

6

2ef

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

"ESTUDIO DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS."

TESIS.



ALMA GRACIELA AVILA ROMAN.

EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

QUIMICO.

1991

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE.

PROLOGO.	5
1. GENERALIDADES DE LOS VIDRIOS.	7
1.1. INTRODUCCION.	7
1.2. HISTORIA DEL VIDRIO. Período antiguo y período moderno de la manufactura del vidrio.	10
1.3. DEFINICION DE VIDRIO.	21
1.4. PROCESO GENERAL DE FABRICACION DEL VIDRIO. Descripción del proceso.	25
1.5. MOLDEO DEL VIDRIO. Sistemas: Fourcault, Libbey-Owens, Pittsburgh, Prensado, Danner y Oxidos para colorear vidrios.	27
1.6. CLASIFICACION, COMPOSICION Y USO DE LOS VIDRIOS. Vidrios de sílice, alcalinos, potásico- cálcicos, de metales alcalinos, de plo- mo y potasio, de fluoruros y de borosilicatos.	30
1.7. PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS.	35
1.7.1. PROPIEDADES FISICAS.	36
1.7.1.1.- Propiedades Mecánicas. Resistencia, densidad y dureza.	36
1.7.1.2.- Propiedades Térmicas. Templado, conductividad y dilatación.	38
1.7.1.3.- Propiedades Eléctricas. Resistencia.	40
1.7.1.4.- Propiedades Opticas. Transmisión de luz e índice de refracción.	41
1.7.2. PROPIEDADES QUIMICAS.	43
1.7.2.1.- Durabilidad Química.	44

		2.
	1.7.2.2.- Difusión.	45
	1.7.2.3.- Desvitrificación.	46
	1.7.2.4.- Comportamiento del vidrio frente al calentamiento.	47
	1.7.2.5.- Erosión atmosférica.	48
2.	<b>PREPARACION DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.</b>	
	2.1. INTRODUCCION	49
	2.2. PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS: AZUFRE, SELENIO, TELURIO, POLONIO Y GERMANIO.	50
	2.2.1.- PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS: AZUFRE, SELENIO, TELURIO Y POLONIO. Físicas y químicas.	50
	2.2.2.- PROPIEDADES DEL ELEMENTO GERMANIO. Físicas y químicas.	57
	2.3. PREPARACION DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS. Preparación y efecto de reversibilidad.	62
	2.4. PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.	71
	2.4.1. PROPIEDADES FISICAS.	71
	2.4.1.1.- Propiedades Mecánicas. Densidad y microdureza.	71
	2.4.1.2.- Propiedades Térmicas. Coeficiente de expansión lineal y propiedades plásticas.	73
	2.4.1.3.- Propiedades Eléctricas. Conductividad.	75
	2.4.1.4.- Propiedades Ópticas. Transmitancia e índice de refracción.	77
	2.4.2. PROPIEDADES QUIMICAS.	80
3.	<b>ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.</b>	
	3.1. INTRODUCCION.	83
	3.2. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS. Óxidos formadores de la red.	84
	3.3. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.	85
4.	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN PARA LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.</b>	
	4.1. INTRODUCCION.	91

		3.
4.2.	ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ATD). Caracterización de los vidrios de calcogenuros.	91 95
4.3.	DIFRACCION DE RAYOS X. Caracterización de los vidrios de calcogenuros.	95 99
4.4.	ESPECTROSCOPIA RAMAN. Caracterización de los vidrios de calcogenuros.	101 105
5.	APLICACIONES DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.	110
6.	CONCLUSIONES.	115
7.	BIBLIOGRAFIA.	116

## RELACION DE TABLAS Y FIGURAS.

## TABLAS.

No.	TITULO	Pag.
1	Oxidos para colorear vidrios.	30
2	Prop. físicas de las formas alotrópicas del S, Se y Te.	53
3	Generalidades del Ge, S, Se y Te.	61
4	Temp. y tiempos para obtener vidrios de calcogenuros.	66
5	Caracterización física de los vidrios GeSnSe y GeSnSeTe.	74

## FIGURAS.

No.	TITULO	Pag.
1	Estructura de la molécula $S_8$ .	55
2	Estructura de la molécula $Se_8$ .	55
3	Estructura cristalina de diamante.	60
4	Espectro de difracción de rayos X de $Si_xTe_{60-x}As_{30}Ge_{10}$	70
5	Termogramas del sistema $Si_xTe_{60-x}As_{30}Ge_{10}$	70
6	Resistividad eléctrica del vidrio GeSeTe.	78
7	Transmitancia óptica del vidrio GeSeTe.	82
8	Curva de dispersión para el vidrio GeSeTe.	82
9	Estructura del vidrio GeSe.	87
10	Proyección de la estructura del vidrio GeSe.	87
11	Modelo para los vidrios de GeSe y GeS.	88
12	Modelo molecular del vidrio $GeSe_2$ .	88
13	Modelo del vidrio $Ge_{0.14}As_{0.43}Te_{0.43}$	90
14	Aparato para ATD.	93
15	Difracción de rayos X en planos cristalinos.	98
16	Espectros de difracción de rayos X de $Se_{20}Te_{80}$	100
17	Espectros de difracción de rayos X.	102
18	Esquema del efecto Raman.	104
19	Espectros de infrarrojo para el vidrio $GeSe_2$	108
20	Espectro Raman para el vidrio $GeSe_2$	108
21	Espectro Raman del vidrio $Ge_xSe_{1-x}$	109
22	Espectros de transmisión óptica.	114

### PROLOGO.

Los vidrios de calcogenuros llamados así por tener en su sistema al menos un elemento de la sexta familia, son compuestos inorgánicos de gran interés tecnológico. Debido a su notable transparencia para la radiación infrarroja son utilizados como detectores, filtros y moduladores - ya que transmiten un 50 y 70% de la radiación infrarroja - recibida por la muestra. Aprovechando también su transparencia se utilizan como fibras ópticas para la comunicación, sin olvidar que también existen otras aplicaciones - no menos interesantes.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio informativo de los procesos tecnológicos involucrados en la obtención y caracterización de los vidrios de -- calcogenuros, con la finalidad de que sea la base para su obtención y caracterización a nivel laboratorio dentro del área de Química de Materiales del Centro de Instrumentos - de la U.N.A.M. El interés de su síntesis a nivel laborato-

rio es doble. Por un lado, el conocimiento derivado de la propia síntesis, del estudio de sus propiedades y del desarrollo de aplicaciones y por el otro lado la futura posibilidad de aplicar los conocimientos generados como parte de una transferencia de tecnología a alguna empresa nacional que pudiera interesarse en su obtención industrial.

## 1. GENERALIDADES DE LOS VIDRIOS.

### 1.1. INTRODUCCION.

Los egipcios conocían, desde varios milenios --- atrás la manufactura del vidrio. Ellos se las ingenieron - para colorearlos con ciertos óxidos metálicos, a pesar de que sus materias primas contenían impurezas metálicas entre otras, [45].

El desarrollo de la Ciencia Química introdujo sofisticación y mejores técnicas para hacer vidrios.

En la estructura de los vidrios la configuración no se repite a intervalos regulares por lo tanto es no cristalina; esta característica distingue el estado vítreo del cristalino, [14].

La transparencia de los vidrios ha tenido gran - importancia desde su descubrimiento hace aproximadamente - 10 000 años. Sin embargo es hasta los años sesenta cuando toma mayor importancia esta propiedad de los vidrios, mediante el refinamiento de las técnicas de producción del -

dióxido de silicio puro, ha sido posible obtener fibras ópticas con muy alta transparencia, [14].

Las fibras ópticas pueden transmitir imágenes -- simples o información de temperatura, pueden servir como conductos flexibles para transmitir energía de láseres que puedan cortar diferentes materiales. Las fibras ópticas -- acopladas a un láser han servido para eliminar placas depositadas en arterias de animales, siendo así una alternativa para la cirugía. La aplicación de las fibras ópticas ha despertado gran interés en la industria de las telecomunicaciones; ahora las conversaciones telefónicas, datos de computadora y las imágenes de televisión son transmitidas a través de un vidrio de silicio de la más alta transparencia, [14].

En 1979 la primera generación de materiales de las fibras ópticas basada en los vidrios de sílice, llegó a su límite de transparencia.

Paralelamente al desarrollo de la primera generación de materiales surge la segunda generación de materiales de las fibras ópticas, aunque su verdadera importancia y desarrollo la adquieren hasta los años ochenta y aún prevalece. Esta segunda generación de materiales son capaces de transmitir la luz infrarroja de mayor longitud de onda, lo que les confiere nuevas aplicaciones. A estos materiales

pertenecen los cristales de halogenuros, los vidrios de -- calcogenuros y los vidrios de fluoruros de metales pesados, [14].

Todos estos materiales presentan mayor transpa-- rencia en el infrarrojo que las fibras ópticas de sílice; actualmente son de gran interés debido a la variedad de aplicaciones que tienen y día a día su desarrollo es de mayor importancia, [24].

El objetivo principal de este trabajo es reali-- zar el estudio bibliográfico de los vidrios de calcogenu-- ros; conocer su constitución, la manera de obtenerlos, los métodos utilizados para caracterizarlos y la variedad de - aplicaciones que presentan en la actualidad.

Los vidrios que contienen oxígeno son típicamen-- te aislantes, debido al mayor carácter iónico del enlace, - mientras que el vidrio que contiene cualquiera de los ele-- mentos de la sexta columna de la tabla periódica, llamados calcogenuros (azufre, selenio, telurio y polonio), son de naturaleza covalente y son vidrios semiconductores. La con-- ductividad eléctrica de estos vidrios depende exponencial-- mente de la temperatura, con una energía de activación que es aproximadamente un medio de la transparencia óptica, -- [63].

El primer estudio de los vidrios de calcogenuros fue presentado en 1965. Por mucho tiempo la composición -- prototipo de estos vidrios fue la del triseleniuro de arsénico ( $As_2Se_3$ ), trisulfuro de arsénico ( $As_2S_3$ ), diseleniuro de germanio ( $GeS_2$ ). En la actualidad el estudio de estos vidrios, se ha dirigido hacia los vidrios formados por germanio, variando y complicando composiciones, con los calcogenuros y otros elementos, [63].

Estableciendo un paralelismo general con los vidrios formados con dióxido de silicio ( $SiO_2$ ), en los vidrios de calcogenuros el germanio ocuparía las posiciones del silicio mientras que las del oxígeno estarían ocupadas por el azufre, selenio o telurio. El germanio tiene propiedades químicas similares al silicio, con la ventaja de su mayor transparencia.

Los vidrios de calcogenuros, transmiten entre un 50 y 70 % de la radiación recibida, [10].

## 1.2. HISTORIA DEL VIDRIO.

El vidrio ha sido utilizado por el hombre desde tiempos tempranos, de lo cual se tiene un registro arqueológico.

El vidrio natural común es la obsidiana, usualmente de color negro, en ocasiones rojo, café o verde, lle

gando algunas variedades a ser transparentes.

En culturas antiguas avanzadas, la obsidiana fue utilizada con propósitos ceremoniales, joyería y con fines de defensa principalmente, algunos objetos hechos de obsidiana demuestran la gran destreza manual de los antiguos pobladores; prueba de esto son las máscaras ceremoniales, encontradas en Ecuador, las hojas y las navajas de obsidiana, que fueron herramientas eficientes, debido a la dureza del material, hasta que se introdujo el uso del hierro. El uso más generalizado del vidrio natural, entre los pobladores primitivos fue el de cabeza-arpón, encontradas en el Valle de México y en la Patagonia, [45].

La obsidiana también fue utilizada como espejo, este uso fue muy difundido.

Objetos trabajados de obsidiana han sido encontrados en casi todas partes del mundo; Italia, Grecia, Checoslovaquia, Hungría, Asia Menor y en América, la obsidiana parece haber sido un artículo comercial antes que el bronce en la Edad del Bronce, [25].

Los vidrios encontrados en la naturaleza, representan masas de roca fundida, extraídas y enfriadas tan rápidamente, que no había tiempo de un arreglo cristalino usual en los minerales.

Con el descubrimiento del fuego se hizo accesible la región de las altas temperaturas, esto apoyó el desarrollo de la metalurgia, dando como consecuencia el descubrimiento del vidrio artificial y el desarrollo de la alfarería, [45].

No se conoce cuando fue hecho el primer vidrio artificial, se sabe que fue temprano en la historia de la humanidad.

Posiblemente la producción del vidrio debió haber sido accidental, se dice que:

"El origen del vidrio estuvo sujeto a la acción del fuego en combinación con arena de mar, contemplaron un flujo transparente, era un líquido hasta ese momento desconocido", [56].

#### **Período Antiguo de la Manufactura del Vidrio.**

La gran mayoría de los investigadores afirman -- que la manufactura del vidrio fue iniciada en Egipto, aunque existen evidencias que demuestran que fue en Asia Menor posiblemente en Mesopotamia.

Uno de los más grandes conocedores de la antigüedad del vidrio es Sir W.M. Flinders Petrie, que dice:

"El vidrio más antiguo conocido, son unas cuentas de collar de color verde, encontradas en Egipto de ela

boración aproximada 12 000 años a.C. El vidrio verde fue - usado ampliamente en pequeñas figuritas, hechas aproximadamente 9000 años a.C. de posible manufactura egipcia; a estas pertenecen entre otras, un mohoso amuleto de profundo color azul de cerca a 7000 a.C. que es el vidrio puro más antiguo conocido hasta el momento. También se conocen, un fragmento de vidrio verde opaco proveniente de 5000 años - a.C., amuletos de vidrio completamente blancos, de posible manufactura en el año 3800 a.C. y un elaborado becerro de vidrio con uso en joyería proveniente del año 3300 a.C.", [56].

La presencia estable de la industria doméstica - del vidrio en Egipto se inicia aproximadamente 2000 años - a.C., considerando a este período como el mejor en arte, - especialmente en vidrio y en la composición del mismo. En este período se obtuvo un producto más durable que los anteriores, de tal manera que se requirió de mayor competencia técnica en su manufactura.

Es de destacar la colección de cuentas azules -- translúcidas, encontradas en Egipto, que datan aproximadamente del año 1570 a.C. y constituyen la primera muestra - del vidrio artificial con las que se inicia la aplicación más importante del vidrio en nuestros días, su transparen-

cia. Los vidrios comúnmente usados por los egipcios usualmente eran coloridos y opacos, por lo tanto los vidrios -- transparentes no eran muy conocidos, [56].

En los tiempos de Tolomeo en Roma, aproximadamente 100 años a.C., tuvo estabilidad la industria del vidrio no solo en Egipto y Mesopotamia, sino también en Sidón, Palestina, Siria, Alejandría y China.

El uso más frecuente del vidrio, era en joyería, al tratar de imitar gemas naturales. Este uso del vidrio -- subsiste en nuestros días, [45].

La invención del vidrio soplado, se considera -- que fue entre 70 años a.C. y el principio de la era cris-- tiana, esta invención con la ayuda de un soplete, causó -- una revolución industrial, pues hizo posible que la produc-- ción aumentara y los costos de los artículos de vidrio dis-- minuyeran, de esta manera el vidrio dejó de ser un objeto de lujo y se convirtió en un objeto de uso cotidiano, usado como servicio de mesa, reemplazando el uso de vasos me-- tálicos, dorados o plateados por vasos de vidrio para be-- ber, se incrementó el uso de botellas de vidrio para alma-- cenar líquidos y envases de vidrio para ungüentos.

La manufactura del vidrio, adquirió gran impor-- tancia comercial, en el Imperio Romano, Egipto, Siria, Gre-- cia, Italia y provincias del este.

producción a nivel industrial, esto origina un monopolio - en la industria del vidrio. En el año de 1279 se forma un grupo de trabajadores del vidrio y en el año 1291 son ---- trasladados a la isla de Murano, se prohíbe la exporta--- ción de piezas de vidrio y de esta manera la migración de hombres - trabajo, [25].

En el año 1369 en Venecia se inventa la técnica de **anillos plateados (espejos)**, con mercurio, los espejos venecianos fueron por muchos años el modelo de excelencia, [45, 59].

Ciertamente, este período nos ofrece mucha infor mación, en detalles técnicos de la manufactura del vidrio, hasta la construcción de un horno agrícola (muy rudimenta- rio), era utilizado para cereales, legumbres, algunos vi-- nos, piñones, etc., en dichos hornos el vidrio era utiliza do como refractante del calor a temperaturas bajas. Aún -- son utilizados, en pequeños poblados ciertamente con modi- ficaciones al tipo de combustible y al refractario, [54].

La técnica veneciana del vidrio trabajado, es -- una evidencia de la alta destreza del hombre a bajo costo y de belleza considerable, por lo anterior se deduce que - los venecianos, lograron superar a sus antepasados.

A partir del siglo XVII, se le denomina:

**Período Moderno de la Manufactura del Vidrio.**

En este período el desarrollo del vidrio fue rápido, las fábricas se multiplicaron en Europa y el vidrio comenzó a formar parte de la vida del hombre.

En Inglaterra en 1615, se descubre la propiedad combustible del carbón y sustituye a la madera (pues era una desventaja debido a la escasez de bosques). Este descubrimiento y el despertado interés por la Química en el siglo XVIII, que naturalmente incluye al vidrio conducen a un verdadero desarrollo industrial en Europa. Inevitablemente la influencia de la teoría del flogisto, basada en el equivocado concepto de calcinación y de combustión, impidió algunos progresos teóricos.

