

**"MODIFICACION DE LAS TEMPERATURAS
DE TRANSICION DE FASE Y
PROCESOS DE CRISTALIZACION
INDUCIDOS POR LASER EN TITANIA
DOPADA CON DIFERENTES CATIONES"**

**TESIS QUE PRESENTA
SUSANA VARGAS MUNOZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUIMICA**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA**

1996

**"MODIFICACION DE LAS TEMPERATURAS
DE TRANSICION DE FASE Y
PROCESOS DE CRISTALIZACION
INDUCIDOS POR LASER EN TITANIA
DOPADA CON DIFERENTES CATIONES"**

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por la formación académica y profesional , muy en especial al Area de Polímeros por darme todas las facilidades en la realización de esta tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para estudios de maestría.

Al Dr. Rubén Arroyo Murillo y al Dr. José Rogelio Rodríguez Talavera por todas sus valiosas sugerencias y acertados comentarios hechos a lo largo de la dirección de esta tesis.

Gracias a: (en orden alfabético)

Dr. Rubén Arroyo Murillo

Dr. Victor Castaño Meneses

Dr. Tessy López Goerne

Dr. Rogelio Rodríguez Talavera

que aceptaron formar parte del jurado.

A

ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA

**Con todo mi amor, y mi más profunda admiración y respeto.
Gracias por ser mi maestro, mi amigo y mi compañero, por tú amor, por tu
comprensión, por tú apoyo sin límites y por ser para mi un ejemplo a
seguir.**

A mi hijo Rogelio Gabriel por su inmenso cariño.

A mi Madre Sra. Gonzala Muñoz Vda. de Vargas por su apoyo, su confianza y su cariño incondicional.

A mis hermanos, Dora, Griselda, Gustavo, Beatríz I., Gonzalo A. y Marco Antonio (totito), por todos los buenos momentos.

A la memoria de mi queridísimo padre Sr. Mauricio Vargas Chavero.

A todos mis amigos por brindarme su amistad.

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	pag. 1
Bibliografía	pag. 4
CAPITULO I	
PROCESO SOL-GEL	
I.1.- Introducción	pag. 6
I.2.- Precursores usados en el proceso Sol-Gel	pag. 7
I.3.- Alcóxidos Metálicos	pag. 8
I.3.1.- Grado de Polimerización	pag. 9
I.3.2.- Volatilidad	pag. 10
I.3.3.- Viscosidad	pag. 10
I.3.4.- Reacción con Alcoholes	pag. 11
I.3.5.- Reacciones con Asociaciones Moleculares	pag. 12
I.3.6.- Reacciones de Hidrólisis	pag. 12
I.3.7.- Reaciones con Acidos Orgánicos	pag. 13
I.3.8.- Gelación	pag. 13
I.4.- Reacciones en el proceso Sol-Gel	pag. 14
I.4.1.- Hidrólisis	pag. 14
I.4.2.- condensación	pag. 14
I.5.- Secado de Geles	pag. 16

1.6.- Modificación del precursor molecular por ácido acético	pag. 19
I.7.- Modificación de Alcoxidos de Ti con Acido Acético	pag. 22
I.8.- Bibliografía	pag. 24

CAPITULO II

MODIFICACION DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION DE FASE EN TITANIA DOPADA CON VARIOS CATIONES

II.1.- Antecedentes	pag. 27
II.1.1 Algunas Propiedades de la Titania	pag. 29
II.2.-Parte Experimental	pag. 30
II.3.- Caracterización	pag. 31
II.4.- Resultados y Discución	pag. 31
II.5.- Bibliografía	pag. 36
Figuras II	pag. 38

CAPITULO III

CRISTALIZACION INDUCIDA POR LASER EN MUESTRAS DE TITANIA DOPADAS CON Co(II) PREPARADAS POR EL METODO SOL-GEL

III.1.- Introducción	pag. 45
III.2.- Preparación de las Muestras	pag. 47

III.3.- Resultados de Espectroscopía Raman	pag. 47
III.4.- Bibliografía	pag. 50
Figuras III	pag. 52
CONCLUSIONES	pag. 55
APENDICES	
APENDICE I	
Rayos X	pag. 57
APENDICE II	
Espectroscopía Raman	pag. 63

INTRODUCCION

Los procesos para la obtención de cerámicas por el método de sol-gel han sido un área de intensa e interesante investigación debido a la importancia que ha tenido en el desarrollo de nuevos materiales para una gran cantidad de aplicaciones tanto científicas como tecnológicas. Debido a esto, en el siguiente capítulo de este trabajo, Capítulo I, se describirán en forma breve los aspectos más relevantes acerca de este proceso que involucra el uso de precursores moleculares conocidos como alcóxidos metálicos, los cuales son los materiales de partida en este proceso sol-gel.

Los procesos de hidrólisis de los precursores moleculares son usualmente llevados a cabo en presencia de un catalizador ya sea ácido ó básico, el cual permite el control de la velocidad y duración de la reacción de hidrólisis. Por otro lado, las reacciones de condensación producen una cerámica la cual tiene una micro-estructura que corresponde a una malla macromolecular; la micro-estructura de la cerámica depende fuertemente de las condiciones experimentales bajo las cuales es llevado a cabo el proceso. Las ecuaciones que describen estas reacciones se muestran también en el Capítulo I.

Los geles del dióxido de titanio TiO_2 (llamado comúnmente titania), son usualmente obtenidos directamente de la hidrólisis de alcóxidos de titanio en presencia de un catalizador del tipo ácido. Entre los alcóxidos de titanio más usados y estudiados está el isopropóxido de titanio (TIPO), cuya fórmula estequiométrica es: $\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$.

Durante la preparación de materiales por el método sol-gel es posible agregar de manera simple, durante el período anterior a la etapa de gelificación, iones metálicos ó especies moleculares complicadas tanto orgánicas como inorgánicas, en pequeñas cantidades, las cuales actúan como impurezas agregadas intencionalmente y que llamaremos

agentes dopantes ó simplemente dopantes; con esto es posible modificar de manera sencilla las propiedades originales del óxido, haciendo posible la preparación de materiales con propiedades previamente fijadas.

Es usual agregar estos agentes dopantes a la titania para mejorar algunas de sus propiedades, ya sean químicas ó físicas. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos acerca del papel que juegan algunos dopantes en las modificaciones estructurales de la titania.

El dióxido de titanio tiene, además de su fase amorfa, tres modificaciones cristalinas: la anatasa, el rutilo y la brookita. El rutilo es la fase cristalina más abundante en la naturaleza y corresponde al titanio coordinado octaédricamente; esta estructura cristalina es muy común entre los óxidos y fluoruros de los tipos MF_2 y MO_2 donde la razón de los radios conduce a un número de coordinación 6 para el catión.

Para las otras dos fases cristalinas de la titania, la anatasa y la brookita, los octaedros formados por los átomos de oxígeno están muy distorsionados alrededor de cada átomo de titanio; dos de ellos están relativamente cercanos.

A pesar de que el rutilo es la fase más abundante en la naturaleza, éste debería ser la fase más estable, pero se encuentra que termodinámicamente la anatasa es 8 kJ mol^{-1} más estable que el rutilo.

En el Capítulo II de este trabajo se presenta un estudio sobre el proceso de cristalización de la titania preparada por el método sol-gel y dopada con diferentes tipos de dopantes, la cual fue inducida térmicamente; las transformaciones de fase amorfo-anatasa-rutilo fueron caracterizadas por la técnica de difracción de Rayos-X.

Para la realización de este estudio, se prepararon geles de titania obtenidos por el método sol-gel, los cuales fueron dopados con diferentes tipos de sales donde el anión correspondiente fue el mismo en todos los casos, el anión nitrato; las sales usadas fueron: $Zn(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $Co(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_3 , $Ba(NO_3)_2$.

El método sol-gel utilizado para producir titania tiene varias ventajas respecto al método de alta temperatura, ya que permite dopar el material con una gran variedad de cationes y es posible, seleccionando la sal apropiada, eliminar el anión por tratamiento térmico; adicionalmente es posible obtener materiales con muy alta pureza y tener un mejor control sobre la reacción química que se efectúa durante el proceso.

En el Capítulo III se presentan los resultados obtenidos acerca de la preparación de materiales dopados con iones de Co^{2+} . TIPO fue usado para preparar la matriz de titanio y los iones dopantes Co^{2+} se agregaron en forma de nitrato, con el fin de estudiar el efecto de este catión en la preparación del material dopado.

Los procesos de cristalización inducidos por láser han sido investigados desde hace algunos años en una variedad de situaciones; el recocido de semiconductores con iones implantados ha sido un tópico el cual ha sido extensivamente estudiado (1). Más recientemente, la cristalización o amorfización de un material particular fue utilizado para propósitos de memoria óptica (2).

El dióxido de titanio es un material importante por sus múltiples aplicaciones. Además éste puede ser preparado en forma de películas delgadas mediante la técnica de sputtering (3,4), por síntesis electroquímica (5) y usando la técnica sol-gel (6,7). Estas películas pueden ser obtenidas en fase cristalina o amorfa dependiendo, entre otras cosas, de la manera en que son preparadas y del tratamiento térmico a que son sujetas las muestras. Películas preparadas en esta forma pueden ser usadas como recubrimientos ópticos para propósitos de protección (8) y como guía de onda (9).

Una técnica muy conveniente para estudiar los procesos de cristalización inducida por láser es la espectroscopia Raman. En particular porque la transición puede ser estudiada in situ como una función del tiempo de irradiación (10).

En una primera aproximación, en este trabajo se ha estudiado la cristalización térmicamente inducida de la titania pura por espectroscopía Raman y difracción de Rayos X (7). Recientemente Lottici et al. (6) han investigado la cristalización inducida por la

incidencia de radiación láser en este material. Estos autores han encontrado que la potencia del láser necesaria para iniciar la cristalización es relativamente grande (6). Como se mencionó anteriormente, se han preparado materiales dopados con diferentes iones como: Na, K, Co, Zn, Ca, Ba, Al, y La. En este trabajo se han caracterizado estos materiales ópticamente y se ha encontrado una fuerte absorción de la titania en la región del visible del espectro cuando es dopada con iones cobalto.

Adicionalmente, resultados preliminares han revelado que la temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo depende fuertemente del tipo de dopante usado (11). Así, el intervalo de temperatura durante el cual la fase anatasa es estabilizada, puede ser controlado cambiando el tipo de dopante usado. Respecto a la temperatura de transición de la fase amorfa a la anatasa, se observó que esta es insensible respecto al tipo de dopante. En este trabajo reportamos la cristalización de titania dopada con Co^{2+} inducida por láser operado a 514.5 nm.

Los resultados más relevantes de este trabajo son los parámetros importantes que controlan la estabilidad de la fase anatasa son los radios iónicos de los dopantes y sus cargas eléctricas. Adicionalmente, se observó que la potencia del láser requerida para cristalizar el material es substancialmente reducida cuando la titania fue dopada con iones Co^{2+} , respecto a la titania pura.

I.-1 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cohesive Properties of semiconductors under Laser Irradiation, Edited by Lucien D. Laude, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, Boston, Lancaster 1983.
- 2.- R. J. Gambino, MRS Bulletin **15**, (4) (1990).

- 3.- W. T. Pawlewicz, G. J. Exarhos, W. E. Conaway, *Appl. Opt.*, 1873 (1983).
- 4.- L. S. Hsu, R. Rujkorakan, J. R. Sites and C. Y. She, *J. Appl. Phys.* **59**, 3475, (1986).
- 5.- Lj. Arsov, C. Kormann and W. Plieth, *J. Raman Spectrosc.* **22**, 1837, (1983).
- 6.- P. P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *Jnl. Mat. Sci.* **28**, 177, (1993).
- 7.- E. Haro-Poniatowski, R. Rodriguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, and O. Cano Corona, *J. Master. Res.* **9**, 2102, (1994).
- 8.- A. J. Perry and K. Pulker, *Thin Solid Films* **124**, 323, (1985).
- 9.- P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-19**, 1735, (1983).
- 10.- E. Haro, Z. S. Xu, J. F. Morhange, M. Balkanski, G. P. Espinosa, J. C, Phillips, *Phys. Rev.* **B32**, 969, (1985).
- 11.- R. Rodriguez-Talavera, S. Vargas, R. Arroyo-Murillo, R. Montiel, E. Haro-Poniatowski (unpublished).

CAPITULO I

EL PROCESO SOL-GEL

I-1. INTRODUCCIÓN

Los químicos dedicados a la investigación del estado sólido, han utilizado diversas técnicas para estudiar los mecanismos de formación de sólidos a bajas temperaturas con el fin de entender y predecir sus propiedades. Dentro de esta clase de materiales, una de las más importantes corresponde a la fabricación de óxidos metálicos tales como la sílice (SiO_2), la alúmina (Al_2O_3), la titania (TiO_2) y especies multicomponentes como las cerámicas con estructura y propiedades especiales.

En este capítulo se hablará de un proceso relativamente nuevo, llamado método sol-gel ^(1, 2,3), el cual ha sido muy utilizado en la preparación de materiales especiales, como componentes activos para la elaboración de cerámicas, para la obtención de materiales vítreos a bajas temperaturas con propiedades específicas, para la obtención de fibras ópticas, de guías de onda, recubrimientos antirreflejantes, soportes para catalizadores, catalizadores, etc.

El nombre de proceso sol-gel se le ha dado a un método que consiste en la fabricación de redes formadas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de un proceso químico, que inicia a partir de la reacción de hidrólisis de alcóxidos metálicos, continuando con reacciones de condensación para formar una dispersión coloidal homogénea llamada sol. Este sol puede ser descrito como una dispersión de partículas las

cuales tienen un diámetro en el intervalo entre 1 nanómetro (10^{-9} m) y 1 micra (10^{-6} m); cabe hacer notar que las partículas individuales de los precursores puros (las moléculas de alcóxido y de agua) son menores al tamaño de las partículas coloidales en el sol durante la reacción.

El sol esta formado por partículas de óxidos metálicos de tamaño coloidal suspendidas en un medio continuo, cuyo tamaño cambia en función del tiempo hasta la formación de una estructura de tamaño macroscópico llamado gel. El gel es una malla polimérica rígida que, cuando esta húmeda, tiene la apariencia de una gelatina, y cuando se seca, forma un polvo (debido a los esfuerzos internos durante el proceso de secado). El material obtenido es un vidrio poroso, cuya porosidad depende de las condiciones de reacción y del proceso de secado. Si se quiere reducir la porosidad del gel, i.e. si se desea densificarlo, hay que tratarlo a temperaturas cada vez más altas; cuando se alcanza la temperatura de fundido se obtiene la densidad normal del vidrio obtenido por método de fusión.

El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro. El pH del sol modifica substancialmente tanto la estructura de las partículas, como las propiedades de los óxidos (4). Adicionalmente, el pH controla el tiempo de reacción modificando las reacciones de hidrólisis y de condensación. Este punto se tratará más adelante.

I-2. PRECURSORES USADOS EN EL PROCESO SOL-GEL

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

- 1.- Soluciones acuosas de sales inorgánicas.
- 2.- Alcóxidos metálicos.

En el presente trabajo únicamente se discutirá el método de los alcóxidos metálicos, haciendo énfasis en el alcóxido de titanio.

I-3. ALCOXIDOS METALICOS

En el proceso sol-gel, los precursores (o sea los compuestos de partida) para preparación de un coloide consiste de un metal o metaloide (M), el cual es rodeado por varios ligandos o radicales (estos ligandos anexados no incluyen otro átomo metálico o metaloide).

Los alcóxidos son compuestos que poseen una cadena de hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con el elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían de acuerdo a:

- a).- El carácter iónico del enlace Metal-Oxígeno (M-O) en el alcóxido, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.
- b).- El efecto electrónico del grupo alquilo el cual se encuentra unido al átomo de oxígeno, ya que modifica la polaridad intrínseca del enlace M-O a través de una donación o eliminación de la densidad electrónica.
- c).- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

A continuación discutiremos algunas propiedades físicas y químicas de los precursores moleculares.

