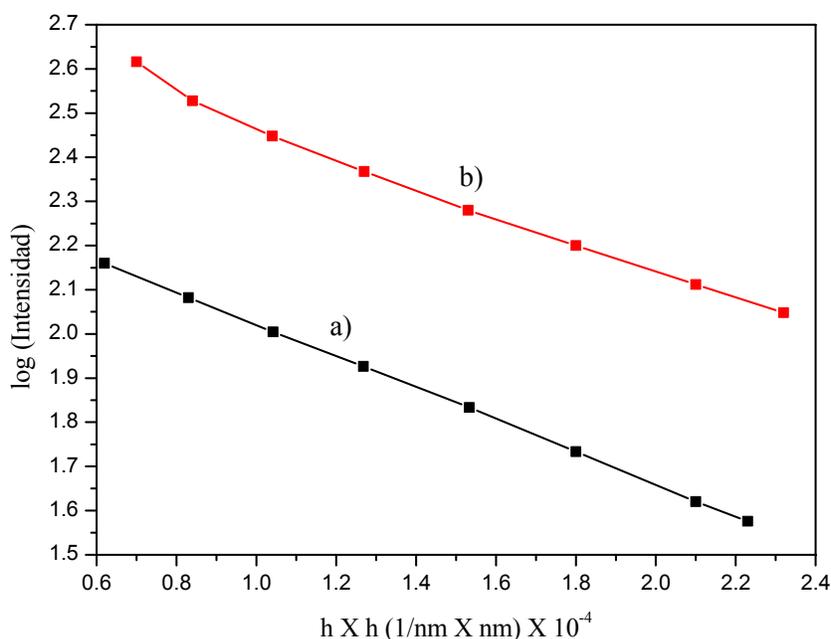


Figura 4.43 Gráficas de Guinier a) α -SnP amorfo b) α -SnP cristalino

Asumiendo el modelo de partículas laminares, la distribución del tamaño de grano de las muestras de α -SnP amorfo y α -SnP cristalino, es estimada en la figura 4.44. Los cuatro picos máximos de estos valores, corresponden a los radios de 2, 6, 13 y 16.5 nm respectivamente. Como se ve, existen diferentes tamaños de grano tanto para el α -SnP amorfo y el α -SnP cristalino.

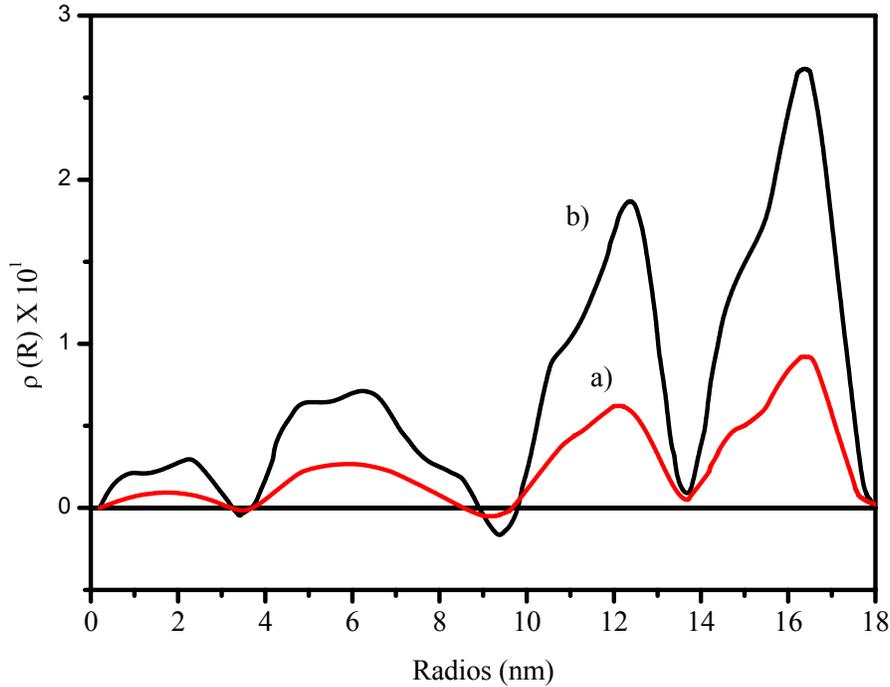


Figura 4.44 Distribución del tamaño de grano por SAX a) α -SnP amorfo b) α -SnP cristalino

Análisis de Infrarrojo.

El espectro infrarrojo del α -SnP amorfo y el α -SnP cristalino se muestra en la figura 4.45. Las bandas anchas observadas a 3000 y 3500 cm^{-1} para ambas muestras de α -SnP amorfo y el α -SnP cristalino son típicas de vibraciones de estiramientos de grupos OH del agua insertadas en la estructura por adsorción física⁽¹⁸¹⁾.

El ancho de estas bandas se debe a enlaces de hidrógeno.^(182, 183) Las bandas que aparecen en la región de $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ del espectro, son asignadas a vibraciones de estiramiento, simétrico y antisimétrico de los enlaces P-O, pertenecientes a los grupo PO_4 ⁽¹⁸⁴⁾ la banda a 1626 cm^{-1} es asignada a la vibración de flexión (bending) del

grupo OH de las moléculas de agua coordinadas al grupo fosfato⁽¹⁸¹⁾. Estas bandas se deben también a la presencia de agua cristalizada en el sólido.

La existencia de varias bandas en la región de 400-700 cm^{-1} para el α -SnP cristalino, así como la presencia de dos bandas de vibraciones de estiramiento a 3360 cm^{-1} y a 3484 cm^{-1} se debe a la interacción P-OH y Sn-OH respectivamente^(182, 185, 186). La señal a 3484 cm^{-1} se asocia con vibraciones en enlaces entre los átomos del Sn, presentes en la estructura lamelar del compuesto y los grupos OH, que pertenecen a las moléculas de agua de cristalización, que están presentes en la región interlamelar de la estructura⁽¹⁸¹⁾.

En el material α -SnP cristalino no hay evidencia de vibraciones de estiramiento de grupos orgánicos de enlace C-H en la región de 2850-3000 cm^{-1} del espectro infrarrojo. En cuanto al material α -SnP amorfo pequeñas trazas de este material son detectadas en esta región. Esta es una evidencia de la alta reactividad de los ligandos en el $\text{Sn}(\text{Oam})_4$ y que indica que todos los ligandos del grupo alcoxi se han removido completamente por la hidrólisis y por la alta reactividad del precursor.

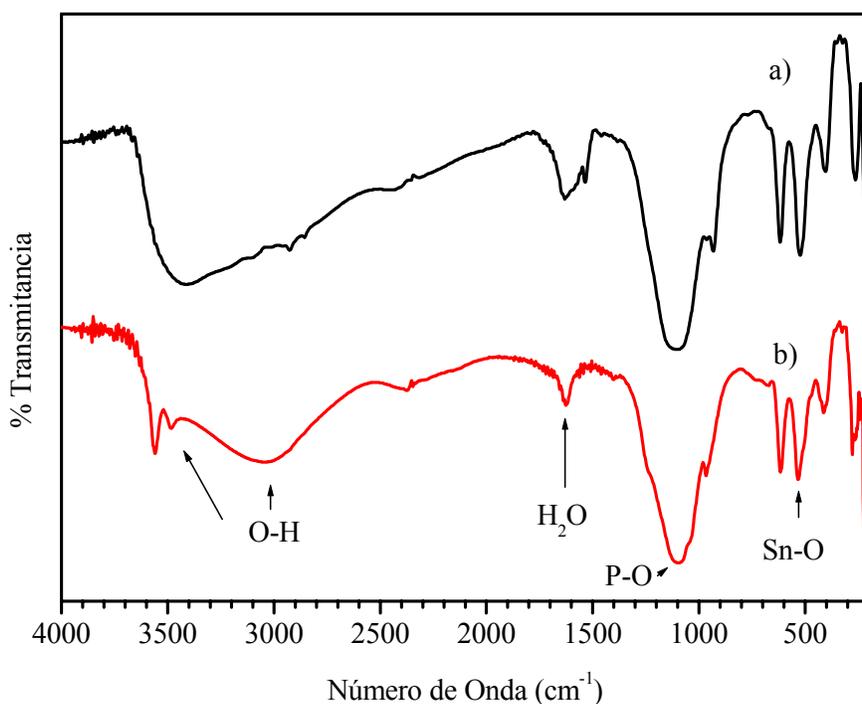


Figura 4.45 Espectro FTIR a) α -SnP amorfo b) α -SnP cristalino

Análisis Térmico.

El estudio termogravimétrico del material α -SnP amorfo presenta una pérdida de peso continua desde la temperatura ambiente hasta 600 °C. Generalmente no se presenta el análisis térmico de este compuesto pues carece de estructura.

El termograma ATG de la fase cristalina del α -SnP se presenta en la figura 4.46. En la figura se ven claramente, varios cambios de pendiente en el gráfico que muestran la pérdida de masa con respecto a la temperatura. En primer lugar, tenemos una pérdida de masa de temperatura ambiente hasta 80 °C. Usualmente este tipo de materiales por su estructura laminar, pequeñas cantidades de agua son retenidas entre los granos del material, de un tamaño comprendido entre 0.1 y 0.5 micras; en ese intervalo de temperatura se tiene una pérdida continua de masa de 1% que atribuimos al agua intercalada, fisisorbida, en los intersticios. Prácticamente a esa misma temperatura un aumento brusco en la pendiente indica el comienzo de la pérdida de una molécula de agua, correspondiente al agua de cristalización del fosfato.

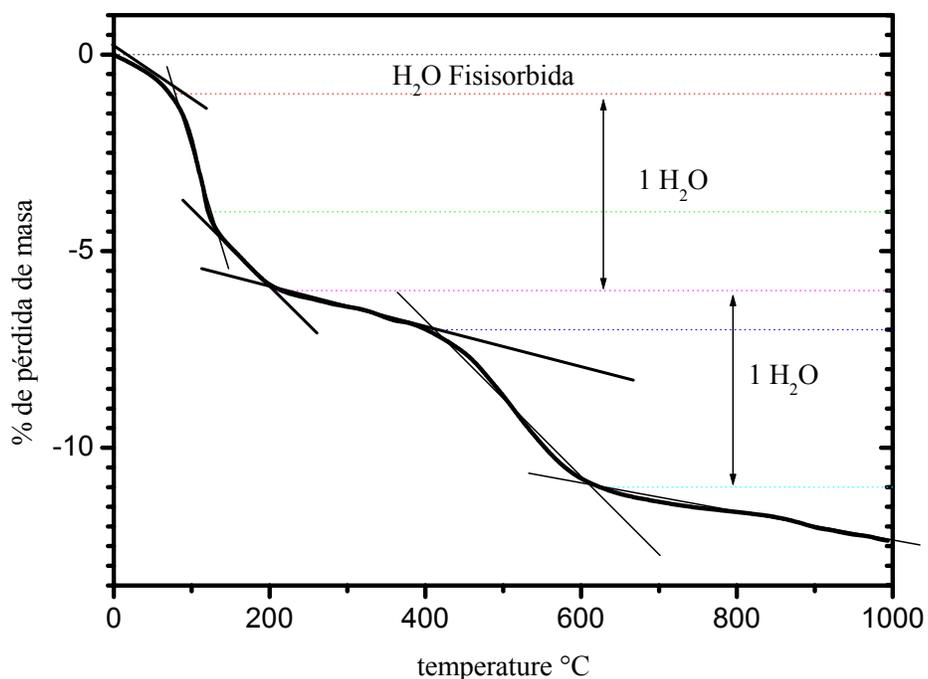
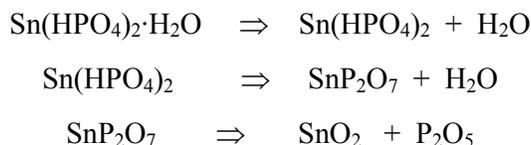


Figura 4.46 Análisis TGA de α -SnP cristalino

Esta pérdida es de 5.8 % de masa y se efectúa en dos etapas: 1/2 molécula se pierde hasta 130 °C y la otra mitad hasta aproximadamente 400°C, produciendo

$\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2$. A esta temperatura comienza la pérdida paulatina, que se extiende hasta los 900°C , de una segunda molécula de agua con una pérdida de 1% (se efectúa en 400 a 600°C , 0.7% y 0.3% de 600 a 900°C) proveniente de los dos átomos de hidrógeno (que son los intercambiables y que le dan las propiedades de intercambio iónico al fosfato de estaño) del grupo $(\text{HPO}_4)^{2-}$, formándose el pirofosfato SnP_2O_7 . Después de los 600°C se tiene una pérdida continua de masa, hasta que finalmente se obtiene SnO_2 . Los procesos que se llevan a cabo son mostrados en las siguientes ecuaciones:



Espectroscopia de RMN

Para los estudios de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de estaño se emplea el núclido estable ^{119}Sn (ab. 8.58 %). Los resultados obtenidos con esta técnica son muy útiles, pues podemos determinar el entorno del estaño y cualquier modificación de este ambiente, tanto en su simetría como en el número de coordinación.

La ^{31}P RMN Rotación a ángulo mágico (MAS), para el fosfato de estaño cristalino, (MAS) proporciona en este caso una información más detallada del entorno del compuesto del α -SnP cristalino. En la Figura 4.47 se ve un pico principal situado a -12.1 ppm, que es una señal característica del α -SnP cristalino, para la cual la conectividad del tetraedro del fosfato es asignado como Q_1^0 , en la cual no hay átomos de oxígeno puenteados (-OP) alrededor del átomo central del tetraedro del fósforo.

El pico principal a -12.1 ppm es asignado a la fase α - $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino, que corresponde a un grupo fosfato HPO_4^{2-} enlazado a tres diferentes átomos de estaño^(143, 187). Finalmente, los picos menos intensos, situados a valores de $\delta = +0.2$, -6.2 y -19.6 ppm, se asignan a grupos fosfato enlazados a uno, dos y cuatro átomos de estaño, respectivamente^(188, 189). Esta asignación se basa en el estudio de Taulelle et al. sobre fosfoantimoniato⁽¹⁸⁸⁾, que muestra que el δ se desplaza hacia campos más altos al aumentar la conectividad de los grupos fosfato. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los desplazamientos químicos de ^{31}P dependen principalmente

del grado de enlazamiento σ y del π por lo que dependen fuertemente de los ángulos O-P-O ⁽¹⁹⁰⁾

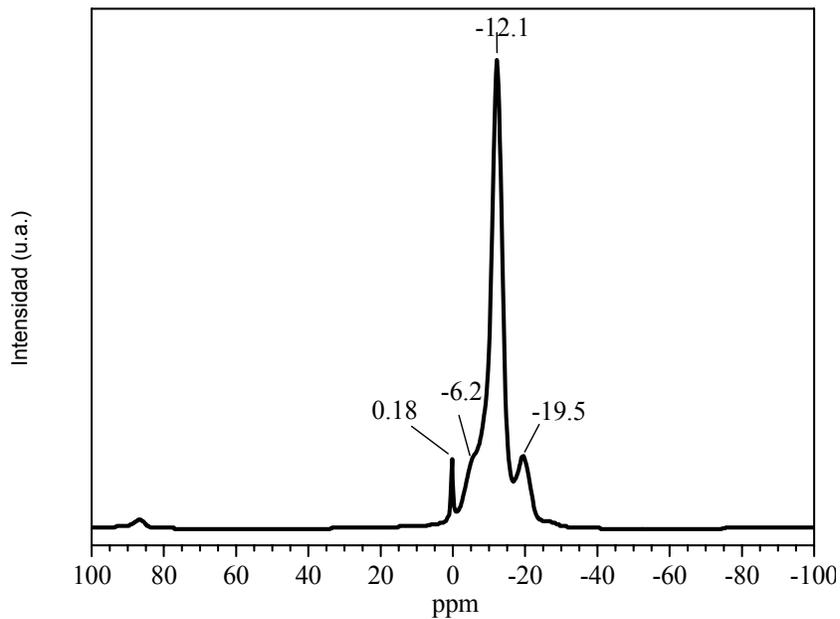


Figura 4.47 RMN de α -SnP cristalino

Adicionalmente a la ³¹P RMN (MAS) para el α -SnP amorfo se observa una sola banda a -11.9 ppm con un ancho a media altura de 20 ppm, como se puede observar en la Figura 4.48.

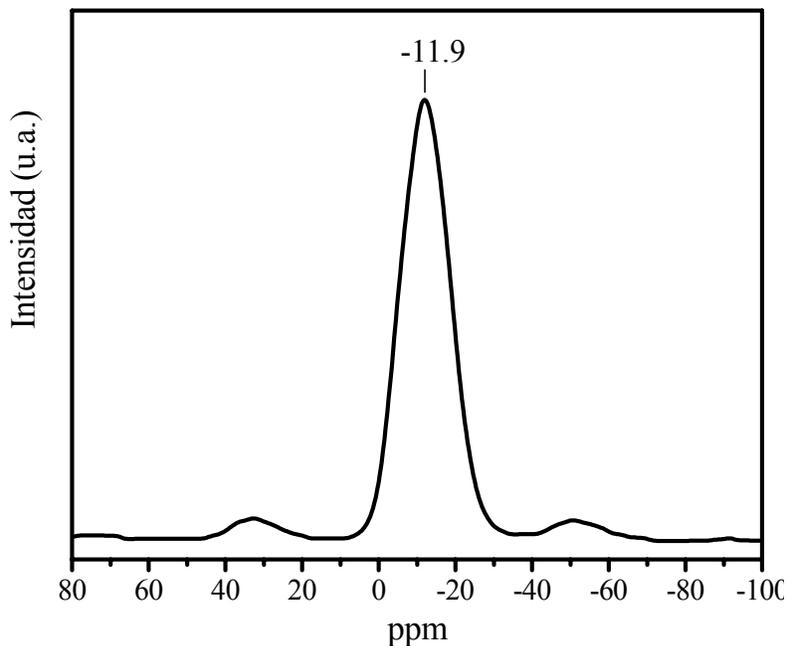


Figura 4.48 RMN de α -SnP amorfo

El desdoblamiento químico de -11.9 ppm indica la presencia de un grupo fosfato HPO_4^{2-} , que se encuentra enlazado a tres diferentes átomos de estaño presentes en la estructura del fosfato. En la figura se puede observar una banda ancha que se extiende aproximadamente de +5 a -30 ppm y que es centrada a -11.9 ppm, estos valores corresponden a las mismas especies que se presentan en la fase cristalina de α -SnP. las dos bandas débiles, que se observan simétricamente a ambos lados de la banda a 11.9 ppm, corresponden a formas de rotación, propias del espectrometro.

Análisis de textural por adsorción de N_2

La isoterma de adsorción y desorción del N_2 para el α -SnP cristalino se muestra en la figura 4.49.

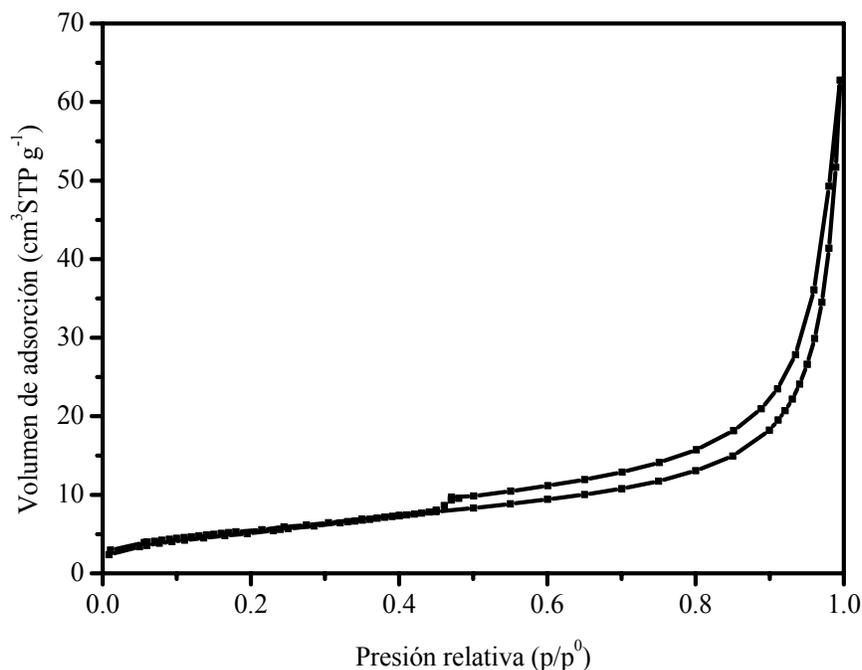


Figura 4.49 *Isoterma de Adsorción de α -SnP cristalino*

La forma de esta isoterma corresponde al tipo IV, mientras que su entorno puede ser asociado al tipo de histéresis H3 ⁽¹⁹¹⁾. A 76 K, que corresponde la temperatura de ebullición del N_2 a la altitud de la Cd de México, específicamente la forma H3 de esta curva indica que la estructura porosa del α -SnP, tiene forma laminar ⁽¹⁹¹⁾. En la figura 4.50 tenemos la gráfica t-plot (volumen adsorbido vs el espesor de la película adsorbente, t).