Swab, Scheele y Lavoisier, investigaron la durabilidad química del vidrio, cuando es expuesto a la acción corrosiva del agua y de los ácidos débiles.

En el siglo XIX, el progreso de la manufactura del vidrio conduce a la invención del vidrio óptico, desempeñando una parte importante a partir de esta época.

El vidrio usado como instrumento óptico de precisión ha contribuido enormemente a conocimientos sobre la tecnología del vidrio y ha desempeñado una importante ta--

rea en el desarrollo de todos los tipos de vidrios, [56].

La diferencia entre el vidrio común y el vidrio óptico, radica en dos partes fundamentales que son:

La **primera diferencia** radica en que, estos vidrios deben estar libres de imperfecciones físicas, de cualquier sustancia química que no sea homogénea (conocidas como **ROCAS** las cuales dan una elevada y variable región de refractividad, conocida como **CUERDA** o **CORDON**) y también deben estar exentos de burbujas.

La **segunda diferencia** de los vidrios ópticos, no menos importante, radica en su amplio intervalo de índice de refracción y dispersión, las llamadas lentes deben ser capaces de no producir imágenes distorsionadas. Con el fin de alcanzar la calidad requerida para los vidrios ópticos, se efectúan estudios exhaustivos para buscar vidrios semejantes a los ya existentes con la incorporación de nuevos ingredientes, siendo importante conocer el efecto que causa su adición, [45].

La compatibilidad química de los componentes del vidrio, se obtiene durante la agitación del vidrio fundido, proceso descubierto en 1790 por el relojero suizo Pierre - Louis Guinand, proceso guardado por generaciones.

La búsqueda de Faraday sobre la manufactura de vidrios ópticos en el siglo XIX, fue importante, pero debido a los escasos recursos que existían en esa época no obtuvo buenos resultados, sin embargo Faraday trabajó especialmente en el uso del óxido bórico, constituyente del vidrio, asociado al aumento de la resistencia al choque térmico del producto, [54].

El estudio de las propiedades de los vidrios a diferentes composiciones, efectuados por O.Schott, marca el inicio a un nuevo período en la historia del vidrio, pues él se asoció con E. Abbé y fundaron la famosa casa Schott y Genösen al Jena. Más tarde se asoció con Winkelmann, quien realizó estudios de las propiedades mecánicas en los vidrios, [25].

Los avances mencionados y las mejoras en el combustible (carbón, aceite, petróleo y actualmente gas natural), para producir el calor necesario para la fusión de los componentes del vidrio, conducen a la revolución en la manufactura del vidrio, que se ha hecho más notable, sobre todo en las dos últimas décadas del siglo XX, [59].

Hoy en día la manufactura del vidrio, se realiza en máquinas automáticas y con hornos contenedores del vidrio líquido, [45].

Los conceptos básicos, de la idea moderna de la estructura del vidrio fueron propuestos por primera vez -- por Zachariasen en 1932. Sus esquemas demuestran ser co--- rrectos; en la actualidad se han ampliado.

Ciertos elementos, algunos óxidos entre otros, - forman vidrios con facilidad por enfriamiento de sus for-- mas líquidas. En sus trabajos Zachariasen predijo teórica-- mente que los óxidos del tipo  $A_nO_m$  podrían formar vidrios si la relación  $m/n$  es 1.5 - 2.5, si los enlaces A - O son fundamentalmente covalentes, por lo tanto direccionales y además cumplen las cuatro reglas siguientes:

1.- Un átomo de oxígeno está unido a no más de - dos átomos de A.

2.- El número de átomos de oxígeno que rodean a los átomos A debe ser pequeño (actualmente se sabe que tiene un máximo de cuatro).

3.- Los poliedros de oxígeno comparten entre sí vértices, no aristas ni caras.

4.- Al menos deben estar compartidos tres vérti-- ces de cada poliedro de oxígeno.

El agrupamiento de los poliedros, que son trián-- gulos o tetraedros, es irregular, lo que explica las pro-- piedades isótropas del vidrio\* y también su fusión gradual

la discusión de la definición del vidrio, generalmente era; el vidrio a temperatura ambiente es un líquido de bajo enfriamiento o sólido amorfo, esto da lugar a dos definiciones, una como líquido y otra como sólido.

**El vidrio manifestado como líquido.**

"Un vidrio puede ser considerado como un líquido superenfriado, en el cual los movimientos rotacionales de las moléculas han sido congelados."

**El vidrio manifestado como sólido.**

"El vidrio es un sólido debido a que se puede tocar, es una creación que tiene forma perfectamente definida", [25, 36].

En realidad estas definiciones son bastante incompletas, rápidamente fueron desplazadas por definiciones que prevalecieron aproximadamente entre los años sesenta y setenta que describen al vidrio como:

"Una mezcla fundida de sílice, usualmente de arena natural y dos o más álcalis, semejantes a la sosa, cal o potasa. Esta mezcla generalmente es transparente o translúcida, brillante, sonora a temperatura ambiente, cuando se calienta comienza a ser dúctil y maleable, finalmente se funde. El punto de fusión varía, de acuerdo a su composición. Es atacado por el ácido fluorhídrico, pero no por di

solventes ordinarios", [54].

Ninguna de las definiciones anteriores, dan una concepción importante, como lo es el fluido fundido, la resistencia del vidrio a las temperaturas elevadas y su alta resistencia a temperatura ambiente.

La transparencia es una característica frecuente de los vidrios, aun en el vidrio de uso comercial su apariencia puede ser opaca o translúcida. Con certeza se puede afirmar que la opacidad es causada por algunos materiales, usualmente cristalinos, que se encuentran dispersos o suspendidos en la mezcla vítrea.

Los vidrios orgánicos son excluidos de esta consideración, porque ellos poseen una composición diferente, el método de preparación y sus propiedades son diferentes. Estas sustancias son conocidas como vidrios, pero constituyen una división separada en la tecnología química, [44].

En la terminología moderna, un vidrio es termodinámicamente inestable, con respecto a un cristal, [59].

En Geología un vidrio se define como:

"Materia mineral sólida no cristalizada. Y cuando es de origen volcánico, se define como: cristal natural, producido al enfriarse rápidamente una lava, sin permitir

su cristalización, por ejemplo, piedra pómez y obsidiana, [55].

Finalmente una definición actual de vidrio, en la que solamente se utilizan sus características esenciales.

"Vidrio; voz latina, proveniente de vitreum. Producto solidificado, frágil, comúnmente transparente, en estado amorfo, por efecto de sobrefusión, fabricado en hornos o en crisoles a alta temperatura, enfriando bruscamente, sin ser cristalizado. El vidrio tiene una alta afinidad a la viscosidad es por esto que un objeto rígido de vidrio puede estar compuesto por una disolución de silicatos, boratos y fosfatos de varios elementos como sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, bario, cinc y plomo."

Este producto tiene un brillo especial, es insoluble en casi todos los disolventes conocidos y fusible a temperaturas elevadas, [44, 54, 59].

El término **vidrio** incluye un largo número de vidrios orgánicos, sin olvidar que los vidrios básicamente son sustancias inorgánicas.

#### 1.4. PROCESO GENERAL DE FABRICACION DEL VIDRIO.

En el campo tecnológico industrial, son de gran importancia los vidrios, cuyo componente principal es la sílice, a partir de ella y añadiendo otros elementos en --proporciones variables se obtienen productos con diversas características.

Las materias primas para la obtención del vidrio son casi siempre sustancias cristalinas, que convenientemente mezcladas se funden hasta conseguir un líquido viscoso característico (en este momento es posible el moldeo de la masa caliente) y al enfriarse no cristaliza pero permite la conservación de la forma de las piezas.

Las materias primas básicas de la industria del vidrio son; sílice, carbonatos, nitratos u óxidos de elementos alcalinos, frecuentemente sodio o potasio y de un alcalinotérreo, generalmente calcio, bario o magnesio y -- más raramente se utilizan sulfatos, cloruros, fluoruros, -- etc. Los elementos alcalinos reducen la viscosidad del vidrio, por lo que se denominan fundentes, por otro lado los alcalinotérreos confieren al vidrio, la estabilidad necesaria frente a los agentes exteriores, por lo que se les conoce como estabilizadores, [59].

### **Descripción del Proceso de Fabricación del Vidrio.**

Las materias primas calculadas y pesadas, se mezclan íntimamente con ciertas proporciones de fragmentos de vidrio, la mezcla se funde en hornos de crisol o de cuba.

Los hornos de crisol, generalmente se emplean, - para la producción de pequeñas cantidades, son de operación manual y se obtienen temperaturas aproximadas a 1000°C. -- Los hornos de cuba, logran temperaturas de aproximadamente 1300°C, se emplean para grandes producciones con máquinas automáticas o semiautomáticas; estos hornos se construyen con materiales refractarios del tipo silico-aluminatos y - el calentamiento de los hornos se realiza mediante gas natural o aceite combustible con flama directa o semidirecta.

Durante la primera fase del calentamiento, las - mezclas vitrificables experimentan la deshidratación de -- los compuestos hidratados y la descomposición de los carbonatos, al tiempo que comienzan las reacciones en fase sólida que conducen a la formación de compuestos con bajos puntos de fusión.

Aumentando la temperatura, se produce la fusión de la sílice y de los productos fundentes de la mezcla a - esta etapa se le conoce como fusión sucede aproximadamente a 1000°C. A temperaturas superiores, entre 1200-1250°C, se realiza la eliminación de los productos gaseosos de descom

posición, etapa de **afinado**, esta operación suele favorecerse introduciendo en la mezcla sustancias afinadoras, provocando un nuevo mezclado de la masa; al término del afinado se inicia la etapa de desvitrificación (esto sucederá si se cuidan las condiciones), el vidrio se puede enfriar rápidamente (vidrios cortos) o lentamente (vidrios largos) - de manera que su viscosidad adquiera el valor más conveniente con vistas a su manipulación posterior. Una vez formado el objeto de vidrio, a la temperatura correspondiente a una viscosidad de  $10^{13}$  a  $10^{14}$  poises, la velocidad de enfriamiento se controla cuidadosamente, para evitar rupturas o agrietamientos en el producto terminado, etapa conocida como **templado** o **recocido**, normalmente esta etapa del proceso se efectúa en hornos de túnel de gran longitud, -- calentados con gas o electricamente, [25, 59, 65].

### 1.5. MOLDEO DEL VIDRIO.

Los sistemas más difundidos en la actualidad para la producción de placas de vidrio son el **Fourcault**, el **Libbey Owens** y el **Pittsburgh**.

Sistema **Fourcault**, el vidrio con viscosidad adecuada, se estira verticalmente mediante una máquina de aproximadamente 12 m de altura, con una base dotada de una

ranura central, se sumerge en la masa fundida, el vidrio se estira hacia arriba por medio de pares de rodillos, enfriándose progresivamente. La placa se corta según las dimensiones deseadas.

Sistema **Libbey Owens**, la placa de vidrio se extrae directamente del horno en sentido vertical a una altura aproximada de 1 m la placa se dobla sobre un cilindro y prosigue horizontalmente, algunos 60 m enfriándose.

En el sistema **Pittsburgh**, la cinta de vidrio es extraída directamente del horno en sentido vertical por medio de pares de rodillos, enfriándose progresivamente, la placa se corta con las dimensiones deseadas.

Actualmente, existe un nuevo sistema, en el cual el vidrio, aún flexible, pasa sobre la superficie de un baño metálico, adquiriendo así características peculiares -- **Vidrio Flotado o Float glass.**

La producción de envases de vidrio, esencialmente consiste en someter una masa de vidrio, calibrada con la viscosidad deseada, a un proceso de **prensado** o **soplado**, o ambos a la vez, en el interior de un molde.

Por **prensado** se obtienen artículos de vidrio como platos, vasos, etc.

Las fibras de vidrio, con diámetro de 1 a 8 micras, pueden producirse por estirado mecánico a gran velo-

cidad o mediante soplado o vapor. Con el primer sistema se obtienen materiales destinados al refuerzo de materias --- plásticas, goma, yeso, papel, aislamiento eléctrico, fabricación de tejidos industriales y para adorno. Con el segundo sistema suelen realizarse las fibras destinadas al aislamiento acústico y térmico.

La fabricación de tubos de vidrio, es de interés en el campo de la iluminación y en la preparación de vidrio para uso farmacéutico ya que, a partir de los tubos, se preparan las ampollitas, es posible obtener tubos de vidrio con el proceso Danner, el vidrio, a una velocidad adecuada, se vierte en el interior de un molde que gira lentamente, el aire soplado en su interior asegura el vaciado - hasta el endurecimiento del vidrio, [18, 33, 65].

Al igual que los líquidos, los vidrios son realizables en suspensiones coloidales, que puedan obtenerse -- coloraciones específicas.

El vidrio normal es incoloro, aunque añadiendo - diversos componentes se consigue colorearlo, **TABLA No. 1**

Como decolorantes se usan selenio y los óxidos - de níquel o cobalto entre otros. Los principales clarifi-- cantes para el vidrio son los nitratos de potasio y sodio. Aunque el vidrio es transparente para el espectro visible,

se pueden fabricar vidrios opacos añadiendo compuestos enturbiadores como el espato de flúor o la criolita, [25, 54, 56, 59].

TABLA No. 1

## OXIDOS PARA COLOREAR VIDIOS.

COLOR DEL VIDRIO	COMPUESTO QUE COLOREA
amarillo	óxido de plata
amarillo canario	óxido de uranio
amarillo brillante	peróxido de manganeso
amatista sombrío	óxido de níquel
azul celeste	dióxido de cobre
azul zafiro	óxido de cobalto
azul verdoso	óxido ferroso
blanco y opaco	antimoniuro de plomo
rojo y rosado	óxido de oro
rojo y púrpureo	óxido cuproso
verde amarillento	óxido de cromo
verde botella	peróxido de fierro

## 1,6, CLASIFICACION, % DE COMPOSICION Y

## USO DE LOS VIDRIOS.

La clasificación de los vidrios, que a continuación se presenta, es una clasificación química y la subclasificación está de acuerdo a la presentación del vidrio.

## Clasificación Química.

1. Vidrios de sílice.
2. Vidrios alcalinos.
3. Vidrios potásico-cálcicos.

4. Vidrios sódico-cálcicos.
5. Vidrios de metales alcalinos.
6. Vidrios de plomo y potasio.
7. Vidrios de borosilicatos.
8. Vidrios de fluoruros.
9. Vidrios de calcogenuros.

Clasificación de acuerdo a su presentación.

1. Vidrio en hojas.
2. Vidrio laminado.
3. Vidrio hueco.
4. Vidrio prensado.
5. Fibra de vidrio.

#### CLASIFICACION, % DE COMPOSICION Y USO.

##### 1.- Vidrio de sílice.

$\text{SiO}_2$  60-100

$\text{Na}_2\text{O}$  13-16

$\text{K}_2\text{O}$  6-10

##### Vidrio laminado.

vidrio de prismas; prensado para aparatos de iluminación, cinta de vidrio; en construcción y recubrimiento de techados.

Ejemplo: Varillas de vidrio, vidrio utilizado para el alumbrado y aislantes de altas temperaturas.

##### 2.- Vidrios alcalinos (Na o K).

##### Fibra de vidrio.

composición similar a los vidrios de sílice.

vidrio hilado, guata de vidrio algodón de vidrio, aislamiento

de calor, sonido, protección,  
material filtrante y tejidos.

Ejemplo: Vidrios solubles, lana de vidrio, etc.

Vidrio soluble: Disolución acuosa, densa e incolora de silicato potásico, se utiliza para masillas en vidrio y porcelana, para impregnaciones, como encolante en la fabricación del papel, carga de la seda, conservador para huevos y antinflamable.

### 3.- Vidrios potásico-cálcicos.

### Vidrio laminado.

$\text{SiO}_2$	45-50	vidrio bruto; para construcción, industria de muebles, ornamento, vidrieras.
$\text{B}_2\text{O}_3$	3-5	
$\text{Na}_2\text{O}$	1	
$\text{K}_2\text{O}$	7 (variable)	
$\text{CaO}$	20-30	
$\text{ZnO}$	10-15.	

Ejemplo: Utilizados para la decoración, vidrios de Bohemia.

### 4.- Vidrios sódico-cálcicos,

### Vidrio en hojas.

$\text{SiO}_2$	70	vidrio delgado para protección y cuadros. Vidrio de construcción; transparente, mateado, pulido, opaco, de seguridad.
$\text{Na}_2\text{O}$	15	
$\text{CaO}$	10	
$\text{MgO}$	2.5	
$\text{Al}_2\text{O}_3$		

**Vidrio laminado.**

vidrio de espejos, lunas de puertas y ventanas.

**Vidrio prensado.**

moldeado; recipientes y objetos de uso común.

Ejemplo: Vidrio común, lunas de espejo, ventanas.

**5.- Vidrio de metales alcalinos.****Vidrio hueco.**

(Ni, Fe, Ca).

SiO<sub>2</sub> 5-60

vidrio de botellas y recipientes de vidrio.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-40

tes de vidrio.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-10

NiO, FeO

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 5-50

Ejemplo: También es llamado vidrio verde o de botella o vidrios atóxicos.