I-3-1. Grado de oligomerización ó polimerización

La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de alcóxidos, debido a la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo usando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcóxidos. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo; en algunos casos se ha demostrado que el grado de oligomerización de los alcóxidos metálicos en solución es función de la naturaleza del disolvente y de la concentración del alcóxido. En general, se puede decir que la complejidad molecular aumenta con el tamaño del átomo central y con el tamaño del grupo alquilo. La influencia del átomo metálico se observa en la TABLA I, para etóxidos del grupo 4.

TABLA I

Compuesto	Ti(OCH ₂ CH ₃) ₄	Zr(OCH ₂ CH ₃) ₄	Hf(OCH ₂ CH ₃) ₄	Th(OCH ₂ CH ₃) ₄
Radio (Å)	1.32	1.45	1.44	1.55
Oligómero	2	3	3.6	6

Grado de Oligomerización en Función del Atomo Metálico

Desde el punto de vista estructural, en 1958 Bradley ⁽⁵⁾ propone una teoría mediante la cual relaciona el grado de oligomerización con el número de coordinación del átomo central. De acuerdo con esta teoría, los alcóxidos optan por la unidad estructural más pequeña posible, cuando los átomos tienen un alto número de coordinación; esto se observa en la TABLA II:

TABLA II

COMPUESTO	OLIGOMERO
$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	Monómero
$\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	Dímero
$\text{Be}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	Varios
$\text{Li}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$	Hexámero

Oligomerización de Alcóxidos

Finalmente el grado de polimerización varía en función del avance de la reacción de hidrólisis y de la reacción de condensación. El pH del sistema controla en gran medida las velocidades de estas reacciones.

I-3-2. Volatilidad

La volatilidad del alcóxido está directamente relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquilo. Desde el punto de vista de fuerzas intermoleculares el tamaño y forma de alcóxido afectan su volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquilo sea más grande. Por otro lado, la volatilidad de los oligómeros se reduce drásticamente con el grado de polimerización del compuesto.

I-3-3. Viscosidad

Se ha visto que cuando existe una alta polimerización de los productos, se tendrá una mayor viscosidad de la solución. En el proceso Sol-Gel, los alcóxidos se disuelven generalmente en sus correspondientes alcoholes y, cuando ya se ha formado el sol, la viscosidad de la suspensión coloidal será función directa de la fracción de volumen de la fase discreta y de la viscosidad del medio, a través de la relación de Einstein:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi + 4\phi^2 + K \right) \quad (\text{II-1})$$

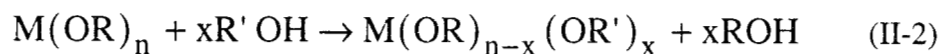
en donde η y η_0 son la viscosidad de la suspensión y del medio y ϕ es la fracción de volumen de la fase discreta.

I-3-4. Reacciones con alcoholes:

Cuando los alcóxidos son disueltos en alcoholes en la preparación sol-gel, se considera que el disolvente es un medio inerte que no interviene en el proceso químico. Se conocen dos casos diferentes (6):

- a).- Alcóxidos disueltos en sus alcoholes correspondientes.
- b).- Alcóxidos disueltos en alcoholes con diferentes grupos orgánicos.

Cuando el alcohol tiene el mismo radical alquilo que el alcóxido, éste se obtiene como producto de las reacciones de hidrólisis y de polimerización, y dicho alcohol forma parte del equilibrio. La reacción es más compleja cuando el alcohol es diferente del grupo alcóxido en el precursor, ya que puede ocurrir un intercambio de grupos alquilo; a esto se le llama "reacción de alcoholólisis". Este proceso se representa a continuación mediante la reacción:

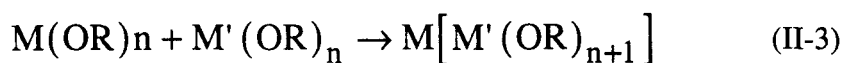


En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholólisis son aprovechadas para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como para variar las velocidades de

hidrólisis y la reactividad de los precursores. La reacción sigue un mecanismo S_N2 y es afectada por factores estéricos.

I-3-5. Reacciones con asociaciones moleculares

La asociación molecular entre alcóxidos se considera como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes. Dislich ⁽⁷⁾ propone que especies poli-nucleares pueden ser formadas, como:



En realidad, la reacción entre alcóxidos de elementos con diferentes electro-negatividades es posible cuando éstos son capaces de ampliar su número de coordinación y formar complejos ⁽⁷⁾.

I-3-6. Reacción de hidrólisis

La facilidad con la que reaccionan los alcóxidos metálicos con el agua es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso sol-gel. La hidrólisis es el medio por el cual un alcóxido se transforma en óxido teniendo como intermediarios grupos hidróxidos. Una vez formados estos hidróxidos, la reacción de condensación se lleva a cabo. Las dos reacciones ocurren casi simultáneamente, por lo que es difícil describir el proceso por separado.

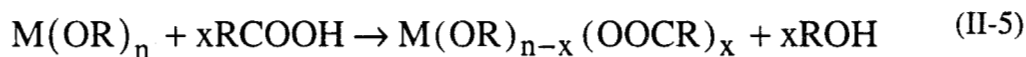
Como se mencionó anteriormente, el control de la concentración de agua es muy importante, ya que de esto depende el tipo de sólido que se obtenga. Cuando la reacción ocurre con cantidades estequiométricas de agua se obtienen productos poliméricos del tipo:



Estos compuestos han sido estudiados por Bradley et al. (6) y constituyen las especies intermediarias entre los alcóxidos monoméricos, oligómeros y los óxidos macromoleculares.

I-3-7. Reacciones con ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos son usados generalmente como catalizadores del proceso de hidrólisis, pero reaccionan con el alcóxido de acuerdo con el siguiente esquema:



Doeuff, et. al. (4), recientemente mostraron que el ácido ataca, en primer lugar, a los ligandos alcóxidos uniéndose a la molécula.

II-3-8. Gelación

La gelación es un proceso espectacular, porque una dispersión inesperadamente pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido suave; se dice entonces que el sistema alcanzó el punto de gelación; este es un evento estadístico que nos indica la transición de fase de sol a gel. La gelación generalmente no es afectada por la reacción química inicial del sol, pero la composición y la estructura de los geles sí lo es.

I-4. REACCIONES EN EL PROCESO SOL-GEL

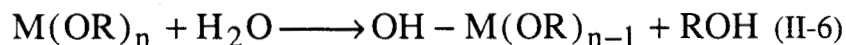
El mecanismo de reacción por el cual se tiene la transición de sol a gel es, probablemente, una sustitución nucleofílica bimolecular en presencia de un catalizador básico, y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido.

A nivel de grupo funcional, dos reacciones son las más importantes para describir el proceso Sol-Gel: la hidrólisis y la condensación; es difícil separar estas dos reacciones ya que ambas se llevan a cabo de manera casi simultánea, formando intermediarios como: grupos etoxi (-M-OR), grupos hidroxilo (-M-OH) y grupos metaloxano -(M-O-M)⁽¹⁾.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes^(8, 9):

I-4-1. Hidrólisis

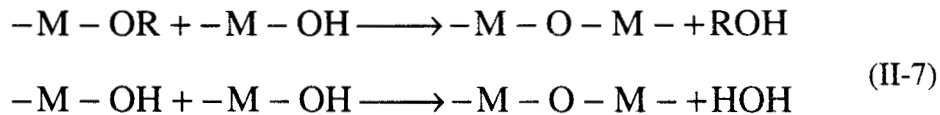
La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, el cual se obtiene también como subproducto de la reacción, como se indica en la reacción correspondiente a la hidrólisis:



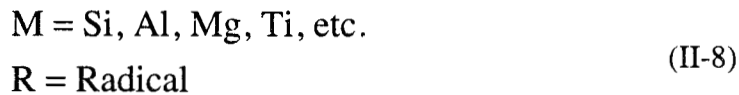
I-4-2. Condensación

En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones, tanto de hidrólisis como de condensación, se llevan a cabo casi simultáneamente, éstas no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, pues se puede llegar a la precipitación, o alternativamente a la formación del gel, dependiendo de las condiciones de esta reacción^(10, 11).



en donde:



Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- a) pH de la reacción
- b) Concentración de agua
- c) Naturaleza del disolvente
- d) Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización, condensando más rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando el proceso de condensación.

I-5. SECADO DE GELES

El secado de geles se lleva a cabo después de que se ha alcanzado el punto de gelificación, e involucra una serie de procesos al secar y dar tratamiento térmico a éstos, tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, evaporación del disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales que sufre el material.

Cuando el gel es secado se presenta una gran contracción de la red, hasta formar un gel de mayor consistencia que posteriormente se transforma en un sólido, conocido como xerogel.

La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa de preparación del gel ⁽¹²⁾, los parámetros que influyen son:

- 1.- Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- 2.- Naturaleza del disolvente, así como la solubilidad de los reactivos en el disolvente.
- 3.- Cantidad de agua.
- 4.- pH de la reacción, el cual está en función de los catalizadores ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- 5.- Tiempo y temperatura de reacción.

El proceso sol-gel, como lo establece Mackenzie ⁽¹³⁾, presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar materiales tales como por ejemplo la formación de esferas, formación de fibras, etc. Dentro de estas ventajas se encuentran las siguientes:

- a.- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de sales inorgánicas) pueden ser purificados fácilmente.

- b.- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.
- c.- Se puede dopar al material con una gran cantidad de diferentes materiales tanto orgánicos como inorgánicos.
- d.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.
- e.- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- f.- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.
- g.- La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.
- h.- Se minimizan las pérdidas por evaporación.
- i.- Se minimiza la contaminación del aire.
- j.- Se puede evitar la interacción con el recipiente de reacción.
- k.- Se pueden formar nuevas fases cristalinas a partir de nuevos sólidos no cristalinos

El método sol-gel tiene, además de ventajas, algunas desventajas importantes las cuales se enlistan a continuación:

- a.- Alto costo de las materias primas.
- b.- Alta contracción de los materiales de partida durante su proceso.
- c.- Poros residuales muy finos
- d.- Hidroxilos residuales.
- e.- Carbón residual.
- f.- Tiempos de procesado un poco largos.

Muchas de estas desventajas pueden ser eliminadas en la preparación de algunos vidrios y otras presentan problemas sólo para ciertas aplicaciones de los materiales preparados por el proceso sol-gel.

I.6.- MODIFICACION DEL PRECURSOR MOLECULAR POR ACIDO ACETICO

La ruta sol-gel para producir vidrios y materiales cerámicos, ha originado un creciente interés tanto científico como tecnológico durante los últimos años ^(1,3). Desde entonces, el TiO_2 ha sido usado como un constituyente de gran demanda en muchos dispositivos electrónicos; por esta razón, mucha atención ha sido enfocada en la fabricación de polvos monodispersos de TiO_2 preparados por la hidrólisis y la condensación de alcóxidos de titanio ^(4,5).

Dentro los alcóxidos de titanio, el más comúnmente usado es el isopropóxido de titanio (TIPO). Para preparar un sol o un gel de titania con características especiales a partir de este tipo de alcóxido, el isopropóxido de titanio es modificado químicamente cambiando de esta manera su comportamiento en las reacciones de hidrólisis y de condensación.

En varios de los experimentos reportados, la hidrólisis de alcóxidos de titanio es llevada a cabo en presencia de un catalizador ácido que permite el control experimental de la velocidad y la duración de la reacción de hidrólisis. Los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en la velocidad de la hidrólisis y la condensación, y por lo tanto en la estructura de los productos obtenidos. Los ácidos sirven para protonar grupos alcóxido incrementando la cinética de reacción para producir buenos grupos salientes ⁽¹⁴⁾.

El comportamiento de gelación de los alcóxidos de titanio puede ser modificado mediante el uso de ácido acético; en algunos trabajos ⁽¹⁵⁾ se ha reportado que este comportamiento ha sido atribuido a:

- 1.- Formación de quelatos ^(16, 4) o,
- 2.- Por la substitución nucleofílica de grupos alcóxido ($\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$) por grupos acetato (CH_3COO) ⁽¹⁷⁾

En el caso de quelatos, por medio de estudios de los espectros de infrarrojo, algunos trabajos ya publicados sugieren que el grupo CH_3COO^- actúa como un ligando bidentado.

Acetatos alcoxo metálicos pueden ser formados por la reacción de ácido acético (CH_3COOH) con alcóxidos metálicos (4,19,20). Mientras la adición de ácido acético disminuye el tiempo de gelado de sistemas de alcóxidos de silicio (21), los efectos opuestos son observados para $\text{Ti}(\text{OR})_4$ y $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (4,22). El tetraisopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ es monomérico y el átomo de Ti de este alcóxido exhibe un número de coordinación de $N=4$. La adición del ácido acético glacial causa una reacción exotérmica y experimentos XANES (Espectroscopía de Absorción de Rayos X Cercano a la Orilla)⁽¹⁴⁾ indican que el número de coordinación N se incrementa a $N = 6$.

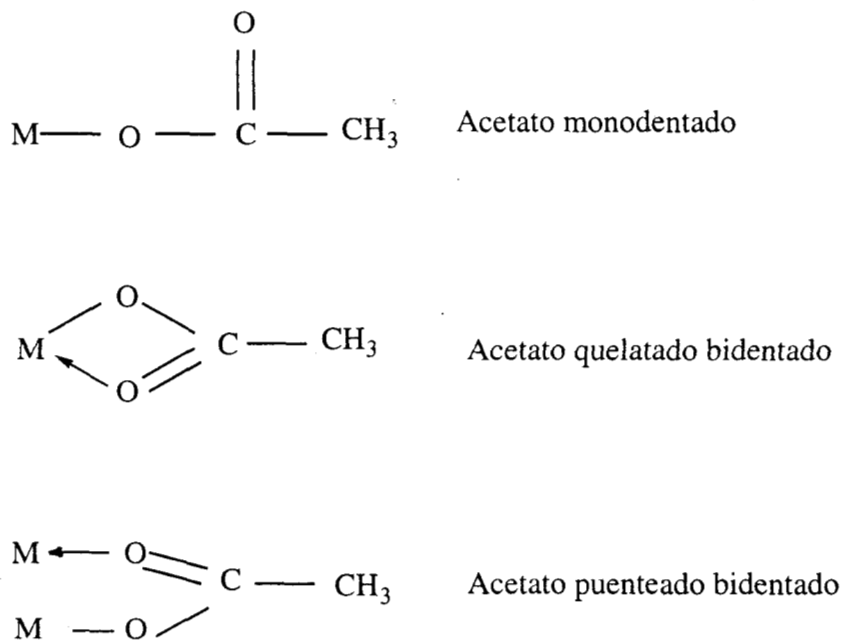


figura I-(a)

Un examen de la literatura muestra que estudios extensivos han sido publicados acerca de los espectros de infrarrojo de carboxilatos metálicos ⁽¹⁸⁾. En estos trabajos hacen mención de la forma en que los aniones acetato se pueden coordinar de acuerdo a los siguientes modos mostrados en la figura I-(a)

Hay que mencionar la importancia que tiene la espectroscopia infrarroja, ya que esta es un arma vital en el arsenal de los estudiosos de la química de coordinación y de la química organometálica, porque el número de picos observados a menudo es un excelente indicador de la estructura molecular, y los sutiles cambios en las posiciones de los picos observados se relacionan directamente con los cambios en las interacciones de enlace, como podremos observar a continuación con los espectros de infrarrojo de ácido acético, isopropanol, y con el tetraisopropoxido de titanio modificado con ácido acético^(15,16).

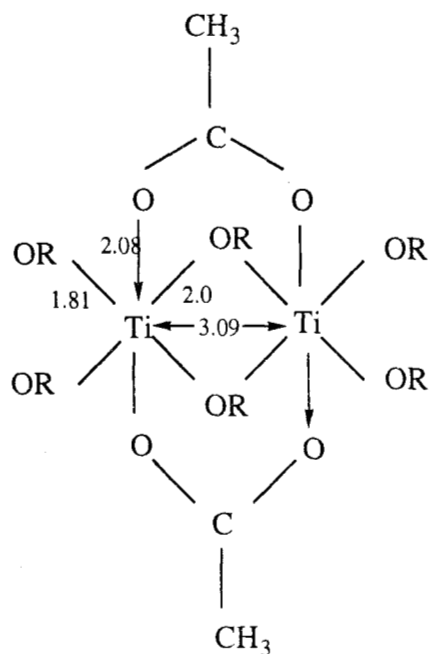
En el espectro de infrarrojo correspondiente al ácido acético⁽⁴⁾, se mencionan las siguientes bandas características: 1770 cm^{-1} correspondientes a estiramientos del grupo carbonilo C=O de los monómeros. 1718 cm^{-1} correspondientes a estiramientos del grupo carbonilo C=O de dímeros; 1415 cm^{-1} la cual corresponde a una deformación asimétrica del grupo CH₃ y 1295 cm^{-1} asociada a la deformación simétrica de los grupos CH₃ y enlaces COH.