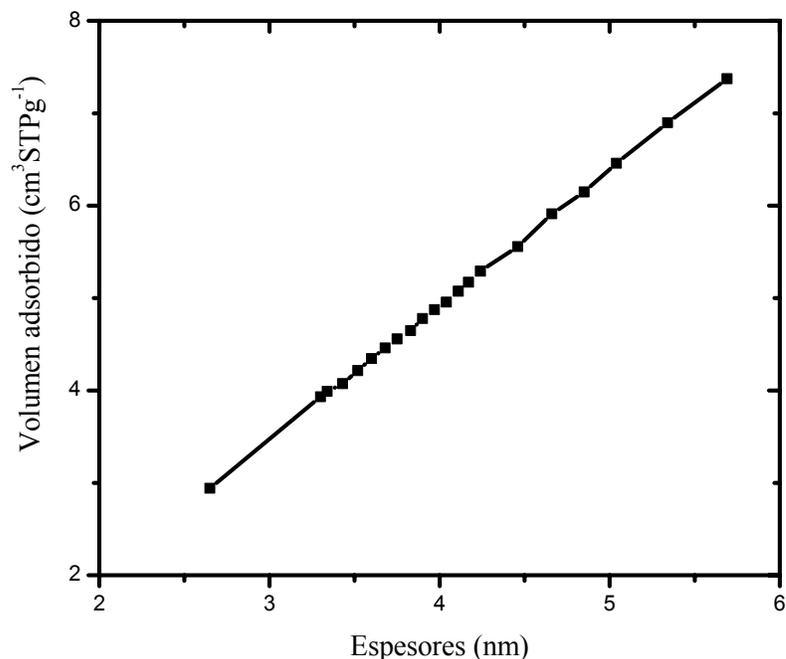


Figura 4.50. Gráfica *t* corresponde a la adsorción de α -SnP cristalino

Dado que su forma lineal se extiende en un amplio intervalo de presiones relativo P/P_0 (0.01, 0.85); la pendiente de la línea recta mostrada en la figura 4.50, corresponde a una área superficial de $20.2 \text{ m}^2/\text{g}$ y su ordenada al origen es despreciable, por lo que la existencia de microporos⁽¹⁹²⁾ puede ser desechada.

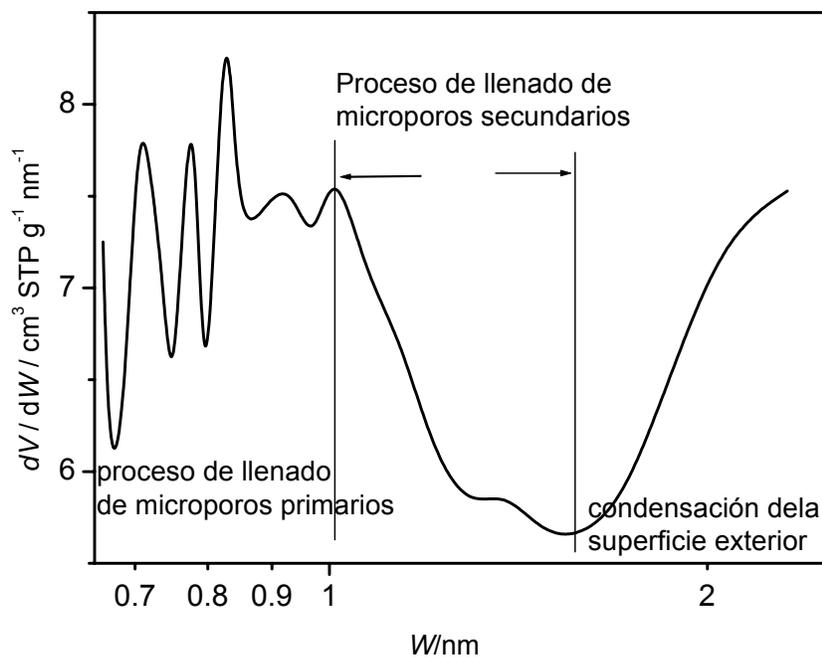


Figura 4.51 Diferencial de la gráfica-*t* de adsorción de N_2 de α -SnP cristalino

En la figura 4.51 se muestra la gráfica dv/dt vs t ; en ella se pueden distinguir tres regiones de llenado con N_2 ⁽¹⁹³⁾.

En la primera región, a presiones bajas, el espacio interplanar de α -SnP, empieza a ser ocupado por N_2 debido a la adsorción de dichas moléculas, en los planos opuestos que delimitan las placas laminares, estos corresponden al denominado proceso primario para el llenado de microporos⁽¹⁹⁴⁾ como se puede ver en la figura 4.51. Los máximos de adsorción aparecen en 0.712, 0.774 y 0.828 nm lo que significa que el espacio interlaminar dentro del α -SnP debe corresponder a estos valores. Si se considera que para el proceso de llenado de microporos primarios en una estructura laminar el llenado debe corresponder a un proceso más del doble de diámetro molecular de la partícula adsorbida, en el caso del nitrógeno este límite debería de corresponder al intervalo (0.7-0.8 nm), lo que demuestra la consistencia de los resultados con los máximos observados en la figura 4.41 de rayos X, que se tienen una distancia interplanar de 0.8 nm. Con respecto a las oscilaciones de los máximos relativos que se observan en ésta figura 4.51, se puede especular que estos corresponden a desplazamientos graduales de las placas producidas durante los experimentos sucesivos de adsorción con N_2 ⁽¹⁹⁵⁾.

La segunda región de adsorción en la gráfica dv/dt vs t , figura 4.51, corresponde a la denominada región de llenado de microporos secundarios; éste es un fenómeno cooperativo en el que los microporos de mayor tamaño son ocupados por varias moléculas adsorbentes que interaccionan utilizando fuerzas de cohesión, para que un número mayor de moléculas de N_2 se adsorban desde la fase de vapor. Durante este proceso el N_2 llena continuamente los poros de mayor tamaño y esto se caracteriza por los valores negativos dv/dt , que se observan en el intervalo de tamaño (1.01-1.57 nm) como se muestra en la figura 4.51. Aunque es vital establecer un límite superior para el llenado de microporos secundarios, éste ocurre muy probablemente para el N_2 , en el intervalo de 5 diámetros moleculares, por lo que los datos presentados en la gráfica 4.51 muestran una consistencia con este tipo de compartimiento.

En la tercera zona, para valores grandes el tamaño de los poros que corresponde a la condensación capilar del N_2 sobre la superficie de la muestra de fosfato de estaño, al contrastar con los tamaños de poros observados por rayos X (0.080 nm), se puede decir que dicha variación puede estar relacionada con el hecho de que poros en forma de

enrejados no son estables en el α -SnP, durante la adsorción del N_2 y que algunos procesos de adsorción saturados producen un aumento en el tamaño del espacio interplanar; sin embargo cabe mencionar que los resultados de difracción de rayos X, únicamente corresponden a valores promedio de la distancia interplanar y con esa salvedad deben ser comparados con la distribución de distancia que se obtiene a partir de los experimentos de adsorción.

El comportamiento de la adsorción de N_2 sobre α -SnP cristalino, puede resumirse entonces como sigue: para presiones muy bajas a $p/p_0 = 0.85$ nm una multicapa se forma en la superficie del plano de los microporos más anchos, mientras que los microporos más estrecho están llenos con moléculas del adsorbato. El regreso de la histéresis que se observa en el p/p_0 en el intervalo de [0.4-0.85 nm], indica la condensación de N_2 en el espacio más ancho de los microporos que se encuentran entre las placas sólidas, formados por el amontonamiento de varias hojas elementales α -SnP cristalino⁽¹⁹⁶⁾. El área de la superficie total del α -SnP cristalino en la muestra es relativamente baja, es decir de 20.20 m²/g. Esto denota un material cristalino dotado de una porosidad baja; así, para la comparación, con el BJH, el diámetro global del α -SnP cristalino se determina por la rama de adsorción de la isoterma que corresponde a 1.69 nm.

La dimensión fractal de la superficie D_s del α -SnP cristalino, es calculada, por medio de la aproximación de Neimark-Kiselev. En este método la dimensión fractal de la superficie D_s se define como:

$$S(r) \approx (r)^{2-D_s} \quad (1)$$

$S(r)$ representa el área de la superficie medida por el tamaño r . Neimark⁽¹⁹⁷⁾ propuso una absorción termodinámica aproximada para determinar D_s en donde r corresponde al radio de curvatura de la interfase del adsorbato-vapor a_c dado por la ecuación de Kelvin.

$$a_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \ln\left(\frac{P^0}{P}\right)} \quad (2)$$

$S(r)$ se expresa en términos del área de interfase del adsorbato-vapor S^{lg} que a su vez es calculado por la ecuación de Kiselev⁽¹⁹⁸⁾.

$$S^{lg} = \frac{RT}{\gamma} \int_n^{n_{max}} \ln\left(\frac{P^0}{P}\right) dn \quad (3)$$

Donde R es la constante universal de los gases; T es la temperatura de adsorción, γ la tensión de la interfase líquido-vapor, V_m es el volumen molar del adsorbato, P/P^0 es la presión relativa (donde P^0 es la presión de saturación) y, finalmente, n y n_{max} son las cantidades de adsorbidas de gas en el P/P^0 y a la saturación respectivamente.

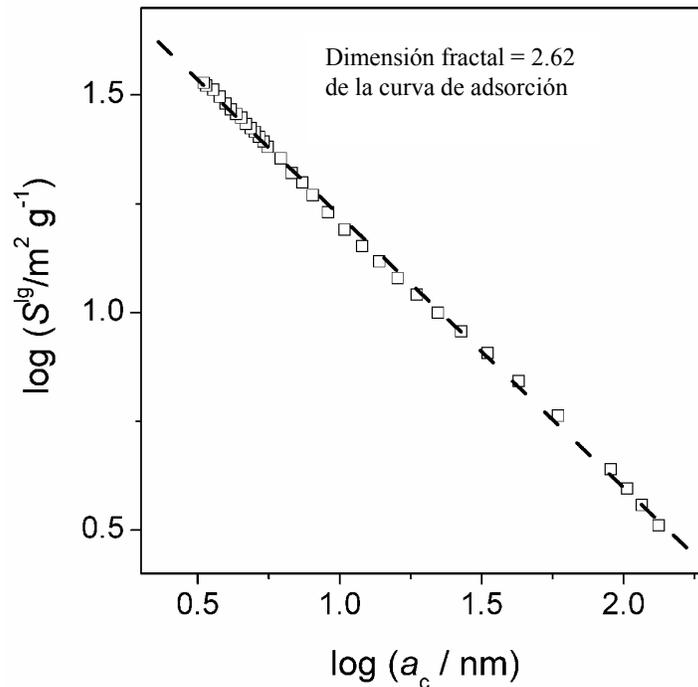


Figura 4.52 Dimensión fractal de α -SnP cristalino

El análisis de la curva de adsorción del N_2 de la isoterma, por medio del procedimiento anterior da la línea recta mostrada en la figura 4.52. El intervalo de aplicación del método de Neimark-Kiselev corresponde a las presiones relativas en el intervalo de (0.05-0.93). Las dimensiones fractales globales se calcularon de las líneas de adsorción y desorción que corresponden a 2.62-2.58, respectivamente.

El intervalo de aplicabilidad del método de Neimark-Kiselev indica así que el α -SnP cristalino esta constituida de una estructura del fractal conformada por placas paralelas.

Estos valores de dimensión fractal encontrados entre 2 y 3 también podrían significar que:

i) El llenado del espacio de la intercapa esta conformada por capas⁽¹⁹⁹⁾.

ii) El llenado de los microporos más grandes, ocurre primero por la formación de multicapas de las placas sólidas (cada uno en el amontonamiento de varias hojas elementales) seguido por el cierre de los poros causados por la condensación de las moléculas de N_2 en los poros restantes por causa de las fuerzas cohesivas del adsorbato.

HRTEM.

En la figura 4.53 se muestran dos imágenes del α -SnP cristalino, donde puede notarse la estructura del material en forma de placas que crecen encimados unos sobre de otros de manera paralela. En la otra imagen se puede observar en el contorno de las series de líneas paralelas, material desordenado que indica un material amorfo y las líneas paralelas indican la estructura de los planos del α -SnP cristalino.

En la figura 4.54 se presenta la imagen de la transformada de Fourier del α -SnP cristalino; se pueden observar los planos de reflexión: el más intensos (0 0 15) y el menos intenso en (4 2 11) que dan una distancia interplanar de 0.30 y 0.15 nm respectivamente, que corresponden a la estructura del α -SnP cristalino cotejado con el patrón de Rayos X.

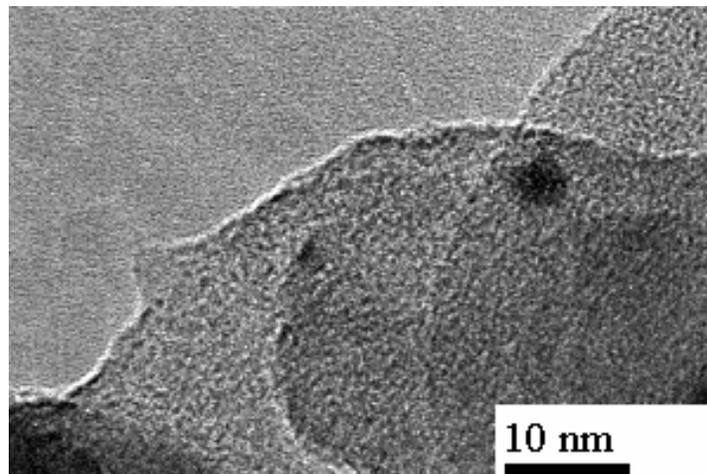
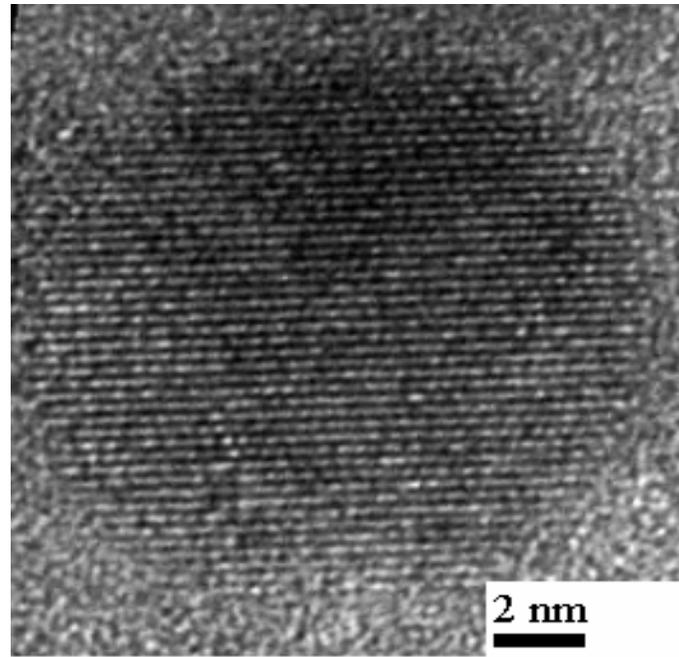


Figura 4.53 Imágenes de HRTEM del α -SnP cristalino

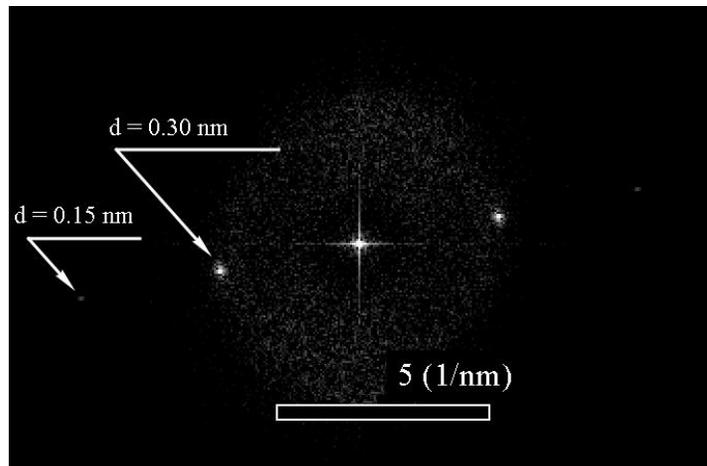


Figura 4.54 Transformada de Fourier de la imagen HRTEM para el α -SnP cristalino

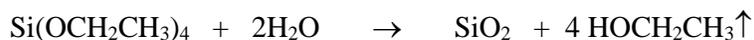
IV.10 Recubrimiento de óxido de silicio SiO₂ obtenidas por centrifugación sobre obleas de silicio, vidrios e ITO.

El SiO₂ es el material más utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos debido a sus propiedades fisico-químicas, su abundancia en la corteza terrestre, su bajo costo y fácil procesamiento para fabricar circuitos integrados⁽²⁰⁰⁾.

El empleo de SiO₂ es de gran interés como películas aislantes, en la industria, microelectrónica⁽²⁰⁰⁻²⁰⁴⁾, como sensores químicos.⁽²⁰⁵⁾ etc. La malla básica de construcción de los silicatos es el tetraedro (SiO₄⁴⁻). El enlace Si-O en la estructura (SiO₄⁴⁻) es aproximadamente 50 % covalente y 50% iónico, de acuerdo a los cálculos de la ecuación de Pauling. La coordinación tetraédrica del (SiO₄⁴⁻) satisface los requerimientos direccionales del enlace covalente y del enlace iónico. La relación de radios en el enlace Si-O es de 0.29, que está dentro del intervalo de coordinación tetraédrica para empaquetamiento compacto de iones estables. A causa del pequeño y altamente cargado ion Si⁴⁺, se crean grandes fuerzas de enlace dentro del tetraedro (SiO₄⁴⁻), y como resultado las unidades de (SiO₄⁴⁻) se encuentran normalmente unidas vértice con vértice, y raramente arista con arista. Ya que cada oxígeno del tetraedro del silicato tiene un electrón disponible para el enlace, se pueden producir muchas estructuras diferentes de silicatos. Estructuras con silicatos aislados o discretos se producen cuando iones positivos se enlazan con oxígenos del tetraedro de (SiO₄⁴⁻).

En los últimos años ha habido un incremento en el número de aplicaciones de películas delgadas, debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas. Estas propiedades hacen que dichas películas jueguen un rol cada vez más irremplazable en muchas áreas que hoy día demandan un rápido desarrollo tecnológico, especialmente en la industria optoelectrónica. Es por eso que en una parte de esta tesis nos hemos interesado en preparar materiales de matriz rígida en forma de películas delgadas no conductoras, para control optoelectrónico, utilizando los protocolos industriales, en particular los de la compañía AlphaMicron, para obtener películas aislantes por debajo de 100°C, con índice de refracción alrededor de 1.46, y espesores en el intervalo de 1500 a 2500 Å, obtenidas por centrifugación.

La ecuación química, para la formación de óxido de silicio a partir de TEOS y agua es la siguiente.



Se nota que la estequiometría de la reacción exige que por cada mol de TEOS se requieran dos moles de agua para que se forme el SiO_2 y que se liberen 4 moles de etanol. Esta reacción cinéticamente es muy lenta. Si el sistema está abierto a la atmósfera el sistema gelifica en un lapso de días, pero si el sistema está cerrado la formación de gel amorfo ocurre en un término de 6 meses. Para acelerar este proceso se requiere de un catalizador ya sea básico o ácido, que también cambia las propiedades del material. El mecanismo que se lleva a cabo en las películas de SiO_2 es como se muestra en la figura 4.55.

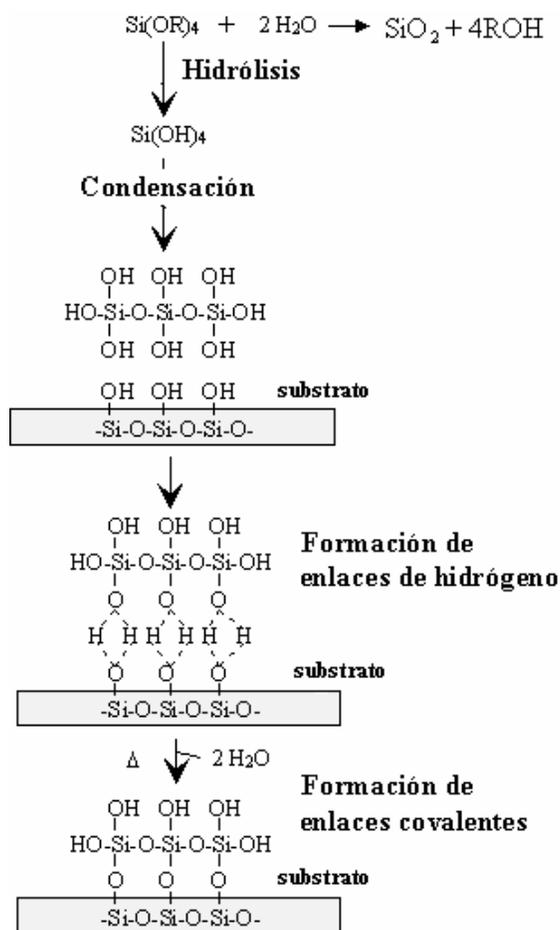


Figura 4.55. Mecanismo de reacción del alcóxido de silicio con el substrato.