**6.- Vidrio de plomo y potasio.****Vidrio hueco.**

SiO<sub>2</sub> 20-40

vidrio de plomo; cristales -

K<sub>2</sub>O 0-10

científicos, objetos de lujo,

PbO 50-80

cristales refrigerantes, cápsulas, adornos, lámparas.

Ejemplo: Vidrio óptico, microscopio, telescopio, entre los vidrios ópticos se hallan los oftálmicos, los -- destinados a aparatos científicos y los protectores. Sus -

propiedades pueden ser modificadas actuando sobre los elementos que influyen en el índice de refracción y en la --- transmisión espectral

#### 7.- Vidrios de borosilicatos.

#### Vidrio hueco.

$\text{SiO}_2$	60-80	vidrios de tubos, aparatos y
$\text{B}_2\text{O}_3$	10-15	objetos de laboratorios.
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1-4	

Ejemplo: Los vidrios para termómetros, los destinados a soldaduras cuya composición debe tenerse en cuenta de manera rigurosa para controlar el coeficiente de dilatación. Los denominados vidrios neutros, cuyo empleo especial es en la industria farmacéutica, puesto que este tipo de vidrios tienen un alto punto de fusión, por eso son excelentes protectores del fuego, dando un buen resultado como aislantes de calor, poseen gran resistencia química y son excelentes aislantes eléctricos, por su alta resistencia al choque térmico y su bajo coeficiente de dilatación son llamados vidrios de laboratorio.

#### 8.- Vidrios de fluoruros.

Se refieren a los vidrios de halogenuros en los cuales los aniones son elementos de la familia VII de la tabla periódica (F, Cl, Br y I). Existen los vidrios de -- fluoroberilatos, fluorocirconatos, fluorofosfatos, fluor-aluminatos y fluorohafnatos, entre los sistemas más impor-

tantes. Poseen una excelente transmisión óptica son conocidos como fibras ópticas, [13, 25, 30, 36, 45, 54, 56, 67].

### 1.7. PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS.

El vidrio es un material típicamente isótropo.

Los vidrios se caracterizan por poseer una elevada dureza y gran resistencia a la abrasión.

A continuación se explican las propiedades físicas de mayor importancia para los vidrios.

- 1.- Propiedades Mecánicas.
- 2.- Propiedades Térmicas.
- 3.- Propiedades Eléctricas.
- 4.- Propiedades Ópticas.

Posteriormente se describen las principales propiedades químicas de los vidrios.

- 1.- Durabilidad Química.
- 2.- Difusión.
- 3.- Desvitricación.
- 4.- Comportamiento del vidrio frente al calentamiento.
- 5.- Erosión atmosférica.

#### 1.7.1. PROPIEDADES FÍSICAS.

Las propiedades físicas de los vidrios, pueden proporcionar la especie de vidrio del que se trate.

### 1.7.1.1.- Propiedades Mecánicas.

#### **Resistencia mecánica:**

Propiedad importante para los trabajadores del vidrio es la resistencia del vidrio bajo la tensión.

La superficie del vidrio, contiene numerosas y extremadamente pequeñas ranuras, dispersas sobre todo el vidrio. Cuando se aplica una fuerza externa, ésta se concentra en las ranuras, en ellas se produce un crecimiento o ruptura, debido a su fragilidad. El vidrio usualmente se rompe, en dirección perpendicular al ángulo de máxima fuerza. En la actualidad existen vidrios que tienen mayor resistencia mecánica que otros, esto depende del uso que se le pretenda dar.

La carga de ruptura, valorada teóricamente, tomando como base la energía del enlace Si-O, suele ser del orden de  $1500 \text{ Kg/mm}^2$ , existen fibras de vidrio que llegan a los  $500$  o  $600 \text{ Kg/mm}^2$ , sin embargo de manera general no soportan esfuerzos de tracción superiores a los  $5$  o  $6 \text{ Kg/mm}^2$ , [41, 45, 56].

#### **Densidad.**

Se define como, la cantidad de masa por unidad de volumen, las unidades en las que se presentarán los valores serán, g/ml. A la densidad también se le denomina --

densidad absoluta o masa específica. Debe distinguirse de la llamada densidad relativa de una sustancia, definida como, el cociente entre la masa de un volumen dado de la sustancia, tomando como patrón generalmente el agua.

Los vidrios sódico-cálcicos, tienen una densidad de 2.5 g/ml y la de los vidrios de borosilicatos es muy -- cercana a 2.25 g/ml, sin embargo la variación en la composición de los vidrios, aunque esta sea muy pequeña, modifica la densidad, puesto que no se trata de los mismos componentes y tienen diferentes masas moleculares, {41, 45, 56}

#### **Dureza.**

Es la dificultad, que ofrece un cuerpo al dejarse rayar por otro.

Existen varios medios para medir la dureza de -- los cuerpos. El más importante es el ensayo de la bola de Brinell, consiste en aplicar la bola de acero templado, -- con una fuerza P, sobre la pieza problema; al suprimir P, se mide el diámetro del círculo de huella, d, si el diámetro de la bola es D y la superficie curva de la huella S, el coeficiente de la dureza de Brinell e es:

$$e = P/S = 2P/\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2}) = \text{Kg/mm}^2.$$

La carga debe establecerse sin choque y mantenerse durante 30 seg.

La dureza en el vidrio aumenta, cuando la temperatura de templado, disminuye suavemente.

Conocido es que los vidrios pueden ser raspados con facilidad, debido a su fragilidad, [41, 45, 56].

#### 1.7.1.2.- Propiedades Térmicas.

##### **Templado o recocido.**

El objetivo del proceso de templado, es el de -- prevenir permanentemente al vidrio del enfriamiento o calentamiento repentino, elevando la tensión interna del vidrio. Durante este proceso el vidrio debe ser enfriado lentamente a través de la temperatura crítica, intervalo en el cual el vidrio, comienza a hacerse rígido y cesa con la ayuda de las tensiones internas al flujo viscoso. Abajo de la temperatura de templado, puede ser enfriado rápidamente.

La mezcla de componentes para el vidrio de borosilicatos (**pyrex**), puede ser procesada a 560°C durante 30 min; seguido de un enfriamiento lento en el horno cerrado. Los componentes para el vidrio de plomo-potasio, deben ser preparados entre 575 y 475°C. Los vidrios sódico-cálcicos, son preparados entre 520 y 400°C. La compañía General Electric que prepara estos vidrios, recomienda una temperatura superior a 520°C durante 10 min, seguida de un enfriamiento, haciendo una interrupción a 460°C seguida de intervalos de

cada 3°C o menos, dependiendo del grosor del tubo de vidrio. Este proceso es muy específico para cada tipo de vidrio, [18, 45, 56].

### **Conductividad térmica.**

Para explicar la conductividad térmica, es necesario comprender que es el coeficiente de conductividad térmica, se define como la cantidad de calor que pasa, por unidad de tiempo a través de una placa de espesor igual a la unidad de longitud, cuando la diferencia de temperatura entre sus dos caras es de un grado. Las unidades son cal/cm°C seg o J/m°C seg.

Para los vidrios de borosilicatos y los sódico-cálcicos, aproximadamente es de 0.0025 cal/cm °C seg, para los vidrios de sílice (vitrosil) transparente, el coeficiente de conductividad térmica es de 0.0025 cal/cm °C seg a más de 500°C, los coeficientes que varían entre 0.0078 - 0.0028 cal/cm °C seg, los valores más bajos corresponden a vidrios ricos en sodio, potasio y plomo, los otros valores pertenecen a los vidrios en general, [41, 45, 56].

### **Dilatación térmica.**

Es la propiedad que tienen todos los cuerpos, para aumentar su tamaño de acuerdo al aumento de temperatura,

recuperando su tamaño inicial al disminuir la temperatura. El aumento de tamaño se presenta en todas direcciones y -- sentidos de los cuerpos.

El vidrio no es una excepción de dicha propiedad, que está dada por el coeficiente de dilatación térmica, el cual se encuentra comprendido entre los valores de  $5.6 \times 10^{-7}$  y  $140 \times 10^{-7}$ . El valor inferior corresponde al vidrio de cuarzo, que puede soportar saltos térmicos bastante elevados. También los vidrios de borosilicatos, con un coeficiente de  $40$  a  $50 \times 10^{-7}$ , consiguen soportar las variaciones de temperatura, [18, 45, 56].

### 1.7.1.3.- Propiedades Eléctricas.

#### Resistencia eléctrica o Resistividad.

Generalmente el vidrio está considerado como un buen aislante eléctrico a temperatura ambiente.

La resistividad en los vidrios puede variar entre  $10^8$  y  $10^{18}$  ohm cm.

#### Definición de resistencia eléctrica:

Quando se conecta una FEM, a un circuito conductor externo, experimentalmente se observa, que fluye una corriente a través de la sustancia conductora. A la resistencia que opone la sustancia conductora al paso de la corriente se le llama resistividad, por consecuencia al recí

proco de la conductividad eléctrica se le conoce como resistividad eléctrica.

La conductividad eléctrica y la resistividad de las sustancias varía con las condiciones exteriores que rodean a la sustancia o material del que se trate.

La resistencia del vidrio de sílice a temperatura ambiente es de  $2 \times 10^{14}$  ohm cm. Los vidrios que contienen iones metálicos son mejores conductores de electricidad, - por ejemplo, el vidrio sódico-cálcico, cargado con ión sodio a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$ , tiene una resistividad de aproximadamente  $10^8$  ohm cm.

La propiedad conductora de los vidrios fue descubierta por M. Faraday en 1830, [41, 45, 55, 56].

#### 1.7.1.4.- Propiedades Ópticas.

Entre las propiedades físicas de los vidrios, poseen especial importancia las propiedades ópticas.

##### **Transmisión de luz.**

El vidrio puede alcanzar valores de transmisión para longitudes de onda, en el campo visible, hasta de un 90 o 95 %, en condiciones normales.

Sólo el vidrio de cuarzo (constituído únicamente por sílice), posee una buena transmisión en el campo ultra

violeta, desde 190 nm. Los vidrios industriales absorben casi la totalidad de las radiaciones ultravioleta, lo cual debe considerarse una ventaja, por la protección que ofrece a los productos envasados. La absorción en el campo visible, puede modificarse selectivamente, a longitudes de onda determinadas, añadiendo elementos especiales como grupos cromóforos (dan color al compuesto).

Una hoja de vidrio de borosilicato (phoenix), de 1 mm de espesor, puede transmitir el 90% o más de la luz incidente en él, a una longitud de onda de 350 milimicrones a 2 micrones. En la región del infrarrojo la absorción de luz, ocurre a los 3 micrones, con una pequeña transmisión más allá de 4 micrones. En la región del ultravioleta el aumento de absorción, ocurre a una longitud de onda inferior a 270 milimicrones.

La variada transparencia de la sílica vítrea (cuarzo fundido), tiene propiedades ópticas muy superiores a la sílice, es ampliamente usado en fotoquímica y en la investigación óptica, [18, 45, 56].

### **Índice de refracción.**

Es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en otro medio. Los valores de índice de refracción ( $n$ ), suelen indicarse con tem-

peratura y longitud de onda,  $n_D^{20}$  (D, lámpara de sodio a una longitud de onda de 589 nm); valores referidos, a la línea D del sodio y a una temperatura ambiente de 20°C. El vidrio de cuarzo, tiene un  $n = 1.458$ , en los demás vidrios siempre es superior. La amplia gama de valores de  $n$  disponibles justifica, el empleo del vidrio en el campo de óptica, [45, 56, 57, 69].

#### 1.7.2. PROPIEDADES QUIMICAS.

Las propiedades químicas de los vidrios son ampliamente determinadas por su estado superficial.

Los iones metálicos presentes en la mayoría de los vidrios son suficientemente reactivos, pero solamente pueden reaccionar en la superficie puesto que su composición superficial puede ser diferente a la del interior. Esto es debido a la volatilización de algunos compuestos durante el proceso de formación del vidrio (ambos procesos se producen en la superficie).

Las propiedades de superficie del vidrio, son de gran importancia en varias reacciones, por lo siguiente: - Se sabe por estudios cinéticos realizados que particularmente las reacciones que involucran la terminación de una reacción en cadena, afectan las paredes del vaso. Por ejemplo, cuando un vaso de vidrio es utilizado para una reacción, es usual encontrar que el recipiente se encuentre a-

tacado, esto es más frecuente después de haber realizado - un número considerable de reacciones en él. En la mayoría de los casos los resultados obtenidos pueden ser reproducidos, aunque para obtener resultados de mayor confiabilidad, se recomienda, guardar el recipiente a temperatura ambiente y continua, exponerlo solamente a la mezcla de reacción; si el sistema se enfría y se permite la entrada de aire al medio, en el sistema se produce una alteración y esto puede modificar los resultados, este es el caso particular de las reacciones de oxidación, [18, 45, 56].

#### 1.7.2.1.- DURABILIDAD QUIMICA.

El vidrio no es afectado por el agua, bajo condiciones normales, los iones sodio del vidrio, bajo la influencia de un campo magnético o con agitación térmica --- tienen movimiento, estos iones pueden escapar del vidrio y reaccionar con la molécula de agua y en los sitios de los iones sodio se introducen los iones hidrógeno. Este efecto es suave, por ejemplo, en un autoclave de vidrio, conteniendo agua a 150°C, pierde cerca de 0.00015 g de sodio por -- dm<sup>2</sup> en cuatro horas:

La sílice que compone al vidrio, químicamente es inerte, por consecuencia, los vidrios con alto contenido - de sílice, son más resistentes a la abrasión en comparación

con los de bajo contenido de sílice. A alta temperatura la sílice reacciona con álcalis caústicos, con los óxidos metálicos y algunas sales básicas, estos materiales no pueden ser usados a más de 1600°C, debido a que la sílice fundida se reduce a silicio.

El vidrio no es afectado por los halógenos o por los ácidos, excepto por el ácido fosfórico y el ácido fluorhídrico; el ataque del ácido fosfórico, se efectúa a una temperatura de 300 - 400°C, el ácido fosfórico glacial, ataca a la mayoría de los vidrios; el ácido fluorhídrico a temperatura ambiente disuelve al vidrio, formando tetrafluoruro de silicio y agua.

El vidrio sódico - cálcico, usualmente tiene menor resistencia química que el vidrio de borosilicato, [18, 39, 45, 56].

#### 1.7.2.2.- DIFUSION.

Si un bulbo de vidrio al vacío, se sumerge en nitrato de sodio fundido en una electrólisis, utilizando un electrodo de nitrato de sodio, el sodio metálico aparece en el bulbo. Los iones plata, cobre, talio o vanadio también se difunden a través del vidrio con sus sales fundidas respectivamente.

Cuando el potasio se purifica, en un vaso de vidrio de borosilicato, comienza a contaminarse suavemente con sodio, proveniente del vidrio y este sodio es reemplazado por el potasio.

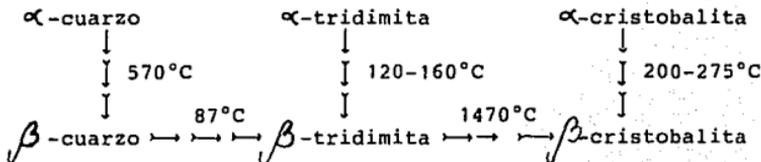
La permeabilidad del vidrio a altas temperaturas fue descubierta por R. Boyle en 1774. Es muy bajo el porcentaje de difusión de un vidrio a temperatura ambiente, - el límite de reactividad está dado por la temperatura.

La sílice permite al helio, hidrógeno, neón, nitrógeno, oxígeno y argón difundirse a través de él, la permeabilidad decrece en el orden que se dieron los elementos. La permeabilidad de la sílice aumenta si el vidrio es desvitrificado, [45, 56].

### 1.7.2.3.- DESVITRIFICACION.

Este es un proceso de cristalización de uno o más de los componentes del vidrio.

La cristalización puede ocurrir cuando el vidrio se trabaja a altas temperaturas, los cristales que han sido superenfriados, pueden experimentar transformaciones hacia estructuras más estables, por ejemplo:



La cristobalita puede aparecer a temperaturas a las cuales, los cristales de tridimita son estables en forma de sílice. Las estructuras de cuarzo, tridimita y cristobalita son tetraedros de  $\text{SiO}_4$  enlazados por puentes de átomos de oxígeno, pero la distribución de los tetraedros es distinta en cada forma polimórfica.

La desvitrificación sobre la superficie del vidrio parece depender de la pérdida de los óxidos alcalinos y puede ser asistida con partículas de polvo (impurezas), [35, 45, 56].

#### 1.7.2.4.- COMPORTAMIENTO DEL VIDRIO FRENTE AL CALENTAMIENTO.

Una rápida desorción del agua ocurre por el calentamiento del vidrio. A una temperatura aproximada de  $200^\circ\text{C}$  el agua absorbida por el vidrio es rápida y completamente eliminada, la cantidad de vapor de agua involucrado es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo.

Cuando el vidrio es calentado en la flama, puede ocurrir reacción con algunos de los gases de la flama; el dióxido de azufre puede reaccionar, con la sosa y el plomo del vidrio, produciendo sulfato de sodio y sulfato de plomo respectivamente, [35, 45, 56].