El espectro de infrarrojo del isopropanol⁽⁷⁾, el espectro de tetraisopropoxido de titanio⁽¹⁴⁾ y el espectro de infrarrojo del ácido acético son mencionados para comparar las bandas, que aparecen en el espectro de infrarrojo en la solución de Ti / CH₃COOH con relación molar 1:2 medidas antes y después de haber sido guardadas por 3 días a temperatura ambiente, y compararla con el espectro de la muestra recién preparada⁽¹⁵⁾. Las bandas alrededor de 952 cm^{-1} , 817 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} se vuelven más intensas al cabo de 3 días.

Esto indica la formación de isopropanol y acetato de isopropilo. La banda débil alrededor de 1014 cm^{-1} , es debida a las vibraciones de estiramiento del enlace Ti(O-C) de los grupos isopropóxidos unidos al titanio, y los cambios observados indican el

desplazamientos de estos grupos isopropóxido respecto a los iones titanio. Las bandas alrededor de 1580 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} son debidas a las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico de grupos carboxílicos (COO^-). La diferencia de frecuencias ($\Delta\nu = 130\text{ cm}^{-1}$) es típica de un ion acetato actuando como ligando bidentado (bifuncional), pero no es posible determinar, como ya se mencionó anteriormente, en base a $\Delta\nu$ si los ligandos bidentados están puenteando a dos titanios o quelando a uno.

El espectro infrarrojo confirma también la presencia de ambos ligandos de $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ terminales (1084 cm^{-1}) y puenteados (1034 cm^{-1}). Esta evidencia combinada con una correlación Ti-Ti de 3.05 \AA determinada por EXAFS (Espectroscopía de absorción de rayos X de estructura fina extendida)⁽¹⁴⁾ consistente con un dímero compuesto de ligandos puenteados y ligandos terminales $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ y ligandos CH_3COO^- ⁽¹⁷⁾ puenteados, como se observa en la figura I-(b).



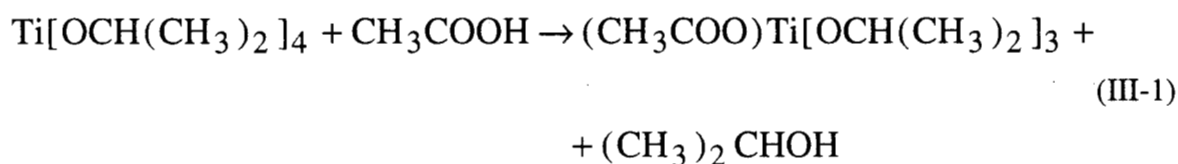
Donde $\text{OR}=\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$

figura I-(b)

I-7 MODIFICACION DE ALCOXIDO DE Ti CON ACIDO ACETICO

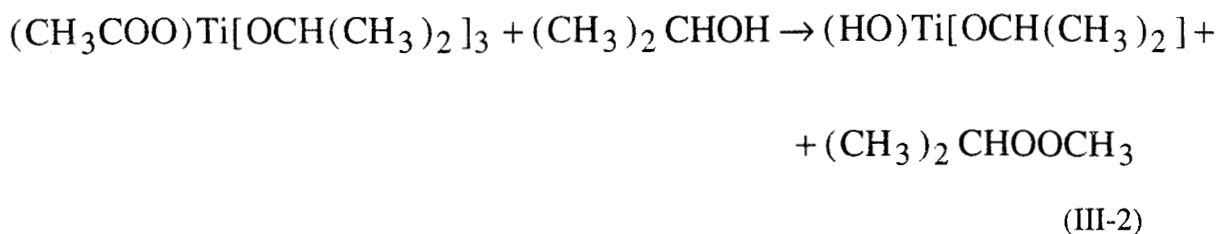
Basado en los resultados de espectroscopia infrarroja, las reacciones que tienen lugar en solución de isopropóxido de titanio y ácido acético pueden ser sugeridas como a continuación se describen.

Cuando el ácido acético glacial es agregado al isopropóxido de titanio, la espectroscopia infrarroja ^(15,16) sugiere que las reacciones de adición ocurren primero y después las de sustitución, con la formación de acetato isopropóxido de titanio, creando de esta manera un nuevo precursor molecular. Esto quiere decir que el ácido acético reacciona con el isopropóxido de titanio para formar monoacetatos de isopropóxido de titanio: el ácido substituye a los grupos alcóxido del titanio para formar grupos acetatos y los grupos alcóxido son removidos para formar alcohol. Esto se muestra en la siguiente reacción:



El hecho de que el ácido acético substituya solamente un grupo isopropóxido de la molécula del isopropóxido de Titanio, es debido a la electronegatividad del titanio la cual no es tan grande y por lo tanto no provee electrones fácilmente para formar enlaces muy polares o iónicos.

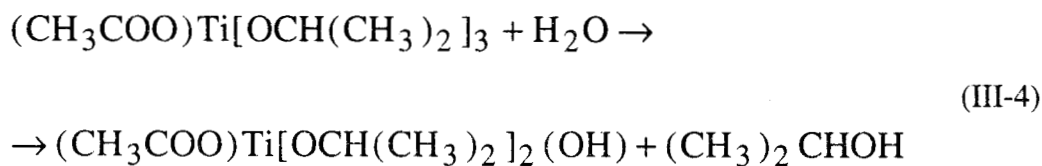
El alcohol formado en la reacción induce la reacción de condensación de moléculas de acetato de isopropóxido de titanio con la formación de un éster.



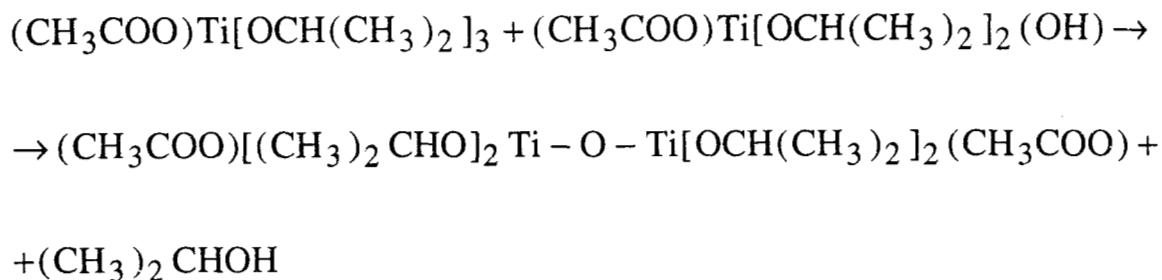
Debido a que se elimina isopropanol, este reacciona con el ácido acético para formar acetatos de isopropilo y agua



Es probable que el agua resultante de la reacción de esterificación podría reaccionar con el tetraisopropoxido de titanio, dando lugar a algunas especies hidrolizadas. La reacción de hidrólisis comienza vía una adición nucleofílica, el agua reacciona rápidamente con acetatos de isopropóxido de titanio para substituir los grupos isopropoxi, y para formar grupos hidroxilo ligados a los iones titanio. Los grupos isopropoxi son protonados y removidos para formar isopropanol.



una vez que los grupos hidroxilo son formados, reacciones adicionales de condensación ocurren llevando a la formación de enlaces Ti-O-Ti.



(III-5)

El agua formada en la reacción de esterificación es consumida en la reacción de hidrólisis y el equilibrio de la reacción de esterificación es conducida hasta el final. Entonces, las reacciones antes mencionadas tienden a continuarse hasta que todo el ácido acético en la solución ha reaccionado con el isopropanol. Si suficiente ácido acético esta presente, las reacciones de hidrólisis y condensación del acetato de isopropóxido de titanio conducirá a la formación de precipitados sólidos o a la formación de mallas continuas geladas totalmente. Algunos grupos acetato pueden entonces permanecer en el gel y de igual forma en el xerogel. Estos grupos pueden ser removidos solamente vía pirólisis.

La espectroscopía infrarroja entonces parece ser una técnica muy apropiada para obtener información acerca del modo en que se coordinan los ligandos acetato al precursor molecular. Ligandos monodentados y bidentados pueden ser sin ambigüedades distinguibles por medio de esta técnica.

I.8- BIBLIOGRAFIA

- 1.- L. C. Klein; Ann. Rev. Mater. Sci.; **15**, 227, (1985).
- 2.- J. Wenzel; J. Non-Cryst. Solds. **73**, 693, (1985).

- 3.- S. Sakka; Am. Ceram. Soc. Bull.; **63**, 1136, (1984).
- 4.- S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage; J. Non-Cryst. Solids **89**, 206 (1987).
- 5.- D. C. Bradley; Nature. **182**, 1211, (1958).
- 6.- D. C. Bradley, R. C. Mehrotra and D. P. Gaur. Metal Alkoxides. Academic Press. N. Y. (1978).
- 7.- H. Dislich; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; **10**, (6), 363, (1971).
- 8.- B. E. Yoldas; J. Mat. Sci.; **12**, 1203, (1977).
- 9.- H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; J. Non-Cryst. Solids. **63**, 1, (1984).
- 10.- D. P. Partlow and B. E. Yoldas; J. Non-Cryst. Solids. **46**, 153, (1984).
- 11.- G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, J. Non-Cryst. Solids. **29**, 41, (1978).
- 12.- S. P. Mukherjee; J. Non-Cryst. Solids.; **36**, 31, (1984).
- 13.- J. D. Mackenzie; J. Non-Cryst. Solids.; **48**, 1, (1982).
- 14.- C. J. Brinker & G. W. Scherer., The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Ed. A. P.
- 15.- Guanghua Yi and Michael Sayer., Journal of Sol-Gel and Technology **6**, 65, (1996).
- 16.- J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez., J. Phys. Sol. State. Chem. **18**, 299, (1992).
- 17.- J. Livage, C Sanchez, M. Henry and S. Dueuff., Solid State ionics **32/33**, 633, (1989).
- 18.- K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd. Ed. (Wiley, New York, 1978).
- 19.- R. C. Mehrotra and R. Bohra., Metal Carboxilates (Academic Press, London, 1983).
- 20.- B. E. Yoldas, Amer. Ceram. Soc. Bull., **54**, 289, (1975).
- 21.- E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie., J. Non Cryst, Solids **87**, 185, (1986).

- 22.- C. Sanchez, J. Livege, M. Henry and F Babonneau., J. Non Cryst. Solds. **100**,
65, (1988).

CAPITULO II

MODIFICACION DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSICION DE FASE EN TITANIA DOPADA CON VARIOS CATIONES

II-1. ANTECEDENTES

Se conoce un número considerable de materiales llamado "titanatos", algunos de los cuales tienen bastante importancia técnica. El dióxido de titanio TiO_2 , existe en tres formas polifórmicas a presión atmosférica que son:

- a.- Anatasa (tetragonal)
- b.- Brookita (ortorrómbica)
- c.- Rutilo (tetragonal)

En cada una de ellas, el ion Ti^{+4} está rodeado por un octaedro irregular de iones óxido, pero el número de aristas compartidas por el octaedro aumenta desde dos (de los 12) en el rutilo, a tres en la brookita y cuatro en la anatasa.

La forma de rutilo del TiO_2 es la más estable, y tanto la anatasa como la brookita se transforman a rutilo por medio de tratamientos térmicos. Las transformaciones de fase que

involucran varias modificaciones de TiO_2 han sido extensamente estudiadas en la literatura (1,2,3).

La forma anatasa se transforma irreversible y exotérmicamente a rutilo dependiendo de los métodos de preparación de las muestras, la temperatura, del tiempo de recocido y de las concentraciones y tipos de las impurezas que se le agreguen a los materiales.

Los defectos encontrados en las estructuras del TiO_2 no son todavía completamente comprensibles. Hay considerable evidencia de la formación, tanto de intersticios de titanio como de vacancias de oxígeno. El tipo de impurezas es el factor importante en la formación de los defectos encontrados en este tipo de materiales. La transformación de anatasa a rutilo involucra una contracción total o encogimiento de la estructura de los oxígenos, produciendo una reducción en el volumen del orden del 8%; este encogimiento involucra un movimiento cooperativo de desplazamiento de los iones oxígeno; una remoción de los iones oxígeno podría esperarse que acelere esta transformación de fase. Esto implica que el uso de una atmósfera reductora, o el dopado con un ion de menor valencia (p.e. Cu^{2+} , o Co^{2+}) podría acelerar la transición de fase; este hecho ha sido verificado experimentalmente.

Por otro lado, el uso de vacío o el dopado con aniones da lugar a la formación de intersticios producidos por la especie Ti^{3+} , inhibiendo la transformación de fase e incrementando la temperatura de la transición de fase de anatasa a rutilo (4).

La transición de fase anatasa a rutilo también depende del tamaño de los cristalitos de la fase anatasa: mientras más pequeños sean los cristalitos de anatasa, y consecuentemente mientras mayor área superficial tengan, se favorece más la transición. Estudios de rayos X han mostrado que la celda unitaria primero se expande antes de que suceda la transición a la fase rutilo.

La Brookita, modificación orthorrombica de la TiO_2 , también ocurre en la naturaleza, sin embargo no ha sido posible obtenerla en forma pura en el laboratorio. La transformación Brookita-Rutilo fue primero reportada en 1942 (5). Esta transición se lleva a cabo en forma extremadamente lenta a temperaturas abajo de 990 K, pero arriba de esta

temperatura esta transición de fase se lleva a cabo con una ley de velocidad de primer orden, con muy bajo tiempo de inducción. Este tipo de transición es irreversible.

Ha sido reportado que rutilo a temperatura ordinaria, se transforma en una modificación ortorrómbica con una substancial reducción en el volumen (alrededor del 21%), cuando la muestra esta sujeta a una presión de 33 kbar ⁽³⁾. Sin embargo, esta fase se revierte a rutilo cuando se calienta a una temperatura mayor de 700 K.

II-1-1 Algunas Propiedades de la Titania

- 1.- El dióxido de titanio tiene un intervalo angosto de homogeneidad, o sea que en el compuesto TiO_x en donde x esta en el rango de 1.983 a 2.000.
- 2.- La titania estequiométrica TiO_2 debe ser diamagnética, pero muchas muestras presentan una susceptibilidad paramagnética la cual es independiente de la temperatura.
- 3.- La titania tiene una alta resistividad a temperatura ambiente y exhibe un comportamiento semi-conductor.
- 4.- A muy altas temperaturas (mayores de 1500 K), la titania muestra propiedades de conducción.
- 5.- La titania dopada muestra una menor resistividad y exhibe conducción iónica.
- 6.- La resistividad de la fase rutilo se reduce substancialmente cuando se incrementa la presión arriba de 100 kbar.
- 7.- El comportamiento semi-conductor de la fase rutilo es obtenido en un intervalo grande de presiones.
- 8.- La titania en la fase rutilo forma soluciones sólidas con otros óxidos de metales de transición, con estructuras parecidas al rutilo.