En esta sección se busca obtener recubrimientos aislantes de SiO₂ sobre sustratos conductores de ITO. Se busca además que a través del proceso de síntesis, se pueda obtener dichos recubrimientos con un índice de refracción en el intervalo de 1.49 – 1.51 para aplicaciones de control óptico de radiaciones por medio de cristales nemáticos.

Para satisfacer los objetivos específicos de esta sección se estableció una colaboración internacional con la empresa AlphaMicron Inc, en Kent, Ohio, EEUU. En este caso, se propuso establecer condiciones de síntesis químicas y de preparación de recubrimientos de SiO₂, que hicieran compatibles nuestros métodos de investigación de los laboratorios académicos con los parámetros específicos en una “línea de producción industrial”.

En línea de producción industrial los requerimientos son:

- i).- Tener materiales aislantes a temperatura baja en un intervalo de 50°C a 100°C,
- ii).- igualar el índice de refracción del cristal líquido con la película aislante que es de 1.49-1.51.
- iii).- Obtener películas delgadas con espesores de 100 a 200 nm.
- iv).- Transmisión óptica del 90%.
- v).- Obtener las películas por centrifugación.

Así, y dado que el índice de refracción del cristal líquido nemático empleado por dicha empresa, para la fabricación de sistemas ópticos de control de radiación, están en el intervalo $n = 1.46 - 1.51$, distintos procedimientos de síntesis y de depósitos de recubrimientos fueron propuestos: en primer lugar se estudió el comportamiento del índice de refracción de los recubrimientos como función de la relación $R = \left[\frac{H_2O}{TEOS} \right]$ en la solución de partida. Los resultados se presentan en la figura 4.56, vemos que al aumentar R, el índice de refracción disminuye; igual tendencia se observa al aumentar la velocidad de giro en RPM, figura 4.57.

En las figuras 4.58 y 4.60 se presentan la gráficas del comportamiento del espesor de las películas de SiO₂ depositadas sobre sustratos de obleas de silicio e ITOs,

respectivamente como función de la relación R y de la frecuencia de giro en rpm. En general, en los dos tipos de substratos se obtienen espesores de películas que disminuyen al aumentar R y la velocidad de giro. Para las películas SiO₂/ITO se observa algunas irregularidades a valores de R superiores a 5.

En la figura 4.61 y 4.62 se tienen el efecto de la velocidad de giro en la centrifugación, sobre el espesor de la película, para las dos mismos tipos de muestras del párrafo anterior. El espesor de las películas tiene un comportamiento irregular, pero en general, se observa comportamientos semejantes al encontrado en el efecto de R.

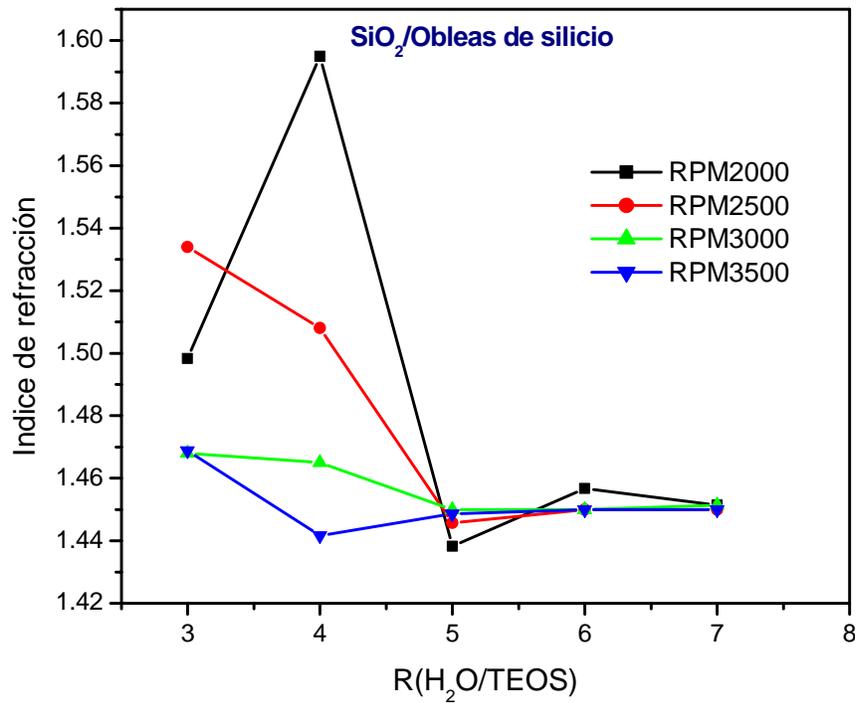


Figura 4.56 Índice de refracción vs R de películas de SiO₂.

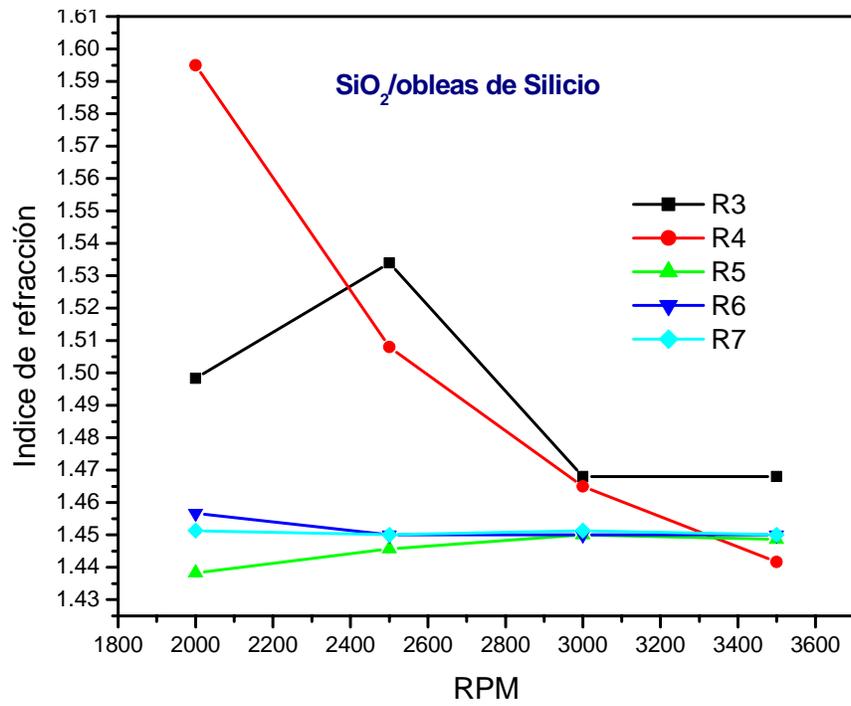


Figura 4. 57 Índice de refracción Vs RPM de las películas de SiO₂

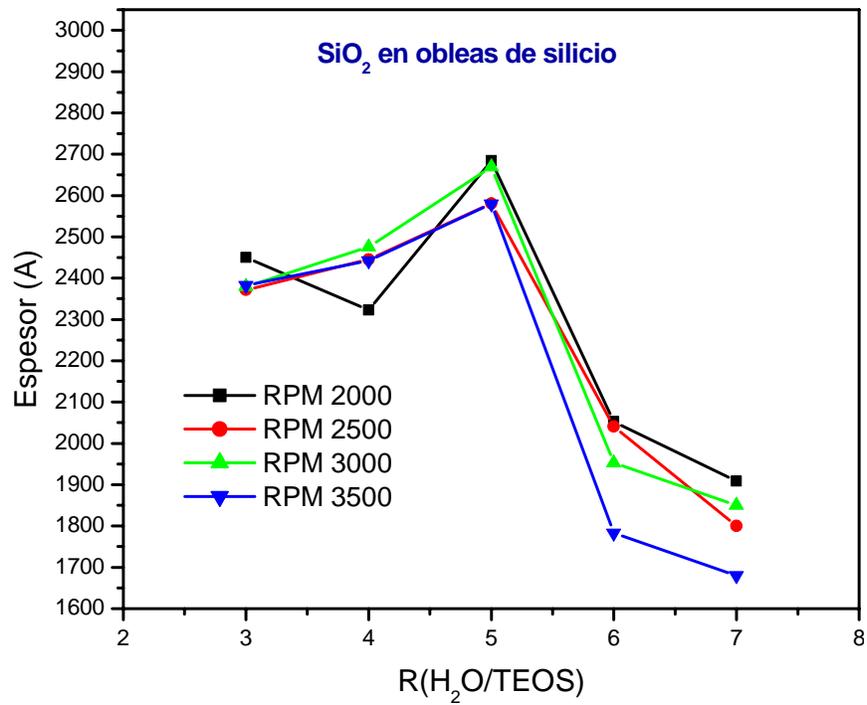


Figura 4.58. Espesores de la película en función de R. Para SiO₂/oblas de Si

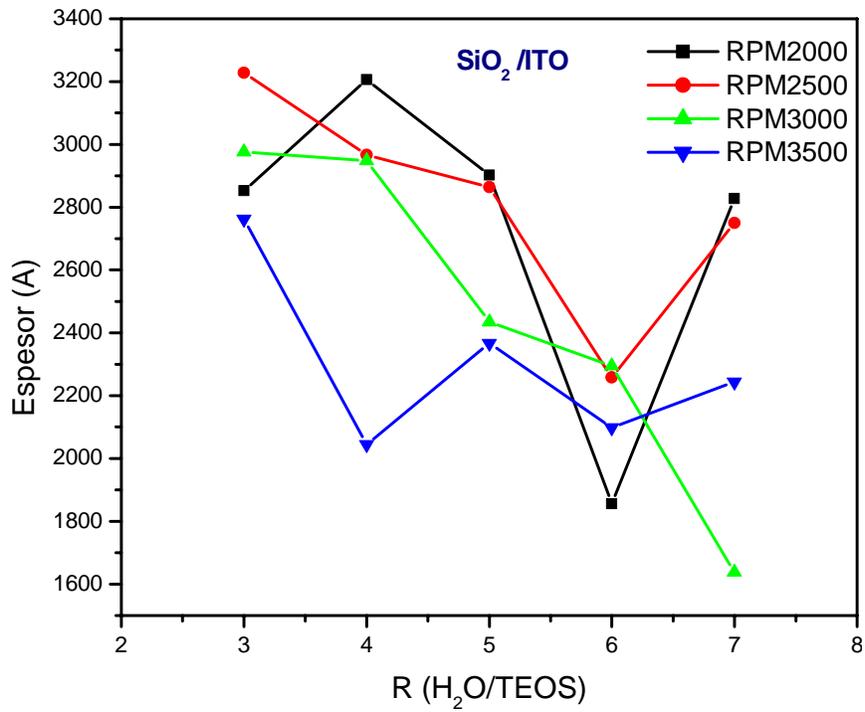


Figura 4.59 Espesores vs R de las películas de SiO₂/ITO

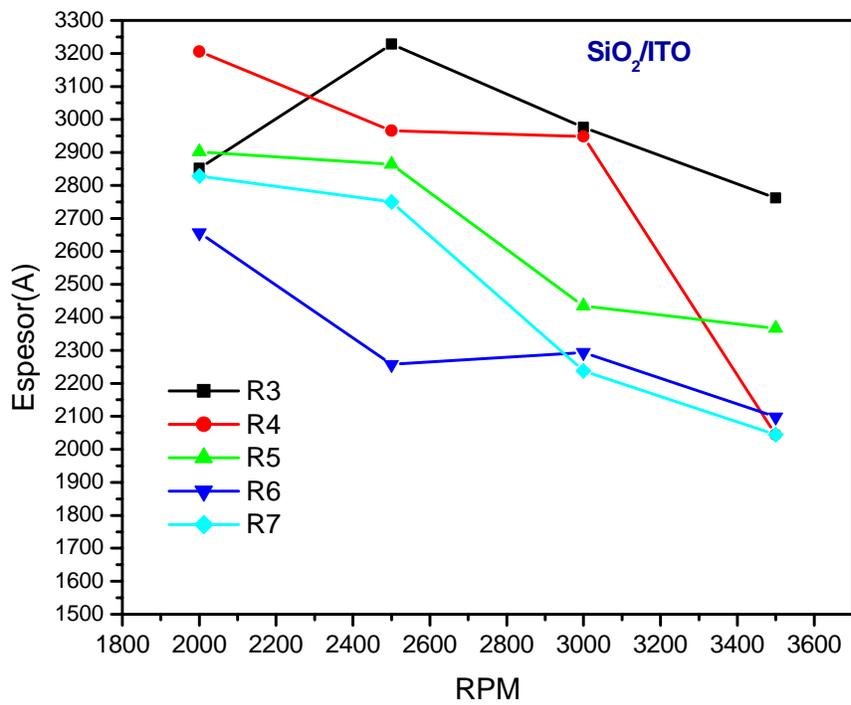


Figura 4.60. Espesores vs RPM de películas de SiO₂ sobre sustrato de ITO

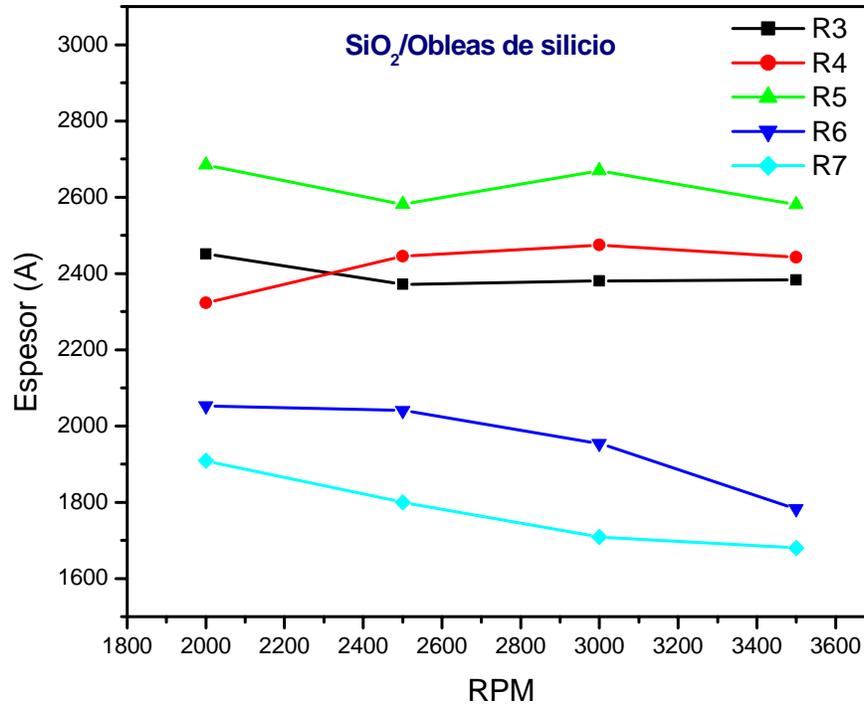


Figura 4.61 Espesores de las películas de SiO₂ sobre obleas de silicio a diferentes RPM

A partir de los resultados presentados, se pudo obtener un recubrimiento adecuado, satisfacer los objetivos del proyecto anterior al utilizar los parámetros de síntesis y preparación de los recubrimientos de SiO₂. Como un ejemplo de las bondades del nuevo sistema, en el capítulo de perspectivas, figuras 5.3 se presentamos un prototipo en el que se muestra el cambio en la transmisión de luz a través de una celda de CL al aplicar voltaje en la dirección perpendicular al plano de la celda. Cabe mencionar que en este caso, la separación entre las placas de dicha celda fue controlada por medio de espaciadores de 25 mμ. Sobre la estabilización del sistema se muestra la respuesta del prototipo 24 meses después de su preparación, mantenida a temperatura ambiente y bajo las condiciones de atmósfera y humedad de la ciudad de México.

Cantidades pequeñas de agua forman oligómeros que tienden a ser lineales mientras que para cantidades de agua mayor a la estequiométricas la hidrólisis tiende a ser total y en consecuencia se tendrán oligómeros ramificados, que es lo que sucede para nuestro caso. Por consiguiente un incremento en la cantidad de agua implica una disminución de la densidad de la película de ahí una reducción en el índice de refracción.

En la figura 4.62 se muestra un esquema del comportamiento de las películas de SiO₂. Por lo tanto al tener un índice menor se tiene mayor porosidad en la película de SiO₂

Esquema del crecimiento de películas delgadas

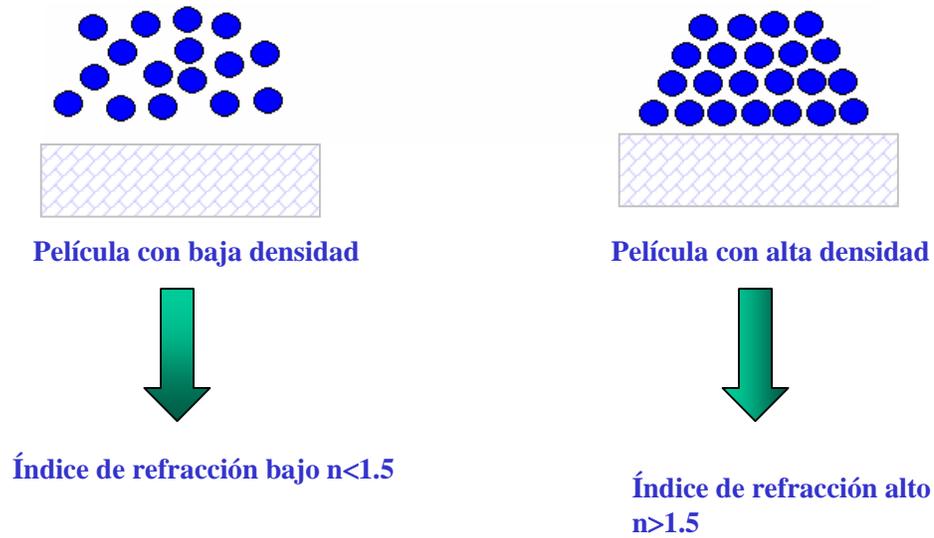


Figura 4.62 Esquema del comportamiento de las películas con diferentes índice de refracción

IV.12. Recubrimientos de óxido de aluminio Al_2O_3 sobre vidrio obtenidos por medio de la técnica de inmersión.

El aluminio es el segundo elemento metálico más abundante en la tierra y se presenta sólo en el estado de oxidación 3+.

La hidrólisis del aluminio, por otra parte, ha sido un tema de interés recurrente por muchos años debido a su relación con la química de la tierra. La bauxita es su mineral más común y es una mezcla de hidróxidos y oxohidróxidos de aluminio.

En años recientes, las mezclas anteriores han sido objeto de un creciente interés debido a su empleo como precursores de alúminas utilizadas como soportes catalíticos y como medios adsorbentes. En este sentido, la hidrólisis-condensación de alcóxidos de aluminio tiene como uno de sus resultados más relevantes la producción de geles monolíticos de alúmina, transparentes en la región visible del espectro electromagnético(400 - 750 nm).

Por otro lado, el Al_2O_3 posee muchas propiedades importantes como son: baja permeabilidad de iones básicos y otras impurezas⁽²⁰⁶⁾, alta resistencia a las radiaciones⁽²⁰⁷⁾, elevada constante dieléctrica⁽²⁰⁸⁾, conductividad térmica alta ⁽²⁰⁹⁾, áreas superficiales grandes, propicias para aplicaciones catalíticas⁽²¹⁰⁻²¹²⁾. Además, elevada resistencia a la corrosión⁽²¹³⁾, una alta transparencia sobre un intervalo grande de longitudes de onda⁽²¹⁴⁾, capas aislantes en despliegues visuales (displays), dispositivos electroluminiscentes⁽²¹⁵⁾ y guías de onda⁽²¹⁶⁾.

Debido a la importancia de este material, en una parte de esta tesis hemos estudiado su comportamiento con respecto a su iluminación con luz ultravioleta, comportamiento que corresponde al de un material luminiscente, con grandes posibilidades en la industria de la iluminación, como fósforo blanco, empleado para la conversión de luz ultravioleta a luz visible. El resultado de este trabajo se describe a continuación.

Los objetivos en esta sección son obtener películas delgadas y transparentes cuyas propiedades ópticas las hagan susceptibles de ser empleadas como sistemas emisores de luz blanca.

Propiedades ópticas de los recubrimientos.

Las figuras 4.63 y 4.64 muestran los espectros de emisión de las películas de óxido de aluminio que no han sufrido tratamiento térmico después de su preparación, es decir, sin calcinar (sc) secadas al aire durante 24 hrs a temperatura ambiente, en las condiciones de humedad del laboratorio (65%). Como puede observarse, la emisión de los recubrimientos resulta ser sensible a la longitud de onda empleada para la excitación de ellos.