#### 1.7.2.5.- EROSION ATMOSFERICA.

Una reacción entre el sodio del vidrio y el dióxido de carbono atmosférico, pueden conducir a la formación del carbonato de sodio, pequeños cristales innecesarios, [45].

## 2. PREPARACION DE LOS VIDRIOS DE CALCOTENOS.

### 2.1. INTRODUCCION.

Los vidrios de calcotenos son sistemas principalmente formados por uno o más elementos de la sexta familia de la tabla periódica llamados calcotenos (**azufre**, **selenio**, **telurio** y **polonio**) y el germanio; también se les puede adicionar algún otro elemento.

El oxígeno no se incluye para la formación de estos vidrios, debido a que la química de éste, es muy diferente a la del resto de la familia.

Los vidrios formados con silicio, alcanzaron ya su transparencia límite, por este motivo fue necesario idear sistemas que permitieran transmitir a mayor longitud de onda. Esto dio lugar a los vidrios de calcotenos, basados en el germanio, en sustitución del silicio, debido a que pertenecen a la misma familia y químicamente son muy similares, formando ambas cadenas de tipo poliméricas. El germanio elemental, por consecuencia sus compuestos, tienen la propiedad de poseer mayor transparencia en todas --

las longitudes de onda que el silicio y sus compuestos, es ta cualidad es aprovechada en las aplicaciones de los vidrios de calcogenuros.

A continuación se presentaran algunas propiedades del azufre, selenio, telurio, polonio y germanio.

## 2.2. PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS: AZUFRE, SELENIO, TELURIO, POLONIO Y GERMANIO.

### 2.2.1.- PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS: AZUFRE, SELENIO, TELURIO Y POLONIO.

El azufre, el selenio, el telurio y el polonio son elementos químicos pertenecientes al grupo VI-A; tienen una configuración electrónica en su estado fundamental, de  $ns^2$ ,  $np^4$ . Con el atrapamiento de dos electrones en orbitales p, forman los iones calcónidos,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  y  $Po^{2-}$ , estos iones forman compuestos con un acusado carácter covalente del tipo  $MR_2$  de esta manera adquieren la configuración electrónica del gas noble siguiente. Esta familia de elementos incluyendo al oxígeno recibe el nombre de calcógenos o calcogenuros, porque forman óxidos o sales. Antiguamente a todos los óxidos se les llamó erróneamente sales, pues eran considerados compuestos similares al óxido de calcio, ahora se conoce que el oxígeno en los óxidos adquiere la forma iónica de  $O^{2-}$  como los demás elementos de -

la familia, también fueron llamados así, [11, 21, 26].

La disminución de la electronegatividad y el aumento normal en las propiedades metálicas, al aumentar el número atómico de los elementos anteriores, reflejan una disminución del carácter iónico de los enlaces que forman.

El polonio es un elemento escaso y radiactivo, es uno de los productos de descomposición de las series radiactivas, se encuentra en los minerales de uranio y torio; el isótopo más abundante es el 210 se desintegra por emisión de partículas ( $\alpha$ ), tiene una vida media de 138.4 --- días. Presenta la conductividad eléctrica de un metal. Debido al alto costo y principalmente el riesgo que presenta trabajar con elementos radiactivos el polonio es descartado de la formación de los vidrios de calcogenuros, [21, -- 35, 39].

Algunas propiedades importantes, obtención, aplicación y otros datos, referentes a estos elementos se presentan en la **TABLA No. 3**, [4, 9, 21].

### **Propiedades físicas.**

El azufre es un no metal, tanto en sus propiedades eléctricas como en la naturaleza de sus compuestos.

El selenio y telurio son sólidos grises con cierto lustre metálico, dado que tienen poca conductividad eléctrica que aumenta al aumentar la temperatura, son clasificados como semimetales, el telurio gris tiene una conductividad eléctrica 100 000 veces más alta que la del selenio.

El azufre, selenio y telurio, tienen propiedades muy similares, presentan varias formas alotrópicas\* y las propiedades estructurales de algunas de ellas son muy complejas y no bien comprendidas. Las formas alotrópicas de los elementos mencionados son indicadas en la **TABLA No.2**.

La forma más común del azufre, es la molécula  $S_8$ , que tiene la estructura de anillo plegado, representada en la **Fig. No. 1**. Los átomos de selenio se pueden enlazar entre sí dando lugar a la formación de la molécula  $Se_8^+$ , representada en la **Fig. No. 2**, esta molécula se ha detectado en estado sólido y en solución con  $CS_2$ . A temperaturas relativamente elevadas (aprox.  $900^\circ C$ ) el selenio es diatómico y se convierte en monoatómico a  $2000^\circ C$ . El selenio se -

\* Alotropía; propiedad que tienen algunos materiales de modificar su forma cristalográfica con los cambios de temperatura y presión. La transformación alotrópica puede acompañarse de un cambio volumétrico, el cual de no ser controlado apropiadamente puede ocasionar grietas y fallas en el material.

TABLA No. 2.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS FORMAS ALOTROPICAS DE LOS  
ELEMENTOS: AZUFRE, SELENIO Y TELURIO.

ELEMENTO	FORMAS ALOTROPICAS	PROPIEDADES FISICAS	ESTRUCTURA
AZUFRE:	Rómbico $\alpha$ -azufre	sólido amarillo, estable a temp. menor de 95°C.	anillo alabeado $S_8$ $\angle(S-S) = 107.8^\circ$ diédrico = 99.3
	Monoclínico $\beta$ -azufre	sólido amarillo, estable entre 95.6°C y 119°C	$S_6$
	$\lambda$ -azufre	líquido amarillo, fluido a bajo de 160°C	molécula $S_4$
	$\mu$ -azufre	líquido oscuro viscoso por encima de 160°C	cadena lineal de $S_x$
	Amorfo	insoluble en $CS_2$	-----
SELENIO:	Vítreo	aspecto vítreo	c/at. tiene 2 próximos = $2.3^\circ A$
	Metálico	gris	cadena helicoidal infinita, $d = 2.36^\circ A$ $\angle(SeSeSe) = 103^\circ$
	Monoclínico	rojo	anillos alabeados, $Se_8$ $d = 2.34^\circ A$ $\angle(SeSeSe) = 105^\circ$
	Amorfo	rojo	-----
	Amorfo	negro	-----
TELURIO:	Metálico	gris	cadena helicoidal infinita, $d = 2.82^\circ A$ $\angle(TeTeTe) = 102^\circ$
	Amorfo	-----	-----

$\angle$  = ángulo

obtiene por reducción de un compuesto de selenio, precipita en forma de selenio rojo amorfo se convierte en selenio negro amorfo cuando hierve con agua. La forma más común -- del telurio es el metálico de color gris también existe el telurio amorfo, [4, 21].

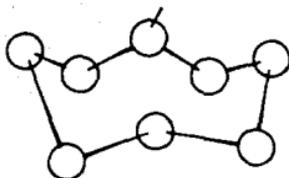
### Propiedades químicas.

La química del selenio y la del telurio son similares a la del azufre, las diferencias generalmente se asocian al carácter metálico.

Los seleniuros y los telururos de los metales -- son análogos a los sulfuros, pero de naturaleza más covalente, dado que los iones  $\text{Se}^{2-}$  y  $\text{Te}^{2-}$  son más grandes y -- más polarizables que el ión  $\text{S}^{2-}$ .

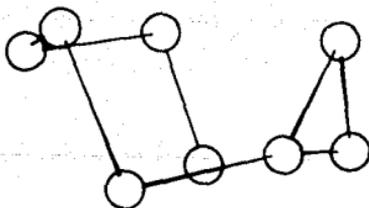
Los hidruros  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$  son gases dañinos y venenosos, de solubilidad moderada en agua, la fuerza -- ácida de los hidruros aumenta en la secuencia de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{H}_2\text{Te}$ .

Al igual que el azufre, el selenio y el telurio forman dos óxidos principales que son los dióxidos y los trióxidos; los dióxidos cristalinos e incoloros,  $\text{MO}_2$  (M = Se o Te), se forman cuando el elemento se quema al aire, -- los compuestos subliman fácilmente alrededor de los  $300^\circ\text{C}$  y funden al vacío. Los óxidos de  $\text{SeO}_2$  y  $\text{TeO}_2$  son físicamente diferentes del  $\text{SO}_2$ , estos óxidos se disuelven en soluciones de bases fuertes dando los correspondientes ( $\text{MO}_3^{2-}$ ),



$$d(S-S) = 2,037 \text{ \AA}$$
$$\angle(SSS) = 107,6^\circ$$

Fig. No. 1 Estructura de molécula S<sub>8</sub>



$$d(Se-Se) = 2,32 \text{ \AA}$$

Fig. No. 2 Estructura de la molécula Se<sub>8</sub>

para el caso de  $(\text{SeO}_3^{2-})$  serán selenitos; los dióxidos absorben fácilmente halogenuros de hidrógeno con formación de compuestos tales como  $\text{MX}_4$ . Los trióxidos  $\text{MO}_3$ , se preparan por oxidación de M con oxígeno atómico.

Oxiácidos; de las soluciones acuosas del  $\text{SeO}_2$ , se ha aislado el ácido selenioso ( $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ), como sustancia cristalina e incolora forma dos series de sales, los selenitos ( $\text{M}_2\text{SeO}_3$ ) y los hidrógenos selenitos ( $\text{MHSeO}_3$ ). Las soluciones ácidas del  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , se oxidan fácilmente a ácido selénico o se reducen a selenio elemental. Aunque no se ha aislado el ácido teluroso ( $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ), se pueden preparar los teluritos ( $\text{M}_2\text{TeO}_3$ ) y los hidrogenoteluritos ( $\text{MHTeO}_3$ ) de los metales alcalinos.

El ácido selénico ( $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) de punto de fusión  $57^\circ\text{C}$  es un líquido aceitoso; se puede obtener por oxidación del selenio a dióxido de selenio o ácido selenioso con agentes oxidantes fuertes tales como el cloro, bromo o permanganato de potasio. Cuando se intenta deshidratar este ácido se forma una mezcla de  $\text{SeO}_2$  y  $\text{O}_2$ , el ácido selénico muy similar al ácido sulfúrico en la fuerza ácida pero como agente oxidante el ácido selénico es mucho más fuerte.

No se conoce ningún ácido telurico, cuando se oxida el telurio elemental con una mezcla de ácido crómico y ácido nítrico o con peróxido de hidrógeno, se forma una

sustancia cristalina blanca que es el ácido ortotelúrico  $\text{Te}(\text{OH})_6$  que es un electrólito débil, este ácido pierde agua cuando se calienta y forma  $\text{TeO}_3$ . Los ortoteluratos alcalinos del tipo  $\text{M}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$  se preparan por neutralización de las soluciones acuosas del ácido ortotelúrico, los ortoteluratos puros funden a  $140^\circ\text{C}$  y pierden agua formando una pasta, que contiene ácido telúrico polimerizado.

El selenio y el telurio se disuelven en ácidos fuertes anhidros, como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dando soluciones coloreadas, en las soluciones amarillas se ha identificado el ión  $\text{Se}_4^{2+}$ , mientras que las verdes contienen el ión  $\text{Se}_8^{2+}$ .

El selenio y el telurio se disuelven en soluciones acuosas de sulfuros y polisulfuros formando iones calcogenuros mixtos del tipo  $\text{SSe}_2^{2+}$  y  $\text{TeS}_3^{2-}$ .

El ácido nítrico oxida al selenio a ácido selenioso, [21, 35, 39].

### 2.2.2.- PROPIEDADES DEL ELEMENTO GERMANIO.

Elemento perteneciente al grupo IV-A, formado -- por el carbono, silicio, germanio, estaño y plomo.

El carbono es un no metal, el silicio presenta algunas características de un no metal, las propiedades físicas de estos dos elementos son de un semimetal. El estaño y el plomo muestran características químicas y físicas de metales y el germanio es un metal, por consecuencia de

lo anterior a este grupo, se le conoce como **Anfóteros**.

Debido a las configuraciones electrónicas del -- grupo ( $ns^2$ ,  $np^2$ ), fácilmente forman derivados tetravalentes, al emplear los cuatro electrones, en la formación de los enlaces, por la teoría de las repulsiones entre pares electrónicos, indica que la estructura cristalina debe ser tetraédrica.

Los compuestos de este grupo son fundamentalmente covalentes, formando estructuras infinitas o discretas con enlaces covalentes.

Los iones  $2+$  los pueden formar, los elementos -- más pesados, porque son más polarizantes de esta manera -- sus compuestos tienen un carácter covalente más acusado.

La capacidad para formar cadenas esta relacionada con la fuerza de los enlaces entre los átomos de la misma clase, estudios recientes de espectroscopía de masas revelan que la facilidad de romper el enlace M-M sigue el orden Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge, [9, 13].

En la **TABLA No. 3**, se encontrarán más datos sobre el germanio, [26, 39, 52].

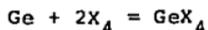
#### **Propiedades físicas.**

El germanio, al igual que otros elementos también presenta una forma alotrópica, la estructura cristalina --

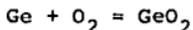
que presenta es una estructura de diamante, Fig. No. 3, -- las propiedades de esta estructura son:  $D = 5.38 \text{ g/ml}$  y --  $d(\text{Ge-Ge}) = 2.44 \text{ \AA}$ ; donde  $D = \text{densidad}$  y  $d = \text{distancia de enlace}$ . Presenta conductividad eléctrica de un semimetal, [4, 21].

### Propiedades químicas.

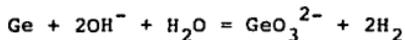
El germanio reacciona con los halógenos, a altas temperaturas, para formar los tetrahalogenuros volátiles, que son de naturaleza covalente, inestables y son fuertes agentes de reducción.



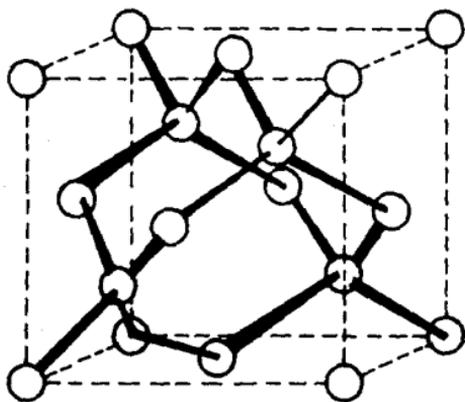
El germanio, se oxida cuando se calienta en presencia de oxígeno o aire y da el correspondiente dióxido, óxido débilmente ácido.



Las soluciones acuosas concentradas de NaOH, disuelven al germanio, desprendiendo hidrógeno formando germanatos.



El germanio reacciona a alta temperatura con el HCl gaseoso para formar los correspondientes clorohidruros, pero las soluciones acuosas frías de HCl no tienen efecto sobre el germanio. Las soluciones acuosas concentradas de

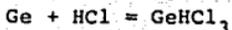


**FIG. No. 3 ESTRUCTURA CRISTALINA DE DIAMANTE**

TABLA No. 3  
LOS ELEMENTOS Co, S, Se y Te.

DESCUBRIMIENTO										PROPIEDADES FISICAS					ESTADO NATURAL		
Origen del nombre	Fecha	Descubridor	Nacionalidad	Símbolo	Número atómico	Colocación electrónica	Masa atómica	Densidad	Edo. cristalina y color	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Calor latente de fusión (Kcal/g)	Calor latente de evaporación (Kcal/g)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	pH	ESTADO NATURAL	
En honor de Alemania:		Clemente Alejandro Winkler	Alemana	Ge	32	K. L. N. M. 2, 8, 18, 1	72.6	46-69; 70-78	2.4 grisáceo	2830	937.4	48	7.6	5.32		Se encuentra en algunos minerales, como la arsenita, argiroíta y en los residuos de básico zinc, plomo y cobre.	
Del latín sulphurea: piedra de fuego.		Prehistórica		S	16	K. L. N. 2, 8, 6	32	31, 32; 2, 4-34-37; 6, 8-16	Rómbico, amarillo, monoclinico, amarillo pálido amorfo café	444.6	118.95	1.12	0.35	2.06		Es un elemento nativo, también se encuentra en algunos compuestos tales como la galena, la piritita, la blenda y otros.	
Del griego selenium: resplandor de luna	1818	Berzelius	Sueco	Se	34	K. L. N. M. 2, 8, 18, 6	78.9	172-76; 2-4, 6	Trigonal gris monoclinico rojo	684.8	217.4	3.22	1.60	4.8		Se encuentra en la forma de selenuro de cobre y plomo; en la cromoesita; [Cu, Ti, Ag], la Se.	
Del latín tellus: tierra	1782	Joseph Muller y Baron Von Richmann	Austriaco y alemán	Te	52	K. L. N. M. 2, 8, 18, 32; G. P. 18, 6	127.6	118-120; 122; 124-126; 131-135	Rhomboédrico plateado metal blanco	990	449.8	1.5	4.28	6.24		Sus principales minerales son: la silvanita (Ag, Au), la natroglauca, la heulandita, la tetradimita.	

ácidos oxidantes como el  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , disuelven al germanio.



El germanio forma una familia de hidruros saturados de fórmula general  $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ; donde  $n = 6, 7, 8$  y  $9$  se han identificado pero no han sido caracterizados completamente, estos hidruros son volátiles y contienen enlaces -- Ge - Ge.

