

108
203



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE PELICULAS DELGADAS
LUMINISCENTES POR MEDIO DE LA TECNICA
SOL - GEL Y SU CARACTERIZACION

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
ERENDIRA PEREYRA PEREA



MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente: **Cecilio Álvarez Toledano**

Vocal: **Profra. Mirna Rosa Estrada Yáñez**

Secretario: **Profra. Margarita Chávez Martínez**

1er suplente: **Profra. Araceli Tovar Tovar**

2o suplente: **Prof. Eric Mauricio Rivera Muñoz**

Lugar donde se desarrolló el tema:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Asesor del Tema: **Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez**

Mirna R Estrada

Asesor técnico: **Físico Manuel García Hipólito**

Manuel García H.

Sustentante: **Eréndira Pereyra Perea**

Eréndira Pereyra Perea

¡Gracias!

A Dios por haberme permitido llegar hasta este punto de mi vida, en compañía de mi familia y mis amigos.

A La Sra. Margarita Perea por estar conmigo en todos y cada uno de los momentos buenos y malos, desde que nací hasta hoy y al Sr. Gabriel Pereyra por ser mis mejores amigos y maestros, sencillamente gracias por todo. De igual manera a Andrea, Angélica, Raquel y Felipe (donde quiera que te encuentres), por la vida que hemos tenido juntos y lo que hemos aprendido unos de otros. A todos ustedes, no tengo palabras para decirles cuanto los quiero.

A la Dra. Mirna Estrada, por ser mi amiga y maestra, por haberme enseñado tantas cosas en estos años, haberme permitido trabajar con ella, dirigir esta tesis y exigirme el ser responsable y madurar, gracias por haberme enseñado que las cosas siempre "pueden ser mejor".

Al Físico Manuel García Hipólito (coworker) por permitir que su gran idea fuera el tema de esta tesis, por su vallosa asesoría, comentarios, apoyo y su amistad, no tengo palabras para agradecerte.

A Leticia Baños L. por haberme apoyado al realizar todos los análisis de Rayos-X relacionados con este trabajo, por sus porras y su amistad.

A la maestra Margarita Chávez Martínez por sus vallosas observaciones en la revisión de este documento.

Al Dr. Luis Felipe del Castillo, por el gran apoyo en Infraestructura que me brindó para poder realizar este documento y por su comprensión.

Al Físico Juan Gabriel Morales Morales, por su apoyo, comentarios y sus porras para la elaboración de este trabajo, además por su amistad: ¡gracias Gaba!. A Margarita Marín, por el tiempo y trabajo compartido, durante el desarrollo de esta tesis.

Al I.Q. Marcellino Gómez Velasco, por su actitud, por todo lo que me ha enseñado, me ha apoyado y me ha comprendido, por escucharme y darme ánimos constantemente, por ser no sólo un maestro sino un gran amigo.

A todos mis amigos con los que he compartido muchos y muy gratos momentos de mi vida: Malena, Dora, Brenda, Marce M. y todas mis amigas de la Florida; a, Rigoberto, Mónica B., Carlos, Ailne, Lindy W., Martha G., Gabriela B., Sandra S., Claudia y todos mis amigos de la Facultad, mis amigos del CELE, a mis amigos, en especial a Roberto Pérez, del IIM, que no sigo mencionándolos, no sea que se me olvide alguien. Gracias por su amistad, apoyo y momentos compartidos en esta etapa.

A todos ustedes: Cuenten conmigo!

Indice

	Página
Introducción	1
Objetivos	5
Capítulo 1 Antecedentes	6
1.1 La técnica Sol-Gel	6
1.2 Sol-Gel. Definición	7
Capítulo 2 Obtención de películas delgadas	10
2.1 Película Delgada	10
2.2 Ventajas del uso de la técnica Sol-Gel la formación de películas delgadas	14
2.3 Etapas de formación de películas delgadas por la técnica Sol-Gel	15
2.3.1 Preparación de la solución	17
2.3.2 Elección y preparación del substrato	17
2.3.3 Formación física de la película a partir de la solución alcohólica	18
2.3.4 Reacción de hidrólisis	22
2.3.5 Tratamiento térmico	23
2.3.5.1 Evaporación del disolvente (secado)	23

2.3.5.2 Polimerización y policondensación	23
Capítulo 3 Naturaleza de los precursores utilizados en la técnica Sol-Gel	25
3.1 Reacciones de hidrólisis y policondensación	26
3.2 Alcóxidos de los metales de transición	29
3.3 Alcóxidos clorados	30
3.4 Alcóxidos de zirconio	31
Capítulo 4 Luminiscencia	34
4.1 El fenómeno de luminiscencia	34
4.2 Tipos de luminiscencia	41
4.3 Eficiencia, activadores, coactivadores e inhibidores	43
Capítulo 5 Técnicas de caracterización	47
5.1 Técnicas espectroscópicas	47
5.1.1 Espectroscopia ultravioleta-visible	48
5.1.2 Espectrofluorimetría	50
5.2 Difracción de Rayos-X	54
5.3 Fluorescencia de Rayos-X	56
5.4 Espectrometría de masas	58
5.5 Perfilometría	60
5.6 Viscosimetría	62
Capítulo 6 Desarrollo experimental	64
6.1 Síntesis de la materia prima	65
6.2 Primera etapa de caracterización	67

INDICE

6.3 Preparación de la solución	68
6.4 Formación física de la película	69
6.5 Tratamiento térmico: secado y policondensación	70
6.6 Caracterización de la película	70
Capítulo 7 Resultados	72
7.1 Síntesis de la materia prima	72
7.2 Preparación de la solución	73
7.3 Formación física de la película y reacciones de hidrólisis y policondensación	74
7.4 Caracterización de la película	76
7.4.1 Topografía	76
7.4.2 Parte óptica	78
7.4.3 Cristalinidad de la película	80
Conclusiones	83
Referencias bibliográficas y hemerográficas	86

Introducción:

Los materiales luminiscentes son aquellos que siendo excitados de alguna manera emiten radiación electromagnética en la región del visible. Esta propiedad de emisión de luz está asociado a los defectos o en algunos casos a las impurezas que pueda contener el material y tiene aplicaciones, dependiendo de la fuente de energía de excitación que se utilice, en fotoluminiscencia, cátodoluminiscencia y electroluminiscencia (lámparas, pantallas, etc.). Algunos elementos, tienen esta propiedad de luminiscencia, como el Europio (Eu), el Terbio (Tb) o el Cerio (Ce), los cuales al ser excitados con una radiación de determinada longitud de onda (λ) determinada, emiten luz en los tres colores básicos, rojo, verde y azul respectivamente, por lo cual estos elementos pueden ser agregados a una matriz como impurificantes para obtener finalmente materiales en volumen o películas delgadas con la misma propiedad de luminiscencia, siempre y cuando se haya agregado la cantidad adecuada de éste en la matriz del material, porque en algunas ocasiones se pierde esta propiedad por un exceso en la concentración de este elemento en el material que sirve como matriz.

Actualmente se prefiere el uso de materiales en película delgada a los materiales en volumen por un ahorro de material y espacio, por lo cual, el desarrollo de dispositivos o despliegues planos visuales abre un amplio campo de

investigación sobre materiales. Para la fabricación de dispositivos fotoluminiscentes y electroluminiscentes, se precisa de un arreglo de películas luminiscentes, aislantes y contactos eléctricos. Debido a ésto, se necesitan películas con un espesor, rugosidad y transparencia en el visible determinados. Las características de las películas que se van a utilizar para la fabricación de estos dispositivos, dependen del proceso por el cual se han obtenido. Desde hace tiempo, se han utilizado técnicas electrolíticas, técnicas de depósito químico de vapores u otras como el rocío pirólitico, el espurreo o pulverización catódica para la obtención de películas delgadas. Con estas técnicas se han obtenido distintas características de poca rugosidad y buen espesor para la fabricación de distintos dispositivos, pero no una transparencia adecuada para dispositivos visuales, por lo cual el desarrollo de este trabajo, consiste precisamente en la búsqueda de una ruta de obtención de películas delgadas que tengan una transparencia adecuada para esta aplicación, de aproximadamente 80 % de la luz que reciban. El material que se propone para contener el elemento luminiscente, matriz, es el óxido de zirconio (ZrO_2) y el elemento impurificante es el terbio trivalente (TbIII).

Para la obtención de las películas delgadas, se propone la técnica Sol-Gel con dos de los distintos procesos que ésta involucra para la obtención de películas delgadas (inmersión y con un dispositivo giratorio), ya que desde la década de los 80's, esta técnica ha abierto un gran número de oportunidades para la mejora de materiales existentes y la síntesis de nuevos materiales, obteniéndose una gran uniformidad en las propiedades del material final, por ejemplo tamaño de grano o poro en materiales en volumen o espesor y rugosidad en películas delgadas, lo cual genera una transparencia adecuada para su uso en dispositivos luminiscentes. Otra de las características de la técnica Sol-Gel es el uso de precursores organo-inorgánicos para la síntesis de materiales inorgánicos. Las reacciones que se llevan a cabo, como el intercambio y desplazamiento de los grupos orgánicos (alcoholisis e hidrólisis), no han sido totalmente explicadas, pero

junto con las bajas temperaturas a las que se lleva a cabo la transición Sol-Gel (no más de 500°C) y el control de las variables que en esta técnica están involucradas, promueven la uniformidad de las propiedades obtenidas en el material final".

Finalmente se realiza el estudio de las propiedades de las películas delgadas obtenidas, para comprobar que la técnica Sol-Gel, es una buena opción para obtener películas delgadas, transparentes y luminiscentes.

Los conceptos básicos en los que se apoya este trabajo, se presentan en los cinco primeros capítulos. En el capítulo uno se define la técnica Sol-Gel y cual es el principio básico de la misma. En el capítulo dos se presentan algunas de sus ventajas con respecto a otras técnicas de síntesis de materiales y película delgada, todas las etapas que intervienen para utilizar la técnica Sol-Gel en la formación de películas delgadas, como: la selección del sustrato, preparación de la solución o sol, los tipos de procesos que se pueden utilizar para la formación física de la película, el tratamiento térmico, etc., además de las ventajas para este uso de la técnica Sol-Gel, tanto de proceso como económicas. En el capítulo tres se presentan algunas de las características generales de los alcóxidos metálicos, que son preferentemente utilizados como materias primas para la técnica Sol-Gel. Se presentan sus reacciones de hidrólisis y de condensación y las propiedades de los alcóxidos clorados expresando la diferencia que tienen éstos con los alcóxidos que no contienen halógenos. Finalmente se presentan los alcóxidos clorados de zirconio, algunas rutas de síntesis del dicloro-dietóxido de zirconio con una molécula de etanol coordinada ($ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$) que es la materia prima que se utilizó para este trabajo. En el capítulo cuatro, se presentan los principios básicos del fenómeno de luminiscencia, los activadores de los materiales luminiscentes, como el Tb (III), los tipos de luminiscencia, etc., para presentar una idea general que ayude a comprender el comportamiento de las películas obtenidas. En el capítulo cinco, se presentan de manera general el principio de las diferentes

técnicas de caracterización que se utilizaron a largo del desarrollo experimental, desde la caracterización de la materia prima $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, la medición de la viscosidad de la solución, hasta la caracterización topográfica, estructural y óptica de las películas obtenidas. Hasta este momento se presentaron las bases teóricas para llevar a cabo éste trabajo, en los siguientes capítulos se presentan tanto el desarrollo experimental como los resultados obtenidos hasta la fecha.

En el capítulo seis se expone todo el desarrollo experimental: la síntesis de la materia prima, $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, la reactividad y toxicidad de los diferentes reactivos utilizados, que son características que se deben conocer para poder manejarlos con las debidas precauciones, así como las manipulaciones en el laboratorio, las características de las diferentes soluciones que se prepararon, que método de caracterización se utilizó en cada etapa, los parámetros que se deben monitorear para la formación de la película. El capítulo siete presenta los resultados obtenidos, los espectros y gráficas representativos que se obtuvieron durante la caracterización, así como un pequeño análisis de éstos. El capítulo ocho presenta las conclusiones de este trabajo y finalmente se presentan las referencias tanto bibliográficas como hemerotecográficas utilizadas para la elaboración tanto experimental como escrita de este trabajo.

Objetivos:

1. Investigar si con la técnica Sol-Gel se pueden preparar películas delgadas y transparentes para su uso en dispositivos electroluminiscentes y fotoluminiscentes.
2. Preparación de películas delgadas de óxido de zirconio (ZrO_2) puro y dopado con terbio trivalente (Tb^{III}) a partir de una solución alcohólica de un etóxido de zirconio.
3. Obtención del conjunto de parámetros que nos proporcionen películas con las características necesarias para aplicarlas en dispositivos electroluminiscentes y fotoluminiscentes.
4. Caracterización de las películas.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 La Técnica Sol-Gel¹

La técnica Sol-Gel ha abierto en los últimos años opciones de síntesis de materiales, que antes sólo era posible lograr con condiciones de altas temperaturas y ambiente controlado que se requerían para el desarrollo de nuevos productos. La velocidad con la que se ha desarrollado la técnica Sol-Gel, está limitada principalmente por el costo de las materias primas, pero la oportunidad de sintetizarlas, ha representado una alternativa para hacer de la técnica Sol-Gel una de las más factibles económicamente. La importancia que ha tomado el Sol-Gel como técnica de síntesis de materiales se comprueba con los resultados obtenidos en la síntesis de vidrios a partir de geles que se han presentado en Padua, Würz-burg y Montpellier, todos éstos son trabajos citados por V. Gottardi².

La técnica Sol-Gel³ ha sido analizada aunque incidentalmente, desde 1846^{3a}, con la hidrólisis y policondensación del ácido silícico con baja humedad, hasta la formación de un vidrio; después, en 1939 para la producción de películas de óxido de silicio (SiO₂)^{3b}. En esos años, la obtención de fibras, películas no soportadas, fibras ópticas y estructuras monolíticas, comenzó a ser desarrollada por diversos investigadores, de igual manera, los mineralógos, quienes utilizaron soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para el estudio de equilibrio de fases, principalmente en cerámicas, y se desarrolló también la

preparación de pequeñas esferas de óxidos radiactivos como empaques para celdas nucleares. Algunos otros usos se desarrollaron en 1952^{3c} con la fabricación de espejos retrovisores y en 1964^{3d} con la fabricación de películas antireflejantes, reflectores solares y otros productos obtenidos a partir de los óxidos de silicio y de titanio (SiO_2 , TiO_2) y mezclas de ambos en distintas proporciones. Estos trabajos han sido citados por Helmut Dislich⁴. Al final de la década de los 40's, en 1948^{3e} se reconoció la importancia de las reacciones en solución que dan lugar a la formación de la interfase, solución-substrato, requisito indispensable para este proceso, así como las reacciones en estado sólido a bajas temperaturas para la formación de hidróxidos y coprecipitados, algunas combinadas con polvo de varios óxidos.

Actualmente hay un creciente interés por la técnica Sol-Gel y sus productos, su futuro depende de las posibilidades que ofrece para mejorar los materiales ya existentes o de producir nuevos materiales.

1.2 Sol-Gel: Definición^{5,6}

Es la formación de óxidos metálicos partiendo de precursores hidrolizables. La técnica Sol-Gel, toma su nombre de la transición que se da de una solución o un sol a un gel. Un sol, es una suspensión coloidal, en la que la fase dispersa son pequeñas partículas sólidas y el medio de dispersión es un líquido. La fase dispersa de los soles puede estar formada por polímeros, monómeros o partículas sólidas no poliméricas, por ejemplo, compuestos no moleculares. Las partículas sólidas utilizadas en la técnica Sol-Gel son sales inorgánicas y compuestos metalorgánicos como los alcóxidos metálicos. Los disolventes utilizados generalmente son orgánicos como los alcoholes correspondientes al grupo alcoxi, que es un oxígeno ligado a un radical alquilo (R) representado como (OR), del

alcóxido utilizado como materia prima, a menos que se desee llevar a cabo la reacción de alcoholísis, que consiste en un intercambio del grupo OR entre el alcóxido metálico y el alcohol. En algunos casos se utiliza también agua desionizada de acuerdo a la velocidad de la reacción de hidrólisis del compuesto. En algunas ocasiones es conveniente utilizar mezclas de disolventes las cuales pueden ser de diferentes alcoholes o de algún alcohol y agua.

La densidad de la estructura del sol formado, depende de la solubilidad de los óxidos u otro tipo de moléculas dispersas en el medio acuoso. Si las partículas están disueltas en el líquido es una solución.

En la transición de sol a gel, comienza a ponerse rígida la solución o el sol y se forman pequeños aglomerados al azar, que van creciendo y juntándose hasta dar una masa porosa formada por cadenas y racimos de moléculas; pasando de ser una sola fase de líquido (sol o solución estable) a un sistema de dos fases. Una fase la conforma la macromolécula que se extiende a través de la solución (masa porosa) y la otra es el disolvente que se transporta por los poros y que la envuelve.