En la figura 4.63, bajo excitación continua (CW) con luz de 270 nm, la banda de emisión muestra un máximo alrededor de 370 nm y una cola larga que se extiende hasta 750 nm.

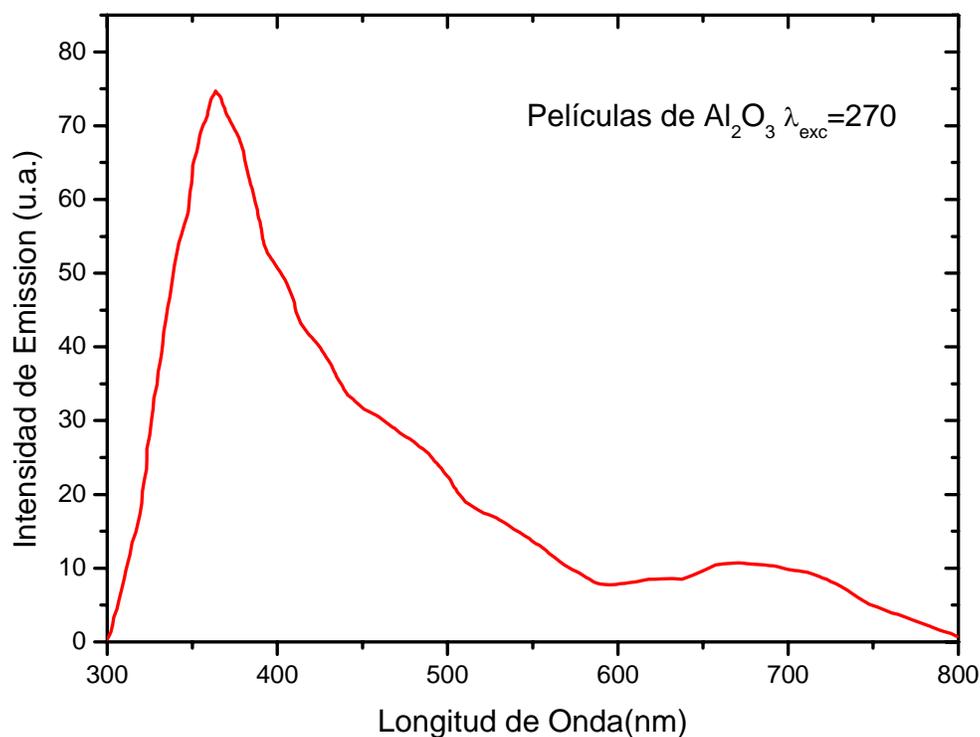


Figura 4.63. Espectro de emisión para las películas de SC Al_2O_3 .

Por otra parte, como se muestra en la figura 4.64, el máximo de la banda de emisión que se observa bajo excitación CW a 330 nm, se presenta ahora en 420 nm, con una cola de menor extensión, que llega hasta 600 nm.

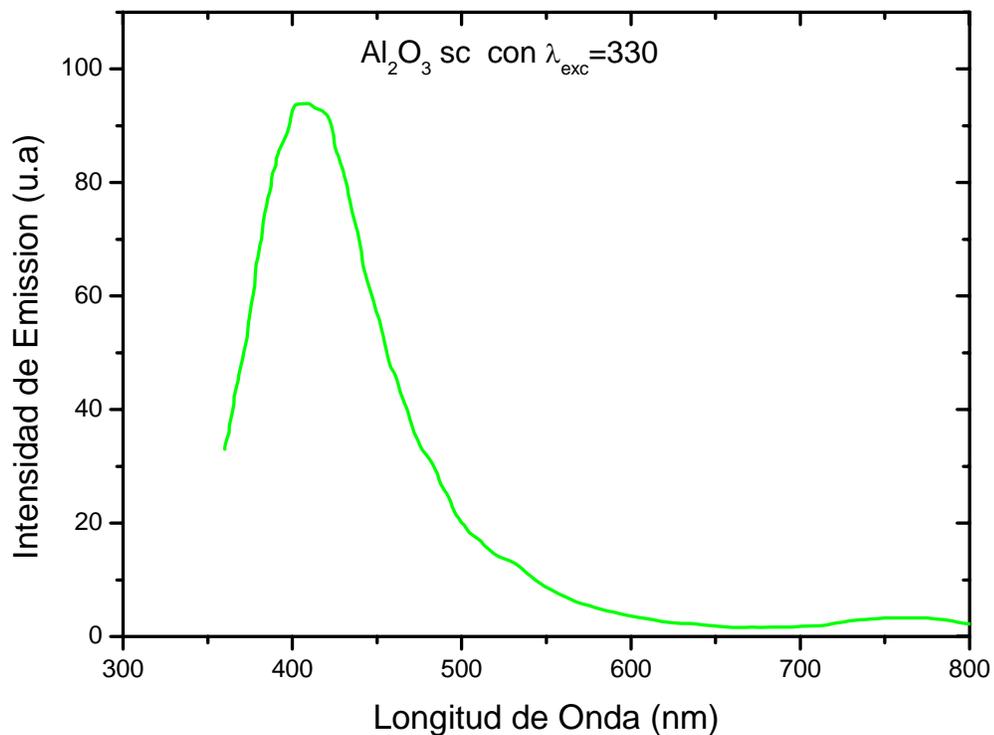


Figura 4.64. Espectro de emisión de la película de Al₂O₃, sin tratamiento térmico.

Con el objeto de determinar el origen de cada una de las bandas del espectro de emisión del sistema Al:O:H, en las figuras 4.65 y 4.66, se muestran los espectros de excitación asociados con las emisiones en 370 nm y 500 nm, respectivamente. Primero, la figura 4.65 proporciona el espectro de excitación del máximo de la banda emisión, a $\lambda_0=370$ nm.

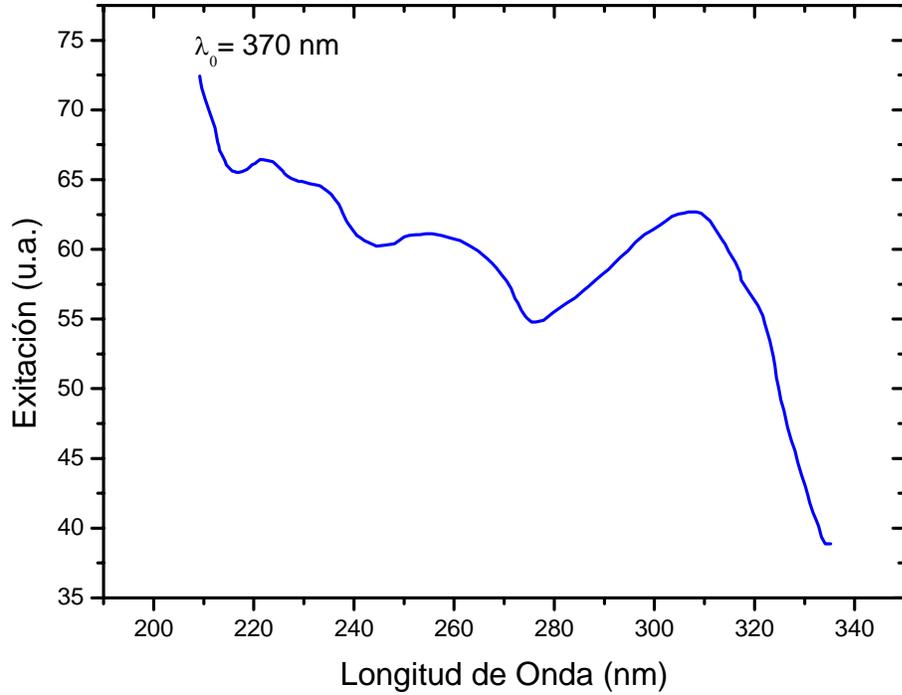


Figura 4.65 Espectro para la excitación de la banda con $\lambda_{em}=370\text{ nm}$, (Al_2O_3).

En lo que respecta a la figura 4.66, tenemos el espectro de excitación del máximo de la banda emisión, con $\lambda_{em}=500\text{ nm}$ para las películas de Al_2O_3 .

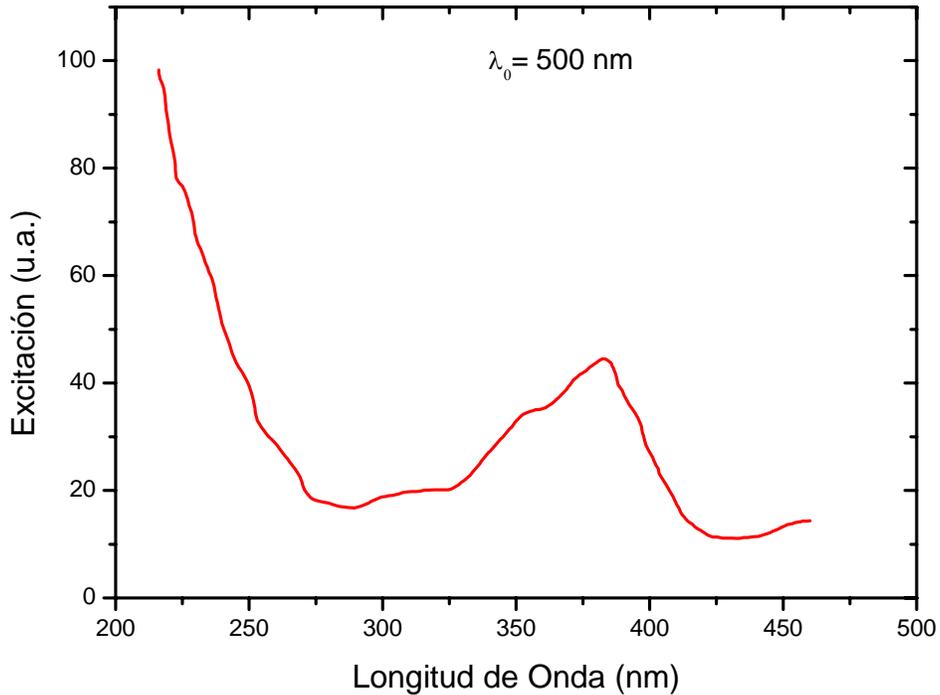


Figura 4.66 Espectro de excitación para la banda con $\lambda_{em}=500\text{ nm}$ (Al_2O_3)

Como puede observarse en la figura 4.65 y 4.66 no coinciden sus máximo de intensidad, en el caso de la excitación a 370 el máximo del espectro de excitación se encuentra en 310 nm, en el caso del espectro de excitación a $\lambda_0 = 500$ nm, su máximo se encuentra alrededor de 375 nm. Como puede verse los espectros no coinciden en sus máximos por lo tanto se tiene dos centros óptimamente activos diferentes.

Con el propósito de determinar el origen de la banda a 370 nm , del espectro de emisión de la película de Al_2O_3 , proporcionamos en la figura 4.67, el espectro de emisión, excitado con $\lambda_{\text{exc}}=270$ nm, y el espectro de excitación, obtenido colocándose a una $\lambda_{\text{em}}=370$ nm, de nuestro precursor, el alcóxido de aluminio $\text{Al}(\text{secBuO})_3$. Comparando los espectros de la figura 4.65 con los de la figura 4.67, se puede observar que los máximos en los espectros de excitación coinciden (310 nm), podemos sugerir que se tiene solo un centro óptimamente activo. La película de Al_2O_3 como el alcóxido sus emisiones a 370 nm pueden ser asignadas tentativamente de la excitación de enlaces Al-O en el Al_2O_3 de nuestras películas.

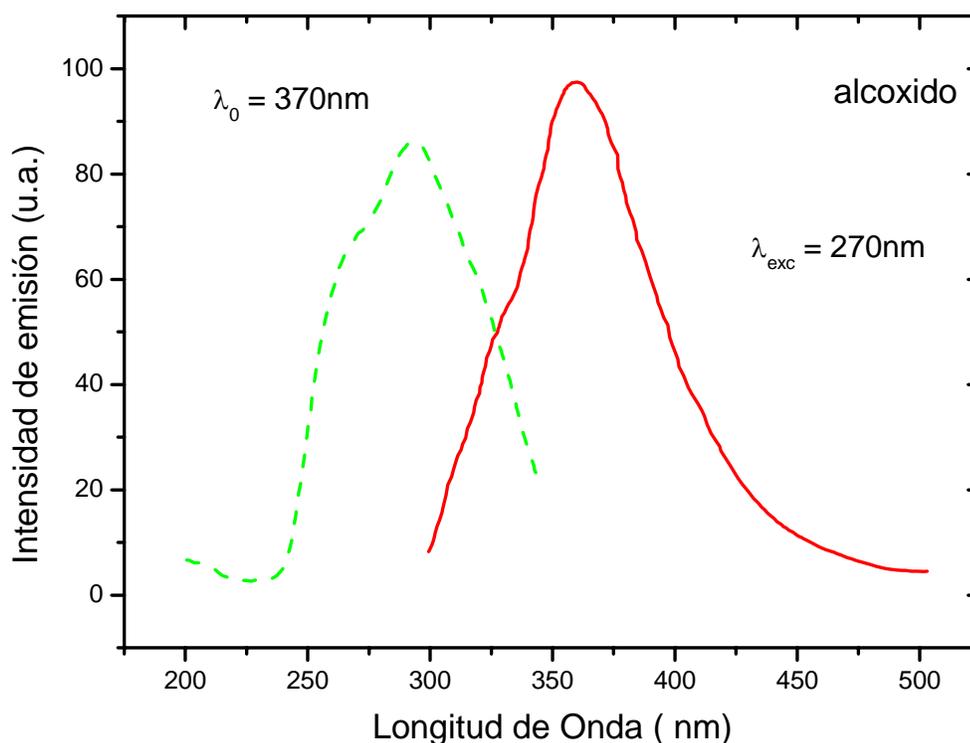


Figura 4.67. Espectros de emisión ($\lambda_{\text{exc}}=270$ nm) y de excitación ($\lambda_0=370$ nm), del $\text{Al}(\text{secBuO})_3$.

Se puede ver en las figuras 4.68 y 4.69 los resultados de los experimentos de tiempos resueltos, realizados en recubrimientos que han sido recocidos a 350 °C por 3 hrs, en los que se observa que el tratamiento térmico de las películas ha generado modificaciones substanciales en las propiedades ópticas de las muestras estudiadas.

En estas condiciones, ($T_{rec}=350^{\circ}C$, 3 hs), vemos en la figura 4.68 que, la posición del máximo de la banda de emisión, a 370 nm en la película sin calcinar (figura 4. 63), se desplaza hacia el rojo hasta 460 nm. Como una observación de gran importancia fundamental y tecnológica, es posible observar una emisión blanca, causada por una banda de gran anchura, que abarca una parte del espectro UV y prácticamente toda la región del visible, (350-750 nm), del espectro electromagnético.

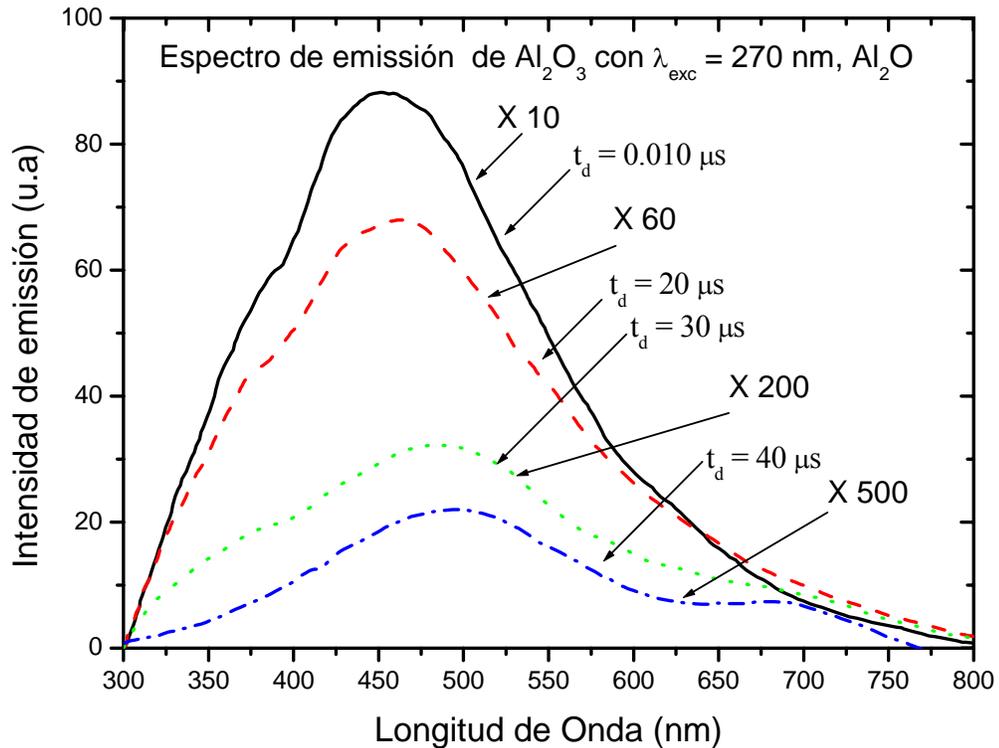


Figura 4.68 Espectros de emisión (tiempos resueltos) con $\lambda_{exc}=270$ nm, de películas de Al_2O_3 ($T_{rec}=350^{\circ}C$, 3 hs).

Vemos en la figura 4.69 que la misma película, excitada ahora con luz de $\lambda=330$ nm (figura 4.69), presenta una banda de emisión “estructurada” en la que pueden resolverse dos

máximos relativos, a 410 y 480 nm, que se extienden en la región visible en un intervalo más estrecho, hasta 600 nm.

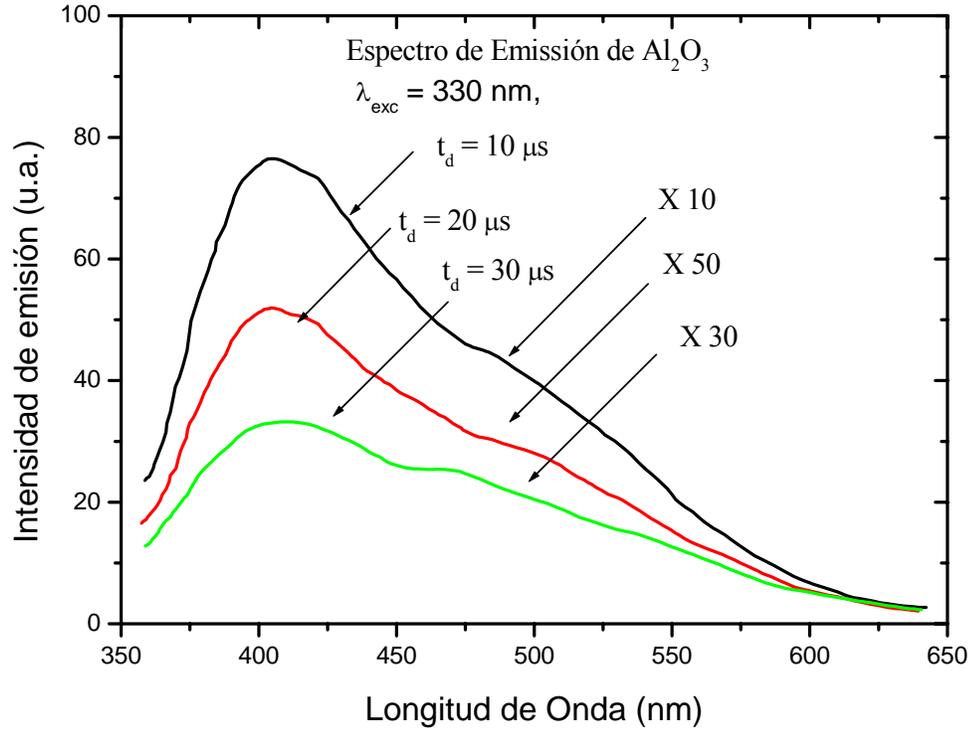


Figura 4.69 Espectros de emisión con $\lambda_{\text{exc}}=330 \text{ nm}$ (tiempos resueltos), películas de Al_2O_3

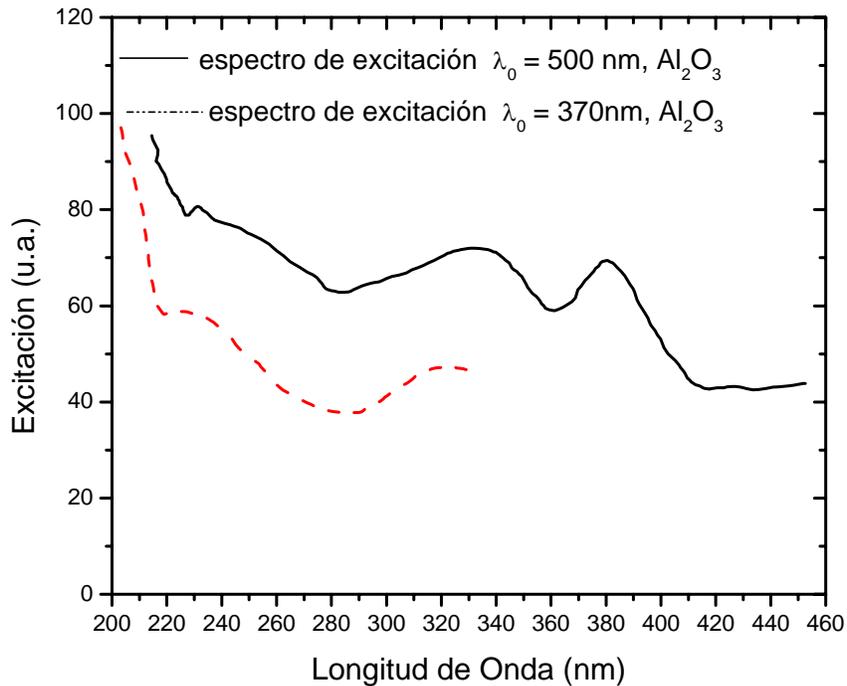


Figura 4.70. Espectro de excitación con longitudes de onda λ de 500 y 370 nm.