II-2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de titania dopadas con diferentes cationes se prepararon por la hidrólisis de isopropóxido de titanio (TIPO) y utilizando ácido acético como catalizador. El ácido acético fue tratado con triacetil borato para eliminar el agua que pudiera estar presente. Los cationes utilizados fueron: Na^{+1} , Co^{+2} , Zn^{+2} , La^{+3} , Al^{+3} , Ca^{+2} , K^{+1} y Ba^{+2} . Un mol de TIPO (Aldrich Chem. Co.) se mezcló con dos moles de ácido acético glacial (Baker Co.) y con cuatro moles de 2-propanol (Baker Co.) en un baño de hielo; una reacción exotérmica tiene lugar obteniéndose una solución transparente. La mezcla fue entonces calentada a temperatura ambiente. La hidrólisis se llevo a cabo añadiendo a esta mezcla dos moles de agua mezclada con cuatro moles de 2-propanol y la correspondiente sal de nitrato para tener una concentración del catión del 2% molar con respecto al óxido de titanio. Es importante mencionar que la sal se disolvió completamente en la mezcla agua-alcohol antes de ser adicionada a la solución del alcóxido. Para todas las muestras, la concentración de sal usada está lejos de la concentración de saturación. La gelación se llevó a cabo en unas cuantas horas produciendo monolitos; el secado de las muestras se realizó calentándolas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire por 48 horas. Subsecuentemente, las muestras fueron sujetas a diferentes tratamientos térmicos. En todos los casos las muestras fueron calentadas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y fueron mantenidas a esta temperatura por 5 minutos. Posteriormente las muestras fueron calentadas hasta alcanzar la temperatura final que estuvo en el intervalo de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; todas las muestras fueron mantenidas a la temperatura final por dos horas. Posteriormente, las muestras se sacaron del horno y se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Es importante mencionar que las temperaturas de transición de fase amorfo-anatasa y anatasa-rutilo son muy dependientes del tratamiento térmico, del tipo y concentración de

agente dopante y de la geometría de la muestra (o sea si la muestra esta en forma de películas o monolitos, etc.) (9,13).

II-3. CARACTERIZACION

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X de ángulo grande (WAXS). Los patrones de difracción WAXS fueron obtenidos usando un difractómetro Phillips; todas las muestras fueron estudiadas a temperatura ambiente y fueron corridas en el intervalo 2Θ de 5° a 60° con una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. Las temperaturas de transición de fase de amorfo a anatasa y de anatasa a rutilo para todas las muestras, fueron obtenidas graficando las alturas relativas de los picos principales de las fases como una función de la temperatura de recocido (ver figura II-1). En esta figura se muestra una secuencia de espectros de difracción obtenidos para la muestra dopada con Na en el intervalo de temperatura de 350°C a 750°C .

II-4. RESULTADOS Y DISCUSION:

Para la mayoría de las muestras, el intervalo de temperaturas en el cual la transición de fase toma lugar es de alrededor de 50°C . En la figura II-2 es posible observar un perfil típico de la temperatura de transición para la muestra dopada con La. En contraste, para la temperatura de transición de la muestra dopada con Ba, el perfil es más suave; adicionalmente, para este catión hay un par de pequeños y bien definidos picos que

aparecen a un ángulo de 2Θ entre 30° y 32° los cuales no corresponden a la fase anatasa ó a la rutilo.

El grado de cristalinidad de las muestras recocidas a diferentes temperaturas fue determinado por difracción de rayos X permitiendo obtener la composición de las fases presentes en las muestras. En la figura II-3 es posible observar los perfiles de las temperaturas de cristalización como función de la temperatura de recocido para todas las muestras. De está gráfica es posible ver que la temperatura de transición de fase de la fase amorfa a la fase anatasa (TTF α -A), es casi insensible al tipo de dopante, mientras que la temperatura de transición de fase de la fase anatasa a la fase rutilo (TTF A-R) depende fuertemente del tipo de dopante.

De esta figura II-3 uno observa que el efecto del dopante es notable: aunque todos los materiales se comportan en forma similar, las transiciones de fase ocurren a diferentes temperaturas para el mismo tratamiento térmico. Este efecto indica la fuerte influencia que el dopante tiene sobre la temperatura de transición de las fases anatasa-rutilo.

En la figura II-4 se muestra la gráfica de la TTF α -A como un función de los radios iónicos de todos los dopantes. Se puede observar que la TTF α -A es prácticamente independiente de los radios iónicos de los dopantes, excepto para el Ba. El BaTiO_3 es un material especial respecto a sus propiedades eléctricas; este material se comporta de una forma diferente con respecto a las muestras estudiadas.

El titanato de bario es un material que ha llamado mucho la atención debido principalmente a sus propiedades ferroeléctricas, las que se pueden considerar cualitativamente como se indica a continuación. El ion Ba^{2+} (cuyo radio iónico es de 149 pm) es muy grande en relación con el tamaño del ion Ti^{4+} el cual es muy pequeño (cuyo radio iónico es de 56 pm), debido a esto, éste último tiene una gran movilidad en su hueco octaédrico. Cuando se aplica un campo eléctrico al cristal de uno de esos materiales, éste se puede polarizar fuertemente debido a que cada uno de los iones de Ti^{4+} es atraído hacia un

lado de su octaedro lo que causa una enorme polarización eléctrica del cristal en su totalidad.

Se sabe que, dependiendo de los radios iónicos de los dopantes comparados con los tamaños de los elementos que forman la red, un ion dopante puede ser introducido en una matriz ya sea sustitucionalmente o intersticialmente ó, si el tamaño del dopante es más grande que, en este caso, el oxígeno, éste es intercalado dentro de la matriz produciendo una gran deformación en la red. En los casos donde los iones son introducidos sustitucionalmente en la red, debido a su propia estequiometría, éstos producen una deficiencia de oxígeno local (DO) en el material; esta deficiencia se traduce en la aparición de un espacio libre extra el cual promueve la transición de fase anatasa a rutilo. Ambos, los cationes y los aniones en la titania necesitan algún espacio para moverse y comenzar la transición de fase; al final de esta transición, la estructura se contrae produciendo la fase rutilo la cual tiene la mayor densidad que la fase anatasa. Por esta razón ⁽⁵⁻⁷⁾, algunos autores suponen que la deficiencia de oxígeno es la causante de promover la transformación anatasa-rutilo.

Hay varias formas para producir espacios libres extras. Por ejemplo, es conocido que los materiales preparados por el método de sol-gel son materiales muy porosos, cuya porosidad depende de las condiciones experimentales y de los tratamientos térmicos a los que son sujetos los materiales. Los poros de micro- y nano-tamaño están interconectados ⁽¹⁴⁾ y actúan como defectos locales, produciendo espacio libre que puede afectar las temperaturas de transición de fase (TTF); así, éstos tienen un efecto similar al producido por la deficiencia de oxígeno.

Además ⁽¹⁵⁾, la deficiencia de oxígeno parcialmente inducida por la presencia de los iones dopantes, resulta en sitios vacíos en la estructura de la titania; estos sitios vacíos dan los espacios libres extras requeridos para la transición de fase anatasa-rutilo. Se sabe que los defectos en la matriz actúan como deficiencias de oxígeno locales; estos pequeños defectos también modifican la TTF.

Adicionalmente, a sido reportada ⁽¹⁶⁾ la presencia de la especie Ti^{+3} en la matriz de la titania. Esta especie química también es responsable de producir DO y consecuentemente tiene una contribución a la modificación de la TTF. Entonces la generación de sitios deficientes de oxígeno tienen diferentes fuentes y contribuyen en diferentes proporciones.

Nosotros no hemos determinado experimentalmente el número real de sitios deficientes en oxígeno en nuestro material, sin embargo al graficar la TTF A-R contra la contribución a la deficiencia de oxígeno producida por los iones dopantes (ver Figura II-5) no se pudo encontrar ninguna correlación entre estas dos variables; esto significa que, si la DO es el mecanismo responsable para la modificación de la TTF A-R, el exceso de DO producido por los iones dopantes es insignificante respecto a la DO real de los materiales preparados. Todos los cationes usados aquí producen DO en diferentes grados, esto significa que todos estos dopantes pueden producir una modificación de la temperatura de transición de fase. Sin embargo, nuestros resultados muestran que no hay alguna modificación definida de la TTF A-R causada por esta contribución a la DO. Por otro lado, la TTF A-R depende fuertemente de la clase de dopante usado, sin embargo cationes con el mismo grado de DO tiene efectos muy diferentes sobre la TTF A-R.

Cuando una matriz como la titania es dopada con diferentes cationes, uno de los parámetros más importantes a considerar es el tamaño del dopante. En este caso particular, la matriz está caracterizada por los tamaños de los iones del titanio y del oxígeno. Si el tamaño del dopante es más grande que el titanio pero más pequeño que el oxígeno, el dopante puede ser introducido sustitucionalmente dentro de la matriz, produciendo una deformación en la estructura de la lattice; esta energía de deformación tiene que ser liberada para que la TTF A-R tenga lugar, produciendo una estabilización de la fase anatasa.

Por otro lado, cuando el dopante es más pequeño que el titanio, la presencia de los dopantes producen un espacio vacío dando lugar a una deformación en la red como antes, esta energía de deformación tiene que ser liberada antes de que la transición de fase tenga lugar. Este es el mecanismo que explica porque la fase anatasa es estabilizada. Siguiendo

este argumento, la fase anatasa es menos estabilizada cuando el tamaño de los dopantes estén cercanos al tamaño del titanio. Esto puede ser observado en la Figura II-6 donde las temperaturas de transición de fase de anatasa a rutilo TTF A-R, es mostrada como un función de los radios iónicos de los dopantes. Las líneas rectas punteadas muestran los radios correspondientes al titanio y al oxígeno. Excepto para el Ba y el K cuyos tamaños son más grandes que el oxígeno, todos los demás siguen una curva parabólica donde el mínimo esta alrededor del radio iónico del titanio.

Los radios iónicos aquí considerados corresponden a los medidos por Shanon ⁽¹⁴⁾ y en todos los casos corresponden a un número de coordinación de 6.

Los iones dopantes cuyos tamaños están entre el titanio y el oxígeno siguen una correlación entre el TTF A-R y el tamaño de los dopantes. Sin embargo dopantes con tamaños más grandes que el oxígeno, producen una deformación local más grande en la red, dando lugar a un comportamiento diferente respecto a la modificación de la TTF; en esta situación están los iones de Ba y K. Para estos dos cationes, es posible observar que sus TTF A-R son mucho mas pequeñas que los valores que serían obtenidos si estos seguirán la misma tendencia que los otros. Esto significa que el TTF A-R debe de alcanzar algún valor asintótico cuando el tamaño del dopante excede al tamaño del oxígeno.

Adicionalmente, debido a que la estructura de la anatasa es más abierta que la del rutilo, grupos substituyentes más grandes pueden ser más fácilmente acomodados en esta estructura que en la estructura del rutilo. Por esta razón, la fase anatasa es más estabilizada cuando el tamaño de los dopantes es grande (cerca del tamaño del oxígeno) que para dopantes con tamaños comparables al titanio.

Como ya mencionamos anteriormente, las cargas de los iones también juegan un papel importante en este proceso de modificación de la TTF A-R, porque esto produce una deformación de la estructura debido a las fuerzas eléctricas entre los dopantes y los iones circundantes. En este sentido las cargas pueden jugar un papel similar al del tamaño del ion. En la Figura II-7 es posible ver una gráfica del intervalo de temperatura de estabilización de

la anatasa (ITEA) (definido como [(TTF A-R) - (TTF α -A)] contra el producto de la carga eléctrica por el volumen específico del catión. Como puede verse en esta gráfica, estas variables siguen una relación lineal. En este caso los iones de Ba y K tienen un comportamiento similar a otros cationes, con la excepción del Al.

II- 5. BIBLIOGRAFIA

- 1.- F. Dachille and R. Roy, Bull. Amer. Ceram. Soc., 41, 225, (1962).
- 2.- N. A. Bendeliani, S. P. Popova, and L. F. Vereschagin, Geokhimiya, 5, 499, (1966); Chem. Abstr., 65, 3296f, (1966).
- 3.- R. G. Mc Queen, J. C. Jamieson, and S. P. Marsh, Science, 155, 1491, (1967).
- 4.- S. R. Yoganarasimham and C. N. R. Rao., Trans. Faraday Soc., 58, 1579, (1962).
- 5.- F. Schossberger, Z. Kristallogr., 104, 358, (1942).
- 6.- K.-N.P. Kumar, K. Kaiser, A.J. Burggraaf, T. Okubo y H. Nagamoto, J. Mater. Chem. 3(9) 923-929 (1993).
- 7.- S. Doeuff, M. Henry y C. Sanchez, "Better Ceramics Through Chemistry II", edited by C.J. Brinker et al. Elsevier Science Publishers, New York, (1986), p. 653.
- 8.- C.J. Chen and J.M. Wu; Mater. Sci. Eng. **B5**, 377, (1990).
- 9.- E.J. Mezey; "Vapor Deposition"; Ed. C.F. Powell, J.H. Oxley and J.M. Blocher; John Wiley and Sons, N.Y. (1966).
- 10.- K.J.D. MacKenzie; Trans. J. Brit. Ceram. Soc. **74**, 29-34 (1975) y **77**, (1975).
- 11.- P. Li, C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, T. Nakamura y T. Yamamuro, J. Mat. Sci. Med., **4**, 127, (1993).

- 12.- M.K. Akhtar, S.E. Pratsinis y S.V.R. Mastrangelo; J. Mat. Res. **9**,1241, (1994).
- 13.- I. Reyes; M. en C. Tesis, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, (1993).
- 14.- Shannon, R. D., Acta Crystallographic, A32, 751, (1976).

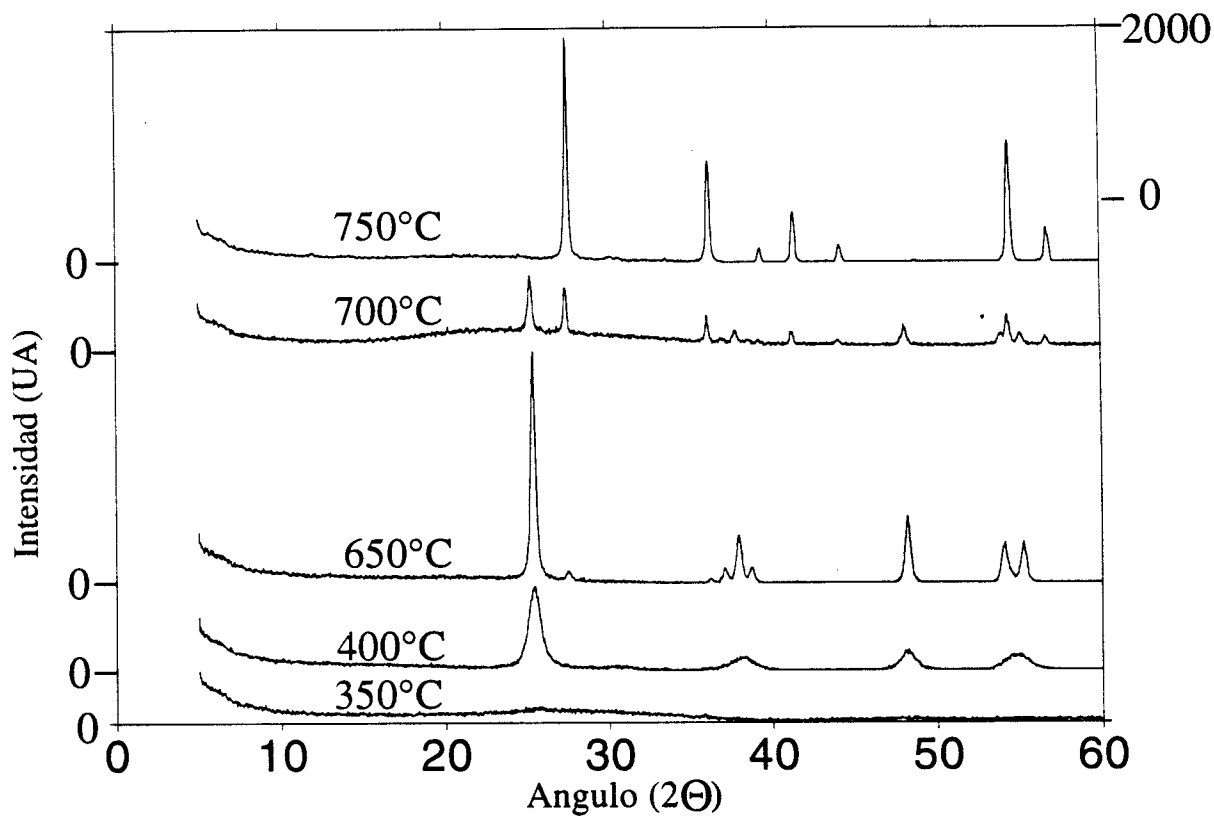


Figura 1
Secuencia típica de difractogramas de Rayos X para titania dopada con Na a diferentes temperaturas: 350, 400, 650, 700 y 750°C.