Si las moléculas de la fase dispersa tienen una funcionalidad igual o mayor a dos, el tamaño de la macromolécula formada aumenta progresivamente, porque al tener dos posibilidades de ligarse a otra molécula, comienza a formar cadenas muy grandes (se polimeriza). Un gel está formado por fases continuas lo cual le da cierta elasticidad. Su tiempo de formación (grado de reacción) es el que tarda en formarse desde el primero, hasta el último enlace que complete esta macromolécula; éste puede obtenerse por medio de la ecuación⁷:

$$t_g = (C_0 k (f^2 - 2f))^{-1}$$

donde: t_g = tiempo de formación del gel

k = velocidad de condensación constante

f = funcionalidad aparente de la molécula

C_0 =concentración inicial de la solución

Para los casos en los que la funcionalidad aparente es igual a dos, el tiempo de formación del gel se determina experimentalmente.

Algunos geles después de su formación, sufren el proceso de sinéresis (disminución de volumen) ya que la formación de un enlace o la atracción entre partículas induce la contracción de la cadena y la expulsión de la fase líquida por los poros del mismo. La mayoría presentan una estructura irregular o amorfa y después de un tratamiento térmico, el material sólido obtenido presenta en muchos casos una estructura cristalina.

El tamaño de las partículas o esferas del sólido obtenido se distribuye en un intervalo de variación muy estrecho, el tamaño del poro es muy regular, debido a que el proceso de secado del gel, se da a bajas temperaturas, entre la ambiente y menos de 100 °C, que son variaciones menos extremas con relación a las distintas técnicas, que utilizan entre 500 a 2000°C, como condiciones iniciales y finales de formación del sólido. Las propiedades reológicas de los soles, permiten la formación de fibras, películas, cerámicas, etc. por medio de la técnica Sol-Gel.

El término alcogel, es utilizado para diferenciar los geles preparados a partir de alcóxidos, de los preparados por intercambio iónico en las soluciones o soles. El alcogel es el polímero de un óxido, que se condensa en presencia de disolvente. La transición de los alcogeles cuando pasan a estado sólido, es irreversible y ocurre sin sinéresis. El proceso de transición depende de la composición química de la solución y de la forma en la que el disolvente es removido. Si es por evaporación ordinaria, se obtiene un xerogel, con una disminución de volumen, pero si se utiliza una evacuación de disolvente hipercrítica (a temperatura y presión críticas del disolvente), entonces se obtiene un aerogel, que es un óxido microporoso.

Capítulo 2: Obtención de películas delgadas

2.1 Película delgada^{3,4}

Una de las características principales de las películas delgadas, es que su espesor puede ser desde unos 5 Å, si se considera que un átomo tiene aproximadamente 5.0 Å de diámetro, entonces las películas delgadas tienen un espesor desde capas monoatómicas unos 10,000Å, o sea varios átomos. En realidad no existe un intervalo de espesores para el término de película delgada, ya que éste está en función de las magnitudes del sustrato sobre el cual se deposita. La importancia de las películas delgadas está en los cambios substanciales que se producen en las propiedades de los sustratos. En la técnica Sol-Gel, las condiciones para la formación de una película delgada están determinados por el proceso utilizado, que puede ser: por inmersión, por drenado, por rocío pirólítico, o con un dispositivo giratorio (*spinner*).

El amplio estudio de las películas delgadas desde antes del desarrollo de la técnica Sol-Gel, ha provocado la existencia de una gran cantidad de información disponible. Las películas delgadas se han producido por una gran cantidad de métodos, como los electroquímicos, por ejemplo, la depósito catódico, o la oxidación anódica; también por métodos químicos y térmicos, como la evaporación al vacío y el rocío pirólítico (*spray pyrolysis*)⁷.

Los materiales en película delgada conocidos como recubrimientos, presentan grandes ventajas en comparación con los materiales en monolito⁸ (volumen),

debido a que se utiliza considerablemente menos materia prima para su fabricación, y es más fácil la caracterización de éstas, comparada con la de los materiales obtenidos en monolito. La obtención de películas delgadas ha permitido el desarrollo de dispositivos de multicomponentes (diferentes materiales en un arreglo de multicapas) que pueden servir para electroluminiscencia, capacitores, resistores, películas reflectoras de luz, antirreflejantes, como películas decorativas de metales preciosos, o como recubrimientos que mejoren las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y topográficas de los materiales existentes⁹.

Algunas de las técnicas para la fabricación de películas delgadas son por espurreo o pulverización catódica, por rolo pirólítico y por las técnicas asistidas por plasma como Plasma enhanced chemical vapour deposition PECVD¹⁰.

La técnica PECVD consiste en la descomposición de gases, de un compuesto o de los reactivos correspondientes, por medio de un plasma para la formación del material depositado en forma de película (después de haberse combinado las especies reactantes). La forma de energía para generar el plasma puede ser con corriente directa, aunque se tiene el peligro de una descarga eléctrica que arruine el equipo, o con radiofrecuencia. Un plasma es un gas ionizado, termodinámicamente fuera de equilibrio, lo cual quiere decir que los iones y electrones tienen altas y bajas velocidades y altas y bajas energías. La ionización de las especies reactantes se debe a las colisiones que tienen los gases suministrados con el plasma y los iones obtenidos se recombinan entre sí, una vez que se ha formado una especie estable a la temperatura que se esté trabajando, ésta se deposita sobre el sustrato. Los parámetros con los que se varía, son: tiempo de depósito, la temperatura del plasma, que puede ir desde la temperatura ambiente (20°C) hasta unos 3000°, la cantidad de gas que se introduce a la cámara de ionización, la temperatura del sustrato, que también puede variar desde la ambiente hasta unos 600°C, dependiendo del tipo de

material que se quiera depositar, la potencia o energía suministrada para la formación del plasma y la presión de la cámara. Se prefiere evacuar previamente la cámara para evitar que las películas depositadas contengan contaminantes de la atmósfera o de residuos existentes dentro del mismo equipo. Unas de las limitantes que tiene esta técnica es que las especies reactantes deben ser disponibles en estado gaseoso, además de la existencia de reacciones no deseadas entre los iones, formando compuestos diferentes a los que se desea depositar; para ésto es necesario conocer las electronegatividades de los iones que van a estar presentes en la cámara de ionización y saber que otras especies se pueden formar y como controlarlas. El equipo utilizado, está relacionado con el tipo de sustancias reactantes que se utilizan y como están en estado gaseoso, utiliza una gran cantidad de válvulas, conexiones, controladores y medidores de presión, temperatura, flujo de gas, etc. por lo que se puede decir que es una técnica cara en equipo y limitada en disponibilidad de materias primas.

La técnica de espurreo o pulverización catódica, también trabaja asistida con plasma. La diferencia que existe con la técnica PECVD, es que en esta técnica se requiere de la materia prima en estado sólido (el blanco del material) que se quiere depositar. Presenta las mismas ventajas en cuestión a las temperaturas de depósito que la técnica PECVD, pero requiere de un alto vacío (10^{-6} Torr) para lograr un buen depósito en el sustrato. En esta técnica es muy importante monitorear el tiempo y la presión de depósito, así como el flujo del gas que se utiliza. El fenómeno que ocurre es que los iones, chocan con el blanco provocando el desprendimiento de los átomos o moléculas de este material y como éstos son más pesados que los iones, se depositan sobre el sustrato. El equipo utilizado, es costoso, debido a que también se manejan plasmas y principalmente un alto vacío (entre 10^{-6} a 10^{-10} Torr), se requieren también controladores de presión, de temperaturas, de flujo de gases, válvulas y una cámara de ionización.

Ambas técnicas, requieren de mucho tiempo y energía desde el momento de arranque del equipo, hasta el término del depósito de la película.

En la técnica de rocío pirólitico, el material que se quiere depositar, debe estar en estado líquido. Si es un sólido, entonces debe ser soluble en disolventes no reactivos o poco reactivos como acetona, alcohol etílico, etc, para evitar la contaminación del material que se va a depositar. También se puede hacer el depósito de un precursor del material deseado y la formación del material final se realiza en el momento en el que se deposita sobre el sustrato caliente, ya sea por pirólisis más la evaporación del disolvente o por la combinación de los reactivos. Los parámetros que se deben monitorear son la temperatura del sustrato, la concentración de la solución (que es determinante para la estequiometría del material final), el tiempo de depósito, el flujo del rocío y principalmente el tamaño de la gota. El equipo utilizado, no es muy costoso ya que es una cámara en una atmósfera limpia con los debidos conductos para guiar el rocío sobre la película, el rociador, los controladores de flujo y temperatura adecuados, algunas de las variantes de este equipo pueden ser la presencia de varios rociadores, para el depósito de películas de diferentes materiales, además de un baño que puede ser de estaño líquido sobre el cual se coloca el sustrato para que se tenga una temperatura uniforme durante el depósito y esto genera una ventaja de esta técnica sobre las asistidas por plasma.

Una de las desventajas que presenta, es que en algunos casos, las películas obtenidas por esta técnica presentan rugosidades alrededor de 10,000 Å, debido a que el depósito se hace al azar y generalmente son opacas.

Los sustratos que se utilizan tanto en éstas técnicas, como en Sol-Gel, pueden ser de vidrio pyrex, vidrio corning, silicio en monocristal pulido, cuarzo, etc. La elección de uno u otro, depende del tipo de material que vaya a formar la película.

2.2 Ventajas del uso de la técnica Sol-Gel en la formación de películas delgadas⁴:

Sol-Gel es una técnica relativamente fácil de llevarse a cabo, de esta manera algunas de las desventajas existentes en la formación de películas delgadas por otros métodos son minimizadas. Se pueden depositar películas en áreas muy grandes y en grandes cantidades (como los que se manejan en la industria), tomando en cuenta que la superficie de un cuerpo sólido representa un sustrato adecuado para la aplicación de recubrimientos económicos, ya que es más fácil esto que el desarrollar un material completamente nuevo que no necesite de este recubrimiento para las mismas aplicaciones.

Algunas de las ventajas que presentan los materiales sintetizados por medio de la técnica Sol-Gel⁴, son: los bajos costos y tiempos cortos de producción, pocos residuos en el proceso de fabricación y de energía requerida para el mismo, porque las temperaturas son menores a 500 °C. De esta manera Sol-Gel genera ventajas económicas sobre otras técnicas como roclo pirolítico, o técnicas asistidas por plasma, dado que presenta mayores oportunidades para la formación de materiales sólidos tanto cristalinos, como amorfos, con una alta pureza (concentración de contaminantes en partes por billón, ppb) y en una relación estequiométrica. Los vidrios formados con diversos componentes y polvos presentan una gran homogeneidad, ya que es más fácil la incorporación de éstos por Sol-Gel, que en las técnicas tradicionales de mezclado, debido a que los enlaces se comienzan a formar en la solución (factor importante para la producción de fibras ópticas). Por otro lado, una limitación que presenta la aplicación de la técnica Sol-Gel es el costo de los alcóxidos, utilizados como materia prima, que en la mayoría de los casos duplican o triplican el precio de los cloruros de los metales, los cuales sirven para la síntesis de los alcóxidos. Además, los compuestos de este tipo que están disponibles, son solamente

algunos de los alcóxidos de silicio y de zirconio, debido a su sensibilidad a la humedad, por lo que no están tan disponibles como los óxidos metálicos.

Cuando se requiere de un sustrato con determinadas características como transmisión y reflexión, que cambian con el espesor de los recubrimientos aplicados, ya sean de diferentes compuestos o del mismo, un sustrato al cual se le apliquen los recubrimientos por ambos lados tiene mejores características que uno que esté recubierto por un solo lado; en el primer caso se obtiene un alto grado de uniformidad en el espesor de los recubrimientos (pélculas delgadas) aplicados.

La técnica Sol-Gel se utiliza para la fabricación de películas delgadas, en este caso la separación entre aplicación y proceso de formación de la película delgada es difícil de distinguirse debido a que Sol-Gel se considera como un proceso continuo químicamente.

Con la técnica Sol-Gel, se pueden obtener películas de aproximadamente 2.0 micras de espesor con catalizadores o aditivos en bajas concentraciones (ppm) para obtener propiedades físicas superiores a las que se obtendrían sin la presencia de éstos, ya que afectan la transparencia, porosidad y rugosidad de las películas obtenidas las cuales son útiles para aplicaciones de foto- y electroluminiscencia donde se prefieren las películas más delgadas, menos rugosas y transparentes dentro del intervalo de la luz visible.

2.3 Etapas de formación de películas delgadas por la técnica Sol-Gel¹¹:

Las etapas de la formación de la película delgada, se presentan de manera esquemática en el siguiente diagrama (Figura 2.1), donde la línea cortada indica que estas etapas se llevan a cabo simultáneamente, ya que de acuerdo con la naturaleza de los precursores moleculares (alcóxidos metálicos), las reacciones

de hidrólisis, condensación y polimerización se dan de manera continua y paralela a las etapas de formación de la película.

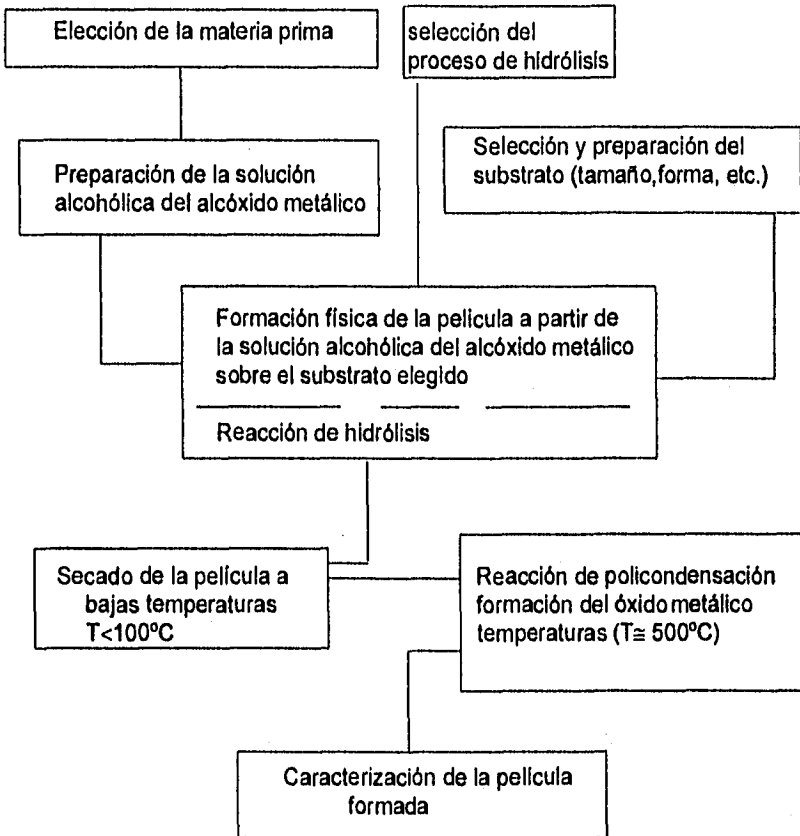


Figura 2.1. Etapas de producción de películas delgadas por la técnica Sol-Gel.
Procedimiento general.

2.3.1 Preparación de la solución:

Las propiedades físicas de la solución que pueden ser medidas son viscosidad, tensión superficial, tiempo de formación del gel (sobre todo para recubrimientos, ya que va relacionado con la porosidad del material final); la composición del disolvente, el pH de la solución (ya que se prefieren pH bajos para la obtención de películas delgadas) y la concentración de la solución. Con respecto a la concentración, generalmente se prefieren soluciones alrededor de 0.7 M pero esto depende del tipo de compuesto utilizado específicamente como precursor. En esta etapa se elige el disolvente o una mezcla de disolventes, es importante la selección adecuada de los disolventes. En el caso de mezclas de disolventes las soluciones que contienen poca agua muestran un incremento en la viscosidad, con respecto a las que tienen mucha agua. Esto se interpreta en función del tipo de polímero formado en la solución ya que tienden a formarse polímeros lineales en soluciones o soles formados con poca agua y polímeros entrecruzados cuando tienen una gran cantidad de agua.

2.3.2 Elección y preparación del sustrato:

Se pueden utilizar diversos materiales como sustratos para la obtención de las películas, como: vidrio pyrex, vidrio corning, silicio en monocristal pulido, aluminio. Para la elección se toma en cuenta que resistan temperaturas entre 100 y 500 °C, sean inertes químicamente, su coeficiente de expansión térmica sea similar al de la película, tenga alta resistencia al choque térmico, alta punto de fusión y bajo costo^{7,11}.

El tratamiento que se le da al sustrato, así como las características ambientales, determinan las condiciones iniciales para el proceso de formación de la película. Por lo tanto, los sustratos deben ser cuidadosamente limpiados. Industrialmente se lleva a cabo la limpieza a través de un sistema de cepillos rotatorios, conformado también con un proceso continuo de varios baños de soluciones que eliminan la grasa del sustrato. Deben también ser secados cuidadosamente en un lugar libre de polvo⁹.