### 2.3. PREPARACION DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.

Para la formación de los vidrios de calcogenuros se utiliza el germanio, en sustitución del silicio utilizado para los vidrios convencionales. Es necesario señalar aquí una diferencia química importante entre el germanio y el silicio; mientras que el germanio existe con un estado de oxidación en la mayoría de sus compuestos de  $2+$  el estado de oxidación del silicio es  $4+$ .

De las propiedades de los elementos anteriores se deduce que las características esperadas de estos vidrios podrá ser:

- el germanio con los iones calcogenuros, tenderá a formar cadenas tipo poliméricas (evidencia de esto, es la existencia de los hidruros de germanio), característica principal de los vidrios de calcogenuros.

- el tipo de enlace que existirá entre ellos, se rá básicamente covalente, pues los calcogenuros compartirán el par electrónico con el germanio.

### **Preparación.**

Los reactivos para obtener estos vidrios deben ser de alta pureza, cumpliendo con un mínimo de pureza de 99.99 %.

De forma individual se puede decir que el germanio en polvo (irritante) que se utiliza debe tener una pureza de 99.99 %, el azufre en polvo con una pureza de ---- 99.99 %, el selenio en polvo (tóxico) requiere de una pureza de 99.999 %, el telurio de una pureza de 99.999 %. Se pueden formar un gran número de variedades de vidrios, alternando combinaciones entre los elementos mencionados o bien con algunos otros elementos, como el arsénico o el antimonio, requiriendo de las mismas condiciones de pureza. Las cantidades que se deben tomar de cada elemento, serán de acuerdo al vidrio que se requiera formar.

Las muestras una vez pesadas son llevadas a una ampollita de cuarzo, con las siguientes dimensiones aproximadas: diámetro interior de 8 a 10 mm y longitud de 120 mm [64]. La ampollita es sellada al vacío entre  $10^{-5}$  y  $10^{-7}$  torr, [34, 46, 64].

Esta ampollita, es llevada a un horno agitador, alternando el sentido de la agitación para obtener completa homogenización de la misma y así el vidrio deseado después de la fusión.

Se requiere ampollita de cuarzo por su resistencia térmica y química (sólo es atacado por el ácido fluorhídrico). El cuarzo químicamente es dióxido de silicio ---  $\text{SiO}_2$ ; es duro, incoloro, blanco o de variadas coloraciones; transparente, translúcido o turbio de brillo vítreo de caras cristalinas. El cuarzo puro y transparente se le denomina cristal de roca, se emplea en la fabricación de lentes ópticos y aparatos de laboratorio resistentes al fuego. El vidrio de cuarzo puede alcanzar valores de transmisión, para longitudes de onda en el campo visible hasta un 90 o 95 % posee transmisión en el campo ultravioleta, desde una longitud de onda de 190 nm, [61].

Las condiciones de temperatura recomendadas para la preparación de los vidrios de calcogenuros son:

1).- Elevar la temperatura rápidamente entre 700 y 900°C, mantenerla por aproximadamente 10 horas.

2).- Aumentar la temperatura hasta 1100°C y mantenerla de 10 a 16 horas.

Este proceso, de fusión de materias primas y formación de los vidrios, debe ser continuo, para evitar la -

reversibilidad, el proceso en promedio requiere aproximadamente de 24 horas continuas.

En la **TABLA No. 4**, se muestran los tiempos y temperaturas, para la obtención de los vidrios de calcogenuros en esta tabla se muestra una segunda temperatura, que se refiere al proceso conocido como templado o recocido -- del vidrio.

Después de esta fusión se recomienda un enfriamiento, que puede ser drástico o lento.

1). Sumergiendo la ampollita en un baño de agua, [20, 34].

2). Enfriando la ampollita con aire frío, [34, - 46, 66].

3). Enfriando **in situ**, solo apagando el horno y esperando hasta que alcance la temperatura ambiente, [64].

Se recomienda el tercer tipo de enfriamiento, **in situ** para ciertas aplicaciones:

- De manera general se puede modificar de 7 a 10 órdenes de magnitud la conductividad eléctrica del vidrio. Desde luego cuanto más lento sea el enfriamiento mejor conductor de la electricidad será el vidrio de calcogenuros, [46].

- Fueron obtenidas muestras desvitrificadas por un lento enfriamiento, por ejemplo:

El vidrio de calcogenuros de GeSeTe requiere un enfriamiento muy lento para presentar desvitrificación, -- los resultados demuestran que la velocidad óptima de enfriamiento *in situ*, debe ser de 1 a 2°C por minuto, [46].

TABLA No. 4

Datos de temperaturas y tiempos para la formación de los vidrios de calcogenuros.

Vidrio a formar	1a.temp. (°C)	tiempo (horas)	2a.temp. (°C)	tiempo (horas)
20 GeSe <sub>2</sub>	700	10	800-900	8-10
20 GeSe <sub>1.849</sub>	700	10	800-900	8-10
20 GeSe <sub>2.249</sub>	700	10	800-900	8-10
28 Ge <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub>	700	10	900	14
28 As <sub>y</sub> Se <sub>1-y</sub>	600	10	900	12
28 Ge <sub>2/3z</sub> As <sub>1/3z</sub> Se <sub>1-z</sub>	600	10	900	12
34 GeSe	600	8	900	16
34 GeSe <sub>2</sub>	600	8	900	16
10 GeSnSeTe	900	10	1100	12
46 GeSeTe	900	10	1100	12
47 GeSnSe	900	10	1100	12
19 GeSe <sub>2</sub>	---	--	800-900	8-10
16 Si <sub>x</sub> Te <sub>60-x</sub> As <sub>30</sub> Ge <sub>10</sub> x=5, 10, 12 y 20	800	8	-----	-----
38 GeTe	600	10	750	8

Para purificar el vidrio de GeTe se recomienda - sublimar al vacío. Para purificar a este vidrio se requiere de un sistema de vacío ( $5 \times 10^{-5}$  torr) de 7 a 9 horas, [71].

Obtenidos los vidrios de calcogenuros, se pueden caracterizar por **análisis térmico diferencial, difracción de rayos X** y recientemente por **espectroscopía Raman**.

**Efecto de reversibilidad o cuasicristalización - en los vidrios de calcogenuros.**

En un análisis de espectroscopía Raman de los vidrios de calcogenuros, especialmente para el vidrio  $\text{GeSe}_2$ , en su estructura molecular muestra alternativas de reversibilidad (es decir regresa a sus componentes iniciales, a este efecto también se le llama cuasicristalización). Los cambios de estructura fueron estudiados por monitoreo continuo de los espectros Raman. Estos cambios son debidos a los cambios de tiempo en el proceso de fusión, ya que en la formación del vidrio no se realizó un proceso continuo, [3, 20, 49, 58, 66].

De lo anterior se puede decir que para obtener los vidrios de calcogenuros, debe utilizarse un proceso continuo.

Prueba de la cuasicristalización, son los espectros Raman, en los que aparecen bandas a 219 y 178  $\text{cm}^{-1}$ , - para cualquier vidrio de calcogenuros formado por germanio.

El efecto de cuasicristalización también es estudiado por difracción de rayos X, pequeñas muestras de  $\text{Si}_x\text{Te}_{60-x}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ , analizadas por este método, demuestran no tener características lineales de difracción, lo que a su vez indica la ausencia de estructuras cristalinas, [El-Fouly 1990], Fig. No. 4. La característica diferencial entre una estructura de material estable y una estructura de material reversible se evidencia por análisis térmico diferencial. En la Fig. No. 5, se muestran los termogramas del vidrio  $\text{Si}_x\text{Te}_{60-x}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ , para  $x = 5, 10, 12$  y  $20$ , respectivamente, las cuatro termografías se caracterizan por la presencia del efecto suavemente endotérmico que ocurre sobre el intervalo de temperatura de  $T_g = 165$  y  $185^\circ\text{C}$ . El valor de  $T_g$  (temperatura de transición) decrece con el incremento en la concentración de telurio, esto puede indicar una débil tendencia en la unión en los vidrios ricos en telurio. También en la Fig. No. 5, se pueden observar picos de cristalización, que indican la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) que decrecen con el incremento de la relación  $\text{Te/Si}$  en un intervalo constante de calentamiento con excepción en la composición  $x = 12$ .

De los termogramas de la Fig. No. 5, para el vidrio  $\text{Si}_x\text{Te}_{60-x}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ , se obtienen los siguientes datos -  $T_g$  = temperatura de formación o de transición del vidrio,  $T_m$  = temperatura de fusión,  $T_{c_1}$  y  $T_{c_2}$  = temperatura de --- cristalización y  $K_g$  = coeficiente de formación.

Composición	$T_g$ (°C)	$T_{c_1}$ (°C)	$T_{c_2}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$K_g$
$\text{Si}_{20}\text{Te}_{40}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$	185	200-295	-----	395-408	0.97
$\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$	178	230-290	340-365	-----	--
$\text{Si}_{10}\text{Te}_{50}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$	172	240-285	325-388	395-405	0.94
$\text{Si}_5\text{Te}_{55}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$	165	175-202	-----	345-360	0.23

$$K_g = (T_{c_1} - T_g) / (T_m - T_{c_2}); \text{ usando temp. promedio.}$$

De los resultados obtenidos en experimentos recientes [17], se encontró que el proceso más apropiado, -- para la obtención de los vidrios de calcogenuros, es el -- proceso de fusión inducida por láser, es más completo, rápido y sofisticado, lo más importante es; se reduce considerablemente la posibilidad de reversibilidad en la formación de los vidrios deseados, [17].

**LASER.** Nombre formado por las iniciales de **Light Amplifier by Stimulated Emissions of Radiation** (amplificador de luz por emisión estimulada de radiaciones). Se utiliza un láser de infrarrojo que produce un haz muy fino de energía, altamente monocromático de frecuencia muy estable

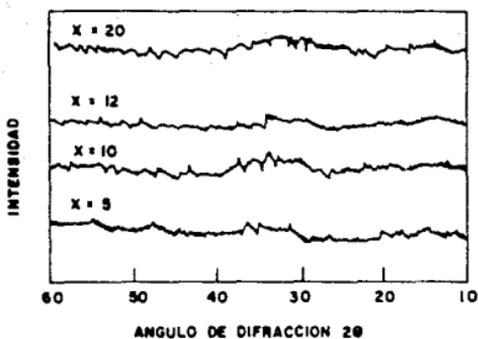


FIG. No. 4 ESPECTRO DE DIFRACCION DE RAYOS "X" DEL SISTEMA.  
 $\text{Si}_x \text{Te}_{60-x} \text{As}_{30} \text{Ge}_{10}$

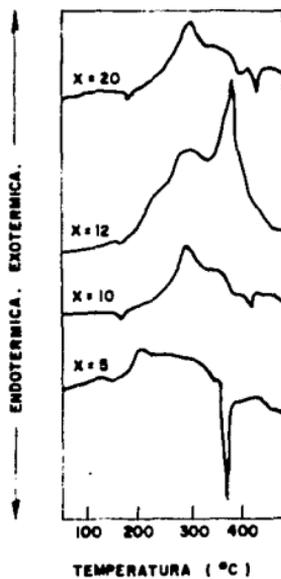


FIG. No. 5 TERMOGRAMAS DEL SISTEMA  $\text{Si}_x \text{Te}_{60-x} \text{As}_{30} \text{Ge}_{10}$

y coherente, es decir que se propaga en fases concordantes. El haz puede concentrarse en una superficie muy reducida a gran distancia, obteniéndose así temperaturas muy elevadas.

## 2.4. PROPIEDADES DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.

Los vidrios de calcogenuros también son materiales isótropos.

### 2.4.1. PROPIEDADES FÍSICAS.

#### 2.4.1.1.- Propiedades Mecánicas.

##### **Densidad.**

La densidad de los vidrios es a temperatura ambiente (20°C).

La densidad del vidrio de GeSeTe es de 4.87 g/ml y la densidad para el vidrio de  $\text{Si}_x\text{Te}_{60-x}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$  para  $x = 5, 10, 12$  y  $20$  son de 4.90, 5.41, 5.47 y 5.79 g/ml respectivamente, [34].

##### **Microdureza.**

La microdureza (H), de varias muestras fue evaluada con el examen de dureza de **Vickers**, usando una punta de diamante sobre la superficie pulida del vidrio; el valor aparente de la dureza aumenta cuando el valor dado por la escala de Vickers (penetración del diamante) disminuye.

La microdureza del vidrio de GeSeTe es de 181 -- Kgmm<sup>-2</sup>, comparado este valor con el del vidrio GeSeAsTe -- que es 203 Kgmm<sup>-2</sup>, resulta ser aparentemente más alto. Sin embargo, el vidrio con As es menos duro, debido a que la punta de diamante penetra más, [46].

Los elementos Be, Mg, Ca, Zn, Cd, B y Ga pueden ser adiconados a los vidrios de AsSe<sub>1.5</sub> o a cualquier vidrio de calcogenuros, en atmósfera suave sin consecuencia en la cristalización y en las propiedades eléctricas. Adicionando 30 % de Tl la conductividad eléctrica aumenta por 6 órdenes de magnitud y la microdureza en un 20 %; adicionando Ge al vidrio de AsSe, se produce un aumento superior del 44 % de la microdureza y un decremento en la conductividad eléctrica de 2.5 órdenes de magnitud, [8].

Se encuentran algunas propiedades de los vidrios de calcogenuros en la **TABLA No. 5**, de ésta se puede decir:

- La densidad de las muestras amorfas de Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>, es prácticamente independiente de la x.

- La temperatura de transición o formación del vidrio (T<sub>g</sub>) disminuye a medida que en el vidrio GeSeSn aumenta la cantidad de selenio.

- La microdureza (H), disminuye, en el mismo vidrio, al aumentar la cantidad de selenio.

- Al aumentar la cantidad de telurio, en el vidrio GeSnSeTe, la densidad aumenta.

Por lo tanto, el efecto de la adición de los elementos depende de la naturaleza química de ellos, [10].

#### 2.4.1.2.- Propiedades Térmicas.

##### **Coefficiente de expansión lineal.**

La expansión lineal, es la propiedad que tienen todos los cuerpos en aumentar su tamaño, de acuerdo al aumento de temperatura, recuperando su tamaño inicial al disminuir la temperatura. Los vidrios de calcogenuros, no son la excepción de esta propiedad.

El coeficiente de expansión lineal, es una constante para cada vidrio y permanece casi inalterable durante un intervalo de temperatura de 24 a 200°C.

Para el vidrio de GeSeTe, el coeficiente de expansión lineal ( $\alpha$ ) es de  $14 - 15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  y para el vidrio de  $\text{As}_2\text{S}_3$  es de  $24 - 25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Los valores se pueden medir utilizando un aparato termogravimétrico modificado como un dilatómetro, [46].

##### **Propiedades plásticas.**

El punto de reblandecimiento fue medido con un aparato similar al anterior (termogravimétrico modificado),

TABLA No. 5.

CARACTERIZACION FISICA DE LOS SISTEMAS GeSnSe y GeSnSeTe.

Composición		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Microdureza H (Kg/mm <sup>2</sup> )	Temp. Transición vidrio. Tg(°C)	Temp. Cris- tali- zación. Tc(°C)	Temp.Fu- sión Tm(°C)	Difracción - Rayos "X".
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Se <sub>y</sub>							
X	Y						
0	5	4.37	113	140			
2.4	5	4.36	100	126			Amorfo.
0	4	4.37	151	318			Amorfo.
0.2	4	4.52	137	173			Amorfo.
0.6	4	4.54	129	170	396		Amorfo.
0	3	4.35	175				Amorfo.
0.33	3	4.34	154	206			Amorfo.
0	2.3	4.34	196	386			Amorfo.
0.19	2.3	4.44	128	314			Amorfo.
0.23	2.3	5.27		250			Cristalino.
0.63	2	4.54					Cristalino.
0.17	1.85			357			Cristalino.
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Se <sub>3.5</sub> Te <sub>0.5</sub>							
0		3.53	136	180			Amorfo.
0.2		4.50	142	164			Amorfo.
0.6		5.02	141	167	366		Amorfo.
1		4.98				262.275	Cristalino.
Ge <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> Se <sub>1.15</sub> Te <sub>1.15</sub>							
0		4.71	169	250	360	405	Amorfo.
0.2		4.97	165	202	312	433	Amorfo.
0.6		5.50					Cristalino.
1		4.91					Cristalino.
Ge <sub>10</sub> As <sub>30</sub> Si <sub>x</sub> Te <sub>60-x</sub>							
5		4.90					
10		5.10					
12		5.59					
20		5.79					

las muestras de vidrio de composiciones cercanas a GeSeTe, se colocan sobre un soporte (que es una varilla larga de cuarzo, de aproximadamente 200 g), del aparato transductor termogravimétrico y la temperatura de reblandecimiento para los vidrios es de  $283 + 5^{\circ}\text{C}$ , [46, 48].

De manera general se puede decir, que los vidrios de calcogenuros con germanio, son rígidos en un intervalo de temperatura de 20 a  $300^{\circ}\text{C}$ .

Estas dos propiedades térmicas están muy relacionadas con la viscosidad y ésta es directamente proporcional a la temperatura, [48].

#### 2.4.1.3.- Propiedades Eléctricas.

Debido a la posición en la tabla periódica del germanio, selenio y telurio, los vidrios de calcogenuros son compuestos semiconductores, [23].