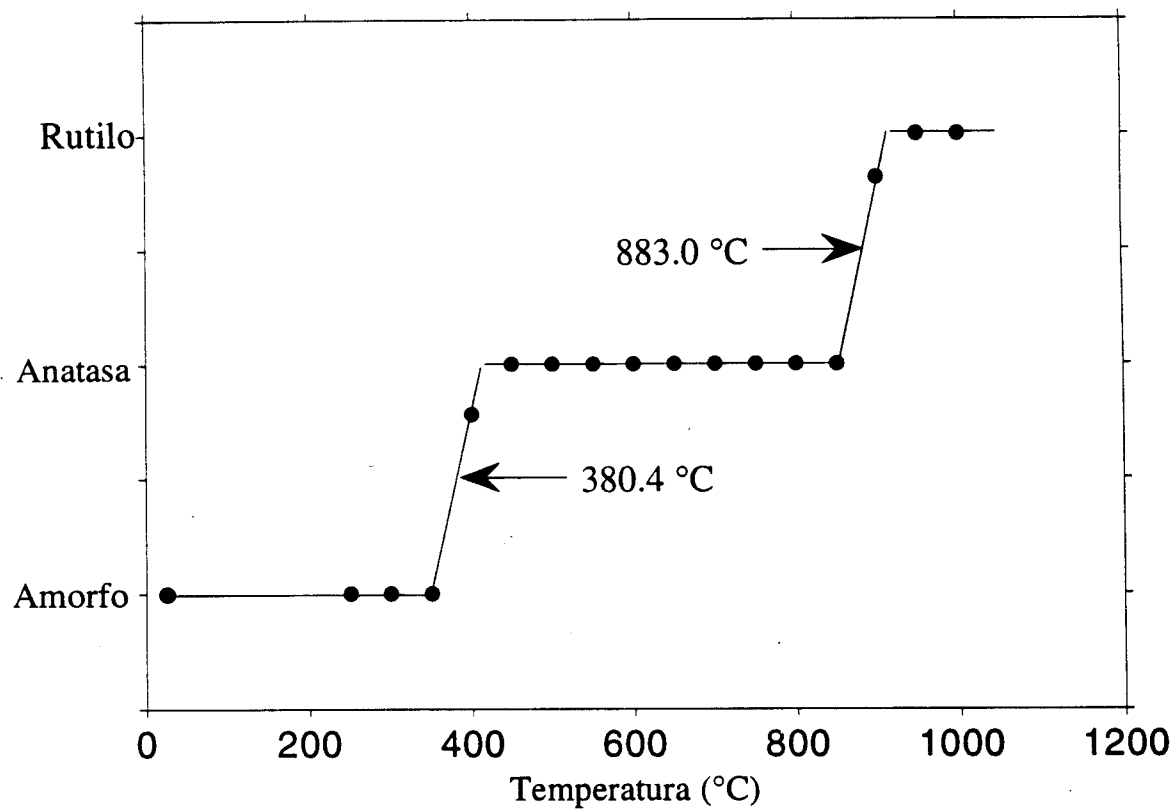


Figura 2
Perfil típico de la temperatura de transición para la muestra dopada con La.

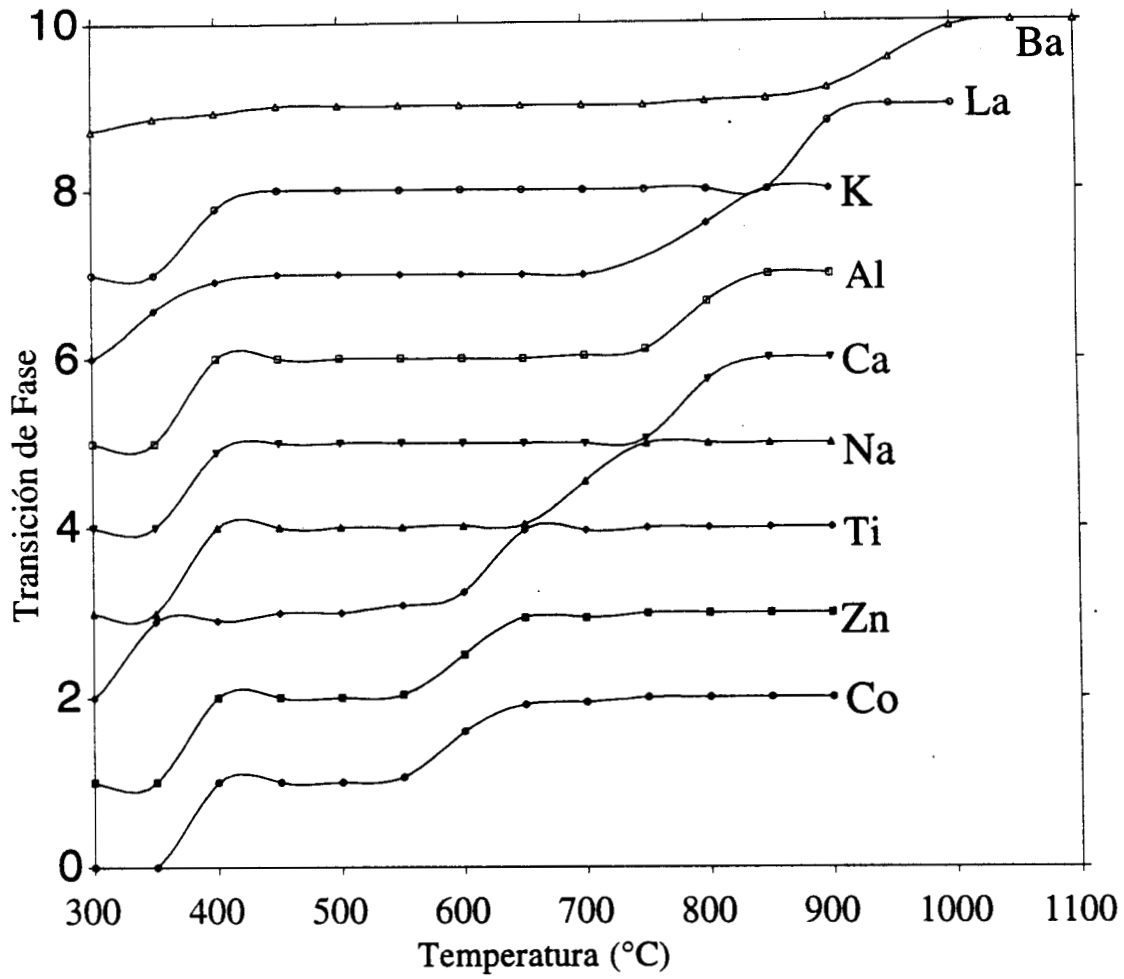


Figura 3
Perfiles de las temperaturas de cristalización como función de la temperatura de recocido para todas las muestras.

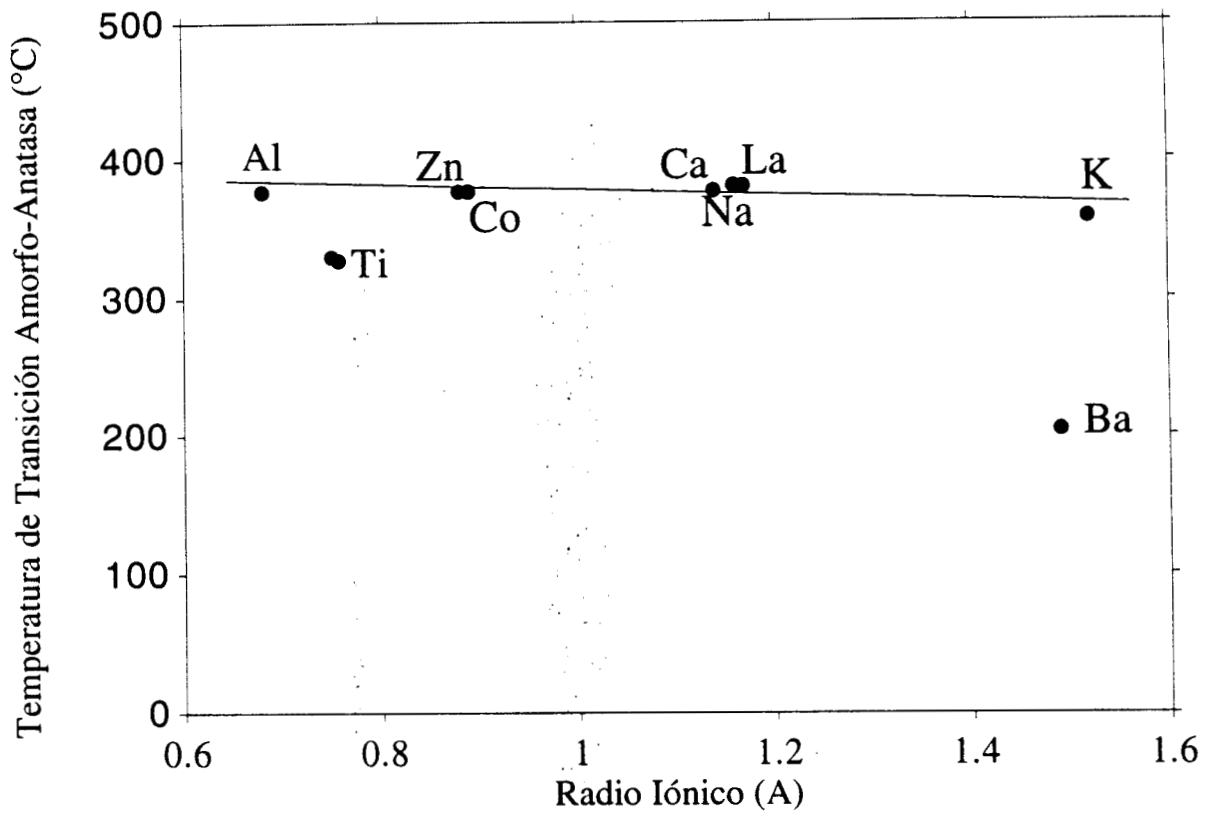


Figura 4
 Gráfica de la temperatura de transición de fase amorfo-anatasa como función de los radios iónicos de todos los dopantes.

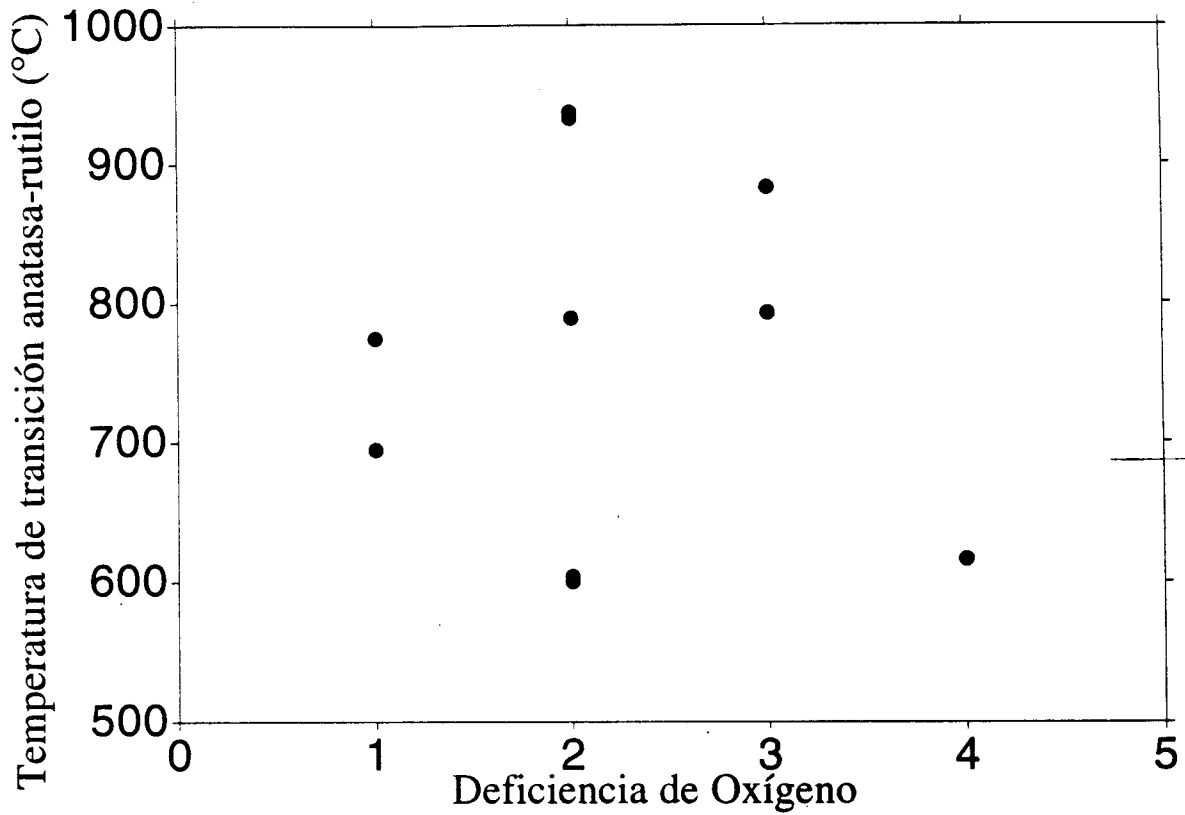


Figura 5

Gráfica de las temperaturas de transición de fase A-R como función de la deficiencia de oxígeno producida por los iones dopantes

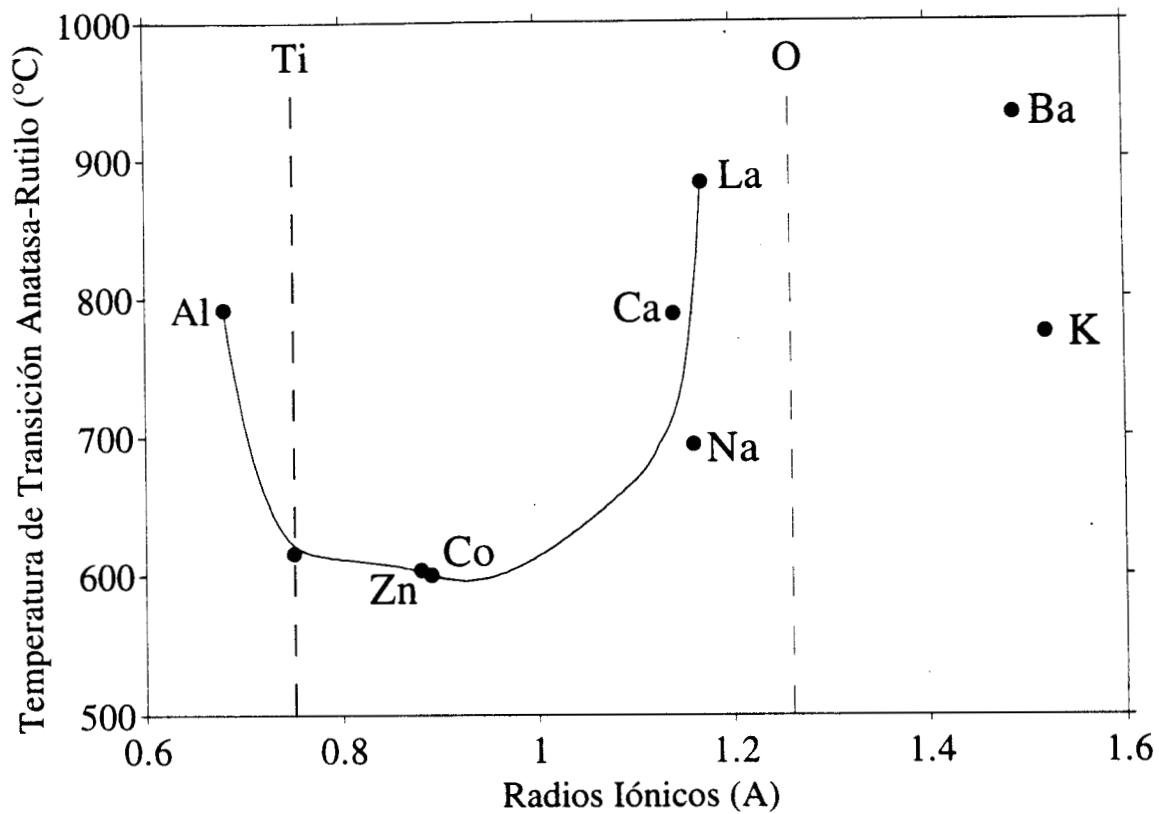


Figura 6
 Gráficas de la temperatura de transición de fase anatasa-rutilo mostrada como un función de los radios iónicos de los dopantes.