2.3.3 Formación física de la película a partir de la solución alcohólica^{3,4}:

Existen varios procesos para formar la película que se adaptan a la técnica Sol-Gel. Estos son por inmersión, por drenado, utilizando un dispositivo giratorio, o con rociador.

El proceso de inmersión (figura 2.3.a), es el proceso más utilizado para la formación física de las películas, ya que aprovecha el control de las propiedades de la solución para controlar las propiedades de la película⁹.

El sustrato es lentamente sumergido, con baja velocidad (mm/min), en un recipiente que contiene la solución o sol. La formación de un menisco al entrar en contacto éstos dos, muestra un comportamiento de acuerdo a las propiedades de la solución como: viscosidad, capilaridad y tensión superficial. La buena adhesión de las películas sobre un sustrato cuidadosamente lavado se ha explicado en el caso del vidrio por la reacción de los grupos Si-OH de la superficie de vidrio con los hidróxidos metálicos (-M-OH, donde M=metal), formados por la reacción de hidrólisis, o los alcóxidos metálicos (M-OR donde R=radical alquilo) presentes en la solución. Dos de los factores determinantes para el espesor de la película, son la velocidad de extracción de sustrato de la solución y tiempo de inmersión

además de las propiedades de la solución como concentración, viscosidad, tensión superficial y presión de vapor. También influye en la formación de la película, la humedad relativa y la velocidad del aire del área donde se desarrolla el proceso, así como en cierta forma influye sobre la uniformidad de la película, el escurrimiento del exceso de líquido por las fuerzas de atracción de las moléculas de la solución. Dicho escurrimiento está también relacionado con la velocidad de extracción. La extracción¹¹ se debe hacer a una velocidad constante y muy baja mm/min para lo que se utilizan motores y aparatos especiales y evitar así problemas en la textura de la superficie; la película se solidifica rápidamente con la evaporación del disolvente. El proceso de inmersión también permite el ajuste de los parámetros durante la formación física de la película. Un comportamiento general de la relación del espesor en micrómetros (μm) y la velocidad de extracción en cm/min, se puede representar con la siguiente gráfica (fig 2.2).

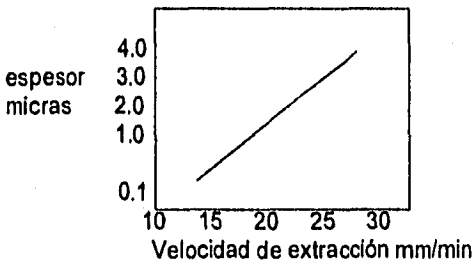


Figura 2.2 Relación entre el espesor de la película y la velocidad de extracción.

Una variación del proceso de inmersión, es el drenado (figura 2.3.b) en este caso el sustrato, permanece fijo y el líquido es vertido del recipiente que lo contiene sobre él. Algunos de los parámetros de la mecánica de fluidos que cambian son ángulo de inclinación del sustrato y la velocidad de drenado, la cual

varía de acuerdo a las propiedades de la solución, en este caso naturalmente en forma la película en un solo lado del sustrato

Otra técnica que es posible utilizar es el método pirólítico (figura 3.4.4) para el cual se utiliza un vaporizador donde se coloca la solución a ser y por un flujo inerte se rocía sobre el sustrato que se encuentra bajo un flujo de vapor de agua fundido a temperaturas entre 500 y 600 °C. El inconveniente que se presenta es el no obtener películas lo suficientemente regulares ni delgadas, pero es un método muy útil para la aplicación de películas en el diseño de fibras y tarjetas de fibra que por su geometría, no se pueden utilizar cualquiera de los otros procedimientos presentados.

El último proceso es por medio de la deposición química que se realiza a 100 y 400 °C, en el cual los parámetros más importantes son la viscosidad de la solución, la cantidad de solución que se deposita y la temperatura de la solución. El proceso se realiza a una temperatura de 100 y 400 °C, en el cual se deposita la película en un solo lado del sustrato. Este método es muy utilizado en la industria para la deposición de películas de óxido de zinc y óxido de aluminio. Este método es muy utilizado en la industria para la deposición de películas de óxido de zinc y óxido de aluminio. Este método es muy utilizado en la industria para la deposición de películas de óxido de zinc y óxido de aluminio.

varía de acuerdo a las propiedades de la solución; en este caso solamente se forma la película en un solo lado del sustrato.

Otra técnica que es posible utilizar es el rocío pirolítico (figura 2.3.c), para el cual se utiliza un vaporizador donde se coloca la solución o sol y ya en fase vapor, se rocía sobre el sustrato que se encuentra fijo sobre una superficie de estaño fundido a temperaturas entre 500 y 600 °C. El inconveniente que se presenta es el no obtener películas lo suficientemente regulares ni delgadas, pero es un método muy útil para la aplicación de películas en el interior de tubos, y tanques debido a que por su geometría, no se puede utilizar ninguno de los otros procesos presentados.

El último proceso es por medio de un dispositivo giratorio, *spinner* (figura 2.3.d y e¹²), en el cual los parámetros que se deben tomar en cuenta además de las propiedades de la solución, son: la velocidad de giro (r.p.m.), el tiempo de giro (min) y la cantidad de solución que se agrega al sustrato para la formación de la película. El principio se basa en la expansión de la solución depositada en el centro del sustrato, por la fuerza centrífuga. Las ventajas de utilizar esta técnica, se manifiestan en el espesor uniforme, la alta transparencia y la rugosidad de las películas obtenidas. Una desventaja es que solamente se puede utilizar con sustratos muy pequeños, por el tipo de equipo requerido, incluyendo la capacidad de la bomba de vacío que sujeta el sustrato al dispositivo giratorio. Otro inconveniente es el desperdicio de solución, ya que cualquier exceso aplicado sobre el soporte no es recuperable, porque éste se salpica sobre las paredes del dispositivo giratorio

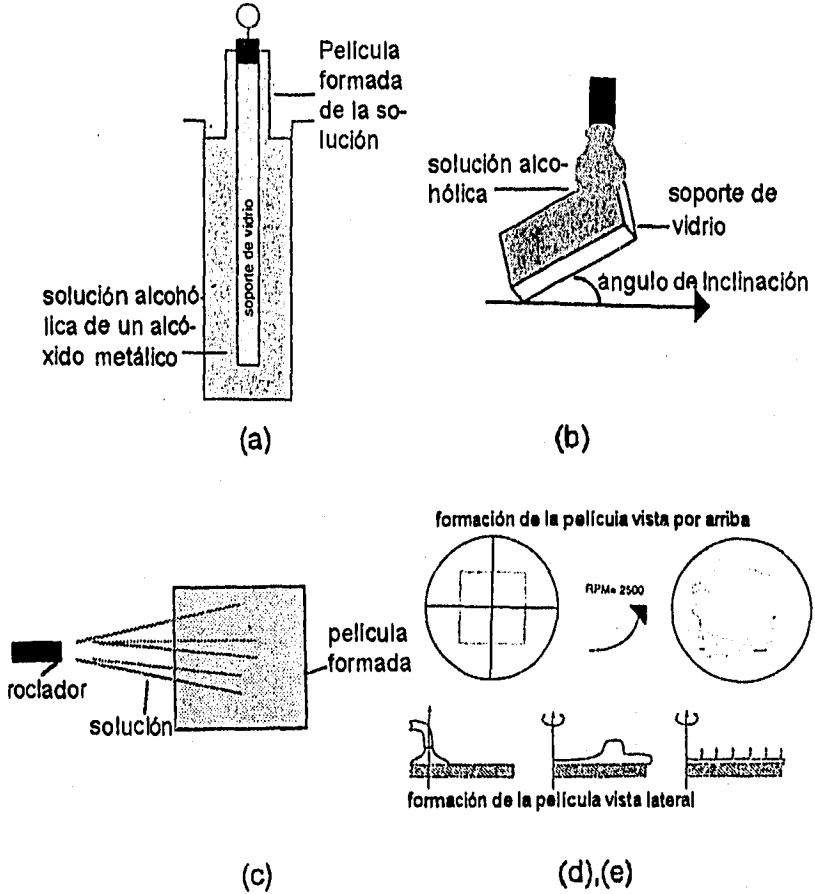


Figura 2.3. Formación de la película a) por el proceso de inmersión, b) por drenado, c) utilizando un rociador (*spray pyrolysis*), d) y e) utilizando un dispositivo giratorio (*spinner*).

2.3.4 Reacción de hidrólisis:

Esta es la etapa de formación química de la película (Figura 2.4); la base del proceso es la reacción de hidrólisis de los compuestos metálicos en soluciones alcohólicas. La velocidad de la reacción de hidrólisis y condensación deben ser mayores a la velocidad de cristalización de la solución para poder obtener una película uniforme y translúcida.

El agua que interviene en la reacción puede ser añadida a la solución alcohólica o proporcionarse en una etapa aparte, por medio de un baño o una cámara de vapor. Esta última opción es apoyada por economía del precursor, ya que el tiempo de vida de la solución se ve limitada por la reacción de hidrólisis.

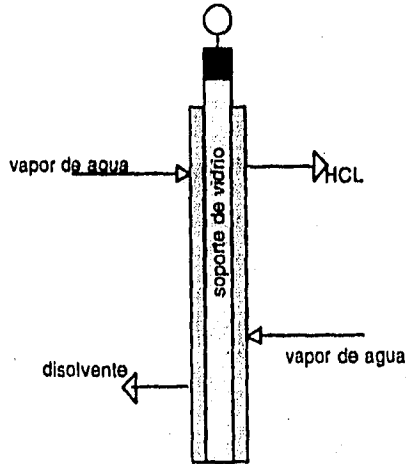


Figura 2.4 Reacción de hidrólisis

En el capítulo 3 se expondrán las reacciones químicas de hidrólisis y condensación.

2.3.5 Tratamiento térmico

2.3.5.1 Evaporación del disolvente (secado) (Figura 2.5.a):

El secado es una etapa muy importante ya que influye en las características finales de la película. Se utilizan bajas temperaturas (75-100°C); a nivel laboratorio, se puede llevar a cabo en el mismo horno en el cual se lleva a cabo la reacción de policondensación. La principal ventaja de esta manipulación es que al elevar poco a poco la temperatura hasta alcanzar la temperatura de policondensación, se elimina el choque térmico que habría si se sometiera a una mayor temperatura (500 °C) inmediatamente después de la inmersión del sustrato. Al eliminar el choque térmico, se favorece la condensación y la copolimerización y no la cristalización del alcóxido. También se evita la formación de burbujas por la rápida evaporación del disolvente, con la consecuente ruptura de la película.

2.3.5.2 Polimerización y Policondensación (Figura 2.5.b)

Paralelamente y de forma continua se da el proceso de policondensación hasta que la película del óxido metálico se forma por completo a más altas temperaturas (400-500 °C). El principio químico es la hidrólisis del alcóxido metálico para formar el correspondiente óxido. A estas temperaturas se favorece la formación de enlaces metal-oxígeno-metal sobre el sustrato. Esto hace posible la producción de vidrios, cerámicos y películas cristalinas de diferentes óxidos.

La velocidad del proceso está determinada por la velocidad de calentamiento y enfriamiento del sustrato.

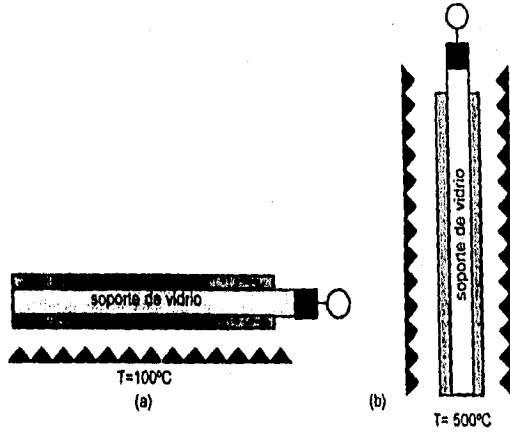


Figura 2.5 Tratamiento térmico a) secado, b) polimerización y policondensación.

Capítulo 3: Naturaleza de los precursores utilizados en la técnica Sol-Gel^{6, 14, 15}

La técnica Sol-Gel, involucra el uso de precursores moleculares que pueden ser sales inorgánicas y compuestos metalorgánicos, como los alcóxidos metálicos, utilizando preferentemente éstos últimos, para la fabricación de fibras, cerámicas y películas, porque son especies muy estables y seguras para su manejo y almacenamiento, se purifican fácilmente por volatilización o recristalización, son solubles en disolventes orgánicos (alcoholes) y se hidrolizan fácilmente. Las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos en soluciones alcohólicas para formar los óxidos correspondientes son la base para la técnica Sol-Gel. Estas reacciones comienzan en la solución y continúan hasta que termina el proceso de formación de la película (en el tratamiento térmico)⁷. Cuando se parte de una mezcla de diferentes alcóxidos, se observa una homogeneidad extraordinaria del vidrio o cerámica obtenido como producto final lo cual presume la existencia de algunos enlaces químicos en la solución original. Sol-Gel utiliza disolventes orgánicos y compuestos metalorgánicos, debido a su alta reactividad, ya que los grupos alquilo y alcoxi (R y OR respectivamente) son removidos completamente durante el proceso de formación del compuesto inorgánico (producto final). Las reacciones en solución se llevan a cabo a bajas temperaturas (40° a 60°C), además las variaciones que se pueden presentar con respecto a un método convencional de formación de vidrio que afecten las

propiedades del material final, pueden ser controladas al tener la reacción de hidrólisis y policondensación bajo control³; cuando ambas reacciones son del mismo orden y magnitud, bajo las condiciones adecuadas se produce un gel. El hecho más importante es que en la técnica Sol-Gel la formación del óxido comienza a temperatura ambiente y concluye aproximadamente a 500°C.

3.1 Reacciones de hidrólisis y policondensación^{1,5,7,9}

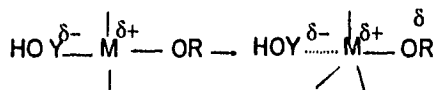
La hidrólisis comienza con la mezcla del alcóxido con agua en un disolvente a temperatura ambiente o un poco mayor, generalmente se utilizan ácidos o bases como catalizadores para acelerar la reacción. Los parámetros que hay que monitorear en las reacciones químicas que se llevan a cabo son: la temperatura, el pH, la proporción de agua y de disolvente. En general, el incremento de la temperatura produce un incremento en la velocidad de reacción y un pH bajo, favorece la formación de moléculas lineales en la formación del gel. La cantidad de agua necesaria puede ser añadida a la solución, dependiendo de la velocidad de formación del óxido, lo cual permite, en algunos casos, el uso de soluciones prehidrolizadas y precondensadas con lo cual se pueden producir materiales con diferentes porosidades.

En la hidrólisis puede llevarse a cabo un intercambio parcial de grupos alcoxi (OR) por grupos hidroxilo (OH) uniendo una molécula hidrolizada con otra adyacente lo que permite la condensación para formar cadenas poliméricas bi o tridimensionales (formación del gel) y finalmente se logra la formación de la cadena macromolecular del óxido metálico al unirse todas ellas entre sí.

Por definición, la policondensación, es la remoción de grupos pequeños como alcoholes (ROH) o agua (H₂O), que no forman parte en la composición del material final, este tipo de reacción continúa hasta construir las macromoléculas de óxido metálico (-MO₂- para M=silicio, titanio, zirconio, etc.). Para que el proceso de condensación del óxido se lleve a cabo, se necesitan dos moléculas de agua por cada cuatro sustituyentes que se quieran remover, ésto es para los alcóxidos que tienen una transición que va de M(OR)₄ a MO₂.

La presencia de grupos alcoxi, hacen propenso al compuesto al ataque nucleofílico:

La adición nucleofílica de un grupo YO donde Y=H, OH o R' (un radical alquilo diferente) con carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno al centro metálico con carga parcial positiva



lleva a un aumento en el número de coordinación del átomo metálico. Dependiendo de la naturaleza del grupo Y se dan las diferentes reacciones de:



El proceso completo está representado por:



La transferencia de electrones ocurre mientras los átomos se combinan para dar una molécula; ésta depende de la diferencia de electronegatividades entre los átomos y se detendrá cuando los átomos tengan la misma electronegatividad promedio, la cual está dada por la fórmula:

$$X = (\sum P_i^0 X_i^{1/2}) / \sum P_i^0 / X_i^{1/2}$$

donde X_i^0 es la electronegatividad del átomo X_i en estado neutro y la carga parcial de cada átomo δ_i está dada por la ecuación:

$$\delta = (X - X_i^0) / (k / X_i^{1/2})$$

Donde K es la constante de Pauling = 1.36 en unidades de Pauling.

Cuando se utilizan compuestos metalorgánicos como los alcóxidos, k se convierte en la velocidad de condensación constante; hay que recordar que k está relacionada con la funcionalidad del compuesto y el tiempo de formación del gel (sección 1.1).