En la figura 4.70 se presentan los espectros de excitación bajo longitud de onda de 370 y 500 nm. Como puede observarse los dos espectros de excitación no coinciden de sus máximos, como puede observarse, en las figuras 4.65 y 4.67, es decir que existen dos centros óptimamente activos.

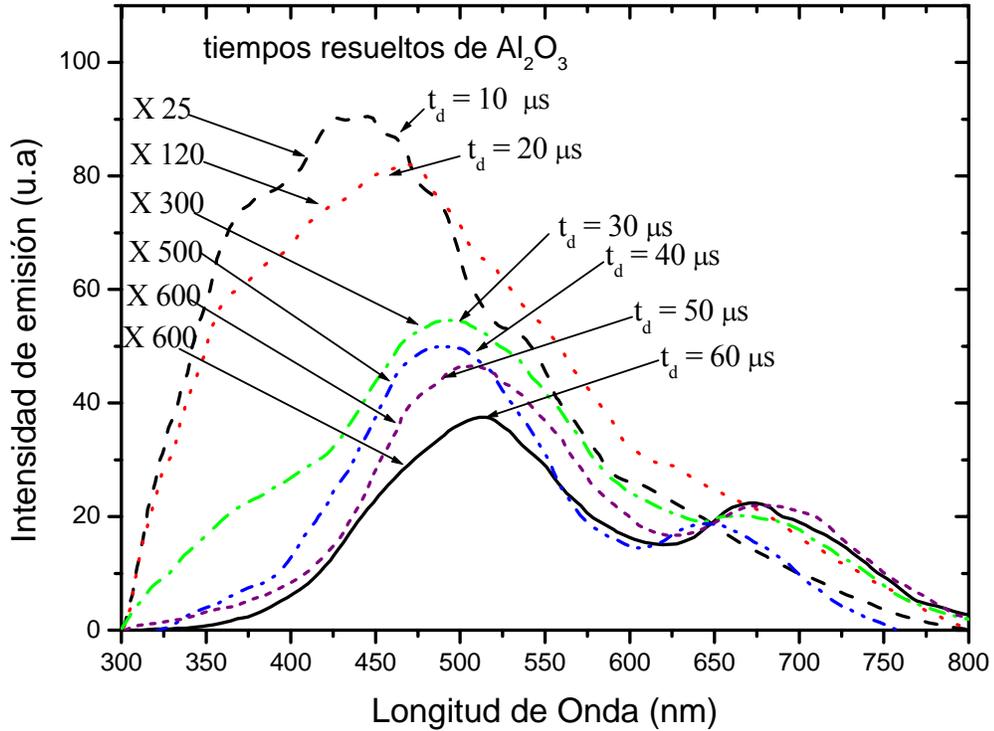


Figura 4.71 Espectros de emisión, $\lambda_{exc}=270\text{ nm}$ (tiempos resueltos), Al_2O_3 , ($T_{rec}=500^\circ\text{C}$)

Cuando las muestras fueron tratadas térmicamente a 500°C por 3 hrs, nuevas características ópticas fueron observadas para los recubrimientos. En las figuras 4.71 y 4-72 se presentan los resultados de los experimentos de tiempos resueltos obtenidos bajo excitación pulsada de 270 y 330nm, respectivamente. En este caso, a $t_d = 0\text{ sec}$ los máximos de emisión se presentan en 410 ($\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$) y 480nm ($\lambda_{ex} = 330\text{ nm}$). Dichas bandas de emisión muestran una estructura que evoluciona como función del tiempo de observación después del pulso de excitación haciendo explícita su composición intrínseca.

La figura 4.73 presenta los espectros de excitación de las emisiones de 370 y 500nm observadas en los recubrimientos tratados térmicamente, respectivamente.

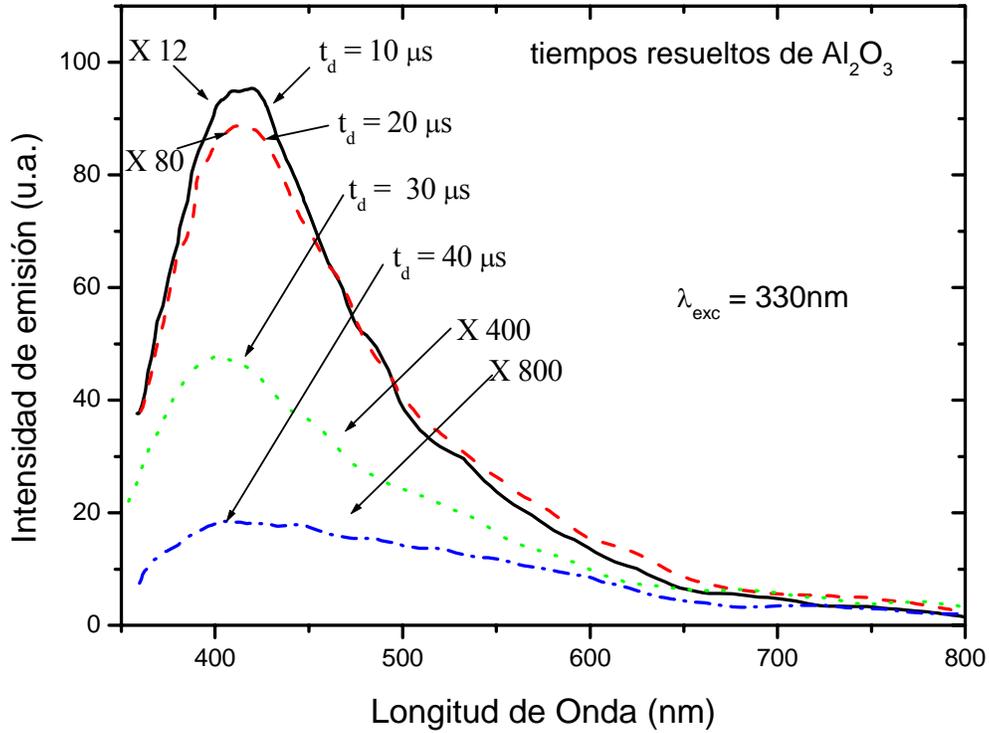


Figura 4.72 Espectros de emisión, $\lambda_{exc}=330\text{ nm}$ (tiempos resueltos), Al_2O_3 , ($T_{rec}=500^\circ\text{C}$)

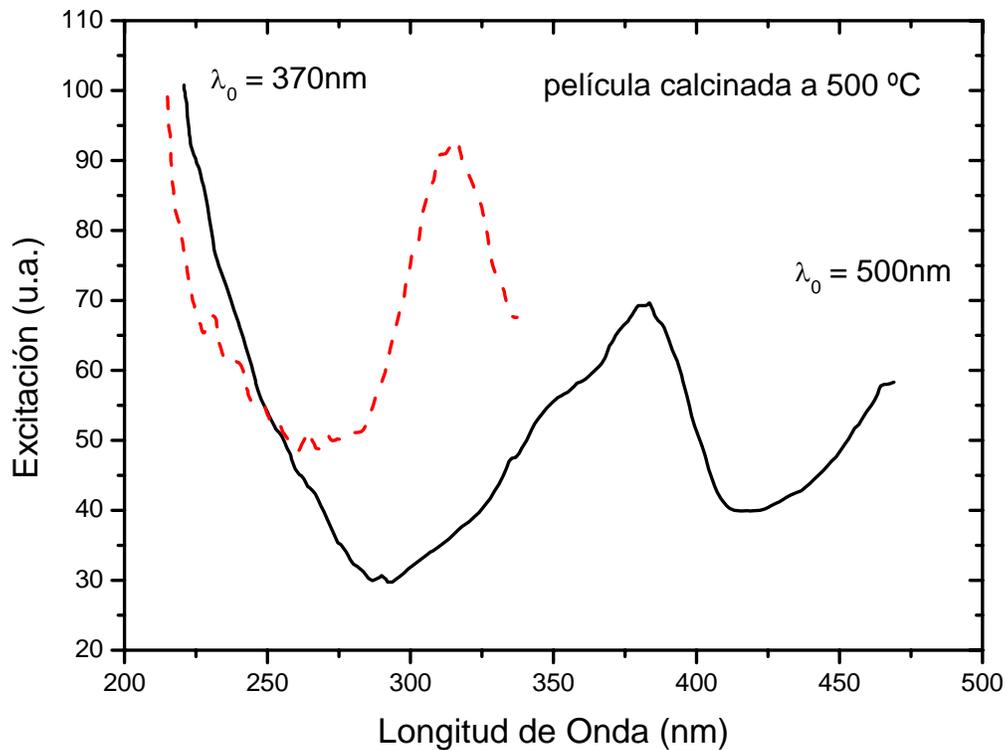


Figura 4.73 Espectro de excitación y emisión con $\lambda_{exc} = 370$ y 500 nm

Con el objeto de lograr una comparación útil para la identificación de los mecanismos de excitación-emisión en las películas en la figura 4.74 se presenta, la superposición de los espectros de emisión ($\lambda_{ex} = 270 \text{ nm}$) y excitación ($\lambda_{em}=500 \text{ nm}$) de las muestras estudiadas en donde la escala de intensidades ha sido ajustada para lograr una mejor interpretación de los resultados experimentales.

Como puede observarse, el máximo relativo que se observa a 370 nm en el espectro de excitación de la emisión en 500 nm corresponde a la posición del máximo relativo que en la misma posición en la banda de emisión del material lo que sugiere la existencia de un proceso de transferencia no-radiativo entre las especies óptimamente activas que son responsables de la emisión de luz en 370 nm y hacia aquellas que contribuyen al máximo relativo en la emisión a 500 nm.

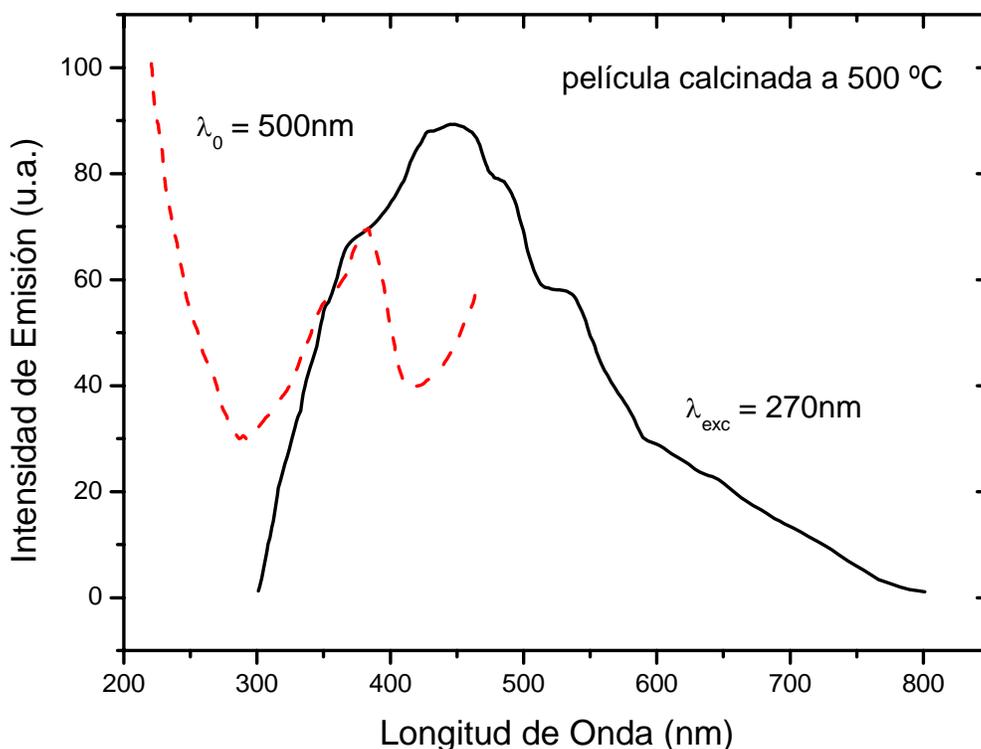


Figura 4.74 Espectro de excitación y emisión con $\lambda_{exc} = 270$ y 500 nm

IV.13 Redes de óxido de aluminio.

En los problemas relacionados con iluminación de luz blanca, las longitudes de onda más cortas de la región UV del espectro electromagnético, son las más comúnmente utilizadas, debido al empleo de vapores de mercurio como fuentes de excitación. Esto ha hecho que se desarrollen un gran número proyectos de investigación con el objetivo de diseñar nuevos materiales luminiscentes de alta eficiencia para ser empleados, bajo excitación de 254 nm (mercurio), en la fabricación de lámparas fluorescentes. Aun en los casos más exitosos, el empleo de mercurio ha derivado en problemas importantes relacionados con contaminación ambiental de suelos cuando no se cuenta con protocolos adecuados para disponer de los desechos que produce el empleo masivo de dichas lámparas.

El desarrollo de nuevos dispositivos emisores de luz ultravioleta en el ultravioleta “profundo” (340-400 nm) (diodos y laseres) representa la posibilidad de poder contar con alternativas como fuentes de excitación en los sistemas de iluminación. En todo caso, el poder contar con nuevos materiales emisores de luz blanca que puedan ser excitados en esta región del espectro electromagnético representa ahora una nueva línea de investigación de importancia fundamental para la conservación del medio ambiente y los suelos.

Por otra parte, dado que los “fósforos” mas populares que pueden ser utilizados para la “conversión” de luz UV-profunda en luz visible incluyen para su síntesis y fabricación el empleo de materiales de alto costo y muy tóxicos como son la plata, el cadmio, el germanio o las tierras raras, el diseño de nuevos “fósforos” que sean estables, eficientes y menos tóxicos representa un problema importante desde muchos puntos de vista. Es en esta dirección en la que se incluye el desarrollo de este proyecto de investigación cuyo objetivo principal es el de lograr la síntesis y la caracterización de nuevos materiales emisores de luz blanca, ambientalmente amigables. Los objetivos que nos propusimos en esta sección son generar redes de oxido de aluminio cuyas propiedades ópticas los hagan ser fuertes candidatos para ser utilizados como emisores de luz blanca bajo excitación en la región de 340-400 nm y compararlas con aquellas observadas en los recubrimientos aislantes.

Propiedades ópticas de las redes de óxido de aluminio.

En las figuras 4.75 y 4.76 se presentan los espectros de emisión característicos de un gel (momolito) de óxido de aluminio envejecido durante 6 meses a temperatura ambiente, cuando es excitado con luz de 270 y 330 nm, respectivamente, como función del tiempo de retardo (delay) después del pulso de excitación. Como puede observarse, en este caso las bandas de emisión son radicalmente diferentes a aquellas observadas en el caso similar de recubrimientos aislantes. En el “monolito” la emisión que se observa cuando la luz de excitación seleccionada corresponde a 270 nm (figura 4.75) corresponde a una banda estructurada en la que claramente pueden identificarse dos máximos relativos en 370 y 500 nm, respectivamente. Por otra parte, bajo excitación en 330 nm, la banda de emisión característica del sólido presenta un solo máximo de emisión en 420 nm y se extiende de 350-600 nm en toda la región visible del espectro electromagnético figura 4.76. En la figura 4.77 se muestran los espectros de excitación de las emisiones en 370 y 500nm, respectivamente.

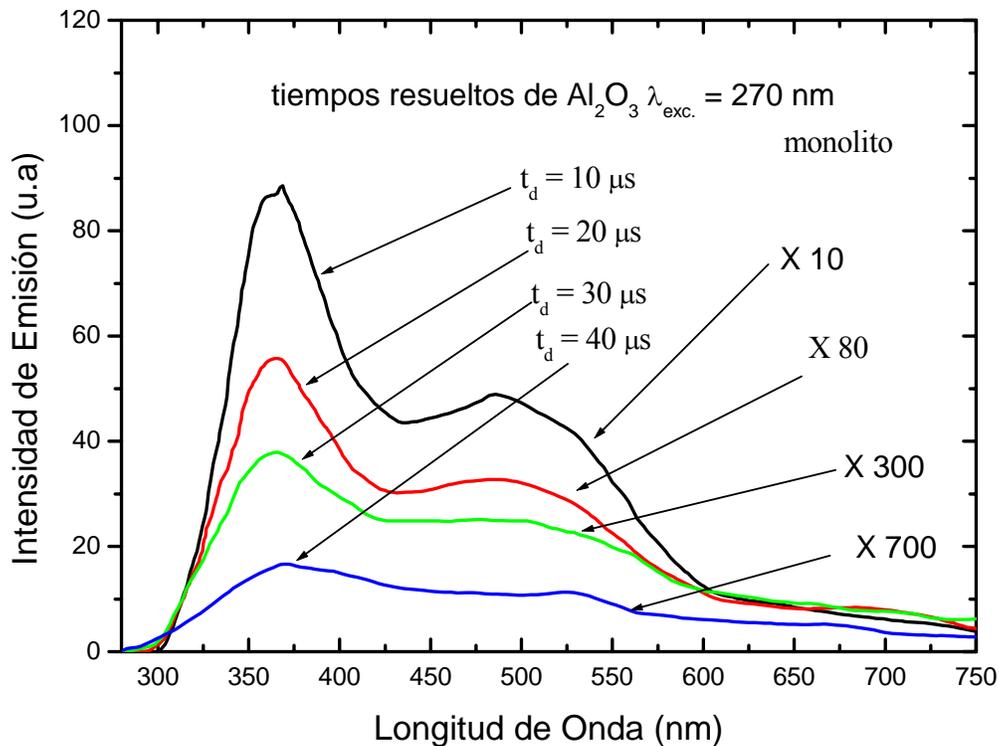


Figura 4.75 Espectro de tiempos resueltos de Al₂O₃ sin calcinar con λ_{exc.} = 270 nm

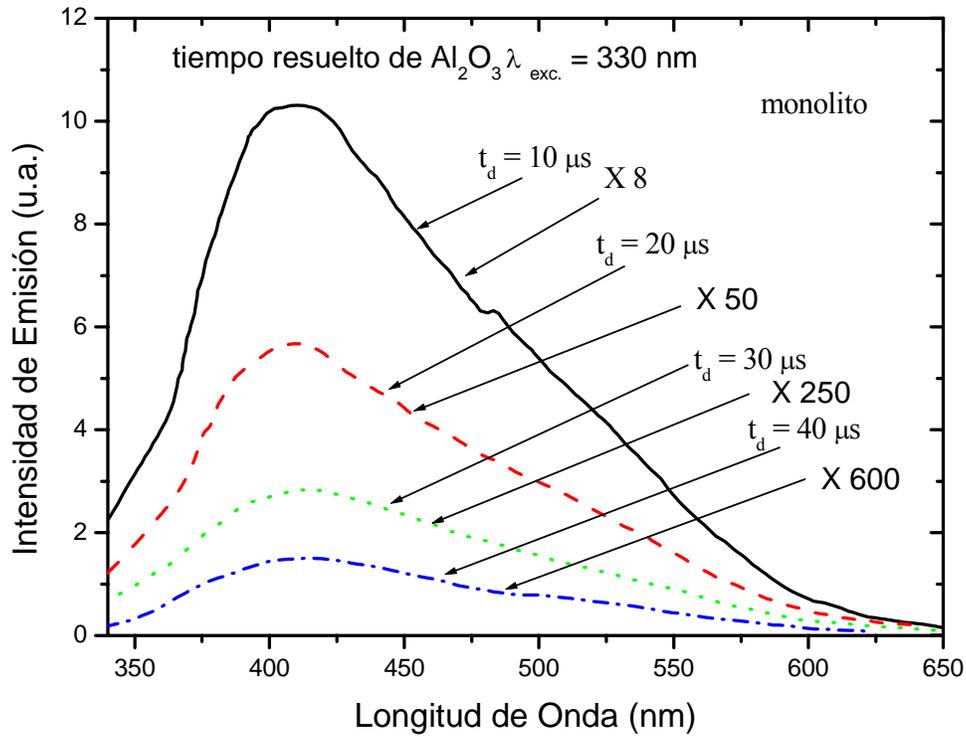


Figura 4.76 Espectro de tiempos resueltos de Al_2O_3 sin calcinar con $\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$