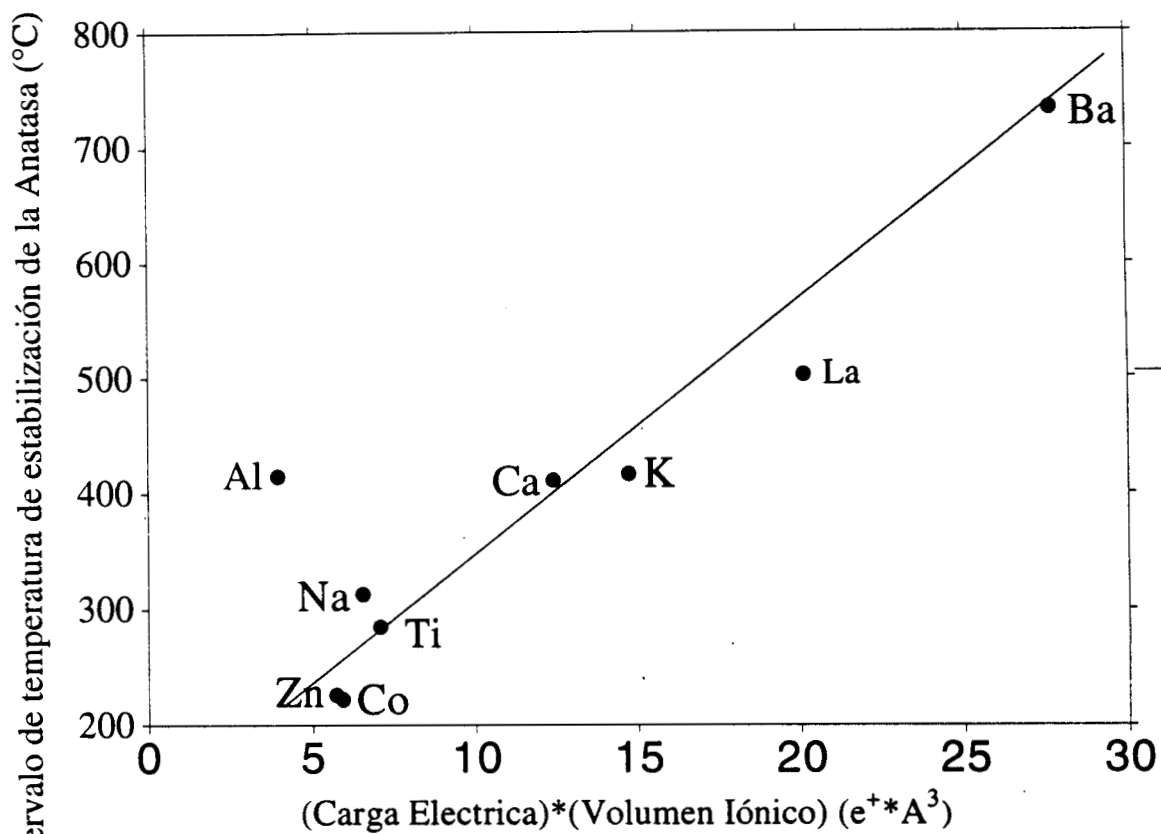


Figura 7
 Dependencia del intervalo de temperatura de estabilización de la anatasa
 versus la carga eléctrica por el volumen específico del catión

CAPITULO III

CRISTALIZACION INDUCIDA POR LASER EN MUESTRAS DE TITANIA DOPADAS CON Co(II) PREPARADAS POR EL METODO SOL-GEL

III-1. INTRODUCCION

Los procesos de cristalización inducidos por láser han sido investigados desde hace algunos años en una variedad de situaciones; el recocido de semi-conductores con iones implantados ha sido extensamente estudiado (1). Más recientemente, la cristalización o nitrificación de un material particular ha llamado mucho la atención ya que tiene importantes aplicaciones en la fabricación de memorias ópticas (2).

El dióxido de titanio es un material importante por sus múltiples aplicaciones. Por ejemplo éste puede ser usado como pigmento en la industria de pinturas y recubrimientos; también ha sido ampliamente usado como soporte para catalizadores. Además éste puede ser preparado en forma de películas delgadas mediante la técnica de sputtering (3,4), por síntesis electroquímica (5) y usando la técnica sol-gel (6,7). Estas películas pueden ser obtenidas en fase cristalina o amorfa dependiendo, entre otras cosas, de la manera en que son preparadas y del tratamiento térmico a que son sujetas. Películas preparadas en esta

forma pueden ser usadas como recubrimientos ópticos para propósitos de protección ⁽⁸⁾ y como guía de ondas ⁽⁹⁾.

Una técnica muy conveniente para estudiar los procesos de cristalización inducida por láser es la espectroscopia Raman. Esta técnica tiene la ventaja de que, además de ser sensible a la estructura del material, la sonda Raman usada para obtener el espectro, puede ser usada para inducir el efecto de cristalización; debido a esto, la transición puede ser estudiada in situ como una función del tiempo de irradiación ⁽¹⁰⁾.

En un trabajo previo hemos estudiado la cristalización térmicamente inducida de titania pura por espectroscopia Raman y difracción de Rayos-X ⁽⁷⁾. Recientemente Lottici et al. ⁽⁶⁾ han investigado la cristalización de la titania inducida por radiación láser. Estos autores han encontrado que la potencia del láser necesaria para iniciar la cristalización es relativamente grande ⁽⁶⁾. Más recientemente, nosotros hemos preparado materiales dopados con diferentes iones como Na^+ , K^+ , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , y La^{3+} . Estos han sido caracterizados mediante la técnica de espectroscopia de absorción UV-Visible y hemos encontrado una fuerte absorción de la titania en la región del visible del espectro, cuando esta es dopada con cobalto. Además, resultados preliminares revelaron que la temperatura de transición de fase de anatasa a rutilo depende fuertemente del tipo de dopante ⁽¹¹⁾. Así la estabilización de las fases anatasa y rutilo pueden ser controladas mediante una elección correcta del tipo de dopante.

Respecto a la temperatura de transición de la fase amorfa a la fase anatasa, hemos observado que esta es insensitiva respecto al tipo de dopante. En este trabajo reportamos la cristalización de titania dopada con Co(II) inducida por láser operado a 514.5 nm. El resultado principal es que la potencia del láser requerida para cristalizar el material es substancialmente reducida.

III-2. PREPARACION DE MUESTRAS PARA FOTOCRISTALIZACION

Las muestras fueron preparadas usando isopropóxido de titanio (TIPO) y nitrato de cobalto (II) como materiales de partida. Un mol de TIPO fue mezclado con dos moles de ácido acético glacial (Baker Co.) y con 4 moles de 2-propanol, usando un baño de hielo. La mezcla fue calentada a temperatura ambiente. La hidrólisis fue llevada a cabo adicionando a esta mezcla dos moles de agua previamente mezclada con cuatro moles de 2-propanol y con la correspondiente cantidad de nitrato de cobalto (II) para tener a una concentración del 2% molar respecto al titanio. La gelación tiene lugar en pocas horas produciendo monolitos; el secado de las muestras fue llevada a cabo calentándolas a 80 °C al aire por 48 hrs.

Las muestra usada para los experimentos Raman fueron fragmentos del material con formas irregulares de 3x3x3 mm de tamaño aproximadamente.

III-3. RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura III-1 se muestra el espectro Raman de la transición de fases inducida por luz láser. Las condiciones del experimento son las siguientes: la muestra es irradiada con luz láser con una potencia de 40 mW; el tamaño del haz es de 100 micrones de diámetro y varios espectros Raman son obtenidos como función del tiempo de irradiación, para checar que a esta intensidad luminosa el láser no induzca ningún cambio estructural en el material. El correspondiente espectro es mostrado en la figura III-1a. Esté consiste de bandas anchas similares a aquellas ya reportadas para titania amorfa pura ⁽⁷⁾. La potencia de irradiación se incrementó súbitamente a 80 mW con el mismo tamaño de haz y los espectros

Raman son tomados continuamente como función del tiempo de irradiación a esta potencia. Cada espectro toma alrededor de 12 minutos y entre cada espectro se interrumpió la irradiación de las muestras por un lapso de dos minutos. Los correspondientes espectros Raman se muestran en la figura III-1(b-e). El espectro mostrado en la figura III-1b esta compuesto de un pico centrado en 152 cm^{-1} y dos bandas anchas a 400 y 617 cm^{-1} . También se observa una importante disminución en la intensidad dispersada a bajos números de onda. El pico y las bandas corresponden a una mezcla de las fases anatasa rutilo. En la figura III-1c estas mismas características son claramente observadas. Adicionalmente una banda en 276 cm^{-1} esta presente; esta banda puede ser atribuida a fonones ya que hemos checado que desaparecen a bajas temperaturas. En las figuras III-1d y III-1e la intensidad del pico a 152 cm^{-1} se incrementa indicando la existencia y crecimiento de una fase anatasa; las bandas en 263 , 421 y 617 cm^{-1} que caracterizan a la fase rutilo están también presentes. Cuando la potencia del láser es disminuida a un nivel tal que ningún cambio estructural sea inducido en la muestra, el pico y las bandas se corren en frecuencia. El pico en 152 cm^{-1} se corre a 142 cm^{-1} , el 263 a 237 , el 421 a 439 y el 617 a 613 cm^{-1} . Este espectro es similar con la excepción de los corrimientos en frecuencia a altas temperaturas (altas potencias) correspondiendo al espectro mostrado en la figura III-1e, indicando que el material permanece en una fase intermedia entre anatasa y rutilo. Los corrimientos observados son consistentes con aquellos reportados en (6). De acuerdo a Parker y Siegel (12), los corrimientos de los picos en 142 y 439 cm^{-1} son debidos a la deficiencia de oxígeno de las fases que ocurre cuando la muestra se encuentra a alta temperatura. La coexistencia de las dos fase (anatasa y rutilo) en el lugar irradiado por el láser puede deberse a la distribución de intensidades gaussianas del haz láser. En el centro de la región irradiada, la temperatura puede inducir una transición amorfo a rutilo, mientras que en los alrededores, donde la temperatura no es tan alta, la fase anatasa puede estar presente. La contribución de ambas regiones es la superposición de los espectros Raman de la anatasa y el rutilo. En la figura III-2 hemos graficado la intensidad del pico 152 cm^{-1} el

cual es característico de la fase anatasa, como una función del tiempo. Su comportamiento puede ser descrito por un modelo del tipo de Avrami suponiendo que la intensidad del pico es proporcional a la fracción cristalizada del material ⁽¹³⁾

$$I_{152} \propto V_c = V_{ct} \left(1 - e^{-kt^n} \right)$$

en donde I_{152} es la intensidad del pico característico de la fase cristalina de la anatasa y este es proporcional al volumen de la fracción cristalizada de la muestra V_c . Este volumen es igual al volumen de la región de la muestra enteramente cristalizada menos la fracción restante del volumen amorfo. Un buen ajuste es obtenido para $n=2$ y $K=4.39 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2}$. El $\text{TiO}_2:\text{Co(II)}$ exhibe un especial comportamiento debido a una importante absorción en la región visible del espectro. En particular, el material puede ser recocido con láser a relativamente bajas potencias y relativamente cortos tiempos de irradiación, comparados con experimentos previos en titania amorfa pura. Esto puede tener interesantes aplicaciones como un medio para grabar información óptica. Lotticci et al. ⁽⁶⁾ han estudiado en detalle la cristalización de titania pura obtenida por el método sol-gel. Bajo irradiación láser a una intensidad de 750 mW que corresponde en su caso a una densidad de energía de 325 W/mm^2 , obtuvieron un espectro de la fase anatasa pura. Estos autores estiman que la fase rutilo pura es obtenida con una radiación de 1200 mW que corresponde a una densidad de energía de 600 W/mm^2 . Cuando la titania es dopada con Co^{2+} , la potencia de irradiación necesaria para inducir una transición de fase es substancialmente reducida. Usando potencias de irradiación de el orden de 100 mW, nosotros hemos sido capaces de inducir una transición vitrea-cristalina (con mezcla de anatasa y rutilo) en $\text{TiO}_2:\text{Co(II)}$. Sin embargo en el presente caso el diámetro del haz del láser puede ser estimado desde 100 μm en la referencia ⁽⁶⁾. Así la densidad de energía correspondiente encuentra que será de 15 W/mm^2 , que es 20 veces menos que para titania pura. Esto puede ser explicado por el hecho de que la presencia del Co^{2+} reduce substancialmente el intervalo de temperatura donde la titania

permanece en la fase anatasa cuando la muestra es tratada termicamente. En un reciente trabajo ⁽¹¹⁾, se ha obtenido que el intervalo de temperaturas de la anatasa para muestras dopadas con cobalto es de alrededor de 223 °C, mientras que para titania pura el intervalo es de 400 °C. Esta gran diferencia favorece la transición anatasa-rutilo cuando las muestras TiO₂:Co(II) son recocidas con láser.

El hecho de que el proceso de cristalización sea fácilmente inducido por irradiación láser con una longitud de onda de 514.5 nm a baja potencia en titania dopada con cobalto, puede ser además investigada para medir su respuesta óptica. El espectro de absorción de los materiales, fueron obtenidos con un espectrofotometro Varian UV-NIR. En la figura III-3 se muestra el espectro correspondiente para titania pura y titania dopada con cobalto. El principal resultado es que la adición del cobalto corre el espectro de absorción hacia el rojo; debido a esto el material absorbe la radiación a 514.5 nm mucho más eficientemente permitiendo inducir la transición de fase a relativamente bajas potencias de irradiación láser.

III-4. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Cohesive Properties of Semiconductors under Laser Irradiation, Edited by Lucien D. Laude, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, Boston, Lancaster 1983.
- 2.- R. J. Gambino, MRS Bulletin 15, (4), (1990).
- 3.- W. T. Pawlewicz, G. J. Exarhos, W. E. Conaway, Appl. Opt., 1837, (1983).
- 4.- L. S. Hsu, R. Rujkorakan, J. R. Sites and C. Y. She, J. Appl. Phys. 59, 3475, (1986).
- 5.- Lj. Arsov, C. Kormann and W. Plieth, J. Raman Spectrosc. 22, 1837, (1983).

- 6.- P. P. Lottici, D. Bersani, M. Braghini, A. Montenero, *Jnl. Mat. Sci.* 28, 177, (1993).
- 7.- E. Haro- Poniatowski, R. Rodriguez-Talavera, M. de la Cruz Heredia, and O. Cano Corona, *J. Mater. Res.* 9, 2102, (1994).
- 8.- A. J. Perry and K. Pulker, *Thin Solid Films* 124, 323, (1985).
- 9.- P. P. Hermann and D. Wildmann, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-19, 1735, (1983).
- 10.- E. Haro, Z. S. Xu, J. F. Morhange, M. Balkanski, G. P. Espinosa, J. C, Phillips, *Phys. Rev.* B32, 969, (1985).
- 11.- R. Rodriguez-Talavera, S. Vargas, R. Arroyo-Murillo, R. Montiel, E. Haro- Poniatowski (unpublished).
- 12.- J. C. Parker, R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 5, 1246, (1990).
- 13.- J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Equilibrium and General Kinetic Theory*, Part I, p. 19, Pergamon Press (1975).