El número de coordinación (NC) de los alcóxidos metálicos, frecuentemente no es satisfecho o sea que algunas de las posiciones que contienen el átomo central para que sean ocupadas por los ligantes están vacías. Esto se debe al hecho de que el estado de oxidación (Z) es menor al NC en los átomos pequeños; en tales casos, el aumento del número de coordinación del metal ocurre vía dimerización. El dímero formado se comporta como monómero en la estructura real del precursor, que tiene que tomarse en cuenta para describir la reactividad química del compuesto. Por ejemplo el titanio tiene una $Z=4$ y $NC=6$ en el $Ti(OBu^n)_4$, por lo cual forma una estructura oligomérica⁶. Otra manera de aumentar el número de coordinación es por la formación de complejos de los metales.

La reactividad de los alcóxidos puede ser fácilmente modificada por un cambio de disolvente, ya que reaccionan con una gran variedad de alcoholes, dando un equilibrio del tipo $M(OR)_n + xR'OH \leftrightarrow M(OR)_{n-x}(OR')_x + xROH$. Esta reacción de alcoholisis es ampliamente utilizada para la síntesis de alcóxidos metálicos a partir

de otros alcóxidos metálicos con R pequeñas. La facilidad para el intercambio de grupo alcoxi (OR), aumenta con el tamaño de R, dándose estas reacciones a temperaturas cercanas a la ambiente. La reacción de hidrólisis y características del gel, dependen de la longitud de la cadena del grupo R y del tipo de hidrólisis. Por ejemplo, los geles transparentes son obtenidos por una hidrólisis ácida y el tiempo de formación de gel aumenta hasta en un 200% cuando se utiliza un alcohol de cadena más larga, por ejemplo el etanol en vez de metanol.

3.2 Alcoxidos de los metales de transición¹³.

La transición Sol-Gel, en los alcóxidos de los metales de transición es más rápida que en los demás alcóxidos, debido a que la reactividad de los alcóxidos correspondientes aumenta conforme disminuye la electronegatividad del metal. Usualmente el número de coordinación en los óxidos es mayor al estado de oxidación. El incremento del número de coordinación es una tendencia general de los alcóxidos metálicos $M(OR)_2$. Se explica diciendo que los átomos cargados positivamente (M) generalmente pueden utilizar los orbitales vacíos para aceptar pares de electrones de los ligantes nucleofílicos. Ésto ocurre frecuentemente via oligomerización y solvatación.

La complejidad molecular depende de la concentración, temperatura, disolvente, estado de oxidación e impedimento estérico de los grupos alcoxi, ésta aumenta con el tamaño del metal y el valor de NC-Z. Un parámetro por el que puede ser controlada es la elección del disolvente adecuado. Las especies de zirconio generalmente son oligómeros, sobre todo cuando tienen un grupo alcoxi primario (Figura 3.1), ya que un factor que interviene en la formación de oligómeros, es la ausencia o presencia de ramificaciones del grupo alcoxi. Cuando

el átomo metálico está totalmente saturado, los ligandos pueden afectar la velocidad de formación de gel, aunque el curso de la reacción no está totalmente definido.

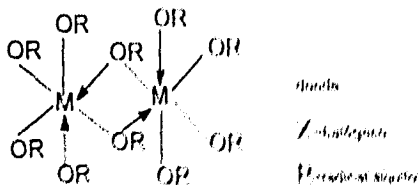


Figura 3.1 Representación de un dímero de un complejo de coordinación.

3.3 Alcoholes cicatrados

Los alcoholes cicatrados son aquellos que poseen grupos hidroxilo en sus moléculas. Estos grupos pueden estar presentes en la molécula de un monómero o en la de un diómero. La presencia de estos grupos puede afectar la velocidad de formación de gel, aunque el curso de la reacción no está totalmente definido. Los alcoholes cicatrados pueden ser clasificados en dos tipos: los que tienen un grupo hidroxilo en cada molécula y los que tienen dos grupos hidroxilo en cada molécula. Los primeros se denominan monoalcoholes cicatrados y los segundos diálcoholes cicatrados. Los monoalcoholes cicatrados pueden ser obtenidos a partir de la reacción de un alcohol con un ácido clorhídrico. Los diálcoholes cicatrados pueden ser obtenidos a partir de la reacción de un alcohol con un ácido sulfúrico. Los alcoholes cicatrados pueden ser utilizados como ligandos en la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

el átomo metálico esta totalmente saturado, los ligantes pueden afectar la velocidad de formación de gel, aunque el curso de la reacción no esté totalmente definido.

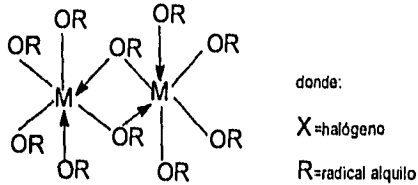
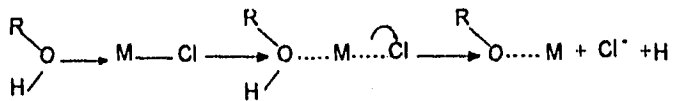


Figura 3.1 Representación de un dímero de un alcóxido metálico.

3.3 Alcóxidos clorados¹⁶:

Cuando los cloruros metálicos se utilizan como materia prima para la síntesis de los respectivos alcóxidos y no se lleva a cabo la sustitución de todos los cloros, dan lugar a la formación de alcóxidos clorados. Las modificaciones en la naturaleza del compuesto son más serias afectando el número de coordinación del ión metálico y aumentando el carácter electrofílico. La reactividad de los cloruros metálicos con respecto a los alcoholes, disminuye con la disminución del carácter electronegativo del metal. La reactividad de los tetracloruros metálicos con alcohol y agua, varía de mayor a menor de la siguiente manera: Silicio>Titanio>Zirconio. La reacción del tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) se lleva a cabo como una sustitución parcial o total dando como resultado un alcóxido clorado o en algunos casos dos especies diferentes en equilibrio o más: Estos alcóxidos clorados pueden ser considerados como modificaciones químicas de los alcóxidos y pueden ser utilizados también como precursores para óxidos metálicos. Deben ser almacenados y manipulados en atmósferas de baja

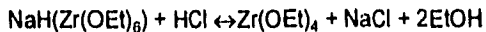
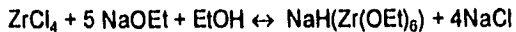
humedad (anhidra). Los geles son fácilmente obtenidos por la hidrólisis de estas soluciones (con un exceso de agua), la velocidad de formación del gel, depende del alcohol y, de manera contraria a los alcóxidos no clorados, aumenta con la disminución del tamaño de la cadena. El análisis químico de estos geles muestra como el átomo de cloro permanece aún después de la hidrólisis mientras todos los grupos OR están siendo removidos. Los alcóxidos clorados se manifiestan como buenos precursores para la polimerización por Sol-Gel, ya que su síntesis es sencilla y a un costo más bajo que el no clorado. Los alcóxidos clorados se forman al reaccionar un grupo alcoxi que tenga un efecto que rompa el enlace M-Cl. El mecanismo de sustitución del tetracloruro de zirconio, siempre es del tipo:



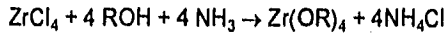
La hidrólisis es causada por el agua liberada en la reacción secundaria entre el ácido clorhídrico (HCl) y el alcohol ($\text{ROH} + \text{HCl} \rightarrow \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$). Las velocidades de reacción de los alcoholes con HCl, varían en función del tipo de alcohol, terciario, secundario, primario, de mayor a menor.

3.4 Alcóxidos de zirconio:

Los alcóxidos de zirconio, son preparados a partir de dos métodos, el primero, es haciendo reaccionar el ZrCl_4 , con etóxido de sodio (NaOEt) y alcohol etílico (EtOH) ¹⁵:

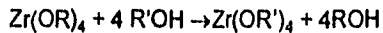


la otra forma es haciendo reaccionar el $ZrCl_4$ con EtOH en presencia de amoníaco (NH_3) anhidro, según la ecuación:



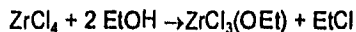
los productos e impurezas debidas a la hidrólisis del compuesto, aumentan cuando se está trabajando con alcoholes secundarios o terciarios y se pueden eliminar por recristalización o volatilización.

El zirconio (Zr) permite la fabricación de un alcóxido a partir de otro, y este proceso se da en base a la siguiente reacción:

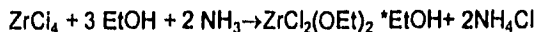


cuando: $R=(OPr^i)$ y R' = metil, etil, secbutil y terbutil.

Es conveniente estudiar por separado las características de los alcóxidos de zirconio de acuerdo a la influencia de la naturaleza del grupo alquilo, ya que varían las propiedades como solubilidad, color, viscosidad, volatilidad y cristalinidad. La síntesis del dicloro, dietóxido de zirconio ($ZrCl_2(OEt)_2$), se puede llevar a cabo por dos caminos, el primero contempla dos etapas las cuales son expresadas por las reacciones¹⁷:

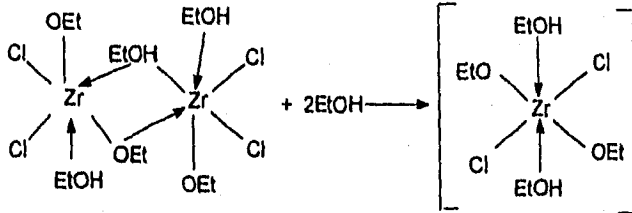


en este caso la molécula obtenida, no tiene ninguna molécula solvatada o coordinada, pero si se realiza la síntesis por el segundo método en presencia de amoníaco, entonces la reacción será:



de este modo no se obtienen cloruro de etilo ni agua como subproductos. La purificación del compuesto se puede hacer por calentamiento prolongado por recristalización en tetracloruro de carbono (CCl_4).

La reacción polimerización del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH^{11}$, se explica de acuerdo a un modelo estructural propuesto para el titanio, con un número de coordinación de 6, el cual corresponde a un dímero de titanio, con dos moléculas de alcohol solvatándolo que da origen a un polímero. Esta predicción va de acuerdo con los resultados experimentales y al parecer la solvatación es promovida por dos factores principales: una disminución de la concentración molar y un incremento en la temperatura, el modelo propuesto para esta reacción del zirconio es el siguiente:



el cual está basado en que el etóxido de zirconio, forma un dímero en vez de un monómero.

Capítulo 4 Luminiscencia^{18, 19}

El fenómeno de luminiscencia se dá en los tres estados de agregación de la materia y en sólidos se presenta tanto en cristales, como en sólidos amorfos, generalmente la eficiencia en emisión de luz en los vidrios o sólidos amorfos, es mayor a la de los sólidos cristalinos²⁰.

En general, cuando los materiales reciben la luz blanca absorben una parte y reflejan la parte del espectro complementaria a la luz absorbida, éstos se conocen como materiales no luminiscentes o cuerpos opacos. De la energía absorbida, una parte es transformada en calor pero no produce una radiación apreciable²¹. La importancia de los materiales luminiscentes radica en su capacidad de transformar formas de energía en luz visible²² por medio del proceso de absorción de energía térmica, luminosa, etc. y emisión de luz visible.

4.1 El fenómeno de luminiscencia²³

Se basa en la adquisición de energía por un material y la devolución de ésta en forma de radiación electromagnética. La energía absorbida generalmente recibe el nombre de energía de excitación, porque los electrones pasan del estado basal a un nivel de mayor energía. Este es un estado excitado del átomo o molécula. La intensidad de la radiación luminiscente es mayor a la intensidad de la radiación térmica de la materia, por lo cual es llamada también luz fría. En contraposición con la luminiscencia, la vibración de los átomos o moléculas en algunos

materiales produce radiación térmica en la región infrarroja del espectro electromagnético, ya que con un aumento de temperatura, parte de esta radiación se traslada a la región visible y se presenta tanto la emisión de luz como el aumento de temperatura lo que se conoce como incandescencia (por ejemplo los focos).

El espectro electromagnético²¹ (fig 4.1) cubre un gran intervalo de longitudes de onda y por lo tanto de energía. Por ejemplo a valores de longitudes de onda entre 10^6 y 10^3 nm, el valor en los cambios de energía debido al movimiento vibracional de los átomos en moléculas o sólidos puede ser alterado por la absorción o emisión de radiación infrarroja (IR); Las formas de energía invisibles se manifiestan en el espectro electromagnético en las regiones mayores a 7×10^2 y 4×10^2 nm. Las formas de energía visibles, con emisión de luz, caen dentro de la región del visible (7×10^2 a 4×10^2 nm).

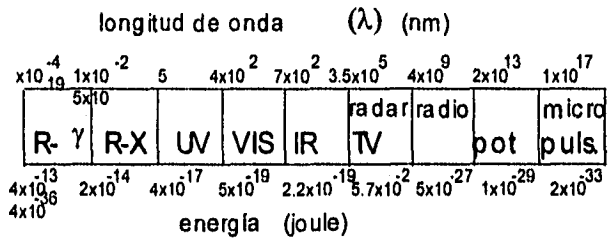


Figura 4.1 El espectro electromagnético.

A las transiciones entre los diferentes niveles de energía, están asociadas las distintas regiones del espectro electromagnético, por ejemplo: entre los niveles mas cercanos al núcleo, las energías asociadas son alrededor de 10^{-14} Joules y a longitudes de onda (λ) de 10^{-2} nm, cayendo en la región de los rayos-X, en cambio entre los niveles más lejanos al núcleo, los más altos, las energías asociadas se sitúan en las regiones del visible, ultravioleta y hasta el cercano infrarrojo con valores de 10^{-18} a 10^{-20} Joules y longitudes de onda de 10 a 10^3 nm. Por tal motivo,

estas transiciones están asociadas al color (Figura 4.2), aunque éste depende en cierta forma de la cantidad de fotones emitida en el proceso de regreso del electrón a su estado basal.

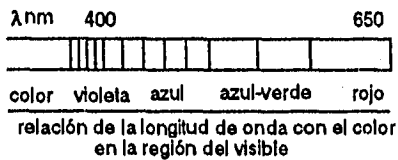


Figura 4.2 Longitudes de onda asociadas al color en la región visible del espectro electromagnético.

Sean *a* y *b* átomos vecinos en algún tipo de estructura sólida, por ejemplo un anión y un catión en un cristal iónico como lo muestra la Figura 4.3. Las capas más externas de éstos pueden traslaparse formando niveles de energía no localizados, en los cuales se pueden dar cuatro tipos básicos de transición electrónica entre estos niveles que son

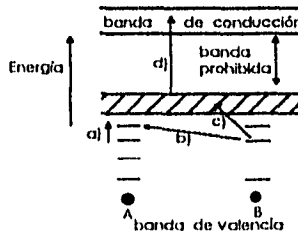


Figura 4.3 Esquema de las posibles transiciones a) entre orbitales localizados en el mismo átomo, b) entre orbitales localizados de átomos adyacentes A y B, en relación al sólido entero; c) entre un orbital localizado en un átomo a una banda de energía y d) entre bandas de energía

- a) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía localizado en el mismo átomo. Al nivel de absorción espectroscópica asociada a esta transición se le conoce como banda de excitación.
- b) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a otro orbital de mayor energía, pero éste localizado en un átomo adyacente. La banda de absorción asociada es conocida como transferencia de carga. Las transiciones son usualmente permitidas de acuerdo con las reglas de la selección espectroscópicas y por lo tanto las bandas de absorción son intensas.
- c) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a una banda de energía no localizada (o extendida), la cual es característica del sólido entero. En muchos sólidos la energía requerida para causar tal transición es más grande, que en aquellos que contienen elementos pesados, como los lantánidos, la transición ocurre en la región visible-ultravioleta por lo que los materiales son fotoluminiscentes como los vidrios o calcogenuros.
- d) Promoción de un electrón de una banda de energía a otra banda de mayor energía (de conducción). También es característica del estado sólido. La diferencia de energías que separa estas bandas, es conocida como brecha óptica (banda prohibida) que en los sólidos puede determinarse con ayuda de algunos métodos espectroscópicos.

La explicación del principio básico de la luminiscencia consiste en considerar la creación de los pares electrón-hueco, causada por la excitación de un sistema electrónico como consecuencia de la absorción de energía por el material. La energía de excitación es absorbida por los electrones responsables de la luminiscencia. El proceso de excitación puede ocurrir de manera directa (Figura 4.4.a), al bombardear el material con fotones u otras partículas. La energía de excitación influye en el movimiento de los electrones los cuales brincan de la banda de valencia a la banda de conducción, dejando un hueco de donde

salieron. El hueco y el electrón se mueven en la misma dirección de esta manera, se forman los pares electrón-hueco en algún lugar del material. Otra forma de excitación es por transferencia de energía. En este segundo caso, se producen estados de no luminiscencia a determinada distancia del centro luminiscente del material y los electrones viajan a través del cristal en forma de excitones²⁴ (pares electrón-hueco ligados) (Figura 4.4.b), hasta aproximarse al centro donde el proceso de excitación ocurre, haciendo que los centros reciban una mayor cantidad de energía de la necesaria para este proceso.