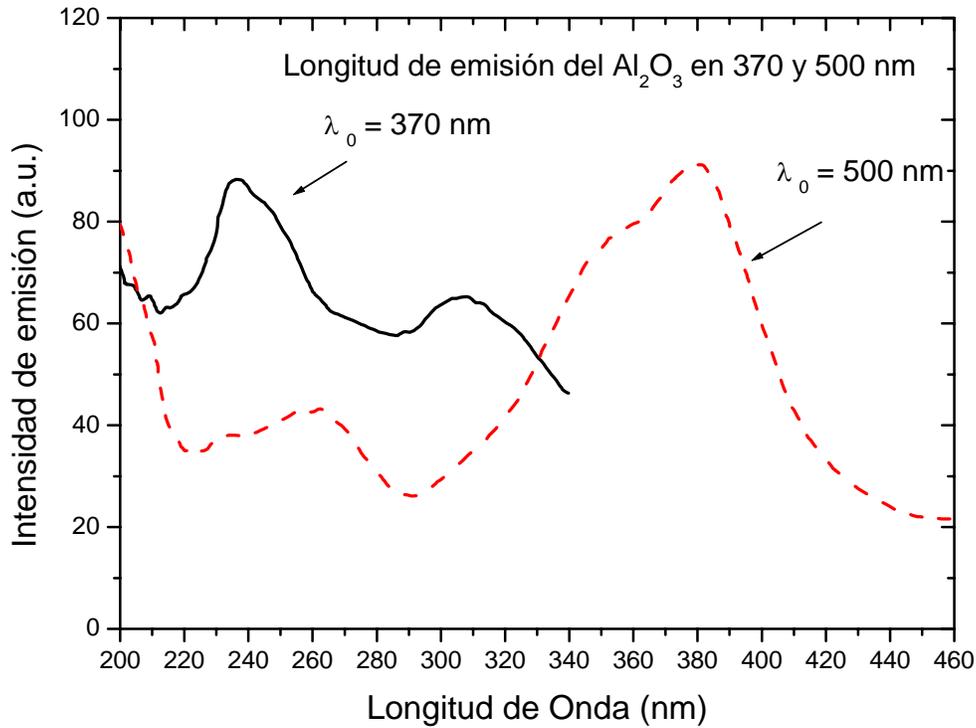


Figura 4.77 Espectro de excitación y de emisión de Al_2O_3 sin calcinar con $\lambda_{\text{exc.}} = 370$ y 500 nm

Diferencias importantes se pueden observar en las propiedades ópticas de las redes de óxido de aluminio cuando éstas son tratadas térmicamente a 500°C por un periodo de 3 hrs. En la figura 4.80 se presenta el espectro de emisión del monolito tratado térmicamente bajo excitación en 270 nm. En este caso, es fácil notar que la banda de emisión cambia radicalmente como función del tiempo de retraso (delay) después del pulso de excitación. Para tiempos $t_d = 0$ s la emisión de la muestra presenta dos máximos en 370 y 500 nm respectivamente mientras que para t_d (tiempo de espera), dicha emisión solo mantiene un máximo en 500 nm y se extiende de 400-700 nm. En el caso de la emisión del sólido excitado en 330nm, ésta se caracteriza por presentar un solo máximo en 500 nm y se extiende también en este caso de 400-700 nm (figura 4.68).. En la figura 4.69 se muestran los espectros de excitación de la luz de 370 y 500 nm, respectivamente, mientras que en la figura 4.70 se muestra la superposición de las bandas de emisión ($\lambda_{exc}=270$ nm) y de excitación ($\lambda_{em}=500$ nm) en donde la escala ha sido ajustada arbitrariamente para facilitar la discusión.

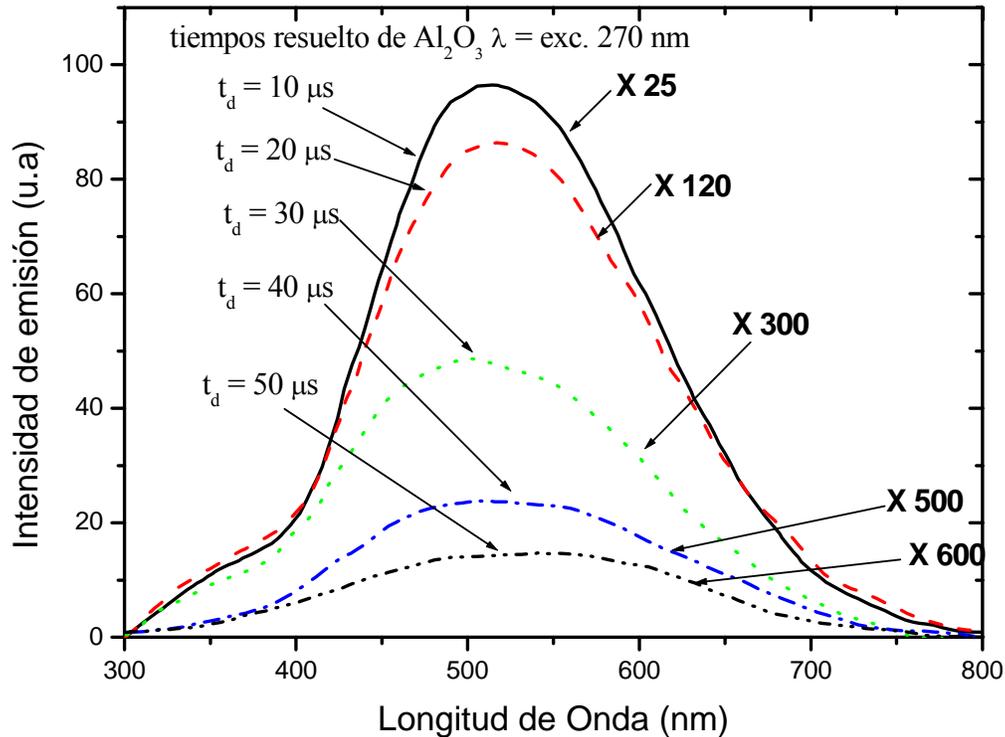


Figura 4.80. Tiempos resueltos de Al_2O_3 calcinados a 500 °C $\lambda_{exc.} = 270$ nm

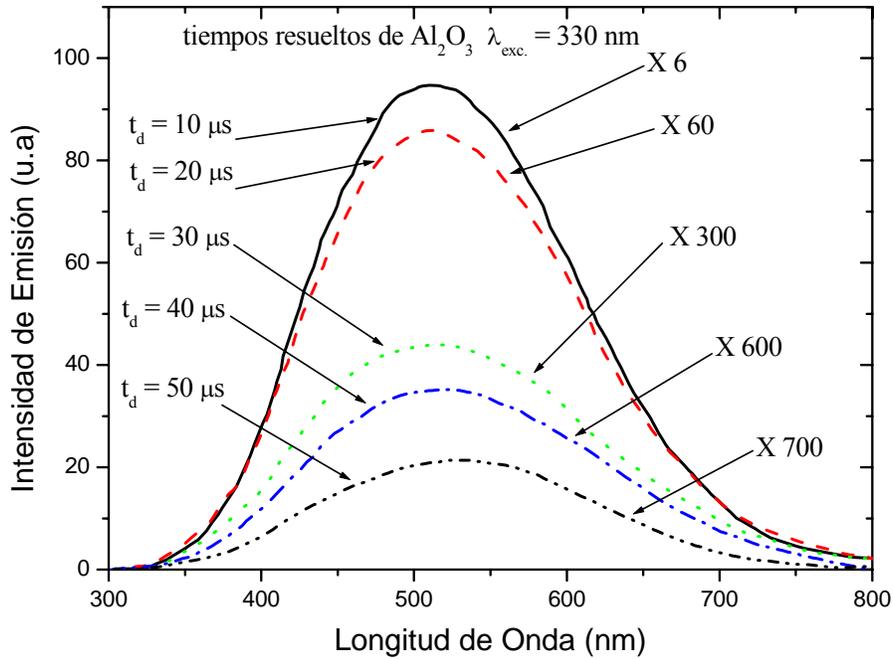


Figura 4.81. Tiempos resueltos de Al_2O_3 calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ $\lambda_{\text{exc.}} = 330 \text{ nm}$

Como puede observarse en esta última figura, la posición del máximo relativo en 370 nm presente en el espectro de excitación de la luz de 500 nm corresponde a aquella en la que también se observa el el pico máximo relativo de emisión cuando la muestra se excita en 270 nm .

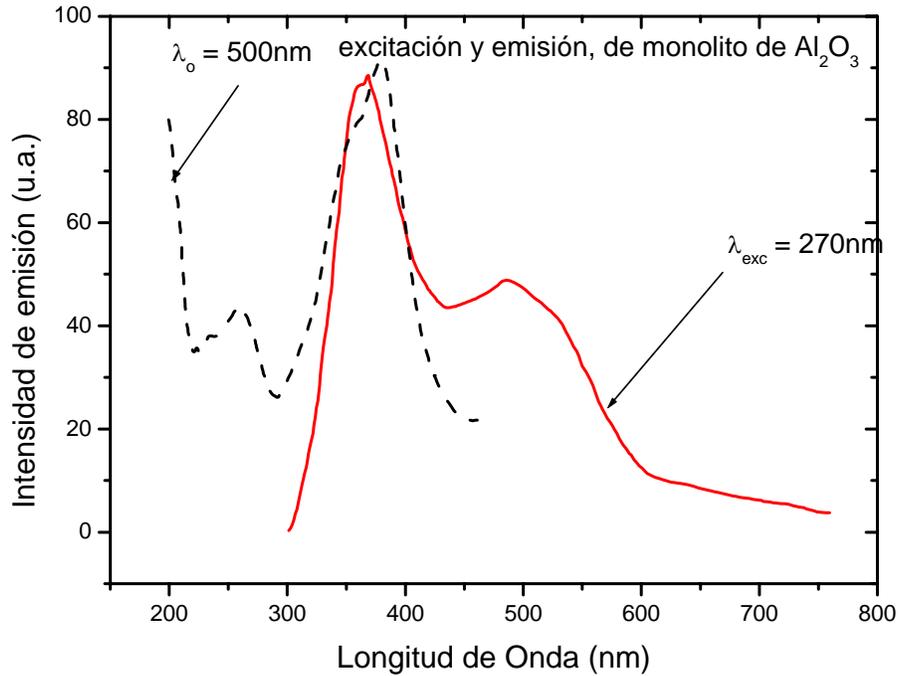


Figura 4.80. Espectro de emisión y excitación con $\lambda = 270$ y 500 nm .

Nuevamente, como en el caso de las películas, este hecho sugiere la presencia de un mecanismo de transferencia no-radiativo que redistribuye la energía en el sistema desde los centros responsables del emisor UV (370nm) hacia aquellos que contribuyen a la luz de emisión con máximo en 500 nm.

Como es posible observar a partir de los resultados experimentales mostrados anteriormente, los sistemas de recubrimientos y de redes de óxido de aluminio presentan características ópticas diferentes que corresponden a los diferentes protocolos de preparación y al tratamiento térmico, definidos en cada caso.

En cuanto al origen de las diferentes componentes que se observan en los espectros característicos de cada sistema, la identificación más plausible permite identificar a la emisión visible que se observa en cada caso como una banda compuesta de 3 componentes cuyas intensidades relativas dependen de la longitud de onda de excitación y de las características físicas de cada sistema. En el caso de la banda de emisión con máximo alrededor de 370 nm, esta se observa también en el espectro de emisión del alcóxido de aluminio empleado como precursor de cada uno de los sistemas ópticos estudiados como parte de este trabajo. Dicha emisión permanece observable aún en el caso de monolitos calcinados a 800°C (Figura 4.81).

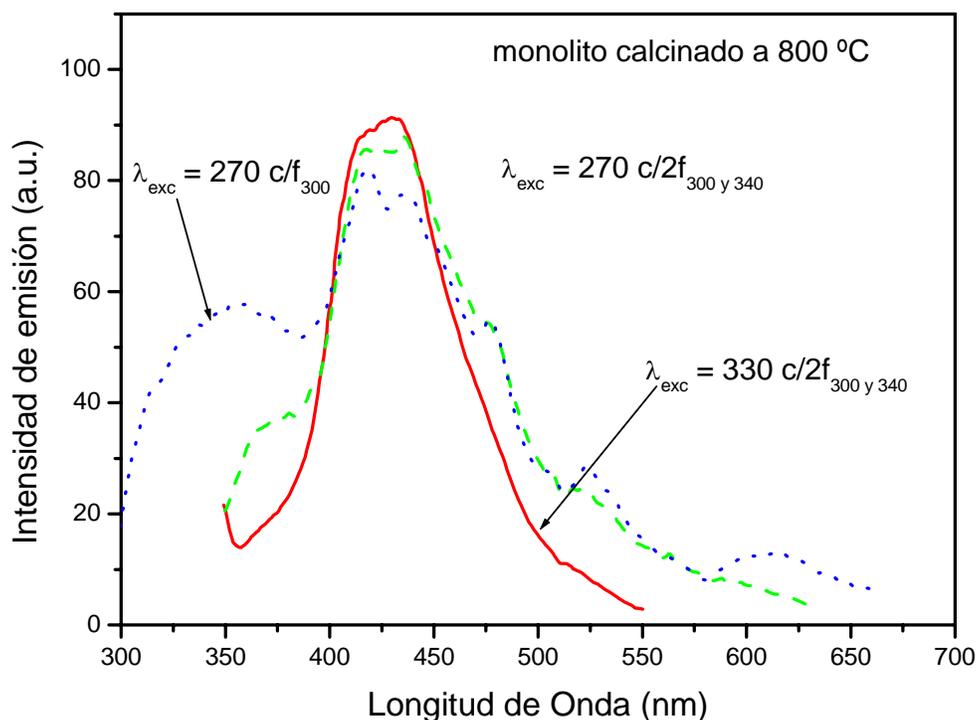


Figura 4.81 Espectro de emisión del monolito calcinado a 800 °C

Como se ve en las curvas de la figura 4.81, en el espectro de excitación de la luz de emisión de 500 nm, la estructura de dicho espectro permite identificar máximos relativos en 300, 340 y 370 nm. Las dos primeras bandas de excitación han sido estudiadas y han sido asignadas a la presencia de defectos puntuales deficientes en oxígeno mientras que aquella que ocurre a 370 nm no ha sido reportada en la literatura con anterioridad y representa una nueva posibilidad de lograr una excitación óptica del sistema en regiones “profundas” de la región uv del espectro electromagnético.

En este caso, como resultado de este trabajo es posible asignar de manera tentativa el origen de dicha banda a una hidrólisis incompleta del alcóxido de partida, que es capaz de servir también como fuente de excitación de la banda verde de emisión centrada en 530 nm. Esta última desaparece a altas temperaturas y su dependencia en intensidad como función del tratamiento térmico de los sistemas estudiados permite asociarla con contaminantes de grupos carbonilo residual que se encuentran presentes en cada muestra como remanentes orgánicos del proceso de gelación. Cabe mencionar que las asignaciones discutidas en el párrafo anterior son tentativas y que provienen del análisis consistente de los resultados experimentales presentados en esta sección, sin embargo una identificación definitiva involucrará el estudio de cada uno de los sistemas discutidos por medio de técnicas complementarias como puede ser la NMR. Esta última observación se hace sin menoscabo del sentido de la interpretación con la que se cuenta actualmente, a partir de los datos provenientes de la literatura de referencia empleada para la realización de este trabajo.

CAPÍTULO V

Conclusiones y perspectivas

Los resultados más relevantes del trabajo realizado en esta Tesis, en la cual se desarrollaron exitosamente métodos de síntesis basados en el procedimiento sol-gel, para obtener una serie de compuestos y sistemas químicos, con importantes aplicaciones en la tecnología actual son descritos a continuación

1.- La hidrólisis-condensación del alcóxido metálico $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, apoyada *con* la utilización, como agentes de ahormado, de tensoactivos catiónicos apropiados como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), produjo óxidos de estaño SnO_2 mesoestructurados, con tamaño de poros comprendidos entre 5.5 y 9.5 nm. Estos materiales pueden ser aplicados como soportes de catalizadores en la desintegración y reformación catalíticas de naftas pesadas de petróleo.

2.- Se ha desarrollado un nuevo método de obtención de materiales mesoporosos *sin* necesidad de utilizar agentes tensoactivos; la eliminación de esta necesidad, es un resultado importante, de cuyo descubrimiento esta Tesis es la primera en informar. Se encontró que al variar tanto el tiempo de envejecimiento de los oligómeros en el alcóxido que polimeriza, como las relaciones molares $[\text{H}_2\text{O} : \text{Sn}(\text{OAm}^t)_4]$, se obtienen materiales con diferentes texturas (microporos y mesoporos) con tamaños que varían entre 2 y 5 nm y con diferentes resistividades eléctricas. Estos materiales, obtenidos como películas delgadas, se pueden proponer como sensores de gases reductores (CO , H_2).

3.- Se sintetizaron compuestos laminares de $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)\text{H}_2\text{O}$, tanto en fase cristalina como amorfa, con distancias inteplanares entre 0.70 y 0.85 nm y áreas específica de superficie de $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los espectros de ^{31}P RMN muestran claramente la estructura de grupos HPO_4^{2-} enlazados a tres diferentes átomos de estaño. Estos materiales pueden ser utilizados como intercambiadores catiónicos.

4.- Se prepararon por inmersión películas delgadas de estannato de cadmio Cd_2SnO_4 , obteniéndose estructuras de tipo espinela, con baja resistividad eléctrica ($0.474 \times 10^{-4} \Omega m$), con brechas de energía (band gap) del orden de 2.8 eV y transparencias del 80%. Se encontró que la conductividad eléctrica de las películas es función directa de su espesor, pero cuando éste es exagerado la transparencia de ellas decrece substancialmente, así como la calidad de sus propiedades ópticas.

5.- Variaciones sistemáticas de la relación molar $R = [H_2O/TEOS]$, permiten la obtención de películas delgadas de sílice SiO_2 depositadas sobre placas conductoras de óxido de estaño-óxido de indio (ITO); las espesores de estas películas están comprendidos entre 200 y 300 nm, y con índices de refracción n entre 1.46 y 1.50, que son semejantes a las presentes en los cristales líquidos comerciales de tipo 5CB ($n=1.48$). Estas películas aislantes de SiO_2 tienen entonces muy buenas e importantes posibilidades de aplicación en sistemas de control óptico de radiación.

6.- Se ha desarrollado un nuevo procedimiento químico que utiliza reacciones de hidrólisis-condensación controlada, que permite la obtención de monolitos y películas delgadas de Al_2O_3 . Estos materiales, ópticamente transparentes, pueden ser excitados por radiación ultravioleta (270 y 330 nm), emitiendo y posteriormente luz en una banda continua comprendida desde 340 nm en el ultravioleta y que se extiende prácticamente sobre toda la región del visible hasta los 750 nm. Esta extraordinaria amplitud en la emisión de luz, origina un emisor de luz blanca (fósforo blanco), con muy importantes posibilidades de aplicación en el campo tecnológico.

PERSPECTIVAS

♣El dióxido de estaño (SnO_2), es un material con gran capacidad de detección de gases reductores; esta característica lo hace muy útil en la conversión de parámetros físicos o químicos en señales eléctricas, pudiendo entonces ser aplicado en el monitoreo industrial de gases, y en la automatización de proceso industriales.

♣Para el caso de las películas de Cd_2SnO_4 , los resultados permiten proponerlas para resolver problemas relacionados con el diseño de electrodos transparentes en la región del infrarrojo cercano, además como colectores de radiación solar.

♣En lo referente a las películas de SiO_2 , la necesidad de desarrollar nuevas posibilidades para lograr recubrimientos inorgánicos, aislantes con índice de refracción alrededor de 1.46, en la tecnología de cristales líquidos (CL) para el control de sistemas óptico de radiación: se hace necesario poder cubrir el conductor transparente de óxido de indio estaño (ITO) con SiO_2 que es un material tipo de “elemento pasivo” dado que los polímeros orgánicos (poliimid) empleados para la orientación de los CL en la celda no presentan propiedades aislantes muy importantes, por lo que al operar las celdas, se presentan problemas de corto eléctrico durante el proceso de orientación de las moléculas de cristal líquido por medio de un campo eléctrico externo. En la figura 5.2 se presenta un esquema de una celda de cristal líquido, y en la figura 5.3 se muestra un prototipo en el cual se aplican las películas de SiO_2 como aislantes en la celda funcionando a diferentes voltajes.