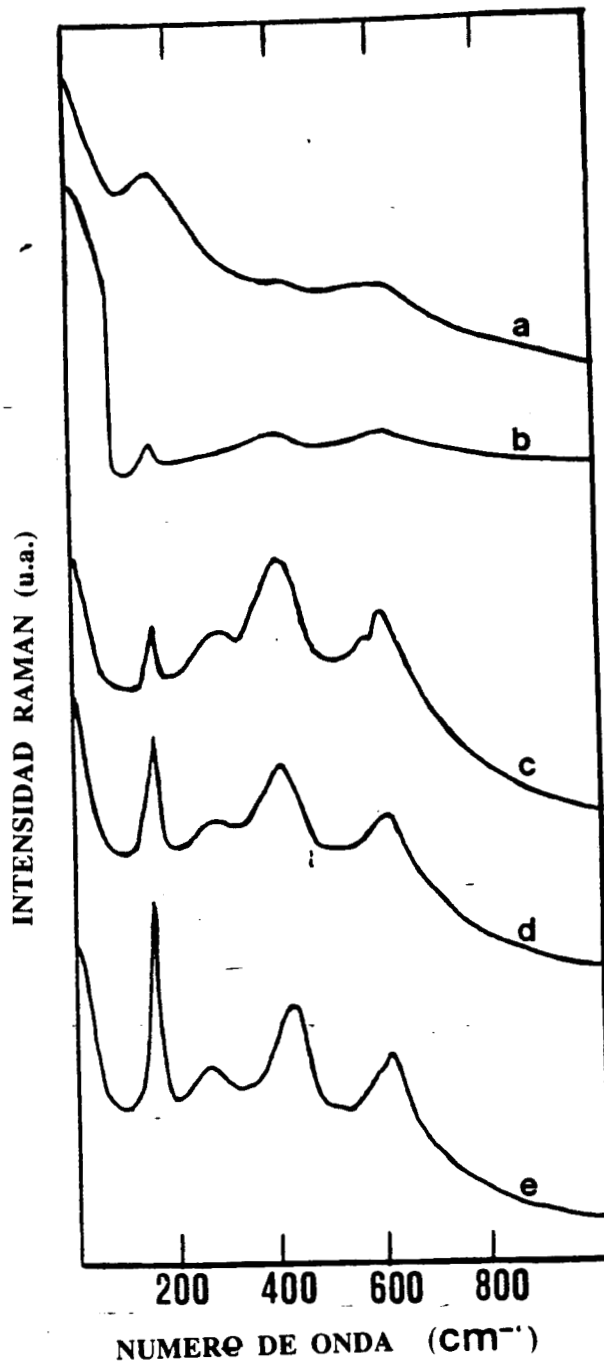


Figura 1 Espectro Raman de los procesos de cristalización inducidos por laser en titania dopada con cobalto como una función del tiempo de irradiación: (a) 0 min; (b) 12 min; (c) 24 min; (d) 48 min; (e) 120 min.

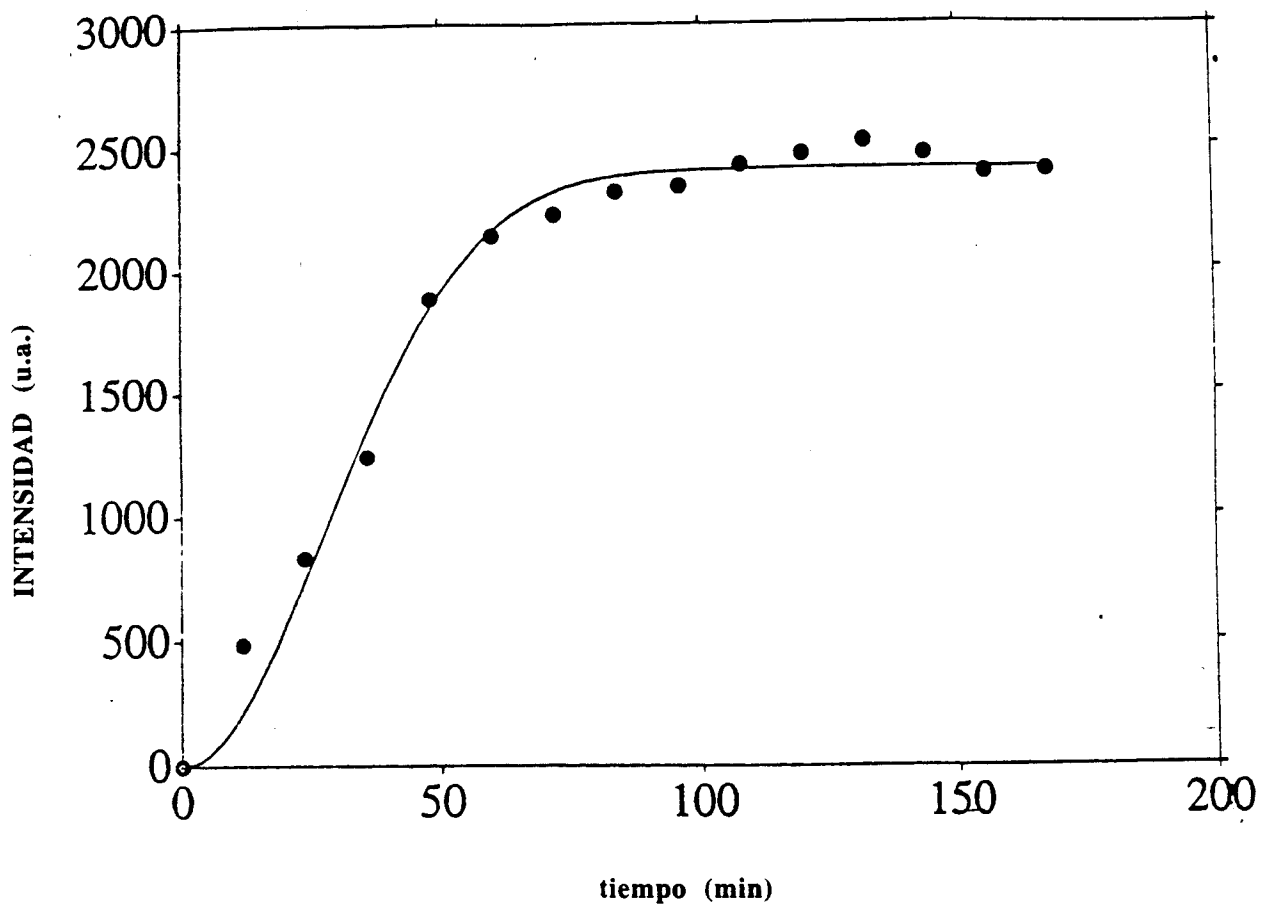


Figura 2 Intensidad de los picos 152 cm^{-1} como una función del tiempo. Los puntos oscuros corresponden a los puntos experimentales. La curva continua es obtenida usando la expresión (3.1)

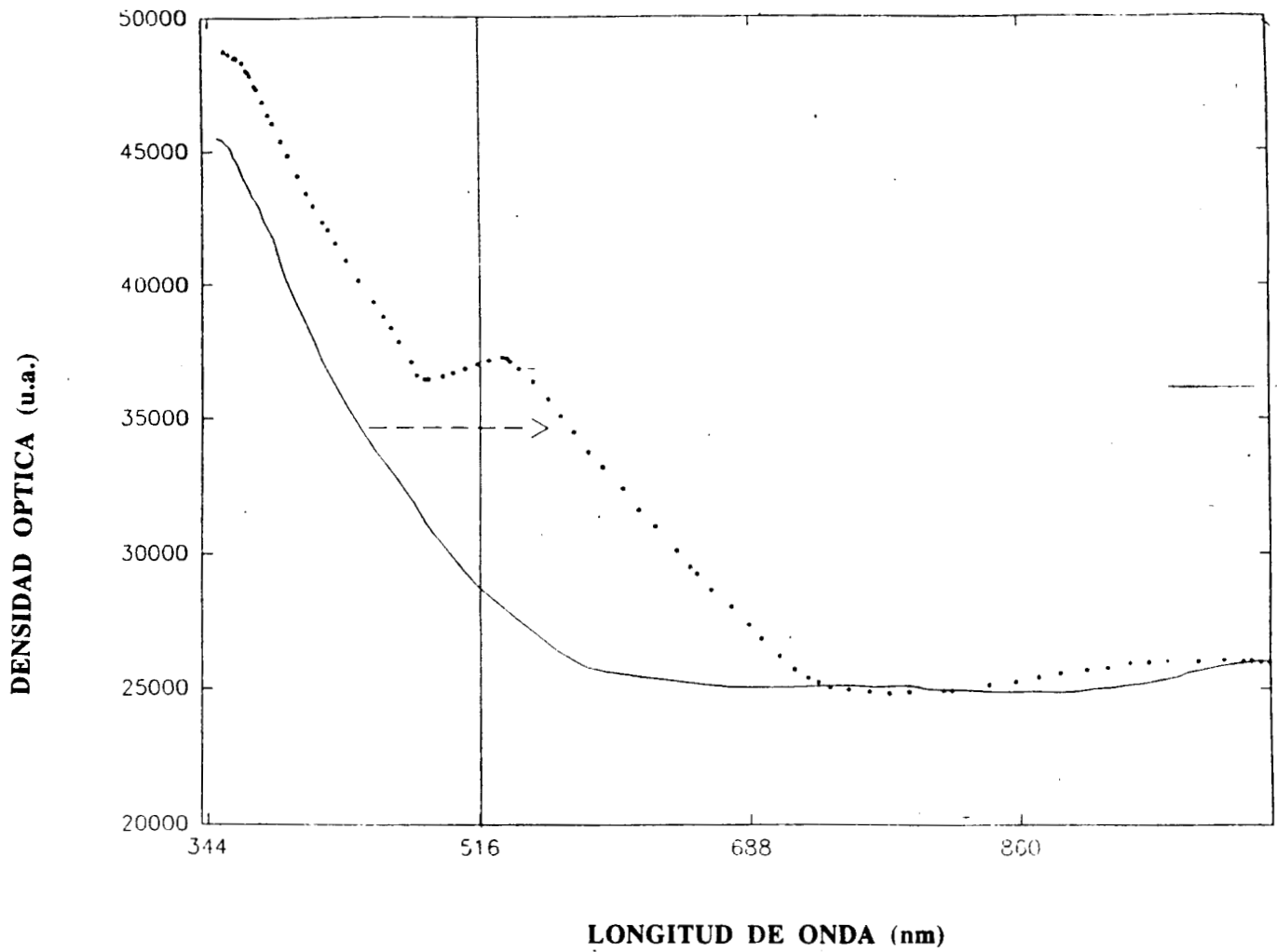


Figura 3 El espectro de Absorción de titania pura y titania dopada.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron diferentes materiales a base de titania dopados con diferentes cationes; los iones metálicos usados fueron: Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} y La^{3+} . Se encontró una correlación entre las temperaturas de transición de fase de la fase amorfa a las fases cristalinas anatasa y rutilo, con las propiedades de los iones dopantes como su radio iónico y su carga eléctrica.

Se obtuvieron las temperaturas de transición de fase amorfo-anatasa y anatasa-rutilo para muestras de titania dopadas con diferentes cationes de diferentes tamaños y con diferentes cargas eléctricas. Las muestras se trataron térmicamente a diferentes temperaturas finales y las fases cristalinas se caracterizaron mediante la técnica de rayos X.

También se observó que la temperatura de transición de fase amorfo-anatasa es casi insensible al tipo de dopante usado, mientras que la temperatura de transición de fase anatasa-rutilo depende fuertemente del tipo de dopante usado.

Este es un resultado relevante ya que, si se elige al dopante apropiado, es posible cambiar localmente la estructura del material mediante la incidencia de energía luminosa de una apropiada longitud de onda. La energía luminosa se transforma en calor cambiando localmente la fase del material. La importancia de este trabajo radica en que, como las fases cristalinas tienen diferente índice de refracción, es posible grabar información en el material, mediante la incidencia de luz láser de una potencia apropiada y con cierta longitud de onda.

Se siguió la cinética de cristalización de titania dopada con Co^{2+} cuando está irradiada con un láser de Ar operado en forma continua y a baja potencia. Esta cinética fue modelada usando una ley exponencial para la rapidez de cristalización del tipo de Avramy.

Uno de los principales resultados de esta tesis es que la potencia de láser necesaria para este propósito fue drásticamente reducida cuando la titania fue dopada con Co^{2+} respecto a la potencia requerida cuando no está dopada.

APENDICE I

DIFRACCION DE RAYOS X DE ANGULO GRANDE

AI-1. INTRODUCCION

El desarrollo de las técnicas modernas de espectroscopia, ha hecho posible relacionar la estructura microscópica de las sustancias, con las propiedades macroscópicas que presentan los materiales. Tanto la elucidación del tipo de estructuras de que están formados los materiales, así como la obtención de sus propiedades (mecánicas, ópticas, eléctricas, magnéticas, químicas, etc.), permite incrementar el conocimiento básico de la materia y por lo tanto el mejoramiento de los procesos de síntesis para la producción de nuevos materiales, o mezcla de éstos, los cuales posean propiedades novedosas hechas a la medida.

Dentro de este campo se encuentra la parte correspondiente al estudio de Rayos X, el cual tiene como objetivo la caracterización morfológica de las muestras por medio de dispersión de Rayos X a ángulo grande (WAXS) y a bajo ángulo (SAXS). Para la realización de dicho estudio, se expondrá primeramente y en forma muy breve, algunas consideraciones teóricas y varios aspectos de carácter técnico involucrados en la técnica de

difracción de Rayos X. Lo anterior tiene como propósito la exposición de las relaciones analíticas empleadas en el cálculo de los parámetros estructurales, morfológicos y la descripción de las técnicas experimentales empleadas.

AI-2. DIFRACCION DE RAYOS X DE ANGULO GRANDE (WAXS)

Una de las formas de interacción de la radiación X con la materia, es la difracción, la cual como se sabe es el reforzamiento o aniquilamiento de las ondas electromagnéticas debido a efectos de interferencia, ya sea por el paso por una rejilla de difracción (ranuraciones paralelas muy pequeñas), o por el paso por una estructura cristalina de algún material. Debido al tamaño de la longitud de onda de los Rayos X, la cual es del orden de 1.5418 \AA , las distancias interplanares de la mayoría de los cristales sólidos (de 2 a 100 \AA) actúan como rejillas de difracción para este tipo de radiación. En términos generales, el fenómeno de difracción se debe al reforzamiento o aniquilación de la radiación registrada, dependiendo esto de la diferencia de fase entre ondas dispersadas por diferentes centros dispersores dentro del material. Esta diferencia de fase producirá en algunas regiones radiación X intensa, mientras que en otras esta radiación será débil. Este patrón de difracción el cual será característico de la estructura del material que se esta analizando. Estos efectos de interferencia son mostrados esquemáticamente en las figuras AI-4 y AI-5. En la figura AI-4 se muestra una onda electromagnética caracterizada por una función de armónica del tipo: $A = A_0 \cos (\omega t + \phi)$, en donde ϕ es el ángulo de fase según se representa esquemáticamente en la Figura AI-4.

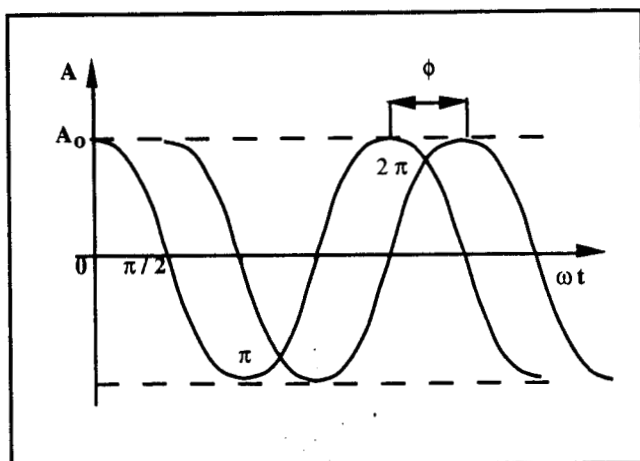


Figura AI-4

En material cristalino, la difracción ocurre cuando un haz colimado de Rayos X incide con un cierto ángulo fijo especificado por su número de onda $2q$, sobre la superficie del material bajo estudio. La radiación dispersada se registra en un detector que hace un barrido alrededor de la muestra, Procesando electrónicamente dicha radiación y graficándola como intensidad de la radiación difractada en función del ángulo de barrido (I vs $2q$), según se muestra en la Figura AI-5.