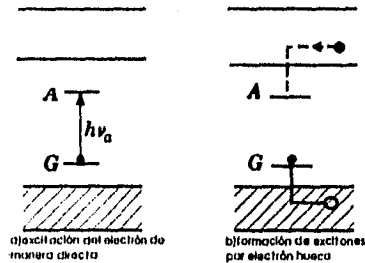


Figura 4.4 a) Proceso de excitación de manera directa y b) Proceso de excitación por transferencia de electrones.

El fenómeno de luminiscencia se da con mejores resultados en estado sólido y soluciones, por el tipo de interacciones entre los átomos, iones o moléculas de los materiales; de esta manera, el número de partículas que intervienen en el fenómeno luminiscente está relacionado con la intensidad de la luz emitida. El mecanismo de excitación se lleva a cabo tanto en átomos aislados como en moléculas sencillas, cuando éste se presenta por la influencia de una fuente luminosa. Los electrones de los átomos aislados o las moléculas, brincan a los niveles de mayor energía, pero cuando caen en un nivel desde el cual no producen luminiscencia, entonces se desplazan por medio de transiciones

radiativas o no radiativas hacia los niveles desde los cuales se efectúa la luminiscencia (Figura 4.5); esta radiación se presenta en los centros de luminiscencia, ya sean de la red cristalina o de los activadores agregados al material y se conoce como luminiscencia espontánea. La luminiscencia forzada se origina bajo la acción de una fuente de energía que da lugar a la transición a un nivel excitado y después al nivel de la radiación luminiscente. La luminiscencia de recombinación se produce por las colisiones entre átomos o moléculas de un gas cuando absorbe energía. A altas temperaturas pueden ser tan violentas que los electrones o los radicales disociados pueden recombinarse entre sí emitiendo luz, en este caso la luminiscencia no puede separarse de la incandescencia.

El mecanismo de emisión de luz se presenta dentro del intervalo del visible del espectro electromagnético, que va del rojo oscuro al violeta oscuro (400nm a 800nm respectivamente), el valor mínimo de energía de excitación que requiere un electrón para este proceso está dado por la ley de Einstein^{25, 26}:

$$E=h\nu$$

donde: $\nu=c/\lambda$

E=energía

ν =frecuencia

c= velocidad de la luz en el vacío (3.00×10^8 m/s)

λ = Longitud de onda

h=constante de Planck (6.62×10^{-34} J/s)

En un compuesto inorgánico, el electrón puede caer en un lugar de la red cristalina donde los niveles de energía son menores que aquellos de la banda de conducción y del cual no es posible el regreso de manera directa a su nivel basal, se queda atrapado, éstos lugares son llamados trampas.

Como los niveles a los que brinca el electrón son inestables, se dá el proceso de regreso de los electrones a su estado basal, liberando o emitiendo la energía absorbida en forma de luz (fotones), calor o ambos por lo cual se afirma que la energía de excitación siempre es mayor a la emitida en forma de luz. Este proceso ocurre de manera espontánea e independiente de los demás electrones.

Durante el decaimiento de la luminiscencia, las ondas emitidas por un electrón no están en fase con las de otro electrón. Cuando los centros excitados están en contacto entre sí parte de la energía se transforma en energía térmica debido a las colisiones que se presentan. Esto interviene en el tiempo de decaimiento ya que éste depende de la frecuencia, la energía suministrada a los átomos (energía de activación), las imperfecciones de material y la temperatura.

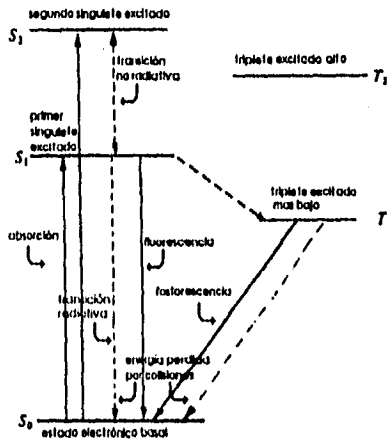


Figura 4.5 Representación de la fosforescencia y fluorescencia según el tipo de niveles en los que se origina el fenómeno (singuletes o tripletes) y las transiciones radiativas y no radiativas.

4.2 Tipos de luminiscencia^{27, 28}

Muchos materiales emiten energía en forma de radiación visible y esta propiedad es independiente del equilibrio de radiación térmica; a estos materiales, se les ha dado el nombre de fósforos y sobre éstos se han hecho una gran cantidad de estudios²⁹. Algunos tipos de fósforos sólidos son los compuestos o iones puros que tienen su última capa incompleta por ejemplo: platino; haluros de metales alcalinos activados con metales pesados; sulfuros de zinc y cadmio (autoactivación); silicatos de metales activados con metales de transición y cristales orgánicos.

De acuerdo al tiempo de duración del fenómeno y el camino por el cual la luminiscencia es producida, se puede clasificar en fluorescencia y fosforescencia.

En ambas transiciones electrónicas el spin del electrón se altera, el estado basal y excitado tienen igual multiplicidad (número de subdivisiones en el que el nivel puede separarse). Cuando varía el spin del electrón, al ser elevado a un nivel de mayor energía, este estado excitado es llamado triplete, el cual es un nivel de diferente multiplicidad al estado sencillo (Figura 4.5). Para la mecánica cuántica las transiciones entre singulete y triplete son prohibidas y la vida de los estados triples es mayor a la de los sencillos. Esto lleva a pensar que la luminiscencia originada en los niveles triples o de diferente multiplicidad, tienen una mayor duración que la originada en los niveles sencillos, este fenómeno se conoce como fosforescencia donde el tiempo de decaimiento depende en cierta parte de la temperatura. Cuando las transiciones se dan en niveles de igual multiplicidad, el fenómeno de luminiscencia termina instantáneamente al alejar la

fuente de excitación del material y el tiempo de decaimiento es independiente de la temperatura, en este caso se está hablando de fluorescencia.

La energía de excitación puede provenir de distintas fuentes y dependiendo de éstas la luminiscencia se clasifica en :

Quimicoluminiscencia²²: La excitación se da por la absorción de energía liberada principalmente de las reacciones de oxidación y se manifiesta en forma de luz.

Bioluminiscencia: es un tipo de quimicoluminiscencia catalizada por enzimas y ocurre en presencia de aire. Este fenómeno se da de manera natural en las luciérnagas.

Triboluminiscencia: cuando los cristales de determinadas sustancias son molidos se observan chispas de luz, se presenta en numerosas sustancias orgánicas e inorgánicas debido a la producción de cargas eléctricas positivas y negativas durante el proceso de molido. La emisión de luz se da por la descarga de energía que provoca la excitación de la atmósfera.

Catódoluminiscencia: la excitación del electrón se da por bombardeo de electrones y otras partículas

Termoluminiscencia: el proceso de excitación se da por la presencia de una fuente luminosa y después la aplicación de calor al material.

Electroluminiscencia: excitación producida por un campo o descarga eléctrica en gases, sólidos y líquidos.

Radioluminiscencia: elementos radiactivos emiten radiación ionizante (partículas alfa (α), electrones y rayos gamma (γ)) cuando los cristales de los fósforos son bombardeados con estas partículas se excitan los electrones de su última capa.

Fotoluminiscencia: la excitación del electrón se da por la absorción de un fotón de la frecuencia adecuada, lo que provoca el traslado del electrón del estado basal al excitado. La longitud de onda de la luz emitida siempre es mayor o igual a

la longitud de onda de la energía de excitación (de menor o igual energía), de acuerdo con la 1ª Regla de Stokes, la cual dice que la energía del cuanto de luz excitante, se invierte en parte en procesos no ópticos^{25, 30}.

$$h\nu = h\nu_{(\text{lum})} + W$$

En algunos casos, la luz emitida puede ser de menor longitud de onda que la de excitación, lo cual presume un comportamiento anti-Stokes, expresado por la ecuación: $h\nu = h\nu_{(\text{abs})} + \alpha kT$, donde la k es la constante de Boltzman. Debido a que la energía térmica se suma a la energía excitante para dar la energía total emitida. La fotoluminiscencia consiste en luz del visible o ultravioleta del espectro. La intensidad de ésta depende considerablemente de la fase o estado de agregación de la sustancia, la frecuencia de la luz excitante y la anchura de las bandas energéticas.

4.3 Eficiencia, activadores, coactivadores e inhibidores^{31, 32}.

La eficiencia de la luminiscencia, es el número de fotones emitidos por cada fotón absorbido por el material, siendo fija la energía de la luz excitante. Ésto es conocido como rendimiento cuántico luminiscente, el cual aumenta proporcionalmente con la longitud de onda de la radiación absorbida alcanzando un valor máximo y después presentando un decremento muy marcado³³ (ley de Vavilov). Se explica porque la energía de los fotones absorbidos es insuficiente para excitar las partículas del fósforo. La eficiencia es proporcional al número de moléculas en estado excitado, que a su vez son proporcionales a la radiación absorbida. Los rendimientos cuántico y energético (relación entre la energía de luminiscencia y la absorbida) dependen en alto grado de la naturaleza del fósforo y las condiciones externas como transiciones sin radiación de las partículas (amortiguamiento o extinción de la luminiscencia). Las colisiones son las principales responsables de los procesos de amortiguamiento y un aumento en la

concentración de las moléculas de la sustancia luminiscente dificulta la formación de centros de luminiscencia.

Experimentalmente se puede determinar la eficiencia del material en relación a la concentración del activador; para concentraciones pequeñas del activador la eficiencia aumenta linealmente pero conforme aumenta la concentración de éste la relación comienza a ser no lineal por lo que se espera una disminución de la eficiencia.

Algunas condiciones para mejorar la eficiencia de la luminiscencia son que los fósforos sean preparados con alta pureza. En muchos casos la presencia de un pequeño exceso estequiométrico de alguno de los componentes del material o de un elemento en una red cristalina, genera un desequilibrio energético que facilita la excitación de los electrones, formando centros de emisión de luz rodeados de la red cristalina del material, a este fenómeno se le conoce como autoactivación. Existen algunos elementos o compuestos que al ser introducidos a manera de impureza en la red del material, forman también centros luminiscentes, este tipo de elementos se llaman activadores y deben ser agregados al material de manera precisa y en determinadas cantidades, además de tener una distribución lo más regular posible dentro del material. Los centros formados por estos activadores, deben estar separados dentro de la red cristalina para que no se entorpezca la acción de alguno de éstos por impedimento estérico, cuando esto sucede por una alta concentración del activador, éste funciona como un tipo de inhibidor. Algunos tipos de activadores son: cobre (Cu), plata (Ag), galio (Ga), cloro (Cl) y elementos lantánidos (terbio, europio, etc.); los inhibidores como cobalto (Co), hierro (Fe) y Níquel (Ni), en muy pequeñas cantidades inhiben de manera total la emisión de luz de los fósforos.

Algunos otros elementos o compuestos tienen la función de ayudar al activador para que comience su proceso de emisión de luz, éstos se llaman coactivadores. La presencia de ellos facilita la incorporación de los iones

activadores al fósforo aunque un exceso en la concentración de éstos también inhibe notablemente la eficiencia de la luminiscencia. Si los coactivadores, tienen la misma estructura que la red cristalina del material al cual son agregados, se forman más centros luminiscentes y se produce una mayor activación. Las propiedades luminiscentes de los centros dependen fuertemente de la simetría de los grupos cercanos con respecto a las moléculas de fósforo debido a todas estas condiciones. Las características más importantes para describir un material luminiscente son: estructura cristalina, composición química del fósforo, activador (tipo y porcentaje), coactivador (tipo y porcentaje), temperatura, tiempo de duración del proceso de cristalización del material final, espectro de emisión y persistencia.

Kröger¹⁷, demostró que la incorporación de los activadores como plata, cobre, sodio, litio, etc., es regida por el llamado principio de compensación de cargas (eléctricas), para que la presencia de éstos, no produzca un desequilibrio en la red cristalina, inhibiendo la emisión de luz. Algunos de los coactivadores, como el ión cloro (Cl^-) sirven para lograr este equilibrio eléctrico facilitando la solubilidad o incorporación del activador en el material, favoreciendo así el proceso de emisión de luz.

El espectro obtenido de los materiales luminiscentes³⁴ (Figura 4.6) depende de la naturaleza del activador y de la red cristalina del material huésped, que juntos forman el centro luminiscente, al perturbar éstos los niveles de los átomos de la red y los propios dan origen a nuevas transiciones permitidas y forman nuevos centros luminiscentes. Los coactivadores no intervienen en el espectro del material.

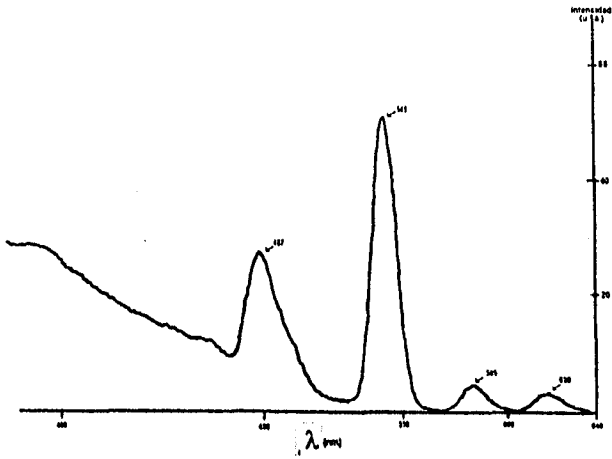


Figura 4.6 Ejemplo del espectro de emisión del terbio.

Capítulo 5: Técnicas de caracterización

Existen una gran cantidad de técnicas de caracterización de materiales, la utilización de una u otra, depende de lo que se desea saber del material y de las propiedades del mismo. Para lograr la caracterización completa se deben utilizar varias de estas técnicas. De manera general, podemos dividir estas técnicas de acuerdo al principio con el que trabajan en técnicas físicas, químicas, espectroscópicas y nucleares.

5.1 Técnicas espectroscópicas^{35, 36}.

En algunos mecanismos de interacción entre la materia y la radiación electromagnética, no hay intercambios de energía, sino únicamente una modificación de las características físicas de la radiación, como difracción, refracción y rotación óptica, pero los fenómenos en los que sí existe un intercambio de energía con la materia es cuando existe absorción y emisión de la energía de la radiación electromagnética. Las técnicas espectroscópicas se basan en este fenómeno. Algunas de las técnicas espectroscópicas son la espectroscopía electrónica (uv-visible), espectrofluorimetría, etc.

Todas trabajan bajo el principio de que un material en determinadas condiciones, es capaz de absorber o emitir energía, la cual generalmente toma la forma de radiación electromagnética, sin embargo, también puede transformarse en ondas de sonido, partículas energéticas, etc.³⁷

Las técnicas espectroscópicas cubren diferentes intervalos de frecuencia del espectro electromagnético. Aunque muchas técnicas espectroscópicas se han desarrollado especialmente para aplicarse en materiales moleculares, éstas encuentran muchas aplicaciones para estudios de materiales en estado sólido. La espectroscopia da información a nivel atómico o molecular. Dependiendo de la concentración de los elementos que conforman al material, los defectos, las impurezas y pequeñas variaciones de la estructura pueden pasar desapercibidas.

5.1.1 Espectroscopía ultravioleta-visible³⁸

La absorción de energía en las regiones del espectro electromagnético ultravioleta y visible, involucra la excitación de los electrones externos o de valencia, de los átomos o moléculas, pasando del estado fundamental a estados excitados. Los espectros obtenidos registran los cambios electrónicos producidos.

El principio de funcionamiento se basa en hacer pasar una radiación monocromática, cuya intensidad de radiación o poder radiante es I_0 , a través de una muestra (que puede ser una solución o un sólido transparente) en la cual la intensidad de la radiación transmitida o emergente es I . Entonces se define transmitancia T a la relación I/I_0 y al logaritmo del inverso de la transmitancia se define como absorbancia, obteniéndose las siguientes expresiones:

$$T = I/I_0 \quad \text{y} \quad A = \log 1/T$$

De acuerdo con la ley de Beer ($A = \epsilon \cdot l \cdot c$), se observa que la absorbancia de un material está en función de la concentración y el espesor de la muestra.

Las principales partes del equipo están representadas en la siguiente figura (Figura 5.1). La radiación procedente de una fuente luminosa, con un intervalo de frecuencias de 2.5×10^3 a 5.8×10^3 Hz, y se hace llegar a la muestra, después de pasar por una rendija, un sistema de focalización de lentes y/o espejos y un

vector de longitud de onda. Una vez que atraviesa a la muestra, pasa por una rendija de salida y otro sistema de focalización hasta llegar al detector, donde la señal es amplificada y transformada en información, normalmente en forma de gráfica. La fuente de radiación generalmente es una lámpara de descarga de hidrógeno o de deuterio y para asegurar la continuidad en el valor de la intensidad de la radiación, los aparatos suelen tener incorporado un estabilizador, ya que la intensidad está en función del voltaje. Las rendijas, lentes y espejos del sistema óptico, deben ser de cuarzo, porque no absorben estas longitudes, deben perfectamente limpias y no reflejar ni difractar la luz. Para la selección de la longitud de onda se pueden utilizar filtros, prismas, monocromadores o redes de difracción.