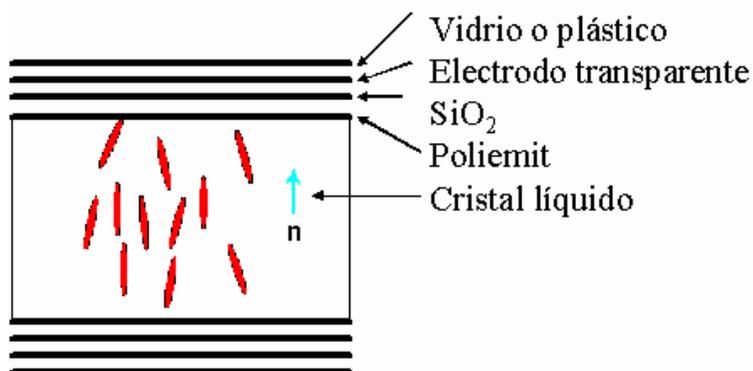
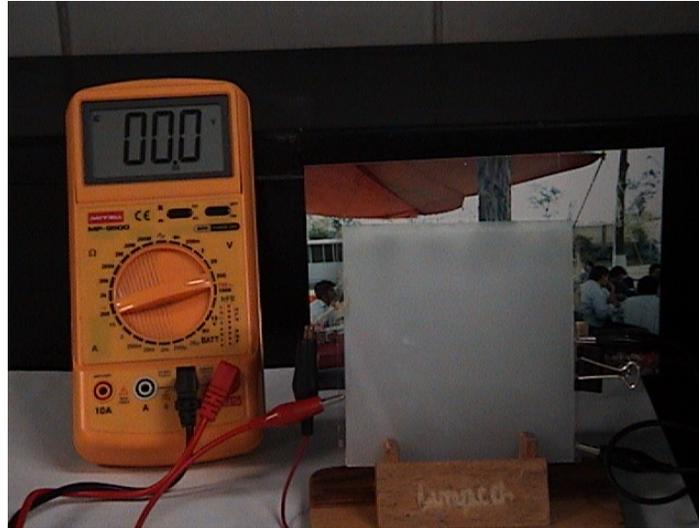
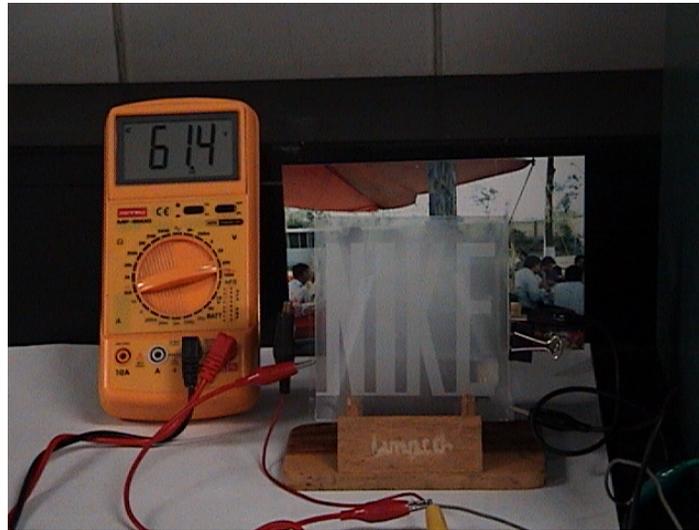


Figura 5.2 Representación esquemática de una celda de cristal líquido nemático

a)



b)



c)

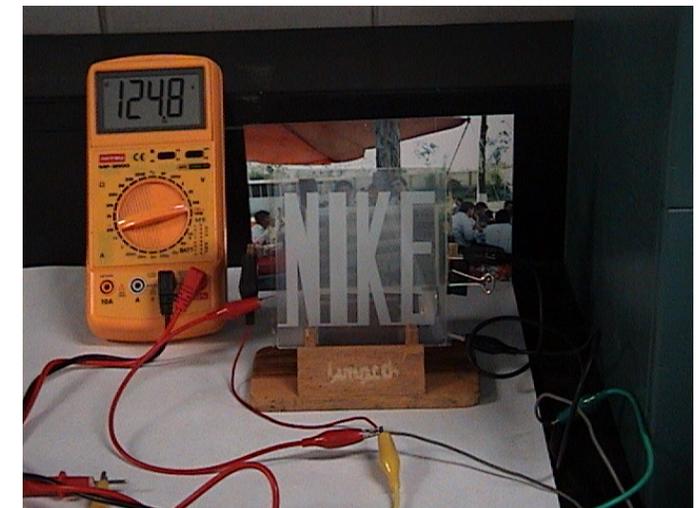
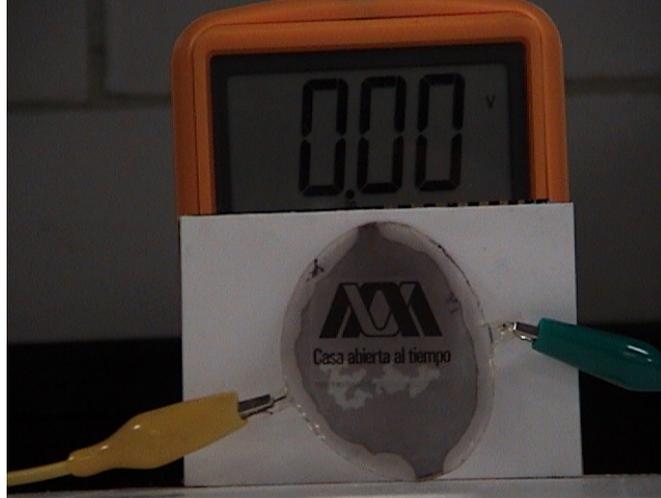


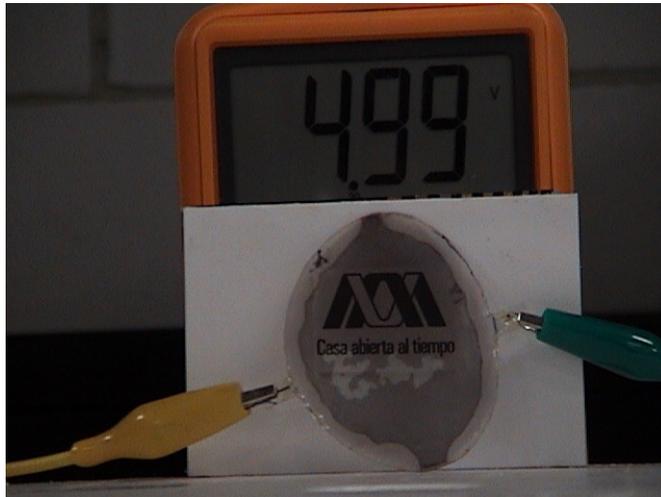
Figura 5.3 fotografías de la celda prototipo a) apagada, b) con un voltaje de 61.4 V. c) Con voltaje de 124 V

En la figura 5.4 se presenta un prototipo de plástico de una celda de cristal líquido con colorante. Esta celda permite el control óptico de radiación por medio de un campo eléctrico.

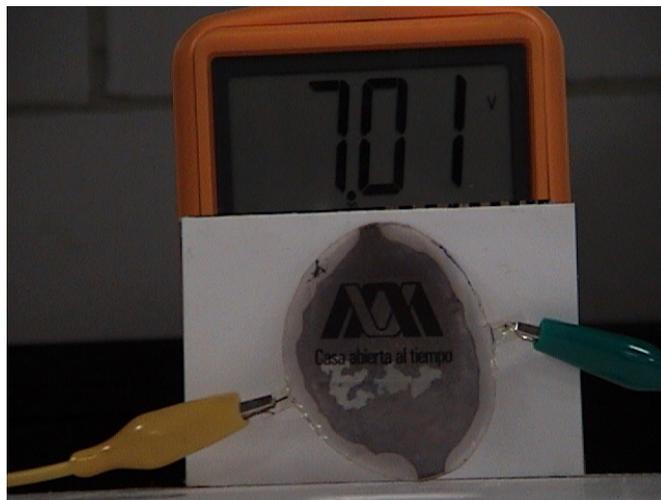
a)



b)



c)



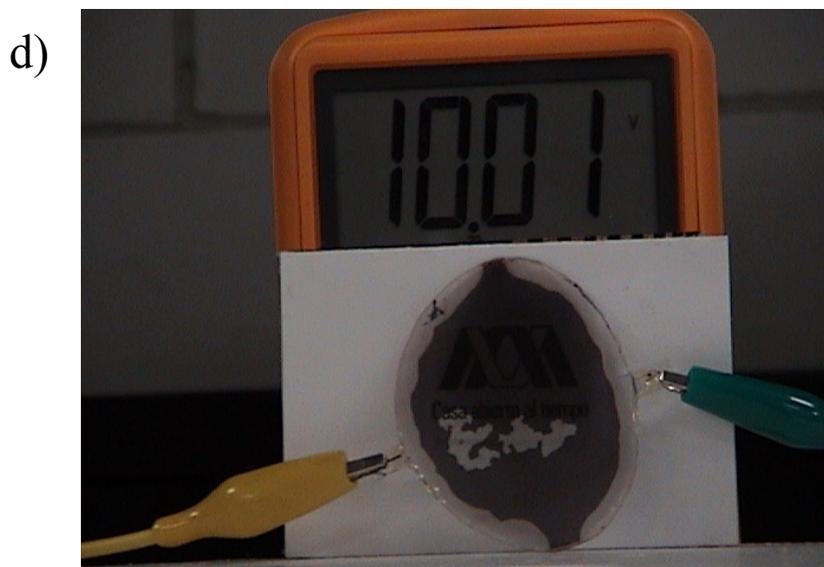


Figura 5.4 fotografía del prototipo de una celda de plástico con diferentes aplicaciones de voltaje a) Apagada b) 4.99 V c) 7.01 V d) 10.1 V

♣ Los sistemas de redes de óxido de aluminio Al_2O_3 poseen muchas propiedades importantes, antes mencionadas en el capítulo IV, y una amplia aplicación en diferentes campos de la ciencia y tecnología. Debido a la importancia que representa este material, hemos estudiado su comportamiento con respecto a su excitación con radiación ultravioleta, comportamiento que corresponde al de un material luminiscente. Este nuevo tipo de óxido de aluminio Al_2O_3 , presenta grandes posibilidades en cuanto a su utilización como un fósforo “blanco” en aplicaciones ambientalmente amigables pues este fósforo es necesaria la utilización como materiales sustituto del mercurio (Hg) presentes en todos los tubos fluorescentes comerciales actuales. En las figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se presentan, los primeros resultados que hemos obtenidos, excitando con luz ultravioleta de 366 nm de la región de la región profunda del ultravioleta del espectro magnético. Observase en la figura 5.6 la calidad de la luz blanca obtenida, pues se distingue muy claramente el “arco iris” de la tarjeta detrás del recipiente con el fósforo de Al_2O_3 . Así mismo, en la figura 5.7 nótese la intensidad de luz blanca producida por el fósforo.



figura 5.5 emisión del material VCMW95 expuesta a radiación ultravioleta

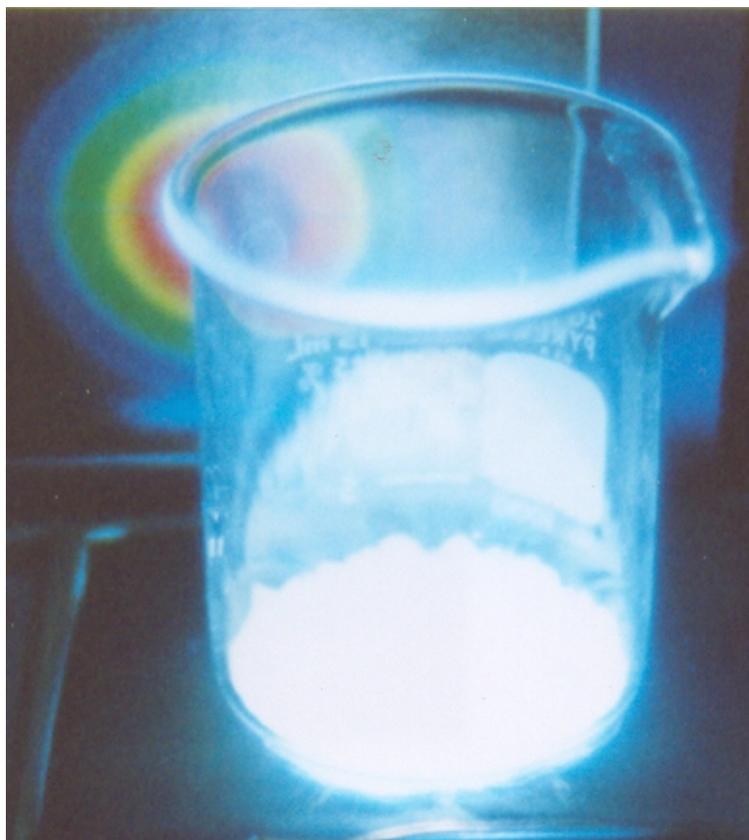


Figura 5.6 Emisión de luz de la muestra VCMW93

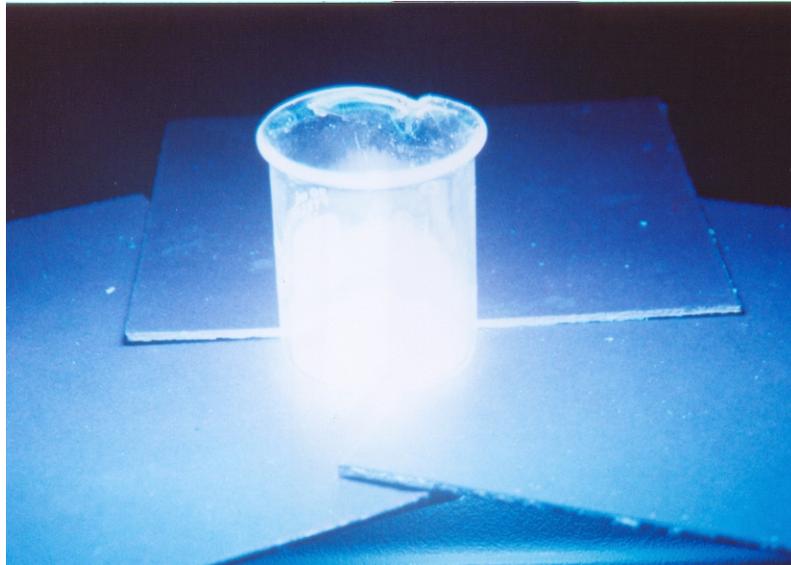


Figura 5.7 Emisión de luz de la muestra VCMW96

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Ebelmann, J.J., *Ann.*, 57, 331 (1846)
- 2.- Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 145, (1956).
- 3.- Weiser, H.B. and Milligan, W.O. in “Advances in Colloid Science”, Kraemer, E., Ed., Interscience, NY, vol 1, p. 227, (1942).
- 4.- Iler, R.K., “The Chemistry of Silica: Solubility, Polimerization, Colloid and Surface Properties”, Wiley, N.Y., (1979).
- 5.- Roy, R., and Osborn, E.F., *Am. Mineral.*, 39, 853, (1954).
- 6.- Roy, D.M. and Roy, R., *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 147, (1955).
- 7.- Dislich, H., *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, 10, 363, (1971.).
- 8.- Uhlmann, D.R., Zelinski, B.J., Teowere, G., Boulton, J.M., Koussa, A., *J. Non-Cryst Solid* 129 76 (1991)
- 9.- Uhlmann, D.R., Motakef, S., Sutaratwala, T., Wade, R., Teowee, G., Bulton., J M, J. *Sol Gel Sci Tech.* 2 335 (1994)
- 10.- Gvishi, R. Reisfeld, R., *J. Non-Cryst Solids* 128, 69(1991)
- 11.- Kobayashi, Y., Kurokawa, Y., Imai, Y., Muto, S., *J. Non-Cryst Solid* 105, 198 (1988)
- 12.- Fujishima, A., Honda, K., *Nature* 238, 37 (1972)
- 13.- Yoko, T., Kamiya, K., Sakka, S., *Dinki Kagaku*, 54, 284(1986)
- 14.- Yoko, T., Inagaki, Y., Sakka, S., *Res Pep Asahi Glass Foundation* 56, 13 (1992)
- 15.- Zusman, R., Rottman, C., Ottolenghi, M., AvnIR, D., *J. Non-Cryst Solid* 122, 107 (1990)
- 16.- Yoko, T., Kamiya, K., Sakka, S., *Dinki Kagaku* 54, 284(1986)
- 17.- Luth, W.C., and Ingamells, C.O., *Am. Miner.*, 50, 255 (1963).
- 18.- Matijevic, E., Hsu, W.P., *J. Coll. Interface Sci.*, 118, 506 (1987).
- 19.- Matijevic, E., *Accs. Chem. Res.*, 14, 22 (1981).
- 20.- Tamura, H. and Matijevic E., *J. Coll. Interface Sci.*, 90, 100 (1982).
- 21.- Regazzoni, A.E. and Matijevic, E., *Coll. Surf.*, 6, 189 (1983).
- 22.- Paola, A. and Matijevic, E., *Eur. Pat. Appln. E.P.* 212, 935, 4 March (1987).
- 23.- J.Livage, M. Henry, and C. Sanchez, *Progr. Sol. St. Chem.*, vol. 18, No.4 , p.259, (1988)

-
- 24.- Bjerrum, N., ZPhys. Chem., 52, 336 (1907).
 - 25.- Sillen, L. G., Quart. Rev., 13, 146 (1959).
 - 26.- Bae, C. F., Mesmer, R. E., The Hydrolysis of cations, Willey, New - York (1976).
 - 27.- Khaskin, G. I., Dokl. Akad. Nauk SSSR. 85, 129 (1952).
 - 28.-J. Livage and M. Henry, Ultrastruct. Proc. of Adv. Mats., J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Eds., N.Y., p.183 (1988),
 - 29.- Sanderson, R. T., Science., 114, 670 (1951).
 - 30.- Rollinson, C.L., The chemistry of the coordination compounds. J.C Bailar Ed.Reinhold New-York p. 448, (1956).
 - 31.- Ardon, M., Magyor, B., J. Am. Chem. Soc., 106 , 3359, (1984).
 - 32.- Ardon, M., Bino, A., Michelson, K., J. Am. Chem. Soc., 109 , 1986, (1987).
 - 33.- Baran, V., Coord. Chem. Rev., 6, 65, (1971).
 - 34.- Eigen, M., Pure Appl. Chem 6 , 97, (1963).
 - 35.- Kruger, H., Chem. Soc. Rev., 11, 227, (1982).
 - 36.- Pearson, R. G., J. Chem. Educ. 38 , 164, (1961).
 - 37.- Scherer, G.W., Brinker, C. J., Roth, E.P., J. Non-Cryst. Solids. 72, 369, (1985).
 - 38.- Scherer, G.W., J. Non-Cryst. Solids. 72, 369, (1985).
 - 39.- Matijevic, E., Ann. Rev.Mater. Sci. 15 ,483, (1985).
 - 40.- Matijevic, E., Bell, A., Brace, R., Mc, Fadyen, P., J. Electrochem. Soc. 120 , 893, (1973).
 - 41.- Matijevic, E., Prog. Colloid. Polymer. Sci. 61, 24, (1976).
 - 42.- Matijevic, E., J. Colloid. Interface. Sci. 58, 374, (1977).
 - 43.- Matijevic, E., Pure. Applied. Chem. 50 , 1193, (1978).
 - 44.- Matijevic, E., LangmuIR. 2 , 12,(1986).
 - 45.- Sapiezsko, R.S., Patel, R.C., Matijevic, E., J. Phys. Chem. 81 , 1061, (1977).
 - 46.- Strahm, V., Patel, R.C., Matijevic, E., J. Phys. Chem. 83 , 1689, (1979).
 - 47.- Fries, P.H., Jagannathan, N.R., Hering, F.G., Pate, G.N., J. Phys. Chem. 91 , 215, (1987).
 - 48.- Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Gaur, D.P., Metal Alkoxides, Academic Press, London 1978.
 - 49.- Klein, L.C., Ann, Rev. Mater. Sci., 15 , 227, (1985).