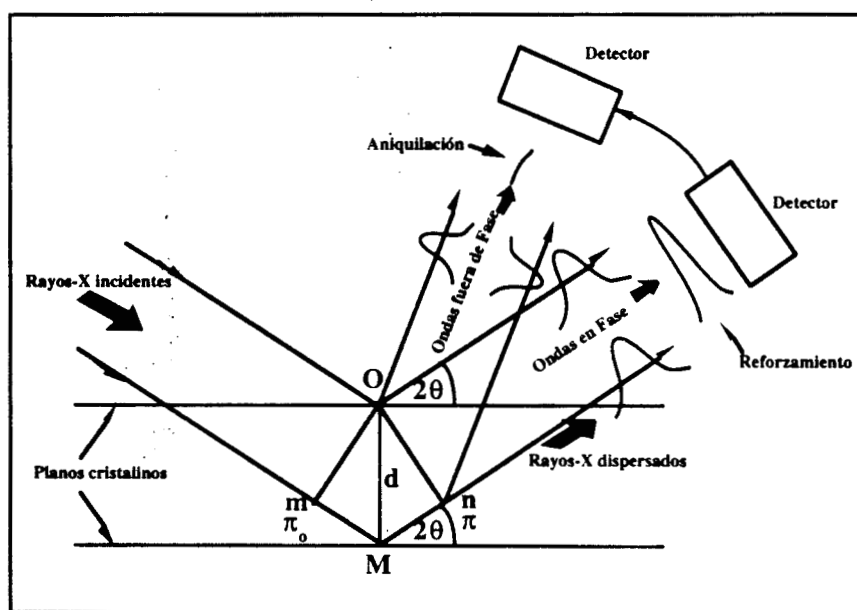


Figura AI-5

De acuerdo a la Figura AI-5, para un haz de Rayos X que incide sobre la superficie de un cristal hacia el punto O, los caminos ópticos de los rayos \mathbf{S} y \mathbf{S}_0 que inciden en los punto O y M respectivamente, están dados por

$$mM = \mathbf{S} \cdot \mathbf{OM} \quad ; \quad Mn = -\mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{OM}$$

En consecuencia, la diferencia en el recorrido de los caminos ópticos de estos será:

$$d = -\mathbf{OM} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)$$

de tal manera, que la diferencia del recorrido óptico d por unidades de 2π por longitud de onda λ , es decir, la diferencia de fase $\phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)d$, estará dada por

$$\phi = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)d = -2\pi \left[\mathbf{OM} \cdot \frac{(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)}{\lambda} \right]$$

Es usual representar la diferencia de los vectores incidente y dispersado por el vector diferencia \mathbf{s} , de tal manera que el ángulo de fase se podrá expresar en forma compleja como

$$\phi = -2\pi i \mathbf{x} \cdot \frac{(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)}{\lambda} = -2\pi i \mathbf{x} \cdot \mathbf{s}$$

Cuando la diferencia de caminos ópticos es un número entero de longitudes de onda, se presenta un reforzamiento de las ondas dispersadas apareciendo un máximo en la intensidad registrada. Para ángulos en donde no ocurre esto, se observa un aniquilamiento

o anulación de las ondas. La sucesión de reforzamientos y anulaciones en función del ángulo de registro, se conoce en general como el patrón de difracción de las ondas electromagnéticas y que da lugar a la Difracción de los Rayos X. Esta propiedad de los Rayos X en los materiales cristalinos fue descubierta por Bragg en 1913 y es conocida como la Ley de Bragg y se expresa analíticamente en función de las distancias interplanares y la mitad del ángulo de difracción 2θ en la forma:

$$n\lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad ; \quad d = \frac{n\lambda}{2 \text{ sen}(\theta)}$$

La relación de Bragg como se observa, permite determinar la distancia entre los planos cristalinos (d) en función de las posiciones de los máximos de los picos en un patrón de difracción (ver Figura AI-6).

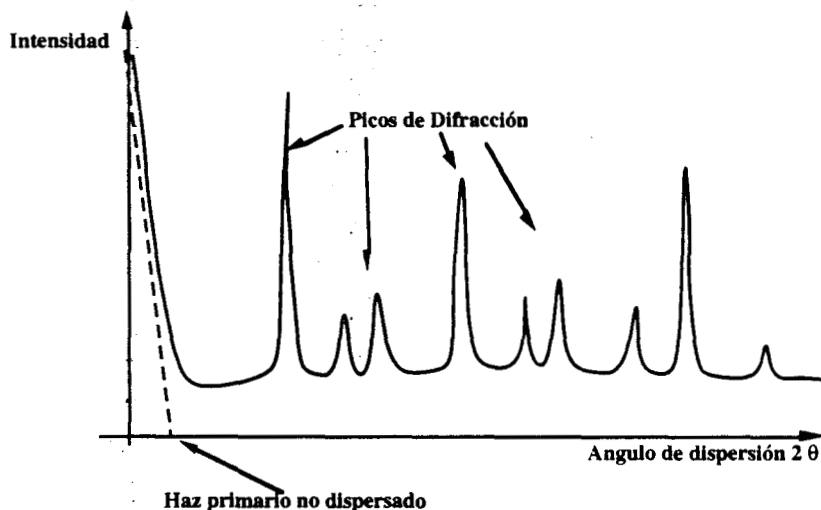


Figura AI-6

Con los valores de las distancias interplanares $d(hkl)$, es posible determinar las dimensiones de los lados de las celdas unitarias de los diferentes sistemas cristalográficos.

Por ejemplo, las distancias interplanares de los sistemas cúbicos y ortorrómbicos satisfacen las siguientes relaciones:

$$d(\mathbf{hkl})_{\text{cúbico}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d(\mathbf{hkl})_{\text{ortorombico}} = \left[\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

AI- 4 BIBLIOGRAFIA

- 1.- 1.- L. E. Alexander, X-ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley-Interscience, New York, cap. 7, 1969

APENDICE II

ESPECTROSCOPIA RAMAN

AII-1. INTRODUCCION

A diferencia de la espectroscopia IR, el efecto Raman es un proceso de dispersión más que de absorción. Cuando se permite que una radiación electromagnética monocromática (por lo común luz láser visible) choque contra una molécula vibrante, casi toda la radiación incidente se dispersa elásticamente con la misma frecuencia que el rayo incidente. Este proceso se conoce como dispersión de Rayleigh. Este es el tipo de dispersión que se da en las moléculas de agua en la atmosfera superior y que es responsable de la apariencia azul del cielo. Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación incidente se dispersa de manera no elástica, y la frecuencia de la radiación dispersada puede ser mayor o menor que la frecuencia de la radiación incidente. Las diferencias de energía correspondientes se relacionan directamente con las energías de las transiciones vibracionales en la molécula.

AII-2.- ANTECEDENTES TEORICOS

La dispersión Raman se presenta por los cambios que tienen lugar en la polarizabilidad (α) de una molécula durante la vibración. La polarizabilidad es una medida de la facilidad con la cual pueden distorsionarse las nubes de electrones que están alrededor de los átomos en las moléculas. Los átomos más pesados tienen nubes electrónicas más grandes y en consecuencia tienen mayores polarizabilidades individuales. Cuando una molécula que vibra interactúa con el campo eléctrico de un rayo incidente de radiación electromagnética (el rayo láser), se induce un dipolo oscilante (μ_{ind}), de acuerdo con la ecuación AII-1

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E \quad (\text{AII-1})$$

donde E es el campo eléctrico del rayo incidente. Sin embargo, el campo eléctrico es oscilante, esto es, depende del tiempo (Ec. AII-2):

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu t \quad (\text{AII-2})$$

Por otra parte, la polarizabilidad de una molécula puede describirse por una expansión de Taylor, como se muestra en la ecuación AII-3:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[\frac{d\alpha}{dQ} \right]_0 Q + \dots \quad (\text{AII-3})$$

donde Q se refiere a la coordenada normal, esto es, el término matemático del conjunto completo de estiramientos de enlaces y flexiones de ángulos que tienen lugar durante una vibración particular, y $(d\alpha/dQ)_0$ es el cambio en la polarizabilidad durante la vibración descrita por la coordenada normal Q . Los subíndices 0 indican que las dos cantidades se valoran en la posición de equilibrio de la vibración. Al sustituir las expresiones de las ecuaciones AII-2 y AII-3 en la ecuación AII-1, se obtiene la ecuación AII-4

$$\mu_{\text{ind}} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 Q \right] E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (\text{AII-4})$$

pero la coordenada normal también depende del tiempo (ecuación AII-5)(6.15)

$$Q = A \cos 2\pi\nu_i t \quad (\text{AII-5})$$

donde A es una constante y ν_i es la frecuencia de la i-esima vibración. Por tanto, la ecuación AII-4 se convierte ahora en la ecuación AII-6

$$\mu_{\text{ind}} = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 A \cos 2\pi\nu_i t \right] E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (\text{AII-6})$$

De esta manera, la ecuación final de la dispersión Raman está dada por la ecuación AII-7

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{AE_0}{2} \left(\frac{d\alpha}{dQ} \right)_0 \left[\cos 2\pi(\nu - \nu_i)t + \cos 2\pi(\nu + \nu_i)t \right] \quad (\text{AII-7})$$

AII-3 .-INTENSIDADES DE LA BANDA RAMAN

La intensidad (I) de una banda Raman depende del cuadrado de la derivada de la polarizabilidad puesto que depende de μ_{ind} de acuerdo a la ecuación AII-8

$$I = \left(\frac{16\pi^4\nu^4}{3c^3} \right) (\mu_{\text{ind}})^2 \quad (\text{AII-8})$$

Obsérvese que es importante la cuarta potencia de la frecuencia incidente. Esto significa que debería ser más fácil, en principio, detectar el espectro Raman de cualquier compuesto utilizando un láser de alta frecuencia [por ejemplo, de ión argón: 488 nm (azul) y 514.5 nm (verde)] que con uno de baja frecuencia [por ejemplo, de ión criptón : 647.1 nm (rojo)]. Sin embargo, entran en juego otros factores como la respuesta del tubo fotomultiplicador y la descomposición térmica del compuesto inducida por la absorción de energía proveniente del rayo láser.

AII-4 COCIENTE DE DESPOLARIZACION

La espectroscopia láser-Raman tiene ventajas sobre la espectroscopia de IR porque el rayo láser empleado par excitar el espectro está polarizado en un plano en la dirección vertical.

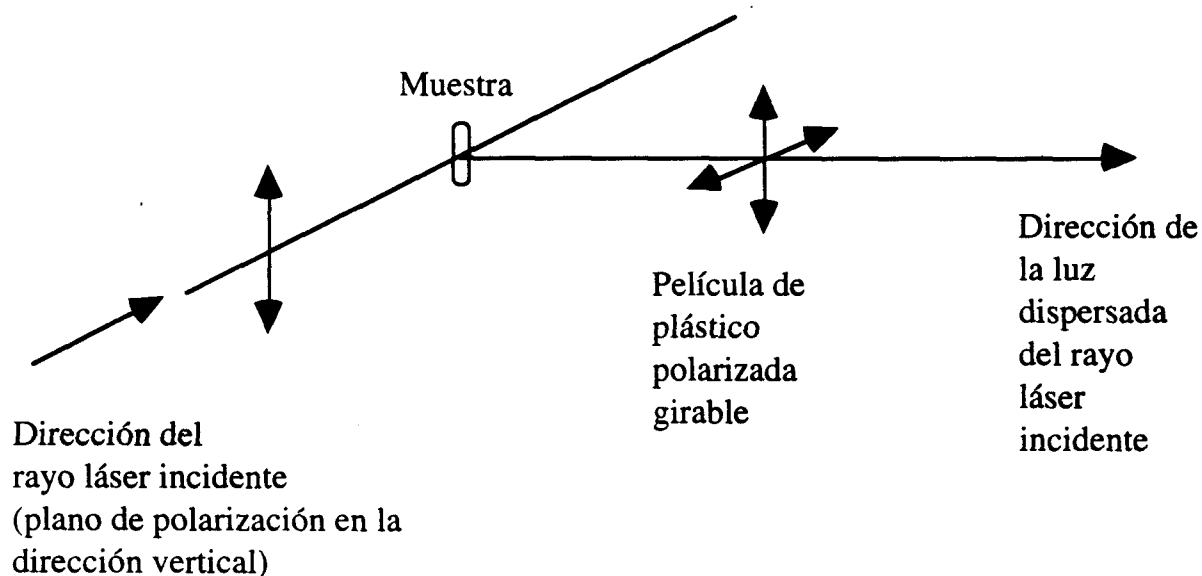


Figura AII-1

Esto es una característica importante puesto que significa que para líquidos, gase y cristales individuales orientados (pero no para materiales policristalinos o pulverizados), es posible analizar la luz Raman dispersada tanto en forma paralela como perpendicular a esta polarización incidente por medio de una hoja plástica polarizada. Tal situación se ilustra esquemáticamente en la figura AII-1.

Al cociente de la intensidades de la luz dispersa en estas dos orientaciones se le conoce como cociente de despolarización(ρ):

$$\rho = \left(\frac{I_{\perp}}{I} \right) \quad (\text{AII-9})$$

Los estudios de IR polarizado pueden realizarse sobre cristales delgados, pero es en extremo difícil cortar los cristales lo bastante delgados como para permitir que se transmita la suficiente radiación IR a través de ellos y así poder realizar tales mediciones.

La relación final que emplea un láser de plano polarizado en la dirección vertical está dada por la ecuación AII-10:

$$\rho = \left(\frac{I_{\perp}}{I} \right) = \frac{3\beta^2}{45\gamma^2 + 4\beta^2} \quad (\text{AII-10})$$

donde

$$\gamma = \frac{1}{3}(\alpha'_{xx} + \alpha'_{yy} + \alpha'_{zz}) \quad (\text{AII-11})$$

y

$$\beta^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha'_{xx} - \alpha'_{yy})^2 + (\alpha'_{yy} - \alpha'_{zz})^2 + (\alpha'_{zz} - \alpha'_{xx})^2 + 6(\alpha'_{xy} + \alpha'_{yz} + \alpha'_{zx}) \right] \quad (\text{AII-12})$$

Las expresiones de γ y β^2 representan respectivamente las partes isotrópicas (componentes de la diagonal) y anisotrópicas (componente de la diagonal y fuera de la diagonal) de la polarizabilidad. Obsérvese que α'_{xx} es sólo una forma conveniente y breve de escribir $(d\alpha_{xx}/dQ)_0$.

Al ver los límites posibles de la ecuación AII-10, es evidente que si $\beta^2=0$, entonces $\rho=0$. Cuando ocurre tal situación, se dice que la banda Raman está completamente polarizada. En la teoría de grupos, sólo las vibraciones totalmente simétricas (aquellas en las que todos los caracteres de la representación irreducible en la tabla de caracteres apropiada son +1) satisfacen esta condición. Para todas las demás vibraciones (despolarizadas). $\gamma^2=0$, u así la ecuación AII-10 se reducirá a $3/4$. En general es muy fácil identificar las bandas Raman debidas a las vibraciones totalmente simétricas por su comportamiento de polarización porque exhiben valores de entre 0 y 0.75, dependiendo de las magnitudes de β^2 y γ^2 . Esta información proporciona otra clave vital en la asignación de los espectros vibracionales de las moléculas.

Cuando la radiación incidente no está polarizada en un plano, se puede realizar un análisis de la radiación dispersa a 90° utilizando una película plástica polarizada y se aplica la ecuación AII-13, que está relacionada estrechamente con la ecuación AII-10. El único cambio que el cociente I_{\perp}/I de las bandas despolarizadas se convierten ahora en $(6/7)(0.857)$ en lugar de $(3/4)(0.75)$:

$$\rho = \left(\frac{I_{\perp}}{I} \right) = \frac{6\beta^2}{45\gamma^2 + 7\beta^2} \quad (\text{AII-13})$$

AII-5. BIBLIOGRAFIA

- 1.- Nakamoto, K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4a. ed., Nueva York, Wiley, 1986
- 2.- Jones, L. H., Inorganic Vibrational Spectra, Nueva York, Dekker, 1971.
- 3.- Tobin, M. C., Laser Raman Spectroscopy, Nueva York, Wiley-Interscience, 1971.