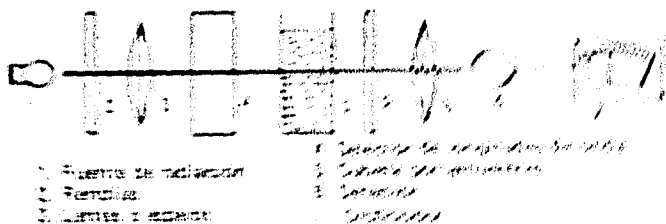


Figura 4. Esquema de un espectrómetro de radiación ionizante.

El espectro de la luz blanca está formado por los colores del arco iris. Este espectro puede ser obtenido al pasar la luz blanca por un prisma. La luz blanca se descompone en los colores que la componen. Este espectro puede ser obtenido al pasar la luz blanca por un prisma. La luz blanca se descompone en los colores que la componen.

El espectro de la luz blanca está formado por los colores del arco iris. Este espectro puede ser obtenido al pasar la luz blanca por un prisma. La luz blanca se descompone en los colores que la componen.

selector de longitud de onda. Una vez que atraviesa a la muestra, pasa por una rendija de salida y otro sistema de focalización hasta llegar al detector, donde la señal es amplificada y transformada en información, normalmente en forma de gráfica. La fuente de radiación generalmente es una lámpara de descarga de hidrógeno o de deuterio y para asegurar la constancia en el valor de la intensidad de la radiación, los aparatos suelen tener incorporado un estabilizador, ya que la intensidad está en función del voltaje. Las rendijas, lentes y espejos del sistema óptico, deben ser de cuarzo, porque no absorbe estas frecuencias, estar perfectamente limpias y no reflejar ni difractar la luz. Para la selección de la longitud de onda se pueden utilizar filtros, prismas, monocromadores o redes de difracción.

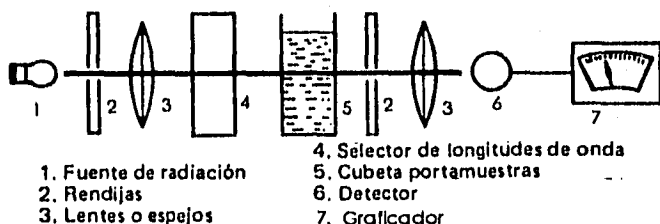


Figura 5.1 Esquema de un espectrómetro ultravioleta-visible.

Esta técnica se ha utilizado ampliamente, para la determinación de tierras raras y algunos cationes que forman complejos con ligantes orgánicos. La espectroscopia visible ultravioleta tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales. Esto se debe a que la frecuencia absorbida varía sensiblemente con la coordinación de los elementos del material y al carácter del enlace entre ellos.

El aspecto de un espectro típico de absorción electrónica, se muestra en la figura siguiente (Figura 5.2). Este contiene dos principales características, la primera es que sobre una cierta energía o longitud de onda límite (punto de

absorción), ocurre una absorción intensa; de esta forma se puede obtener de manera precisa la banda prohibida de la muestra de interés que es una característica del material. El valor de la banda prohibida varía considerablemente entre los distintos materiales. La segunda característica es la aparición de picos de absorción anchos, asociados generalmente con transiciones entre niveles localizados del mismo átomo, los cuales son característicos del material en estudio.

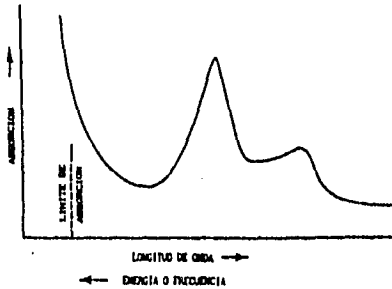


Figura 5.2 Espectro de absorción electrónica típico de un material

El espectrofotómetro utilizado fue un Shimadzu, modelo UV-260 que opera en la región de longitudes de onda de 190 a 900nm, con límite de detección de 0.1%T (transmitancia) en la región espectral de interés y una resolución de 0.1nm.

5.1.2 Espectrofluorimetría³⁹:

Basada en el fenómeno de fluorescencia molecular. Durante el proceso de excitación la mayoría de las moléculas afectadas adquieren tanto energía vibracional como electrónica. Tienden principalmente a caer en estados

vibracionales más bajos, a través de colisiones. Si el proceso se detiene en un nivel electrónico de singulete, las moléculas podrán regresar a su estado basal al irradiar un fotón. La radiación emitida tiene menos energía por fotón que la radiación de excitación. La fluorescencia también se presenta en los espectros atómicos, tanto en las regiones del ultravioleta-visible, como en la de rayos X.

Los espectros que se obtienen de la fluorescencia de un material (Figura 5.3), generalmente constan de muchas bandas o líneas, ya que representan todas las transiciones que se dan en la molécula; la mayoría de ellas en la región visible, debido a que las moléculas pueden caer en estados vibracionales más bajos a través de colisiones, deteniéndose en un nivel electrónico de singulete o triplete antes de producir la radiación; en presencia de disolvente estas líneas se amplían y más o menos se fusionan dando un espectro cuya estructura tienen la misma apariencia general que un espectro de absorción en el ultravioleta o el visible (por bandas).

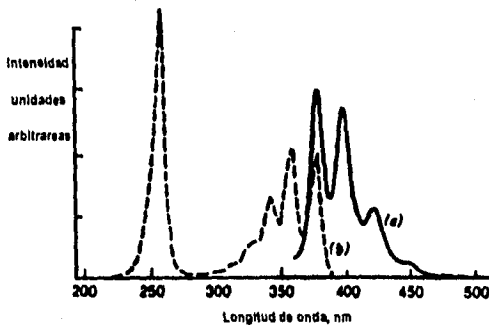


Figura 5.3 Ejemplo de espectros de emisión de fluorescencia (a) y el de excitación (b).

Por lo general la fracción de onda corta de un espectro de fluorescencia se superpone parcialmente con el extremo de onda larga del espectro de absorción que da lugar a la excitación. Si todas las moléculas están originalmente en el estado basal, la menor cantidad de energía que puede absorberse en el proceso de excitación, es igual en magnitud a la mayor energía de transición posible en la fluorescencia o proceso de emisión.

La radiación fluorescente se emite en todas direcciones por igual debido a que se origina en la muestra y en principio puede ser observada desde cualquier ángulo⁴⁰. En la práctica se utiliza el ángulo de 90°, que es el más conveniente por diseño y economía del equipo (Figura 5.4).

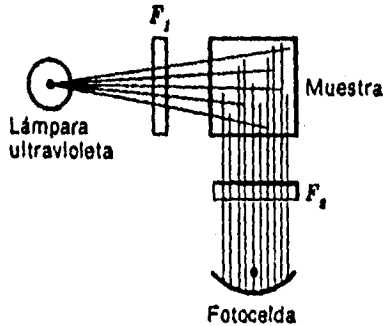


Figura 5.4 Representación de un espectrofluorímetro con un ángulo de 90°.

La cantidad de radiación primaria absorbida varía exponencialmente a través del cuerpo de la solución de acuerdo con la ley de absorción. La luz fluorescente, siempre está sometida a la absorción más ligera en la solución, debiéndose tomar en cuenta también que el espesor de dicha solución (a través de la cual pasa la radiación) no es constante, debido a que ésta no se origina en un solo punto. Las ecuaciones que describen este comportamiento son muy complejas, pero el caso

más simple es el de una sola especie absorbente y fluorescente que se encuentra en una solución diluida para la cual su ecuación es:

$$F=P_0K(1 - 10^{-A})$$

donde: F es la intensidad del haz de luz fluorescente que alcanza al detector; P_0 la potencia o intensidad de la radiación ultravioleta incidente; la literal K es constante para un sistema y un instrumento dados, es el factor para convertir la potencia absorbida en la fracción de la fluorescencia no absorbida que alcanza al detector; A es la absorbancia de la solución con la primera longitud de onda que se utiliza. Esta expresión es más útil si se aplica una serie exponencial donde indica que con soluciones de bajas concentraciones, donde los términos exponenciales son despreciables, F tiene un comportamiento lineal con respecto a A y por lo tanto a la concentración y están relacionadas por la ecuación:

$$F= 2.3P_0KA$$

La espectrofluorimetría es útil para el análisis y estudio de las trazas de contaminantes y partículas en los materiales. Para obtener una mayor precisión en este último caso, los resultados deben compararse con las muestras de referencia medidas con el mismo aparato. Se ha encontrado que los espectros supuestamente comparables, medidos en instrumentos diferentes, con frecuencia dan resultados distintos debido en primer lugar a las variaciones de la longitud de onda de la salida de las fuentes de luz, las sensibilidades absolutas de los detectores y las eficiencias de los monocromadores. El espectro observado, representa la combinación de las propiedades espectrales de la sustancia misma y del aparato en sí.

La fluorimetría, es una técnica muy sensible y selectiva, ya que hay menos compuestos que fluorescen que los que absorben radiación. El espectrofluorímetro utilizado en el presente trabajo, es un Spex modelo Fluoromax con lámpara de Xenon, marca Edison N.J. USA.

5.2 Difracción de Rayos X^{41,42}

Por analogía con la difracción de la luz por una rejilla óptica, los cristales con una estructura regular periódica, son capaces de difractar radiación que tenga una longitud de onda similar a la separación interatómica. Los tres tipos de radiación para el estudio de difracción por cristales son rayos X, electrones y neutrones. De éstos, los rayos X son los más utilizados, pero la difracción de electrones y neutrones tienen importantes aplicaciones específicas.

La longitud de onda de los rayos X utilizada comúnmente, es la radiación característica $K(\alpha)$ emitida por el cobre. Al incidir los rayos X sobre un cristal, los átomos o iones de éste actúan como fuentes puntuales, dispersando los rayos X. Históricamente han sido empleados dos enfoques en el estudio de la difracción por cristales, los propuestos por Max von Laue y W. L. Bragg, sin embargo, en la actualidad, se utiliza de manera general, el enfoque propuesto por Bragg.

En la teoría de Bragg, se considera a los cristales como contruidos en capas o planos tales que cada uno actúa como un espejo semitransparente, Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto es transmitido para ser reflejado posteriormente por los planos subsecuentes.

La derivación de la ley de Bragg se muestra esquemáticamente en la figura siguiente (Figura 5.5): Dos rayos X 1 y 2 son reflejados por planos adyacentes A y B, dentro del cristal y se desea conocer bajo que condiciones los rayos reflejados 1' y 2' están en fase. El rayo 22' tiene que viajar la distancia extra xyz comparado con el rayo 11' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual a un número entero de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre el par de planos adyacentes, espacio d , y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg (θ), se relacionan con la distancia xy por:

$$xy = yz = d \operatorname{sen}(\theta)$$

así:

$$xyz = 2d \operatorname{sen}(\theta)$$

$$\text{pero: } xyz = n(\lambda)$$

por lo tanto: $2d \operatorname{sen}(\theta) = n(\lambda)$ Ley de Bragg

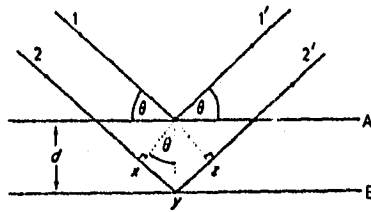


Figura 5.5 Representación esquemática de la ley de Bragg.

Cuando la ley de Bragg se satisface, los rayos reflejados están en fase o interfieren constructivamente; a ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los rayos reflejados están fuera de fase y ocurre interferencia destructiva o cancelación. En cristales reales que contienen miles de planos y no solamente los dos mostrados en la figura 5.5, la ley de Bragg impone una condición estricta sobre los ángulos a los cuales puede ocurrir la reflexión. Si el ángulo incidente es incorrecto por apenas una décimas de grados, la cancelación del rayo es generalmente completa. Si se tiene un conjunto de planos, son posibles varias soluciones de la ley de Bragg, para $n=1,2,3$, etc. Es costumbre, sin embargo, poner $n=1$ y para situaciones donde, $n=2$, el espacio d es dividido en dos en lugar de doblar el número de planos del conjunto; por lo tanto no se mantienen igual a 1 -nótese que $2(\lambda) = 2d \operatorname{sen}(\theta)$ -. Las estructuras cristalinas, con un patrón regularmente repetido pueden referirse a una red tridimensional y la unidad de red

que se repite, celda unitaria, puede determinarse. La red puede dividirse en conjuntos o planos en varias orientaciones, siendo estos los planos que se consideran en la derivación de la ley de Bragg. En algunos casos, con una estructura simple, los planos corresponden a capas de átomos.

Existen espectros típicos para las diferentes estructuras cristalinas de los materiales, por ejemplo, las líneas características del ZrO_2 tetraédrico, son distintas a las del ortorrómbico, por lo cual con la difracción de rayos X podemos saber si el sólido obtenido es amorfo, porque no registra ningún máximo, o cristalino, en este caso, se identifica el tipo de arreglo que tienen los átomos, de acuerdo con las señales obtenidas.

5.3 Fluorescencia de rayos X^{40,41}:

La técnica fluorescencia de rayos X (EDS), es el bombardeo de los átomos con fotones altamente energéticos, algunos de los electrones de estos átomos, son expulsados y para que el átomo regrese a su estado de energía más bajo, un electrón exterior (de mayor energía) llenará la vacancia en el nivel de menor energía emitiendo la energía sobrante. La energía se emite como cuantos de radiación. Cada elemento tiene un conjunto propio de cuantos de emisión característico o líneas de fluorescencia de rayos X.

La fluorescencia de rayos X es una técnica útil para el análisis de los elementos que conforman un material, siempre y cuando la sensibilidad del aparato permita identificar el espectro de fluorescencia de cada uno de los elementos. Este es un análisis principalmente cualitativo, para hacer un estudio de manera cuantitativa, se necesitaría haber medido un patrón del material a analizar para que se pueda sacar un porcentaje de cada elemento en la muestra.

La gran flexibilidad de la técnica esta definida por los componentes instrumentales que forman al espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X (Figura 5.6). Existen dos tipos de equipo experimental, uno se basa en la dispersión de la longitud de onda de la fluorescencia de rayos X (WDXF) y la otra se basa en la energía dispersada de la fluorescencia de rayos X (EDXF). Estas difieren solo en los detectores utilizados, por la dispersión de la muestra, el WDXF usa una rejilla que separa las energías y un detector convencional de rayos S, para medir la radiación. El EDXf, usa un detector de estado sólido, el cual tiene la facilidad inherente para separar la energía sin realizar un movimiento mecánico.

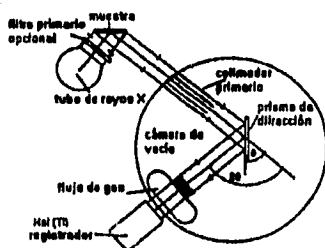


Figura 5.6 Esquema del espectrómetro de fluorescencia de rayos-X

Para la sistemática interpretación del espectro aunque es arbitraria, deben tomarse en cuenta consideraciones como identificar primero todas las líneas dispersadas del tubo de rayos X empleado, para identificar con seguridad un elemento debe identificarse la línea mas intensa $K\alpha$ o $L\alpha$, si las líneas secundarias son lo suficientemente intensas deberá comprobarse en el espectro la presencia de las reflexiones de 2º orden.

Es una técnica de relativa complejidad instrumental ya que la obtención de buenos resultados, depende del correcto empleo de las funciones y procesos físicos involucrados en cada uno de los componentes. Los factores que afectan la intensidad de la radiación de la fluorescencia son la distribución energética del

espectro de rayos X primario o la radiación de excitación empleada, aunque también depende del material y del espesor de la ventana del tubo de rayos X.

5.4 Espectrometría de masas¹³:

Esta técnica, sirve para una amplia caracterización de los compuestos y mezclas de compuestos que sean difíciles de separarse, utilizándola en combinación con otras como cromatografía de gases, por ejemplo. La información que genera la espectrometría de masas, está relacionada con la estructura, componentes, abundancias isotópicas y peso molecular de los compuestos. La parte interesante de esta técnica, para este trabajo, es el análisis de los iones formados.

El principio de esta técnica es la producción de fragmentos a partir de una macromolécula. Estos fragmentos ionizados se pueden separar de acuerdo con sus relaciones de masa a carga y se grafican de acuerdo con su abundancia. Las etapas del análisis de la técnica son:

La producción de iones, que se efectúa en la cámara de ionización, puede ser por evaporación térmica de un compuesto inorgánico, irradiación de una sustancia orgánica con la luz ultravioleta, desorción de una sustancia de una superficie como iones por la aplicación de un campo eléctrico fuerte, por ionización química o por bombardeo del vapor de un compuesto orgánico con electrones que emite un filamento incandescente de renio o tungsteno. Generalmente se utiliza esta última forma para compuestos orgánicos y organometálicos. El proceso de separación de iones se puede dar por deflexión en un campo magnético, diferencias de tiempo de vuelo o uso de varios selectores, empleando voltajes de radiofrecuencia. La detección y graficado de iones es por métodos electrónicos y fotográficos (Figura 5.7).