El sistema GeSeTe, en general origina nuevos compuestos semiconductores, en particular para la composición  $\text{GeSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ . El estudio de las propiedades en este vidrio demuestran que es similar a muchos otros vidrios de calcogenuros con respecto a la transmisión en el infrarrojo, siendo su comportamiento el típico de un semiconductor.

Los compuestos con azufre también tienen comportamiento tipo semiconductor, [9, 46].

### **Conductividad eléctrica.**

La conductividad eléctrica de los vidrios de cal cogenuros se modifica positivamente con la presencia de -- agua en la superficie del vidrio, [27].

La conductividad eléctrica, se mide en un intervalo de temperatura de 16 a 100°C. Las condiciones experimentales dependen del material y pueden darse modificaciones de 7 a 10 órdenes de magnitud dependiendo de las condiciones de enfriamiento y fusión en la preparación, [1, 8, 51].

De los estudios realizados sobre la conductivi-- dad eléctrica del vidrio SeTe ya sea en película o en bloque demuestran que las propiedades físicas del selenio son afectadas considerablemente por la adición del telurio; a continuación se da un ejemplo experimental:

Se coloca la muestra, ya sea en película o en -- bloque a temperatura ambiente sobre sustratos de vidrio al vacío, los sustratos son limpiados con una mezcla de ácido crómico, alcohol isopropílico (10 - 15 %), detergente en - solución (5 - 8 %) y agua destilada, finalmente secados.

La resistencia eléctrica se mide con un elec--- trómetro **Keithley**, los resultados son los siguientes: [12].

Compuesto	Temperatura (K)	Resistencia (ohm)
película $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$	350	$3.7 \times 10^{10}$
bloque $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$	350	$11.7 \times 10^{10}$

Los vidrios de calcogenuros conducen bien la electricidad, mediante un proceso iónico. En cada caso la resistividad depende de la temperatura, obedece a una ley exponencial común en los semiconductores; usualmente se encuentra una pendiente, la cual puede ser ampliada hasta muy cerca de la temperatura de reblandecimiento. El vidrio de GeSeTe, obedece la ley exponencial, característica de un semiconductor, **Fig. No. 6.**

Para el vidrio GeSeTe la resistividad es de  $5 \times 10^{10}$  ohm a temperatura ambiente ( $27^{\circ}\text{C}$ ). Y decrece en 8 órdenes de magnitud cerca de  $290^{\circ}\text{C}$ , temperatura de rablandecimiento.

La pendiente, energía de activación es de 0.86 e.v., que corresponde a una banda de energía de 1.72 e.v., por lo tanto a temperatura ambiente mayor resistividad y a mayor temperatura menor resistividad, [12].

#### 2.4.1.4.- Propiedades Ópticas.

##### **Transmitancia.**

Los vidrios de calcogenuros tienen una alta transmitancia para la radiación infrarroja, de acuerdo con la -

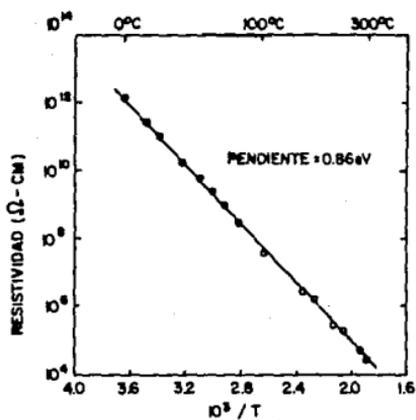


FIG. No 6 RESISTIVIDAD ELECTRICA DEL VIDRIO GeSeTe EN FUNCION INVERSA DE LA TEMPERATURA ABSOLUTA.

conducta semiconductor de estos vidrios la absorción se localiza en el infrarrojo cercano. El vidrio es transparente con una transmitancia entre 50 y 70 % y presentan una banda de absorción muy intensa, que marca el límite de su utilización como transmisor de radiación infrarroja. El vidrio de GeSeTe se hizo crecer y pulir hasta obtener una forma de disco de 2 mm de espesor y su transmitancia medida en un espectrómetro Beckman IR-10 con un monocromador Hilger-Muller, en un intervalo de 2 a 40 micras; los resultados se presentan en la Fig. No. 7, el vidrio transmite aproximadamente un 63 % entre 2 y 8 micras.

La adición de Sn en el sistema GeSe disminuye la transmisión óptica de los vidrios, [22, 46].

Cuando cualquier vidrio de calcogenuros se purifica se observa una mejora en su transmisión óptica en un intervalo promedio entre 2 y 18 micras.

El vidrio de AsTeGe, produce cambios positivos, de transmisión óptica, con un tratamiento adicional, manteniéndolo durante 240 min a 160°C.

Si a un vidrio de calcogenuros se le agrega As la región de transparencia aumenta entre 1 y 2 micras, esto es para la región del infrarrojo, [10, 46].

### Indice de refracción.

El índice de refracción para el vidrio GeSeTe, - usando un prisma monocromador a 35°C, en un espectrómetro de radiación Perkin-Elmer 12 B, la Fig. No. 8, representa la curva de dispersión para el vidrio GeSeTe. Con una --- transmitancia entre 60 y 65 % y para el intervalo de 2 a - 18 micras indica un índice de refracción menor de 3, [46].

### 2.4.2. PROPIEDADES QUIMICAS.

La composición de los vidrios de calcogenuros ha sido desarrollada logrando la máxima resistencia química.

Acidos; los vidrios de calcogenuros poseen una - excelente resistencia a la corrosión virtualmente a todas las soluciones ácidas y a cualquier concentración, a la -- temperatura de 121°C (250 F) y en algunos casos a temperaturas superiores de 232°C (450 F). La excepción se da con el HF y soluciones que contengan flúor a cualquier concentración y temperatura. Los vidrios de calcogenuros son tam bién atacados por el ácido fosfórico concentrado caliente.

Alcalis; Los vidrios de calcogenuros pueden ser utilizados a niveles elevados de pH (10) a temperatura ambiente y aún a 70 u 80°C.

Para el vidrio de GeSeTe, al examinar su durabilidad química. Los resultados indican que el vidrio es insoluble en agua y en ácidos diluïdos, pero es soluble en - disoluciones débilmente alcalinas, [42, 46].

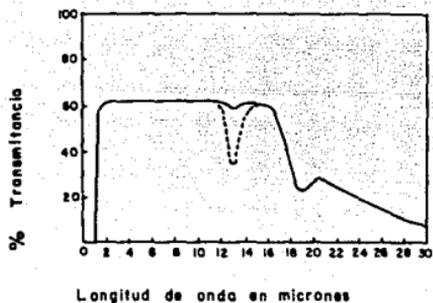


Fig. No. 7 TRANSMITANCIA OPTICA DEL VIDRIO GeSeTe

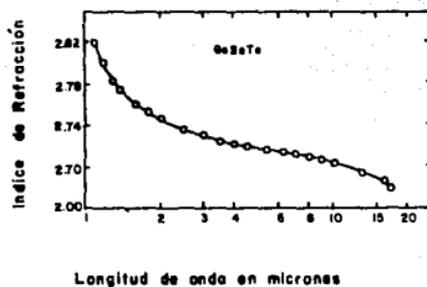


Fig. No. 8 CURVA DE DISPERSION PARA EL VIDRIO GeSeTe

### 3. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.

#### 3.1. INTRODUCCION.

Retomando los conceptos de cristal y vidrio.

Un cristal es un sólido compuesto por un arreglo de átomos, iones o moléculas, ordenados siguiendo una secuencia que se repite indefinidamente. Sin embargo, se conoce que los vidrios son amorfos, significa sin forma, en éstos los átomos iones o moléculas no están orientados de manera ordenada y repetitiva.

El vidrio es un material muy complejo el cual -- durante muchos años, no se conoció la forma de cristalizarlo, en la actualidad se consiguen materiales vítreos con un grado apreciable de cristalinidad. Los vidrios de calcogenuros, aún no se conoce la forma de obtenerlos con un -- grado considerable de cristalinidad, [53].

### 3.2. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS.

#### Oxidos formadores de la red en los vidrios.

Los óxidos formadores del vidrio común son  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $P_2O_5$ . Así en los vidrios de sílice la estructura normal es de unidades de  $SiO_4$  enlazadas; éstas tienden, probablemente a estar presentes en el líquido, en el cual la polimerización temporal da lugar a grupos irregulares de unidades  $SiO_4$  que lo hacen muy viscoso. Al enfriarse, ocurre frecuentemente que éstos no se reagrupan en la estructura periódica cristalina regular, sino que en lugar de ello permanecen como polímeros irregulares, esto es un vidrio, a estos óxidos se les denominan formadores del retículo, entre los formadores del retículo principalmente se tienen  $Si^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $V^{5+}$ , entre otros.

Otros óxidos, como los de  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^{+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ , ---  $Cd^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zn^{4+}$ ,  $Tl^{5+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Be^{2+}$  pueden formar enlaces tetracoordinados parcialmente covalentes; pueden tomar parte en una estructura de vidrio iniciada por Si, B o P ocupando posiciones equivalentes a los formadores del retículo. Así el  $Al^{3+}$ , puede reemplazar a un  $Si^{4+}$  en coordinación tetraédrica (si bien en el  $Al_2O_3$  cristalino, el Al tiene número de coordinación seis) este grupo de elementos se conoce como co-formadores del retículo.

Los vidrios contienen también cierto número de cationes de mayor tamaño, por ejemplo;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , estos no forman enlaces covalentes direccionales con el oxígeno y su número de coordinación generalmente es mayor de cuatro; en la incorporación del óxido de sodio a un vidrio de sílice se rompen algunos enlaces Si-O-Si el ión oxígeno del óxido de sodio es retenido para formar ---Si-O-Si que queda entonces cargado negativamente y el sodio libre se aloja en un intersticio del retículo, con uniones de fuerzas electrostáticas. Esto debilita la estructura y disminuye el punto de fusión. Estos cationes se denominan modificadores del retículo, [60].

### 3.3. ESTRUCTURA DE LOS VIDRIOS DE CALCÓGENUROS.

La estructura de los vidrios de calcógenuros se puede investigar por difracción de rayos X o bien por espectroscopía Raman.

El vidrio de GeSe presenta una estructura de pirámide trigonal como unidad básica, en la cual los átomos de selenio se encuentran colocados en la punta de la pirámide y los átomos de germanio en la base de la pirámide como se muestra en la Fig. No. 9, se puede decir que una estructura es (+) y la otra da un giro de  $180^\circ$  es (-) quedando unidas entre sí por simples fuerzas iónicas Fig. No. 10 finalmente el retículo queda formado de manera similar al

de la Fig. No. 11, [32].

El vidrio de  $\text{GeSe}_2$  fue caracterizado por espectroscopía Raman, de donde se deduce que la estructura es de un tetraedro Fig. No. 12, éstos se unen formando cadenas en el retículo, [34].

Para el vidrio de  $\text{GeTe}$ , la unidad básica formada del retículo es cúbica distorsionada y fue caracterizada por difracción de rayos X. También se encontró que la unidad básica del retículo es romboédrica y cúbica, cuando la muestra recibe un proceso de desvitrificación a  $400^\circ\text{C}$ , [8].

La estructura para el vidrio de  $\text{Ge}_2\text{Te}_3$ , es ortorrómbica, comprobada por difracción de rayos X, [50].

Por difracción de rayos X, se llegó a la conclusión que en el sistema  $\text{GeSeTe}$  se tiene una composición que contenga más de un 50 % de germanio, la estructura es completamente cristalina y para la composición con menos del 50 % de germanio la estructura es parcialmente vítrea, --- [46].

Una muestra amorfa del vidrio de  $\text{Ge}_{0.14}\text{As}_{0.43}\text{Te}_{0.43}$  se analizó por difracción de rayos X y se encontró que el germanio se presenta con un número de coordinación de 3 y 4. Se propusieron dos tipos de estructura una con número -

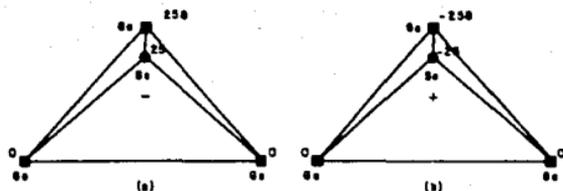


Fig. No. 9 VIDRIO DE  $\text{GeSe}$  ANALIZADO POR DIFRACCION DE RAYOS "X"  
 DEMUESTRA UNA ESTRUCTURA DE PIRAMIDE TRIGONAL

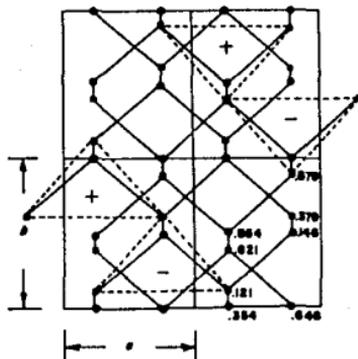


Fig. No. 10 PROYECCION DE LA ESTRUCTURA DEL VIDRIO DE  $\text{GeSe}$   
 (■) GERMANIO (●) SELENIO

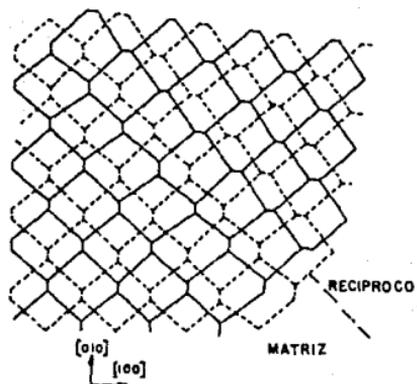


Fig. No. 11 MODELO PARA LOS VIDRIOS DE GeSe y GeS BASADA EN LA SIMETRIA DE CRISTALES

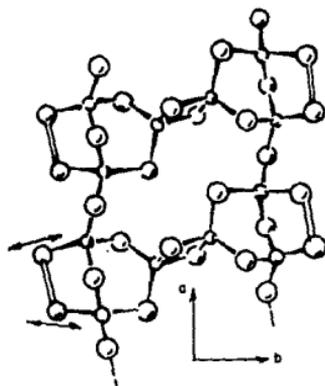


Fig. No. 12 MODELO MOLECULAR DEL  $\text{GeSe}_2$   
 GERMANIO REPRESENTADO POR LOS CIRCULOS PEQUEÑOS  
 SELENIO REPRESENTADO POR LOS CIRCULOS GRANDES

○ Ge  
 ○ Se

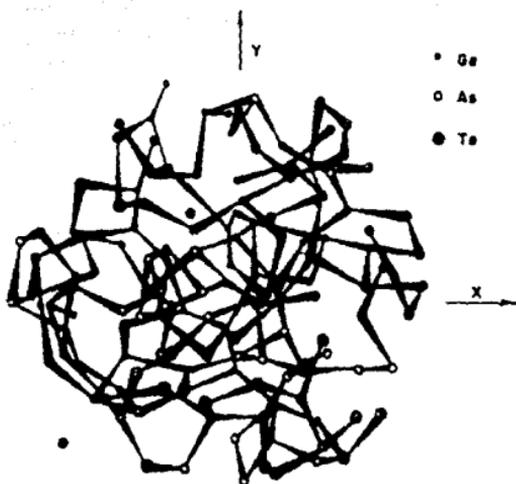


FIG. No. 13 MODELO BASADO EN LOS NUMEROS DE COORDINACION  
DEL GERMANIO 3 Y 4 SIMULTANEOS PARA EL SISTEMA  
GeO.14 AsO.43 TeO.43

#### 4. METODOS DE CARACTERIZACION PARA LOS VIDRIOS DE CALCOGENUROS.

##### 4.1. INTRODUCCION.

Los métodos más utilizados para caracterizar a los vidrios de calcogenuros son; **análisis térmico diferencial, difracción de rayos X** y actualmente **espectroscopía Raman**. Esta última técnica es probablemente la de mayor interés, puesto que para muestras amorfas ni el análisis térmico diferencial, ni la difracción de rayos X presentan -- cambios en los espectros, mientras que por espectroscopía Raman se obtienen bandas características.

El primer método que se utilizó para caracterizar a los vidrios de calcogenuros fue análisis térmico diferencial (ATD).

##### 4.2. ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL (ATD).

Existen algunas técnicas analíticas basadas en -- cambios térmicos como; variaciones de calor asociadas con las reacciones químicas o con un cambio de fase.

Al aumentar la temperatura a una velocidad constante, se produce una transferencia de energía calórica la cual puede producir un cambio físico o una reacción química. En el ATD, se registran efectos originados por reacciones químicas, descomposición, deshidratación, oxidación, -reducción, combinación directa y desplazamiento además registra efectos causados por fenómenos físicos, fusión, inversiones de estructura cristalina, destrucción del retículo cristalino, sublimación, ebullición y vaporización. La mayor parte de estos efectos son endotérmicos, excepto la oxidación y ciertas inversiones de la estructura cristalina que son exotérmicos.

En el ATD, se compara la temperatura de la muestra con la temperatura de una masa inerte (generalmente alúmina), la detección de la variación de temperatura se logra mediante, la conexión de termopares en la muestra y en el material inerte. Un proceso endotérmico provocará un -- voltaje, un exotérmico provocará un voltaje en sentido o-- puesto.