-
- 50.- Sanchez, C., Livage, S., Henry, M., Babonneau., J. Non-Cryst. Solids 100 , 65, (1988).
- 51.- Livage, S., Henry, M., Ultrastructure Processing of Advances Ceramics. Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R., Eds Wiley, New-York. (1988).
- 52.- Alquier, C., Vandenborre, M.T., Henry, M. J. Non-Cryst. Solids 79 , 383, (1986).
- 53.- Pouxviel, J.C., Boilot, J.P., Beloeil, J.C., Lallemand, J.Y.,J. Non-Cryst. Solids 89 , 345, (1987).
- 54.- Aelion, R., Loebel, A., EIRich, F., J. Am. Chem. Soc. 72 , 1605, (1950).
- 55.- Schmidt, H., Scholze, H., Kaiser, A., J. Non-Cryst. Solids 63 , 1, (1984).
- 56.- Winter, G., J. Oil and Colour Chemist's Association 34 , 30, (1953).
- 57.- Barringer, E.A., Bowen, H.K., LangmuIR, 1 , 414, (1985).
- 58.- Barringer, E.A., Bowen, K.K., LangmuIR, 1 , 420, (1985)
- 59.- Hartel, R.W., Berglund, K.A., Better Ceramics Through Chemistry II. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S (1986).
- 60.- Aelion, R., Loebel, A., EIRich, F., J. Am. Chem. Soc. 72 , 1605, (1950).
- 61.- Bradley, D.C., Adv. Chem. Ser.,24, 10, (1959).
- 62.- Schaeffer, D.W., Keefer, K.D., Better Ceramics Through Chemistry II. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S (1986).
- 63.- Brinker, C.J., Keefer, K.D., Schaeffer, D.W., Assink, R.A., Kay, B.D., Ashley, C.S., J. Non-Cryst. Solids 63, 45, (1984).
- 64.- Prassas, M., Hench, L.L., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Hench, L.L., Ulrich, D.R., Eds. Wiley, New-York, (1984).
- 65.- Yoldas, B.E., J. Mater. Sci. 21, 1087, (1986).
- 66.- Chen, K.C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J.D., J. Non-Cryst. Solids 81, 227, (1986).
- 67.- Debsikdar, J.C., J. Non-Cryst. Solids 86, 241, (1986).
- 68.- Debsikdar, J.C., J. Mater. Sci., 20, 44, (1985).
- 69.- Orcel, G., Hench, B.L., Better Ceramics Through Chemistry. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 32, North Holland, New-York (1984).
- 70.- Ulrich, D.R., Amer. Ceram. Soc Bull., 64, 1444, (1985).
- 71.- Mehrotra, R.C., Bobra, R., in Metal Carboxylates, Academic Press, London. (1983).
- 72.- Pope, E.J.A., Mackenzie, J.D., J. Non-Cryst. Solids 87, 185, (1986).

- 73.- Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., J. Non-Cryst. Solids 89, 206, (1987).
- 74.- Sanchez, C., Babonneau, F., Doeuff, S., Leautic, A., Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R., Eds. Wiley, New-York, (1988).
- 75.- Mehrotra, R.C., Bobra, R.C., Gaur, D.P., in Metal β -Diketonates and allied derivatives Academic Press, London (1978).
- 76.- Unuma, H., Tokoka, T., Suzuki, Y., Furusaki, T., KodaIRa, K., Hatsushida, T., J. Mater. Sci. Lett., 5, 1248, (1986).
- 77.- Debsikdar, J.C., J. Non-Cryst. Solids 87, 343, (1986).
- 78.- Emeli, M., Incoccia,L., Mobilio, S., Fagherazzi, G., Guglielmi, J., J. Non-Cryst. Solids 74, 11, (1985).
- 79.- Livage, J., Better Ceramics Through Chemistry. II Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S., Pittsburg(1986).
- 80.- A.P Thorne. "Spectrophysics" Chapman and may and Science Paperbacks. London.
- 81.- Baldassare Di Bartola. Optical Interaction in Solid" John Wiley and sons, Inc.
- 82.- D. Curie "Absorption and Emisión Spectra Capítulos del libro :
Optical Properties of Ion in Solids Editado por Baldassare Di Bartolo.Plenum Press.
- 83.- Clifford C. Klick and James. H. Schulman. Luminiscence in Solids. Solids State Physics Vol. 5 Academic Press.
- 84 .-Cowley , J.M. Diffraction Physics 2da .ed. North Holland Amsterdam (1981)
- 85.- Cullity, B. D. Elements of X-ray Diffraction 2a ed. Addison Wesley Reading Mass 1978
- 86- Klug, H.P. Alexander, L.E. X-ray diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous materials 2a ed. John Wiley ., New York (1974)
- 87 .-William. F. S Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales Mc. Graw Hill.
- 88.- King, G. W., Spectroscopy and molecular Structure Holt Rinehart and Winston . New York 1964
- 89.- Hobart, H.W . Métodos instrumentales de análisis 7a ed. Grupo Editorial Iberoamericana, 313-315,1(991)
- 90.- Morcillo, R.J. Espectroscopia Infrarroja 2da. Programa regional de desarrollo científico y Tecnológico OEA Washington, D.C. (1981).

- 91.- D.B. Williams and C.B. Carter (Ed.) Transmission Electron Microscopy: a Textbook for materials Science, Plenum Press New York (1996)
- 92.-G. Schmid (Ed.) Clusters and Colloids: From Theory to Applications, VCH, Venheim (1994).
- 93.- O Dulub, W Hebenstreit and U Diebold, Imaging Cluster Surface with Atomic Resolution: The Strong Metal-Support Interaction state of Pt Suporte on TiO₂(110) Physical Review Letters 84, (16) 3646-3649, (2000)
- 94.-S. Bernal, F. J. BotanaJ, J, Calvino, C. Lopez J.A. Pérez-Omil and J.M. Rodriguez-Izquierdo, High-resolution electron microscopy investigation of metal –support interaction in Rh/TiO₂, Journal of the Chemical Society, Faraday Trans,92, (15) 2799-2809, (1996).
- 95.- S. Bernal, J.J. Calvino, M. A. Cauqui, J. A. Pérez Omil, J.m. Pintado and J.M.Rodriguez-Izquierdo, Imagen simulation and experimental HREM study of the metal dispersion in Rh/CeO₂ catalysts Influence of the reduction/reoxidation conditions Applied Catalysis B: Evironmental 16, 127-138 (1998)
- 96.-Rouquerol J. Avnir D. Everett D.H., Fairbridge C. Aynes M. Pernicone N. Ramsay J.D.F. Sing K.S.W and Unger K.K en Rouquerol J. Rodriguez-Reynoso F., Sing K.S.W and Unger K.K Sutdies in Surface Science and Catalysis Characterization of porous Solids Londres 33, (1974).
- 97.- Ponce V. Adsorption on solids Butterworths Londres (1974)
- 98.-Rouffignac,, E La adsorción y las propiedades texturales de los sólidos catalíticos. Series Científicas IMP. (1986)
- 99.-Mc. Clellan, A. L. and Hansberg, H.F. J. Colloid and interface Sci. 23, 577-599, (1967).
- 100.- Gregg, S.H. and Sing K.S.W Adsorption on Surface Area and Porosity, Longmans Londres (1982)
- 101.- Born, M.. E. Wolf Principle of Optics 3Ed. Pergamon Press Oxford (1965)
- 102.- R. J. Archer, J. Opt. Soc. Am. 52, p.1970 , (1962)
- 103.- W.R Runyan “semiconductor Measurements and Instrumentation Mc.Graw Hill New York (1975).
- 104.- N.J. Arfsten, A. Eberle, J. Otto, A. Reich, J. Sol-gle Sci. and Tech, 8, 1099-1104, (1997).
- 105.- F. Belleville, H.G. Floch SPIE 1758 Sol-gel Optics 43-47, (1992).

-
- 106.- O. Stern, Z. Elektrochem , 508, (1924).
- 107.- H. Shröder, Physics, of thin films, Academic Press, New York London. 5, 87-141, (1969).
- 108.- H. Dislich, angew Chem. Int, 6, 363, (1971).
- 109.-D. Meyerhofer, J. Appl. Phys. 49, 366-372, (1978).
- 110.- J.H. Lai, Polymer Engineering and science 19, 1117-1121, 1979.
- 111.- C. Velásquez O. M. Q. Thesis Department of Chemistry, of Universidad Autónoma Metropolitana (1998)
- 112.- I. M. Thomas, US Patent 3,946,056 (1976).
- 113.- Clough, T. J. Grosvenor, V.L. Pinsky N. US Patent 5317132, 1994
- 114.- Murkherjee, a. US Patent 4959257, 1990
- 115.- Tong, H Hu, C., M. US Patent 5652477, 1997.
- 116.- Cahill, J. W. US Patent 5284705, 1994
- 117.- Houn, K.H Bull, Inst. Chem Acad. Sin. 29, 19,.(1982)
- 118.- Gazdag, R Seyfried, E, Ligeti, Z. Adv.Liq,Cryst. Res. Appl. Proc. Liq. Cryst. Conf. Soc. Countries, 3rd vol, 2 .1137, (1981).
- 119.- Kane, J. Ling, M. Usapatent 4728581, 1988.
- 120.- Berger, F. Beche, E. Berjoan, R Klein, D., Chambaudet, Appl. Suf.. Sci. 9,93,. (1996)
- 121.-Kim, K.H., Park, C. G J. Electrochem. Soc. 138 (8), 2408. (1991)
- 122.- Dimeo, F., Jr., Semancik, S., Cavicchi, R. E., Suehle, J. S., Caparala, P., Tea N. H. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 415, 231. (1996)
- 123.-Brow, J.R., Cheney, M.T Haycock, P.W Houlton, D.J., Jones, A. C.,Williams, E. W., J. Electrochem. Soc. 144 (1), 295, (1997)
- 124.- Gordon, R. G., Proscia, J., F.B Delahoy, A. E. Sol.Energy Mater., 18, 263. (1989)
- 125.- Plätter R., Stetter W., Köhler, P. Siemens Forsch.- u Etwick.- Ber, 17(3), 138, (1988).
- 126.- Boiko, B.T., Kopach, G.I Klochko, N.P., Kopach, V.R., Khripunov, G.S., Chernikov, A.I Applied Solar Energy, 26(5) 40,(1990).
- 127.- Greenwald, A., Bragagnolo, J., Leonard, M. Conf. Rec IEEE PhotovoltaicSpec. Conf. 19th. 621 (1987),
- 128.- Saxena, A.K. Singh. S.P Agnihotri, O. P. Sol. Cells 19(2), 163. (1986)

-
- 129.- Sato , K., Gotoh, Y., Hayashi, K., Nishimura, H. Reports Res. Lab. Asahi Glass. Co. Ltd, 40(2), 233,. (1990)
- 130.- Singh, K., Tamakloe, R. Y Sol Energy 56(4), 343, (1996)
- 131.- Nakagawa, M. Amano, T. Yokokura, S. J.Non-cryst. Solids, 218, 100. (1997)
- 132.-W.H. Baur, Acta Cryst. 9 515-520, (1956).
- 133.-R.W.G. Wyckoff Crystal Structure Interscience. New York. (1960).
- 134.- L. Pauling The nature of Chemicals bond cornell University Press New York (1960).
- 135.-J. M Tedder Química orgánica Ed. URMO, S.A Bilbao España p. 95, (1974).
- 136.- R. R. Hill D.A. E Rendell the Interpretation of infrared Spectra Heyden London (1975).
- 137 T. Toupance, O Babot, B, Jousseau and G. Vilaca Chem. Mater, 15, 4691-4697. (2003),
- 138.-G. Zhang, m. Liu J. of Materials Sci. 34, 3213-3219, (1999).
- 139.-Charles Z, Moore and W.H. Nelson Inorg. Chem vol 8 No 1 138 -143 (1969).
- 140.- J. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli Langmuir 13, 3775-3780,(1997)
- 141 B. Orel U. Lavrencie –Stangar, Z. Crnjak-Orel, P.Bukovec, M Kosec. J.Noncryst. Solids 167 ,272-288 (1994)
- 142.- Hench, L. L. And West, J.K. The sol-gel process . Chemical Reviews, , vol. 90, pp 33-72, (1990)
- 143.-C.J. Brinker and G.W. Scherer Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York Academic Press (1990).
- 144- Yasutaka Takahashi and Yukihiisa Wada J. Electrochem. Soc. Vol.137 No.1, 267 272.
- 145.- Elizabeth A. Moschou, Serban F. Peteu, Leonidas G. Bachas, Marc J. Madou and Sylvia Daunert. Chem,Mater, 16, 2499-2502, (2004).
- 146 Parkansky N, Alterkop B, Goldsmith S, Boxaman Rl, J. Of Vac. Sci &Tech. 21. 1923-1926, (2003).
- 147.- S. Matsushima, S. Konitsugu, K Kobayashi and G. Okada .*J. Ceram. Soc. Jpn.*, 103 (1995).
- 148.- A. J. Smith, *Acta Crystallogr.*, 13 (1960)
- 149.- A.Sarkar, S Ghosh, S Chaudhuri, and A. K. Pal Thin Solid films, 204 (1991).
- 150.- C. H. L Weijitens and P.A.C Van Loon, Thin Solid films, 196 (1991)
- 151.- L. A. Siegel, J. Appl Crystallogr. 11, 284 (1978)

-
- 152.- H. Cahet, A. Gamard, G. Campet, B. Jousseume, T. Toupance thin solid Films 388 41-49,(2001)
- 153.- Shoichi, Takenaka, Ryoji Takahashi Satoshi, Sato, Toshiaki Sodesawa, Fumi Matsumoto, Satoshi Yoshida Microporous and mesoporous material, 59,123-131, (2003)
- 154.- D.N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban and A. Gedanken Langmuir 18, 4160-4164, (2002).
- 155.- R. Satohi Hiratsuka, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli J. Non-Crist, solids 121 76-83, (1990).
- 156.-A. Savane and Antonciki. J. Phys. Cchem. Solids 48,171 (1987)
- 157.- C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C Vartuli y J.S. Beck, Nature. 356 710., (1992).
- 158.- J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, J. Am. Chem. Soc. 114 10834, (1992)
- 159.- U. Ciesla, D. Demuth, R. León, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, J. Chem., Soc. Chem. Comm. 11 1387. (1994)
- 160.- N. Ulagappan, C. N. R. Rao, Chem. Comm. 14 1685, (1996)
- 161.- G. – J. Li, S. Kawi, Talanta. 45 759 (1998)
- 162.- K.H.S. Kung y K.F. Hayes, Langmuir. 9 263, (1993)
- 163.- Yu-de Wang, Chun-Lai Ma, Xing-Hui Wu, Xiao-Dan Sun, y Heng-de Li. Talanta. 57 875, (2002)
- 164.- L. Qi, J. Ma, M. Cheng, Z. Zhao Langmuir.14 2579, (1998)
- 165.- K.G. Severin, T.M. Abdel – Fatlah, T.J. Pinnavaia Chem. agín. 14 1471, (1998)
- 166.- P.T. Tanev, T.J.Pinnavaia, Science. 267 865(1995)
- 167.- N. Coustel, F.D. Renzo, F.J. Fajula. Chem. Soc. Commun., 8 967. (1994)
- 168.- F.I. Chem, M.L. Liu, Chem. Commun. 18 1829. (1999)
- 169.-Bruce. H. Mahan Química Curso Universitario Edit Fondo Educativo interamericano. Méxcio 1977
- 170.- P.D Yang, D.Y Zhao, D.I Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Chem. Mater. 11 2813, (1999)
- 171.- Z. R Tian, la Tenaza de W., J, Y. Wang, N, G. Duan, V. V Krishnan y S.L Sub, Science. 276, 926, (1997)

- 172.- Qisheng Huo. David I. Margolese. Ulrike Ciesla. Dirk G. Demuth. Pingyun Feng. Thurman E. Gier. Peter Sieger. Ali Firouzi. Bradley F. Chmelka. Ferdi Schuth. Y Galen D. Stucky. *Chem. Mater.*, 6 1176, (1994)
- 1160.- E. Rodríguez-Castellón A. Rodríguez-García and S. Bruque *inorg. Chem* 24, 1187-1190, (1985)
- 173.- P. Olivera-Pastor, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, T. Cassagneau, D. J. Jones, and J. Rozière., *Chem. Mater.*, 8, 1758-1769. 1996,
- 174.- M. L. Berardelli, P. Galli, A. La Ginestra, M. A. Massucci, and K. G. Varshney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, , 1737-1742. (1985)
- 175.- S. Hardin, , D. Hay, M. Millikan, M., J. V. Sanders, T. W. Turney, *Chem. Mater.*, 3, 977-983. (1991),
- 176.- A. Clearfield, G.. D. Smith, *Inorg. Chem.*, 8,431-436. (1969),
- 177.- J. M. Troup and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, , 16, 331-314,(1977)
- 178.- E. Rodríguez- Castellón S. Bruque, and A. Rodríguez- García. S. Bruque., *Inorganic Chem.*, ,24, 1187-1190, (1985).
- 179.- M. Magini and A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.*, , 5, 14-18, (1972)
- 180.-Yuji O., Kamatari Takashi ono, Mikio Kataoka and Kazuyuki Akasaka, *J. Mol. Biol.*, , 259, 512-523, (1996).
- 181.- B. Bihari, S, Himangshu Kumar M, and K. Parida J. Of Colloid and interface Science 225, 511-519,(2000)
- 182.-G. Busca, G. Ramis, V. Lorenzelli, P. F. Ross, A. La Ginestra, and P. Patrono, *Langmuir*, , 5, 911-916, (1989).
- 183.- J. M. Lewis and R.A.Kydd, *J. Catal.*, , 132, 465-471. (1991)
- 184.- A.Rulmont, R.Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, and P.Tarte, *Eu. J. Solid State Inorg. Chem.*, , 28, 207-219, (1991).
- 185.- B. Rebenstor, T. Linhlad, and S. L. T.Anderson, *J. Catal.*, , 128, 293-302, (1991)
- 186.- J. B. Peri, *Discuss.Faraday Soc.*, , 52, 55- 61. (1971)
- 187.- W.G. Klemperer, V.V Mainz, and D.M. Millar. MRS Syposia Proceedings Better Ceramics Through Chemistry II. Ed. C. J. Brinker D.E. Clark and D. R. Ulrich.. Vol. 73 (Materials Research Society. Pittsburgh, Pennsylvania) p. 3-13, (1986)
- 188.- F.Taulelle, C.Sanchez, J. Livage, A. Lachgar, Y. Piffard, *J. Phys. Chem. Solid*, , 49, 299-305. (1988)

-
- 189.- H. Benhamza, P. Barboux, Bouhaouss, F, Josien and J. Livage, *J.Mater.Chem.*, 1 681-684, (1991)
- 190.- Letcher, J.H. Van Wazer, J.R. *J.Chem. Phys.* 44,815 (1966)
- 191.- K. Kaneko *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces. Studies in Surface Science and Catalysis*, Ed. W. Rudzki, W.A. Steele and G. Zgrablich. Vol. 104. Elsevier, Amsterdam p. 679-714,(1997)
- 192.-K. S.W. Sing, D.H. Everett, , R. A. W. Haul , L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Applied Chem.*, , 57,603-619. (1985)
- 193.- H.Y. Zhu, G. Q. Lu, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterization of Porous Solid V*, ed. K.K Unger, G. Kreysa and J.P Baselt, Vol.128, Elsevier, Amsterdam p.243-250, (2000).
- 194.- R.A. Roberts, K. S. W. Sing, V. Tripathi, *Langmuir*, , 3, 331-335, (1987).
- 195.- C. G. V. Burgess, D.H. Everett, S. Nuttall, *Pure & Appl. Chem.*, , 61, 1845-1852. (1989)
- 196.- E.T. Stepkowska in: *Proceedings of the 4th International Conference on Expansive Soils*. ISSMGE, Denver, USA., p. 136. (1980),
- 197.- A. V. Neimark, *Ads. Sci. Tech.*, 7, 210. (19919)
- 198.- J. M. Haynes in *Surface area Determination*, ed. D.H. Everett and R.H Ottewill, Butterworths, London, 1970, p. 86-88.
- 199.- M. M. Dubinin, H. F. Stoeckli, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 34-42, (1980),.
- 200.- B. Maiti, *J.C. IEEE Electrón Device Lett.* 13 624, (1992),
- 201.- Joshi, D. L. Kwong, *IEEE Trans, Electrón Device*, 39, 2009, (1992)
- 202.- Joseph W, Robertson, Mei Cai and Jeanne E, Pemberton *Adv. Mater.*, 13, 9 662-667, (2001)
- 203.- C.R Helmes, B. E. Deal *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, Plenum, New Cork 1988.
- 204.- D.K Kambhampati, T. A. M Jacob, J. W. Robertson, M. Cai, J. E. Pemberton, W. Knoll, *Langmuir. Rev.*
- 205.- W. H. De Jeu, *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Taylor &Francis NY 1980)
- 206.- K.H Zaininger and A.S.Waxman, *IEEE Trans. Electron Device* 16, 333, (1969).

- 207.- J.A. Aboaf , J. Electrochem. Soc. 144, 948 (1967).
- 208.- E. Dofrr and H. Hubner, Alumina (springer, Berlin 1984).
- 209.- S.M. Fridman Zhur, Khim 48123 (1956)
- 210.- J.C. Greaves and J.W Linnett, Trans Faraday Soc.54, 1323 (1958)
- 211.- A. W. Miller and S.W. Roberts, Ind. Chem, 34, 141 (1958)
- 212.- Alcoa Brochure Activated and Catalytic Aluminas june (1970).
- 213.-A. Ortiz J.C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade Thin Solid films 368, 74-79 (2000).
- 214.- Y. Kim, S.M Lee, C.S Park, S.I Lee, and M.Y Lee Appl. Phys. Lett. 71, 25, 1997 304-306
- 215.- M. Ritala, H. Saloniemi, M. Lesuela, T. Prohaska, G. Friedbacher and M. Grassebaur, Thin Solid films 54, 286, (1996)9
- 216.-N.R. Rajopadhye, S.B. Dake, and S.V. Bhoraskar, Thin solid Films 142, 127, (1986).