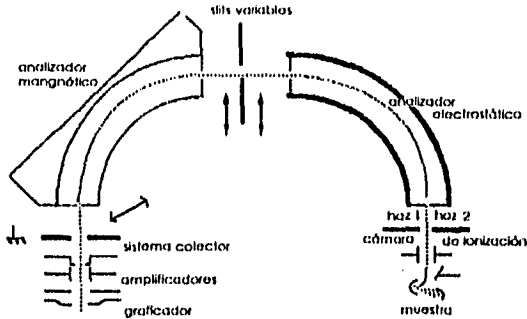


Figura 5.7 Diagrama de las principales partes del espectrómetro de masas.

El compuesto en estado gaseoso es introducido en la cámara de ionización donde es bombardeado por un haz de electrones cuya energía va de 70 a 75 ev. produciéndose la ionización de las moléculas, apareciendo iones positivos y negativos, además de fragmentos neutros. Normalmente, se tienen un poco más de 99% de iones positivos los cuales están en estado altamente excitado por lo que se descomponen en una variedad de fragmentos neutros y cargados cuya estructura depende de la naturaleza de la molécula original.

Los fragmentos cargados positivamente son repelidos de la cámara de ionización y acelerados por un voltaje de 1 a 10 kv. El haz de iones formado, es alineado al pasar por una abertura selectiva (1 a 2 mm) por la cual entra al campo magnético con el que sufren una desviación. El momentum resultante es proporcional a la masa. El resultado es un abanico de rayos de iones, cada uno de los cuales está formado por iones que tienen la misma relación masa a carga (m/e).

Tanto las muestras sólidas como las líquidas, no requieren una preparación especial para ser introducidas, únicamente se deben eliminar las trazas de humedad o disolventes. La introducción de la muestra se puede hacer de manera directa o por cromatografía de gases.

Los espectros obtenidos generalmente son dos; uno sirve para obtener el porcentaje en el cual se puede calcular la abundancia relativa de cada uno de los picos y otro para contar las unidades de masa de cada uno de los fragmentos este espectro, se debe aumentar de 10 a 100 veces en relación con el primero.

5.5 Perfilometría⁴⁴:

Dentro de la caracterización de una película, la perfilometría es una técnica relativamente sencilla, de alta precisión, rápida y sensible, que detecta variaciones superficiales físicas mínimas.

El principio de operación del perfilómetro es hacer un barrido a la superficie de la muestra con una aguja de diamante (Figura 5.8), las mediciones son hechas electromecánicamente moviendo la muestra por abajo de la aguja, donde se encuentra la punta de diamante.

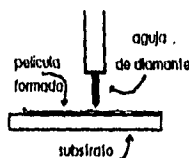


Figura 5.8 Esquema de la punta un Perfilómetro.

El portamuestras mueve la muestra de acuerdo a una longitud y velocidad de barrido programadas por el usuario. La aguja envía señales eléctricas, correspondientes a la variación de la posición de la misma, al LVDT (Linear Variable Differential Transformer). Una señal análoga proporcional al cambio de posición es producida por el LVDT, la cual a su vez es condicionada y convertida a un formato digital a través de un convertidor digital de alta precisión.

El sistema de medición de perfiles es muy sensible al ambiente bajo el cual opera, dependiendo del grado de exactitud requerido, hay dos ambientes básicos recomendados; el normal y el de referencia. El ambiente de operación normal, requiere de un área libre de polvo excesivo, donde los niveles de vibración deben ser lo suficientemente bajos tal que no sean detectados por las puntas de los dedos; la temperatura debe estar entre los 18° y 24°C. Las condiciones de operación de referencia son utilizadas para mediciones críticas y se debe utilizar una tabla aislante de vibraciones y el blindaje ambiental, así como esperar a que el sistema se estabilice al menos 15 minutos después de que es encendido; la temperatura debe ser de 20°C \pm 1°C y debe haber sido mantenida dentro de este intervalo continuamente durante 8 hrs antes de la medición.

La limpieza del portamuestras debe hacerse con papel libre de pelusas y abrasivos, debe utilizarse agua desionizada o alcohol grado reactivo.

Algunas de las mediciones que se obtienen de los perfilómetros, son la altura de los escalones que las películas forman en los substratos, el área bajo la curva obtenida del barrido, la rugosidad promedio, la altura promedio de las rugosidades, la altura máxima y mínima (espesores) y las fronteras de los segmentos formados. Todo esto se obtiene con variar los límites de la parte del análisis donde el aparato va a obtener los valores promedio, con los cursores móviles (R y M) tanto derecho como izquierdo. La desventaja que tiene esta técnica de caracterización es que se debe tener una película que forme un escalón bien definido sobre el substrato sobre el que se ha formado (Figura 5.9).



a) formación correcta del escalón de la película

b) formación incorrecta de un escalón de la película

Figura 5.9 a y b

El equipo utilizado, fue un perfilómetro Sloan Dektak IIA de aguja de cabeza de diamante, el cual está basado en un microprocesador y un tablero que incluye los controladores de la cabeza de barrido para inicio de barrido, los medidores de datos y de impresión de resultados. El video monitor del perfilómetro DEKTAK IIA es un monocromo de 9 pulgadas el cual muestra los programas de combinación de variables, como velocidad de barrido, fuerza de la aguja y longitud, autonivelación y las gráficas obtenidas de manera simultánea y sobrepuesta. Una vez terminado el barrido, la aguja vuelve a la posición original y el sistema queda listo para la siguiente medición.

5.6 Viscosimetría ⁴⁵:

La medición de la viscosidad, η , se hace por comparación del tiempo requerido t , para que un volumen determinado de solución fluya a través de un capilar de una longitud determinada, y el tiempo que tarda el disolvente es t_0 . Tanto la cantidad de solución como el radio del capilar y la longitud del mismo, son características del instrumento utilizado el cual es conocido como viscosímetro. La concentración de soluto está relacionada con los diferentes tipos de viscosidad que existen, como viscosidad relativa, dinámica, específica, reducida inherente e intrínseca; la viscosidad dinámica, puede ser medida con un viscosímetro de Ostwald-Fenske y Ubbelohde. La viscosidad es también una característica de los fluidos, que nos sirve como comparación entre soluciones, de manera semicuantitativa.

El viscosímetro de Ubbelohde (Figura 5.10), tiene la ventaja de que las mediciones son independientes de la cantidad de solución en el viscosímetro, las mediciones a diferentes concentraciones pueden ser fácilmente hechas a partir de diluciones. Para una mayor precisión las mediciones se deben hacer a una

temperatura constante, el tiempo de flujo adecuado, debe ser mayor a 100 segundos para minimizar la aplicación de correcciones. Esta restricción de tiempo, está dado para viscosidades relativas cuyos valores se encuentren entre 1.1 y 1.5. Si los tiempos que tardan en fluir las soluciones son mayores o son menores, los resultados obtenidos no serán precisos.

La viscosidad como una función de la concentración está representada por la ecuación: $\eta_{sp}/C = (\eta) + k'(\eta)^2 c$

donde k' es una constante para las diferentes series de compuestos en solución de diferentes pesos moleculares en un disolvente. Una alternativa, es la definición de la viscosidad intrínseca, cuya ecuación es: $\ln(\eta_r) / c = (\eta) + k''(\eta)_2 c$

tomando en cuenta que $k'-k''=1/2$; la pendiente de la recta varía como $(\eta)^2$. Otra alternativa muy útil es el manejo de la viscosidad relativa, sobre todo cuando se tienen diferentes tipos de viscosidad como referencia, puesto que en algunas ocasiones, no son compatibles dimensionalmente. La viscosidad relativa siempre está referida a la viscosidad del agua.

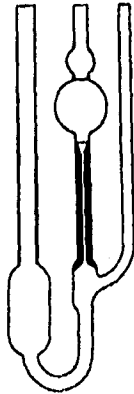


Figura 5.10 Viscosímetro de Ubbelohde

Capítulo 6: Desarrollo Experimental

Todos los pasos que se llevaron a cabo en el desarrollo experimental, se representan en el siguiente esquema (Figura 6.1) y son explicados a continuación.

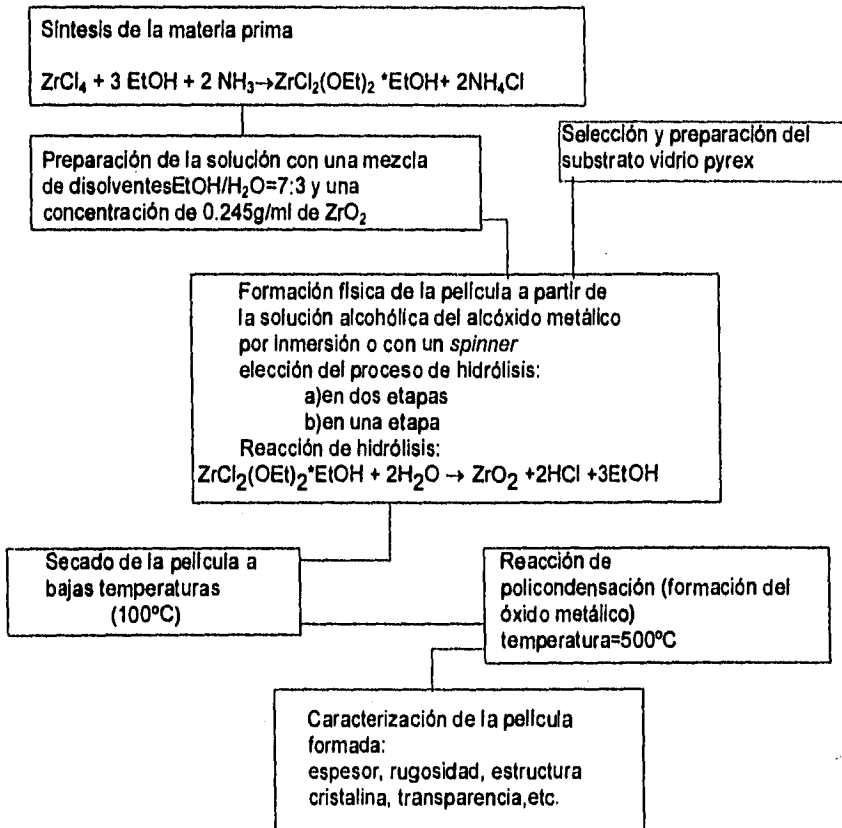
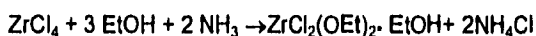


Figura 6.1. Representación esquemática del desarrollo experimental.

6.1 Síntesis de la materia prima:

La primera etapa es la síntesis de la materia prima, la cual es del dicloro, dietóxido de zirconio con una molécula de etanol coordinada ($ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$), la reacción básica para la síntesis es¹⁵:



Es importante conocer las principales características de los compuestos utilizados como reactivos, ya que se deben tomar en cuenta para obtener el mejor resultado de la reacción de formación del etóxido y trabajar con las condiciones adecuadas de seguridad⁴⁶. Los compuestos utilizados para la reacción de síntesis fueron:

- El tetracloruro de zirconio ($ZrCl_4$) marca Aldrich, con una pureza del 99.9%, el cual es un sólido blanco, sensible a la humedad, corrosivo y tóxico; su peso molecular es de 233.03g; su densidad 2.800g/ml.

- El etanol (C_2H_5OH) marca Aldrich, es un líquido incoloro, cuyo peso molecular es 46.07g; su punto de fusión es de $-130^\circ C$; su punto de ebullición está entre $78-79^\circ C$; su flash point (Fp) es a ($55^\circ F$) $12^\circ C$; su densidad es 0.785g/ml; su índice de refracción es 1.3600 y es irritante e inflamable.

- El amoníaco (NH_3) marca Linde es un gas cuyo peso molecular es 17.03g; su punto de fusión es a $-78^\circ C$; en estado líquido es incoloro; su punto de ebullición es a $-33^\circ C$; es un gas no inflamable, pero muy corrosivo.

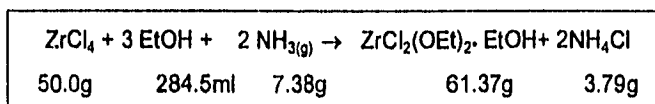
- Uno de los productos de la reacción de síntesis fue el cloruro de amonio, (NH_4Cl), es un sólido blanco muy fino, cuyo peso molecular es 53.49g; su densidad es 1.53; es higroscópico (sensible a la humedad) e irritante.

- Para la purificación del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, se utilizó tetracloruro de carbono (CCl_4) marca Aldrich, el cual es un líquido oleoso, cuyo peso molecular es

153.82g, su punto de fusión es a -23°C , su punto de ebullición varía entre $76-77^{\circ}\text{C}$; tiene un índice de refracción de 1.4600 y su densidad es de 1.594g/ml, no es inflamable, pero es altamente tóxico y cancerígeno.

Todos los compuestos tanto líquidos como gases, fueron previamente secados, para eliminar el exceso de humedad que contenían de acuerdo a su naturaleza; el amoníaco fue pasado por una columna de hidróxido de potasio (KOH); el etanol, fué secado con mangesio metálico (Mg)⁴⁷ y el tetracloruro de carbono con pentaóxido de fósforo (P_4O_{10}), para asegurar el rendimiento de la reacción y evitar la hidrólisis del compuesto. El tetracloruro de zirconio con el que se trabajó fue anhidro.

De acuerdo con la reacción de síntesis, se calcularon las cantidades estequiométricas para la síntesis del $\text{ZrCl}_2(\text{OEt})_2 \cdot \text{EtOH}$, tomándose como base 50g de ZrCl_4 , materia prima.



El etanol, se colocó en exceso (aproximadamente el doble) ya que éste es el disolvente elegido para la reacción de síntesis y para la preparación de la solución.

Todo el proceso de síntesis se llevó a cabo en una atmósfera libre de humedad, con flujo continuo de nitrógeno gaseoso (N_2), para evitar que se hidrolice el compuesto mientras se está formando. Se utiliza un matraz de 250 ml para que se pueda tener el disolvente en exceso (etanol). El amoníaco (NH_3) se pesa sólido o líquido. Después de ser secado se adiciona etanol anhidro para disolverlo y evitar que se pierda en la manipulación. Se agrega poco a poco el ZrCl_4 , con agitación mecánica constante a la solución de NH_3 en etanol. La

reacción es exotérmica. Se deja en agitación hasta llegar a temperatura ambiente. Después se deja a reflujo durante una hora.

La siguiente etapa es la separación de las dos fases formadas por medio de filtración; la fase líquida, contiene el $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ disuelto en etanol; la fase sólida es blanca y es el NH_4Cl formado. El líquido obtenido, se evacúa hasta dejar el $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ totalmente sólido y sin disolvente. Éste es un sólido blanco muy fino. Se recristaliza de CCl_4 , se filtra en caliente, se enfría y se elimina el disolvente a presión reducida. Una vez terminado este proceso, el $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ está listo para preparar la solución alcohólica.

6.2 Primera etapa de caracterización:

Las diferentes técnicas de caracterización que se utilizaron se aplicaron a las cuatro diferentes etapas de la experimentación. La espectrometría de masas se utilizó para el análisis del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, para comprobar su composición ya que con esta técnica se obtienen los pesos moleculares de los iones o cationes formados después del bombardeo electrónico. El espectrómetro utilizado es un instrumento Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7H de doble foco.

Debido a que la molécula de $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ tiene dos átomos de Cl, se utilizó la fluorescencia de rayos X para comprobar si éste está presente o no en las películas formadas, por lo que se hicieron pruebas tanto a la materia prima, como a una parte de ésta con el tratamiento térmico en cada una de las etapas, el secado y la policondensación. El equipo utilizado es un espectrómetro de secuencia de rayos X, marca Siemens, mod SRS 303, los cristales analizadores que se utilizaron fueron: para el Cloro (Cl) PET y para el zirconio (Zr) fluoruro de Litio (110) (LiF).

El análisis de rayos X, fue realizado en un difractómetro de rayos-x marca Siemens, modelo D1000. Los rayos-x utilizados son un promedio de los rayos-x característicos producidos por la radiación $\text{Cu}\alpha_1$ y 2, considerándose la longitud de onda promedio $\lambda_{\text{Cu}\alpha} = 1.54178\text{\AA}$. El método utilizado fué el de difracción de rayos X de polvos colocando el polvo en el plano de trabajo, se introdujeron las mismas muestras que se analizaron por fluorescencia de rayos-X.

6.3 Preparación de la solución ¹¹:

Se siguió el método utilizado por Yang Lin, él encontró que la concentración óptima del alcóxido para formar películas transparentes era de 0.245 g/ml de ZrO_2 en la solución inicial. Se partió de este dato para hacer el estudio.