Las muestras se calientan en el horno adecuado a una velocidad constante de 200°C/hora, registrándose gráficamente la temperatura del medio. En la Fig. No. 14, se re presenta el sistema utilizado en ATD.

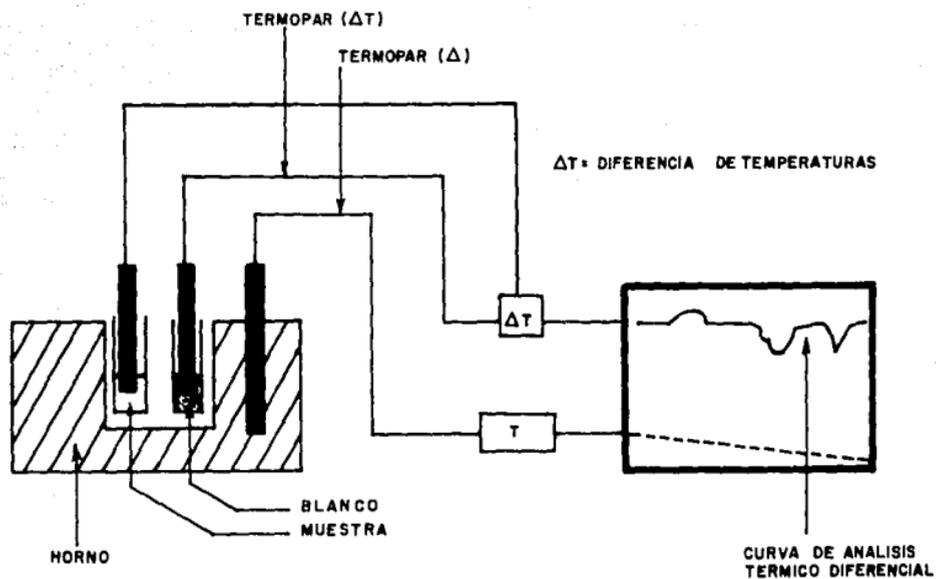


Fig. No. 14 APARATO PARA ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL

Si el proceso es endotérmico, la energía necesaria para igualar la temperatura de las masas, pasa a la muestra y si es exotérmico pasa a la muestra inerte, la energía liberada por cualquiera de las dos muestras, se detecta y se registra, [69].

Las curvas del ATD no son muy reproducibles ya que existe una gran cantidad de variables y muchos factores como la transferencia de calor, la cual puede ser en función de la velocidad de calentamiento, de la forma del horno, de la naturaleza de la muestra, la velocidad de respuesta, situación del termopar y atmósfera del horno así como a las características de la muestra se incluyen la conductividad térmica, calor de reacción, solubilidad en la muestra de los gases emitidos, naturaleza y grado de expansión, [43].

La aplicación principal del ATD, se debe a que el área encerrada bajo la curva es proporcional al calor de reacción, aunque esto en forma general. Por tanto, si se conoce la diferencia de entalpías de la reacción que da origen al pico, puede determinarse aproximadamente la cantidad de un componente en la mezcla, [68, 69].

El ATD permite reconocer fácilmente productos semejantes. Anteriormente se aplicaba a compuestos de natura

leza inorgánica, actualmente se ha extendido a compuestos orgánicos (aminoácidos, carbohidratos, grasas, aceites, -- etc.), [43].

#### **Caracterización de los vidrios de calcogenuros - por análisis térmico diferencial.**

Cuando un vidrio natural (no cristalizado), es examinado por ATD (DSC-RIGAKUCN 8059 D2) y por difracción de rayos X (Siemens D 500) el espectro de difracción de rayos X, no presenta bandas características de los cristales sólidos, la curva del ATD muestra la temperatura de transición o formación del vidrio ( $T_g$ ), que es una reacción exotérmica, [40].

Posteriormente la caracterización de los vidrios de calcogenuros se realizó por difracción de rayos X, pues con ATD no se obtenía la suficiente información.

#### **4.3. DIFRACCION DE RAYOS X.**

Los rayos X fueron descubiertos por Röntgen en 1895 al observar que en los tubos de rayos catódicos, se producía un tipo de radiación que tenía la sorprendente propiedad de atravesar los cuerpos opacos.

Entre las propiedades de los rayos X figuran las siguientes:

1). Los rayos X viajan en líneas rectas, como la luz visible, pueden ser colimados por rendijas.

2). Los rayos X no son partículas cargadas, pues un campo magnético no las desvía.

3). La generación de rayos X puede efectuarse haciendo incidir un haz de electrones de alta energía sobre un blanco. Los blancos de peso atómico más alto son las -- fuentes más eficaces de rayos X.

4). Los rayos X causan cambios en emulsiones fotográficas y por tanto estas emulsiones pueden emplearse -- como detectores de la radiación.

5). Las cargas eléctricas se disipan, cuando se exponen a la radiación X.

6). Se puede inducir fluorescencia en muchas sustancias.

Los rayos X abarcan longitudes de onda entre 0.01 y  $100\text{Å}$ , de la porción del espectro electromagnético.

Los rayos X se emplean para determinar cualitativa y cuantitativamente, el elemento contenido en una mezcla, también se puede conocer el arreglo atómico de compuestos cristalinos, [68].

Existen tres métodos para obtener rayos X.

1). Exponiendo la sustancia a una radiación incidente de longitud de onda correspondiente a los rayos X --

(haz primario) lo que origina un haz secundario.

2). Bombardeando una placa metálica con un haz de electrones de alta energía.

3). Por desintegración de una fuente radiactiva.

Al igual que en los métodos de espectroscopía de rayos X se puede llevar a cabo con base en los fenómenos de absorción, fluorescencia, emisión y difracción, [5].

### **Difracción de rayos X.**

Es el proceso por el cual los rayos luminosos se desvían al chocar con un cristal. Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de éste a cierto ángulo  $\theta$ , una parte se dispersa por la primera capa de átomos y la otra penetra sufriendo dispersiones semejantes al atravesar cada una de las siguientes capas. Para que la difracción se lleve a cabo es necesario:

1). Que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.

2). Que los centros de dispersión se distribuyan en una forma regular.

La difracción de rayos X se describe en la **Fig.**

**No. 15,**

Pueden presentarse interferencias constructivas

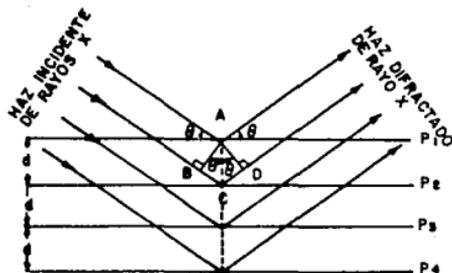


Fig. No. 15 DIFRACCION DE RAYOS X EN PLANOS CRISTALINOS

y destructivas. Para que se lleve acabo una interferencia constructiva existe una relación, dada por primera vez por W.L. Bragg:

$$BC + CD = n\lambda$$

$$BC - CD = d \sin \theta$$

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

donde:

$n$  = número entero, llamado orden de interferencia.

$\lambda$  = longitud de onda de radiación en  $\text{Å}$ .

$d$  = distancias interplanares.

Con los valores de las densidades de la muestra y el número de Avogadro se puede calcular el valor de  $d$ . - Con la ecuación que relaciona  $n$ ,  $d$ , se pueden obtener datos precisos de longitud de onda para un gran número de líneas de rayos X; en esto se basa la cristalografía por rayos X.

En los espectrofotómetros de rayos X puede emplearse un cristal grande de geometría conocida como monocromador. Las sustancias cristalinas se emplean como patrones de difracción, que son muy útiles en análisis cualitativo. Los patrones de difracción obtenidos de distintas direcciones aportan datos precisos y detallados de la posición de los átomos de un cristal en tres dimensiones.

Mediante la difracción de rayos X pueden determinarse las propiedades físicas y la estructura de metales, polímeros, esteroides, vitaminas y antibióticos. Es útil para identificar cuantitativamente compuestos cristalinos, [68].

#### **Caracterización de los vidrios de calcogenuros - por difracción de rayos X.**

La técnica de difracción de rayos X es utilizada de manera indirecta para caracterizar a los vidrios de calcogenuros.

La Fig. No. 16 (a) y (b), muestras de espectros de difracción de rayos X del vidrio  $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ , las películas

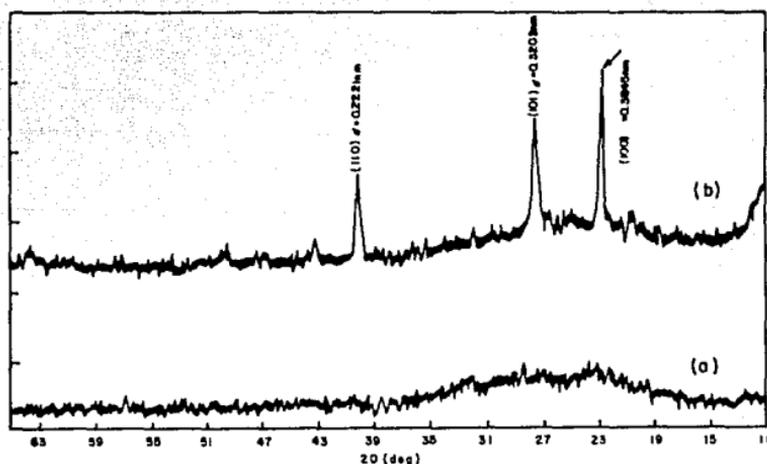


Fig. No.16 Espectro de difracción de rayos "X" de  $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$

a).- Película en crecimiento

b).- Película templada

las en crecimiento. No presentan bandas en el espectro (a) lo cual indica que son amorfas; el espectro (b), corresponde a películas de  $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$  con un tratamiento térmico (templado o recocido) y muestra bandas prominentes que son representativas de la formación de policristales naturales - del  $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$ . La naturaleza amorfa en las películas en crecimiento representa riqueza en telurio, [12].

En la Fig. No. 17, (a), (b) y (c), se presentan los difractogramas de una película de  $\text{Se}_{75}\text{Ge}_{25}$ , un bloque amorfo de  $\text{Se}_{70}\text{Ge}_{30}$  y bloque microcristalino de  $\text{Se}_{70}\text{Ge}_{30}$ , - respectivamente. Las muestras (a) y (b) fueron enfriados - con aire frío hasta alcanzar la temperatura ambiente (proceso seguido después de la fusión para su obtención), la muestra (c) fue enfriado *in situ*. En (a) y (b) se observan estructuras amorfas y en (c) se tienen bandas que indican la existencia de microcristales, [66].

Debido a que los vidrios amorfos, no presentan - ninguna formación de bandas en el espectro de difracción - de rayos X, se buscó otra técnica para caracterizarlos, es ta es espectroscopía Raman.

#### 4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Los métodos espectroscópicos Raman e Infrarrojo, básicamente ofrecen el mismo tipo de información molecular, uno de ellos puede usarse como complemento del otro. La espectroscopía Raman tiene algunas ventajas sobre la espec-troscopía infrarroja, entre otras son:

- 1). El agua, que es un excelente disolvente, no causa fuertes absorciones en IR pero no en Raman.
- 2). Se pueden usar celdas de vidrio.
- 3). Los espectros Raman son más sencillos de interpretar que los espectros de infrarrojo.

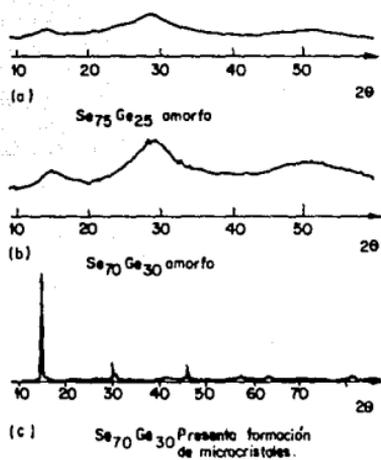


Fig. No 17 ESPECTROS DE DIFRACCION DE RAYOS "X"

4). Las vibraciones simétricas se pueden estudiar por el efecto Raman.

5). La intensidad de la línea Raman es directamente proporcional a la concentración.

En general los compuestos orgánicos simétricos y los compuestos inorgánicos con uniones covalentes son más activos en Raman.

El efecto Raman puede explicarse por comparación con otros fenómenos de dispersión.

Considérese un rayo de radiación policromática que choca con una molécula **Fig. No. 18**.

1). Si los cuantos de radiación incidente ( $h\nu$ ) interactúan con la molécula y son reemitidos sin pérdida de energía (dispersión en todas las direcciones), el proceso se denomina **dispersión Rayleigh**, esto puede suceder con radiación de cualquier longitud de onda.

2). Si los cuantos de radiación incidente poseen una energía que prácticamente corresponde a niveles de energía de vibración y de rotación en la molécula, estos cuantos serán absorbidos y elevarán la molécula a un estado excitado. Si después de cierto tiempo, la molécula cede la energía contenida, por descenso a un estado energético más bajo, los cuantos liberados son emitidos en todas direcciones, fenómeno que se conoce como fluorescencia, la -

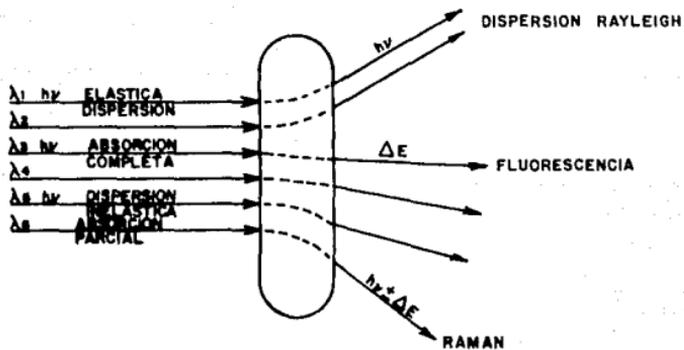


Fig. No. 18 DEMOSTRACION ESQUEMATICA DEL EFECTO RAMAN

intensidad de ésta, por lo general es muy semejante a la radiación absorbida.

3). Sólo necesite la molécula, parte de la radiación incidente para elevarla a un estado de rotación-vibración superior, los cuantos, pueden dispersarse en cualquier dirección y este fenómeno se conoce como **efecto o dispersión Raman**, puede ocurrir con radiación incidente de todas las longitudes de onda, [68, 69].

La dispersión Raman difiere de la fluorescencia en la intensidad en los factores de absorción y el tiempo del proceso.

La posición y la intensidad de las líneas Raman se usan para trabajo cualitativo y cuantitativo.

Para que un compuesto sea activo en Raman, debe presentar un cambio en su polarizabilidad cuando cambian las distancias coordenadas; un cambio de polarizabilidad es un cambio en la amplitud del momento dipolar inducido, [43].

Este efecto o dispersión Raman es utilizado en los espectrofotómetros Raman.

#### **Caracterización de los vidrios de calcogenuros por espectroscopía Raman.**

En la Fig. No. 19 se presentan los espectros de absorción en el infrarrojo (IR) de dos muestras de  $\text{GeSe}_2$ ,

una amorfa y otra cristalina. En el espectro de la película amorfa de  $\text{GeSe}_2$ , presenta una línea dominante a  $255 \text{ cm}^{-1}$  y débiles bandas a  $100$ ,  $200$  y  $300 \text{ cm}^{-1}$ . La existencia de película cristalina de  $\text{GeSe}_2$ , se verifica en las bandas de  $270 \text{ cm}^{-1}$ , por la aparición de varias bandas alrededor de  $100 \text{ cm}^{-1}$  y finalmente la formación de dos bandas a  $295$  y  $305 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las bandas del espectro Raman del cristal de  $\text{GeSe}_2$  y la banda a  $208 \text{ cm}^{-1}$  dominante en el espectro Raman **Fig. No. 20**, pertenecientes al cristal de  $\text{GeSe}_2$ , no es observada en el infrarrojo, (el espectro Raman fue tomado a temperatura ambiente, usando una fuente de radiación láser YAG, doble monocromador JASCO CT-40 D y detector fotomultiplicador RCA-7102. En la **Fig. No. 20**, se presentan los espectros Raman de muestras cristalinas y amorfas de  $\text{GeSe}_2$ . La banda del amorfo aparece a  $150 \text{ cm}^{-1}$  y la formación del cristal se confirma con la banda clara y prolongada que aparece a  $208 \text{ cm}^{-1}$ , aunque también aparece una débil banda a  $150 \text{ cm}^{-1}$ , que indica la existencia de poco material amorfo. Para obtener la muestra cristalina se utilizó un enfriamiento *in situ* (esta es una muestra desvitrificada) y para obtener la muestra amorfa fue sumergida en agua.

En la **Fig. No. 21**, se muestran los espectros Raman Anti-Stokes del vidrio desvitrificados  $\text{GeSe}_2$ , variando

las composiciones  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  ( $0 < x < 0.4$ ), la desvitrificación se logró en el proceso de templado (enfriando *in situ*). Las principales bandas en los espectros son 195, 215 y  $250 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, la banda de 195 corresponde a una composición para el germanio de  $x = 0.4$ , indica que este ha sido introducido en pequeñas proporciones al cristal de  $\text{GeSe}_2$ , la banda de 215 indica que la concentración del germanio aumenta y el valor de  $x = 1/3$  indica la presencia de la formación del cristal de  $\text{GeSe}_2$ , finalmente las bandas que aparecen entre 250 y 230 pertenecen al selenio, corresponden a las formas de anillo  $\text{Se}_8$  y a las cadenas de Se-Se, lógicamente pertenecen al selenio que no reaccionó, [34, -64].

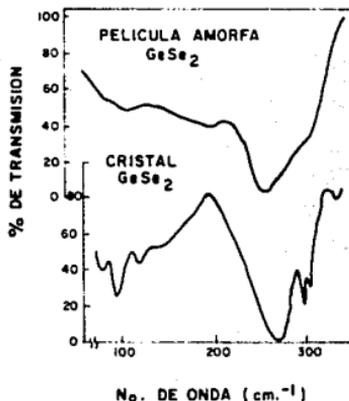


FIG. No. 19 ESPECTRO DE ABSORCION INFRAROJO DE LAS MUESTRAS AMORFA Y CRISTALINA DEL  $\text{GeSe}_2$ , EN UN INTERVALO DE NUMERO DE ONDA ENTRE 65 Y 350  $\text{cm}^{-1}$ , A TEMPERATURA AMBIENTE.

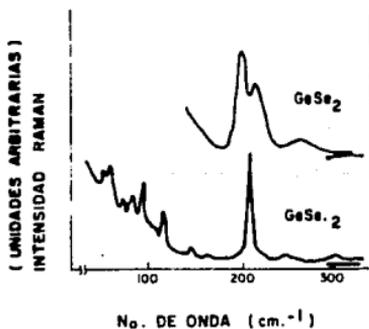


FIG. No. 20 ESPECTRO RAMAN ANTI-STOKES, DEL CRISTAL Y DE LA MUESTRAS AMORFA DE  $\text{GeSe}_2$ .

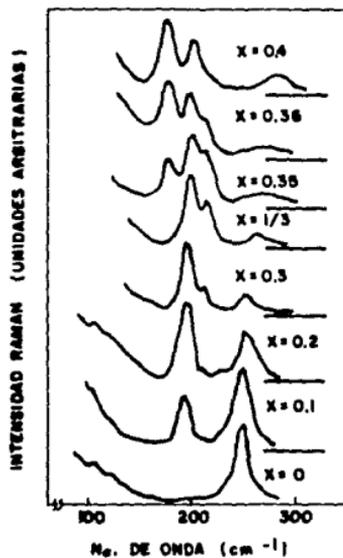


FIG. No. 21 ESPECTRO RAMAN ANTI-STOKES DEL VIDRIO DE  $\text{Ge}_x \text{Se}_{1-x}$  A DIFERENTES COMPOSICIONES ( $0 \leq x \leq 0.4$ )

## 5. APLICACIONES DE LOS VIDRIOS DE CALCÓGENUROS.

Desde hace aproximadamente 20 años a la fecha, - la investigación de los vidrios de calcógenos se ha visto expandida.

Una de las primeras aplicaciones de los vidrios de calcógenos fue el uso del vidrio basado en el selenio como fotoreceptor para xerografía, esta aplicación mantiene una gran importancia en competencia con otros materiales, [63].

Otra aplicación interesante es su uso como interruptor electrónico. Un interruptor de entrada y un interruptor de memoria fueron desarrollados inicialmente con materiales basados en telurio. La promesa inicial de este aparato no ha sido completamente alcanzada, pero el intenso interés en este campo produjo muchas aplicaciones adicionales, las cuales son consideradas valiosas actualmente, [62].

Se ha intentado el uso de películas de vidrios de calcógenos para aplicación en micropelículas, [63].

Los vidrios de calcogenuros, debido a su notable transparencia en el infrarrojo, son utilizados como detectores, filtros y moduladores, ya que transmiten la mayor parte de la radiación recibida. Cuando se efectúa un análisis de espectroscopía infrarroja, permite tener una mayor región para formar bandas de absorción de la muestra que contenga, [63].

Debido a su transparencia, los vidrios de calcogenuros también se utilizan como fibras ópticas para la comunicación, [14].

De manera general se puede decir que los vidrios de calcogenuros son excelentes transmisores en el espectro infrarrojo y poseen una conducta semiconductor eléctrica.

El vidrio de calcogenuros GeSeTe es un nuevo transmisor infrarrojo, el vidrio purificado demostró buena transmisión en un intervalo de 2 a 18 micras. Para los vidrios de azufre y germanio este intervalo es de 0.6 a 11.5 micras. Para los vidrios de selenio y germanio es de 1 a 15 micras. Para los vidrios de telurio y germanio es de 2 a 20 micras, [46].

Los vidrios de calcogenuros son transparentes y transmiten entre un 50 y 70 % en las líneas del espectro infrarrojo, [10].

Se examinó la influencia en la transmisión óptica, al adicionar estaño en el vidrio de GeSe y en el vidrio de GeSeTe demostrado en la Fig. No. 22 (a), la variación es muy provechosa ya que permite una región de mayor transparencia, para los espectros. Lo mismo sucede en los vidrios de GeSe sustituyendo al selenio por telurio y el estaño en lugar del germanio, esto se demuestra en las Fig. No. 22 (b) y 22 (c) respectivamente, [10].

Los coeficientes de absorción de los vidrios, -- fueron medidos en muestras debidamente pulidas, la transmitancia de estos vidrios fue medida con un espectrofotómetro de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR), Perkin - Elmer 1600 en un intervalo de 4400 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , [10].

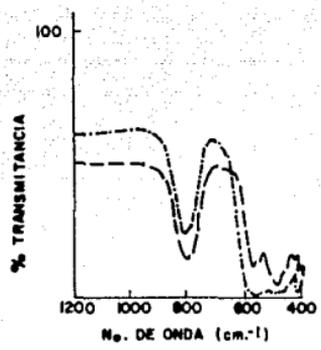
La región de alta transparencia en el infrarrojo de los vidrios de GeSeSn, GeSeTe y GeSnSeTe, es más extensa en una longitud de onda de 1 a 2 micras en comparación con los vidrios de GeSe, principalmente para los vidrios -- con un contenido del 70% de selenio, [10].

Durante la investigación del sistema GeSeTe en -- general es un nuevo compuesto semiconductor y esta composición es un vidrio estable, [46].

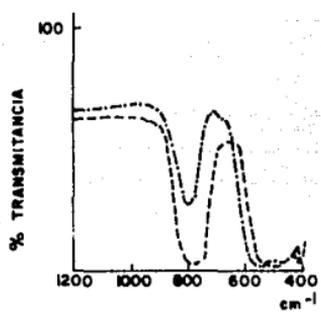
El vidrio de GeSe es operado en un intervalo de temperatura baja con un principio de conducción intrínseca

característica de un semiconductor, [31].

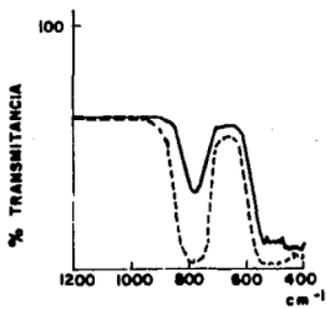
El vidrio de GeTe es usado como semiconductor -- tipo - p en un termoelemento, presentando poder termoeléctrico a temperatura ambiente, [31].



a)  $\text{GeSe}_{2.3}$  ———  
 $\text{Ge}_{0.81}\text{Sn}_{0.19}\text{Se}_{2.6}$  - - - - -



b)  $\text{GeSe}_{2.3}$  ———  
 $\text{GeSe}_{1.15}\text{Te}_{1.15}$  - - - - -



c)  $\text{GeSe}_{1.15}\text{Te}_{1.15}$  - - - - -  
 $\text{Ge}_{0.8}\text{Sn}_{1.15}\text{Te}_{1.15}$  ———

FIG. No. 22 ESPECTROS DE TRANSMISION OPTICA

## 6. CONCLUSIONES.

En el laboratorio de manera relativamente sencilla, se podrán obtener y caracterizar vidrios de calcogenuros. Debido a las interesantes aplicaciones que tendrán.

El proceso de formación de los vidrios de calcogenuros, es similar al de formación de cualquier vidrio, solo que con la utilización de un sistema de vacío. Esto es para abatir los puntos de fusión y promover que la reacción se efectue. El proceso deberá ser continuo, para evitar la reversibilidad del producto.

Se podrá preparar el vidrio deseado a nivel industrial utilizando rayo láser.

Por su importancia científica y tecnológica se considera de gran interés iniciar la síntesis de estos materiales, en el área de Química de Materiales del Centro de Instrumentos de la U.N.A.M.

**7. BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- Antonov, V.B. y Nasirov, Y.N., *Izv. Akad. Nauk. Azerb. SSR*, **4**, 76-81, (1966).
- 2.- Arivuoli, D., et al, *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 711-713, (1988).
- 3.- Asahara, Y., et al, *Ceram. Soc. Jpn.*, **7**, 45-50, (1974).
- 4.- Askeland, D.R., *La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, (1986).
- 5.- Bermúdez, J.P., *Teoría y Práctica de la Espectroscopía de rayos X*, Ed. Alhambra, S.A., España, (1976).
- 6.- Bierly, J.N., et al, *Acta Metallurgica*, **11**, 447-454, - (1963).
- 7.- Borisnov, Z.V., *Izv. Akad. Nauk.*, **28**, 8, 1293-4, (1964).
- 8.- Borisnov, Z.V., *Ser. Fis. Khim.*, **4**, 114-118, (1962).
- 9.- Budavari, S., editor, *The Index Merck and Encyclopedia of Chemicals Drugs and Biologicals*, 11a. edición, Published by Merck and Co. Inc., U.S.A., (1989).

- 10.- Busnach, I.H., Dror, J. and Croiton, N., *Journal Materials Reseach*, 5, 6, 1223-1225, (1990).
- 11.- Cotton, F.A. y Willkinson, G., *Química Inorgánica --- Avanzada*, Ed. Limusa, México, (1989).
- 12.- Das, V.D. y Laksshmi, P.J., *Journal of Materials ---- Science*, 23, 3875-3886, (1988).
- 13.- *Diccionario Rioduero*, Química, Ediciones Rioduero, -- México, (1983).
- 14.- Drexhage, M.G. y Moyniham, C.T., *Scientific American*, 110-116, (1988).
- 15.- Dyer, J.R., *Aplicaciones de Espectroscopía de Absorcion en Compuestos Orgánicos*, Ed. Prentice/Hall Internacional, España, (1973).
- 16.- El-Fouly, M.H., et al, *Journal of Materials Science*, 24, 2444-2448, (1989).
- 17.- El-Fouly, M.H., et al, *Journal of Materials Science*, 25, 2264-2266, (1990).
- 18.- *Enciclopedia Cientifica Cultural*, Publicaciones Reunidas, S.A., España, (1980).
- 19.- Peitz, A. y Lippmann, F.J., *Z. Anorg. Allg. Chem*, 398, 2, 157-166, (1973).
- 20.- Griffiths, J.E., et al, *Physical Review B*, 25, 2, --- 1272-1286, (1982).

- 21.- Greenwood, N.N. y Earnshaw, Chemistry of the Elements, Ed. Pergamon Press, Gran Bretaña, (1986).
- 22.- Hamada, A. et al, Solid State Commun, 9, 12, 873-875, (1971).
- 23.- Hein, R.A., et al, J. Phys. Soc. Jap. Suppl., 21, --- 643-648, (1966).
- 24.- Hilton, R.A., Appl. Opt., 5, 12, 1877-1882, (1966).
- 25.- Hombre, Ciencia y Tecnología, Ed. Danae, S.A., México, (1980).
- 26.- Huheey, J.E., Química Inorgánica, Ed. Harla, México, (1982).
- 27.- Iizima, S., et al, Solid State Commun, 9, 11, 795-788, (1971).
- 28.- Ito, Y., Murose, K. y kashila, S., Solid State Commun, 65, 6, 449-452, (1988).
- 29.- Izawa, T. y Sudo, S., Optical Fibers Materials and Fabrication KTK Scientific Publishers, Tokio, (1987).
- 30.- Jacques, L., Journal of Materials Science, 24, 1-13, (1989).
- 31.- Japan Electric Co., Japan Appl., 10, 5-10, (1962).
- 32.- Karakostas, T.H., Journal of Materials Science, 23, - 3099-3105, (1988).

- 33.- Kirk, E. y Othmer. D.F., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Encyclopedia, Inc., New York, (1957).
- 34.- Kumagai, N., Shirafuji, J. e Invisi, Y., Journal of the Physical Society of Japan, 42, 4, 1262-1268, (1977).
- 35.- Lagowski, J.J., Química Inorgánica Moderna, Ed. Reverté, S.A., España, (1978).
- 36.- Lapp, R.E., et al, Colección Científica de Time-Life Ed. Offset Larios, S.A., México, (1980).
- 37.- Ligeró, R.A., et al, Journal of Materials Science, -- 23, 3099-3105, (1988).
- 38.- Martin - Marietta, Corp. Brit. 1,127,508.
- 39.- Mahan, B.H., Química Curso Universitario, Ed. Fondo - Educativo Interamericano, S.A., E.U.A., (1977).
- 40.- Márquez, E., Villares, P. y Jiménez. R., Journal Materials Research, 3, 2, 314-320, (1988).
- 41.- Mckelvey, J.P., et al, Física para Ciencias e Ingeniería, Ed. Harla, México, Vol II, (1981).
- 42.- Mc - Lellan, G.W. y Shand, E.B., Glass Engineering -- Handbook, Ed. Mc Graw-Hill Book Company, New --- York, (1984).
- 43.- Meloan, C.E. y Kiser, R.W., Problemas y Experimentos Análisis Instrumental, Ed. Reverté, México, (1973).

- 44.- Morehead, P.D. y Morehead, A.T., Webster's Dictionary, Ed. New American Library, U.S.A., (1988).
- 45.- Morey, G.W., Properties of Glass, Ed. Reinhold Publishing Corporation, U.S.A., (1988).
- 46.- Muir, J.A. y Cashman, R.J., Journal of the Optical Society of America, 57, 1, 1-3, (1967).
- 47.- Myvller, R.L. y Shkollmkoy, E.V., Vest. Leningr., 119, 4, 33-37, (1962).
- 48.- Nemilov, S.V., et al, Akad. Nauk. SSSR., Vses. Khim., Leningrad, 64-8, (1965).
- 49.- Ovshinsky, S.R., Appl. Phys. Lett., 18, 6, 254-7, (1971).
- 50.- Panson, A.J., Inorganic Chemistry, 3, 7, 940-943, (1964).
- 51.- Panus, V.R. y Borisova, Z.V., Zh. Prikl. Khim, 40, 5, 998-1003, (1967).
- 52.- Pérez, A., Compendio Descriptivo de los Elementos --- Químicos, Ed. Avante, S. de R.L., México, (1976).
- 53.- Pierce, J.B., Química de la Materia, Ed. Publicaciones Cultural, S.A. de C.V., México, (1986).
- 54.- Preece, W.E. (editor), Enciclopedia Británica, Ed. -- Chicago University Press, Chicago, (1981).
- 55.- Quillet, A. y Jackson, W.M., Enciclopedia Autodidáctica Quillet, Ed. Grolier, México, Vol. II y III, (1974).

- 56.- Rawson, H., Properties and Applications of Glass, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1980).
- 57.- Salvat editores, Enciclopedia Salvat Diccionario, Ed. Salvat, S.A., España, (1981).
- 58.- Savage, J.A., J. Non-Cryst. Solids., 11, 2, 121-130, (1972).
- 59.- Singer, C., Holmyard, E.J., Hall, A.R. y Williams, T. I., (editores), A History of Technology, (Ed. -- Oxford University Press, Gran Bretaña, Vol. VI, (1978).
- 60.- Singer, F. y Singer, J.S., Enciclopedia de la Química Industrial, Ed. URMO, S.A., España, Vol. I, 236-251, (1979).
- 61.- Sopena, R. (editor), Diccionario Enciclopédico Gran - Sopena, Ed. Grolier, International Inc., España, (1980).
- 62.- Stiegler, H. y Haberland, D.R., Journal of Non-Crystalline Solids, 11, 147-152, (1972).
- 63.- Taylor, P.C., M.R.S. Bulletin, 36-38, (1987).
- 64.- Tronc, P., Bensoussan, M. y Brenac, A., Physical Review B, 8, 12, 5947-5956, (1973).
- 65.- Ullmann, F., Enciclopedia de Química Industrial, Ed. Gustavo Gili, S.A., Barcelona, (1960).

- 66.- Utsugi, Y. y Mixuhima, Y., Journal Applied Physics, -  
49, 6, 3470-3474, (1978).
- 67.- Videau, J.J. y Portier, J., Inorganic Solid Fluorides,  
Ed. Academic Press Inc., (1985).
- 68.- Watty, M., Química Analítica, Ed. Alhambra, S.A., Mé-  
xico, (1989).
- 69.- Willard, H.H., Merritt, L.L. y Dean, A.J., Métodos --  
Instrumentales de Análisis, Cia. Editorial Conti-  
nental, S.A., de C.V., México, (1978).
- 70.- Wood, E.A., Crystals and Light, Ed. Dover Publications,  
Inc., New. York, (1986).
- 71.- Zlomanov, V.P. y Novoselova, A.V., Vestn. Mosk. Univ.  
Khim., 24, 1, 13-17, (1969).