Es importante la elección del proceso de hidrólisis. Para ésto, se prepararon once soluciones, con las proporciones de etanol:agua de 10:00 hasta 00:10 variando las cantidades de cada uno un 10%, para encontrar la combinación de disolventes con la que se obtengan las películas con las mejores características. Para conocer una propiedad aparte de la concentración de $\text{ZrCl}_2(\text{OEt})_2$, EtOH y la proporción de EtOH/ H_2O acerca de la solución preparada, se midió la viscosidad con el viscosímetro de Ubelohde. Se deseaba tener además un punto de comparación semicuantitativo con los resultados obtenidos por Yang Lin cuyos estudios fueron la base para esta experimentación, tanto el valor obtenido por él, como el reportado en este trabajo se compararon en relación al valor del la viscosidad del agua. También se investigó experimentalmente la variación de la viscosidad con respecto al tiempo para tener un parámetro el cual facilita la reproducibilidad de los resultados.

6.4 Formación física de la película:

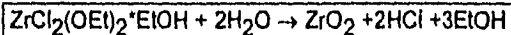
Los sustratos elegidos fueron vidrio pyrex, monocristal de silicio pulido, vidrio corning y aluminio en hoja, el vidrio pyrex resultó ser el mejor por precio y adherencia de la película principalmente. La limpieza de los sustratos comienza con un lavado con detergente químico y después pasas por un baño de CCl_4 para eliminar cualquier residuo orgánico que pudiera contener.

Se utilizaron dos métodos para la formación de la película, el de inmersión y otro en el que se utilizó un dispositivo giratorio, *spinner*. Para el método de inmersión se utilizó una máquina INSTRON, modelo 1125, ya que contiene los aditamentos necesarios para sumergir y extraer el sustrato a velocidades muy bajas y constantes y además se le puede programar la distancia que debe sumergir el sustrato en la solución. La velocidad de extracción se varió de 150 a 200 mm/min.

El dispositivo giratorio utilizado, *spinner*, es un Spinner Headway Research Inc. modelo ECIOID al cual se le programa la velocidad y el tiempo de giro, de 1,000 a 20,000rpm y de 10 a 120 seg respectivamente, se alimenta con una corriente de 115v y 50/60 Hertz. Estos fueron los parámetros que se variaron hasta encontrar la combinación que produjera las mejores películas.

Para las películas formadas con la solución cuyo disolvente solamente era etanol, éstas se introdujeron en un baño de vapor de agua, producido con un humidificador ultrasónico Sunshine RUH101/HUM002 de 120v, 60 Hz y 45 w, cuyo intervalo de humedad varía entre 3 y 80% adaptado a una cámara donde se colocaron las películas antes de ser secadas.

La reacción del proceso completo de hidrólisis y policondensación que se llevó a cabo es:



6.5 Tratamiento térmico (secado) y policondensación:

En ambos procesos de formación de la película, la temperatura de la solución se mantuvo entre 45 y 55°C.

El horno donde se llevó a cabo el secado y la policondensación de las películas es una mufla Lindberg 5B cuyo intervalo de temperatura varía de la temperatura ambiente a 1200°C. La primera etapa del tratamiento térmico fué el secado de las películas, el cual se dió a 100°C durante 5. Después se llevaron a 500°C durante 10 minutos, para que se terminara el tratamiento térmico, la reacción de policondensación y la formación de la película. Las películas obtenidas se dejaron enfriar y después se caracterizaron con las diferentes técnicas mencionadas en el capítulo anterior.

Una vez obtenidos los parámetros con los que se produjeron las mejores películas, en cuanto a rugosidad, espesor y transparencia, se prepararon las soluciones dopadas con terbio trivalente(Tb(III)) que fué agregado como tricloruro de terbio ($TbCl_3$), en diferentes porcentajes en peso (w/w) variando estas cantidades desde 2% hasta 15%, para encontrar el porcentaje en el cual la intensidad de la emisión fuera la óptima, esta selección se realizó con una lámpara manual de luz ultravioleta Mineralight con dos distintas longitudes de onda 250 y 350nm y de esta manera se determinó la mejor concentración de Tb(III).

6.6 Caracterización de la película:

Una vez obtenidas las películas con las mejores características se seleccionaron a simple vista tomando en cuenta la manera en la que se difractaban la luz blanca en la película para comenzar con la caracterización de manera formal.

Para determinar espesor y rugosidad de la película, se utilizó un perfilómetro Sloan Dektak IIA de aguja de cabeza de diamante.

Después, se analizaron en un espectrofotómetro de luz ultravioleta-visible para obtener el espectro de absorción y transmisión de las películas. Del espectro de absorción se obtuvo la longitud de onda óptima para excitar el material. Con el espectro de transmisión se cuantificó la transparencia de la película.

La obtención del espectro de emisión de las películas, se obtuvo para la identificación de las principales transiciones presentes en el fenómeno de luminiscencia y como para la operación de cualquier espectrofluorómetro generalmente por medio de observaciones preliminares burdas se escoge una longitud de onda conveniente para el espectro de emisión, se utilizó la λ donde ocurre la máxima absorción, obtenida anteriormente.

Capítulo 7 Resultados

7.1 Síntesis de la materia prima:

De la reacción de síntesis de la materia prima, se obtuvo un rendimiento de 85% de $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ y otros etóxidos como $ZrCl(OEt)_3$ o $ZrCl_3(OEt)$, etc. formándose también óxido de zirconio (ZrO_2) y ácido clorhídrico (HCl). El ZrO_2 se eliminó en la recristalización con CCl_4 (anhidro) ya que es insoluble en este disolvente en frío y el HCl se elimina al evacuar el disolvente. Por difracción de rayos X, se obtuvo el tipo de estructura del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, comprobándose que es un sólido amorfo (Figura 7.1).

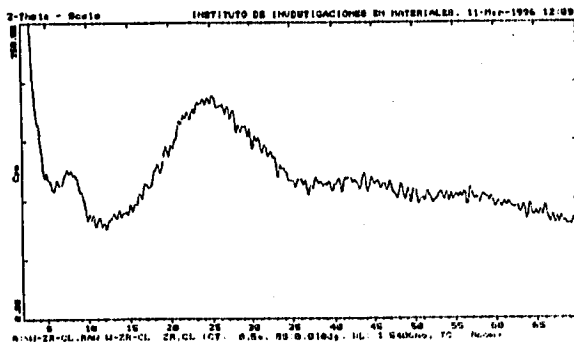


Figura 7.1. Estructura de la materia prima

Las medidas espectroscópicas en sólidos complementan los resultados obtenidos por la difracción de rayos X, que da información sobre el arreglo de los

átomos. Las estructuras periódicas de cristales pueden determinarse por técnicas de difracción.

Por fluorescencia de rayos X se confirmó la presencia de cloro (Cl) y Zr en la materia prima sintetizada. La presencia de grupos etoxi no se pudo determinar porque no entra en la región de detección del espectrómetro de rayos X en el que se realizaron los análisis. Los espectros obtenidos de la materia prima no se muestran ya que la espectrometría de rayos X es una técnica de caracterización cualitativa y no registra en forma cuantitativa una variación en la concentración del Zr o Cl, sino que solamente detecta la presencia de éstos en el material.

7.2 Preparación de la solución:

Las soluciones se prepararon con una concentración de 0.216 g de $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ por ml de disolvente, el cual fué una mezcla de $EtOH/H_2O$, ya que con ésta se obtuvieron mejores películas y se eliminaron los problemas de formación de gotas al utilizar un baño de vapor para la reacción de hidrólisis. La combinación de disolventes con la que se obtuvieron las mejores características, fue $EtOH/H_2O$ en una relación 7:3. La Viscosidad relativa de la solución recién preparada, fue de 1.27 y aumentó hasta 1.32 después de varios días de haber sido preparada; la viscosidad relativa de la solución obtenida por Yang Lin¹¹, cuyos estudios sirvieron como referencia, fue de 1.17, lo que indica que con una viscosidad desde un 8.5 y hasta un 12.9% mayor a la obtenida por él, todavía se obtienen películas con muy buenas características de transparencia y adherencia en el substrato. Después de varias semanas (mas de 15), la viscosidad seguía aumentando y las películas que se obtienen, ya comienzan a ser opacas y a tener una mala adherencia en el substrato.

7.3 Formación física de la película y reacciones de hidrólisis y policondensación:

Se probaron dos métodos de hidrólisis:

- se agregó agua desionizada a la solución etanólica del etóxido de zirconio.
- se sometió a un baño de vapor la película antes del tratamiento térmico.

La mejor opción fue la primera, debido a que las películas que se sometieron a un baño de vapor, se gotearon y después del tratamiento térmico, tenían manchas que parecían de ZrO_2 por ser blancas completamente, además de desprenderse del sustrato.

La formación física de la película se llevó a cabo por dos de los procedimientos mencionados en el capítulo dos; el proceso de inmersión y el de centrifugación utilizando el *spinner*, algunas de las características obtenidas con el proceso de inmersión se presentan en la siguiente tabla (Tabla 7.1), para el caso de las soluciones de $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ sin estar impurificada (blanco).

Blanco (ZrO_2 puro)	ambiente (25 aprox.)	150	opaca, con muchas irregularidades
Blanco	55-56	150	con muchas irregularidades, transparente en algunas partes
Blanco	55-56	200	transparentes con un espesor de aprox. 2000Å, muy uniformes

Tabla 7.1 Parámetros para la obtención del blanco.

Una vez determinados los parámetros con los que se obtuvieron las mejores películas de ZrO_2 (blanco) en cuanto a transparencia y rugosidad, se prepararon soluciones alcohólicas del etóxido de zirconio impurificadas con tricloruro de terbio ($TbCl_3$) en distintas concentraciones en peso, para obtener la cantidad de Tb (III) óptima. Los resultados se presentan en la tabla 7.2

Solución impurificada (TbCl ₃) (%)	Temperatura solución	Concentración	Observaciones
1%	ambiente (25° aprox)	200	polvo fino que emite luz verde en el uv, no se adhirió al sustrato
1%	55-56°	200	bastante uniforme, con gran transparencia, no emite
3%	55-56°	200	bastante uniforme, con gran transparencia, emite muy poco
5%	55-56°	200	bastante uniforme, con gran transparencia, emite con mayor intensidad
7%	55-56°	200	uniforme, con gran transparencia, emite con una menor intensidad que la impurificada al 5% en peso
10%	55-56°	200	uniforme, con gran transparencia, menor intensidad de emisión

Tabla 7.2 Determinación de la concentración óptima de Tb (III) en la solución.

Una causa por la que no todas las soluciones que se prepararon lograron una buena emisión de luz en el visible aún cuando se utilizó el mismo agente luminiscente (TbIII), se debe a que un exceso en la concentración de éste en el material inhibe la emisión de luz, por impedimento estérico entre los centros luminiscentes formados.

7.4 Caracterización de la película:

7.4.1 Topografía:

El espesor de la película, se mide con relación al nivel del sustrato, se nota la presencia del borde, y en promedio, las películas tienen un espesor de 2712Å (Figura 7.2). Las películas obtenidas con el *spinner*, son más delgadas aunque presentan rugosidades más marcadas en la superficie, en relación a las obtenidas por el método de inmersión donde se presentan rugosidades menos marcadas.

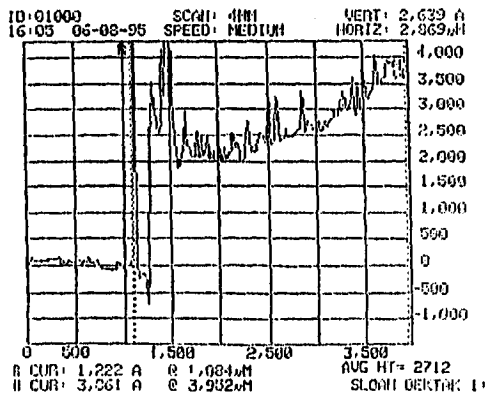
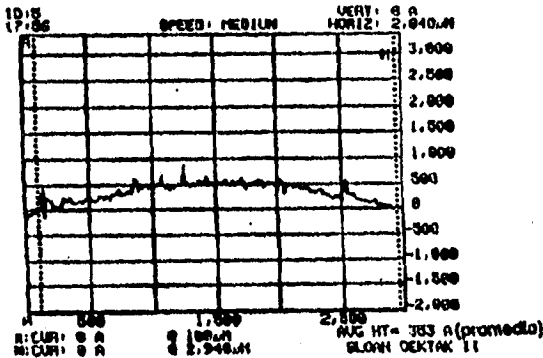


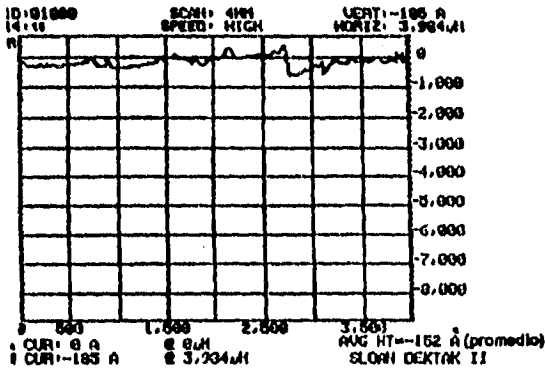
Figura 7.2 Gráfica del espesor de una película (obtenida por inmersión).

La textura de la película formada para fines prácticos es bastante lisa, la distancia entre los picos más altos y más bajos varía dentro del intervalo de 353 a 152Å, dependiendo de la técnica que se haya utilizado para la formación de las películas, inmersión o con el *spinner* (Figuras 7.3.a y b).



(a)

Figura 7.3 Textura de la película a) formada con el *spinner*,



(b)

b) formada por inmersión.

7.4.2 Parte óptica:

La comprobación de qué tan transparente es la película, en este caso, se obtiene por la cantidad de luz que transmite en el visible. Con el espectro de transmisión se obtuvo un 83.5% (Figura 7.4) de transparencia en promedio para la película formada por inmersión y un 95 % para la película formada con el *spinner* (Figura7.5).

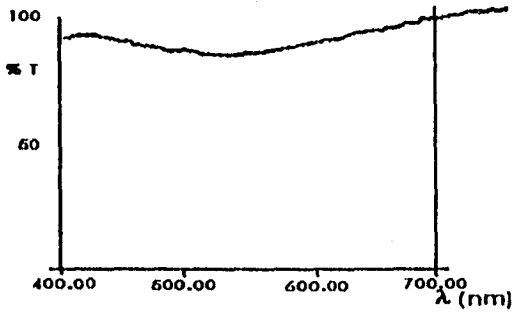


Figura 7.4 Espectro de transmitancia en el intervalo del visible para las películas formadas por el proceso de inmersión. El porcentaje promedio fue 83.5%

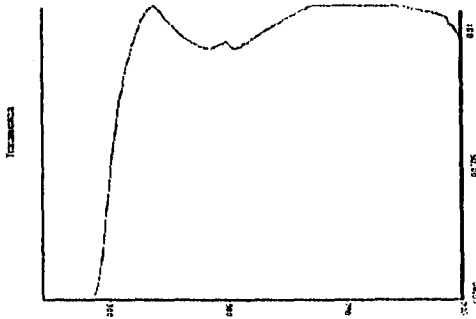


Figura 7.5 Espectro de transmitancia en el rango del visible para las películas formadas con el *spinner*. El porcentaje promedio de transparencia fue de 95%.

El espectro de absorción nos indica la longitud de onda a la que debe ser excitada la película para dar la mayor emisión de luz en el visible, ya que a la longitud de onda de máxima absorción de energía, se da también la máxima emisión. En este caso es de 270 nm (Figura 7.6).

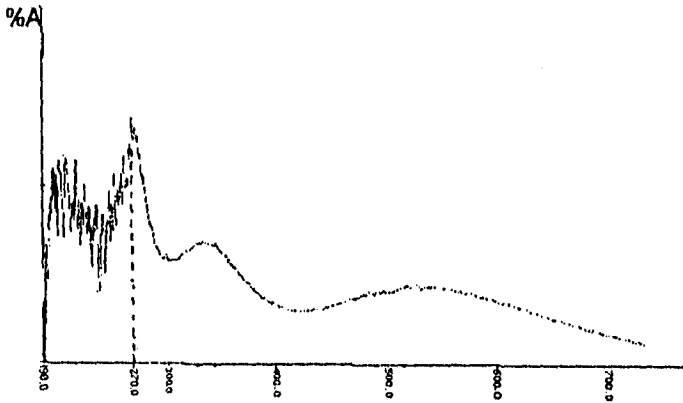


Figura 7.6 Espectro de absorción de una película para encontrar la longitud de onda donde ocurre la máxima absorción, que es 270 nm.

El espectro de emisión (Figura 7.7) se obtiene haciendo un barrido con un haz de luz a la longitud de onda de máxima absorción, para ver en qué valores emite más y con qué intensidad (la cantidad de energía emitida). A cada banda se le asigna el nivel energético en el que ocurre el salto correspondiente.

Los niveles son 7F_6 , 7F_5 , 7F_4 y 7F_3 a 487, 545, 585 y 620nm respectivamente y el nivel base es 5D_4 , correspondientes al terbio trivalente (Tb^{III})⁴⁸, esta información, se asigna a las bandas de este espectro.

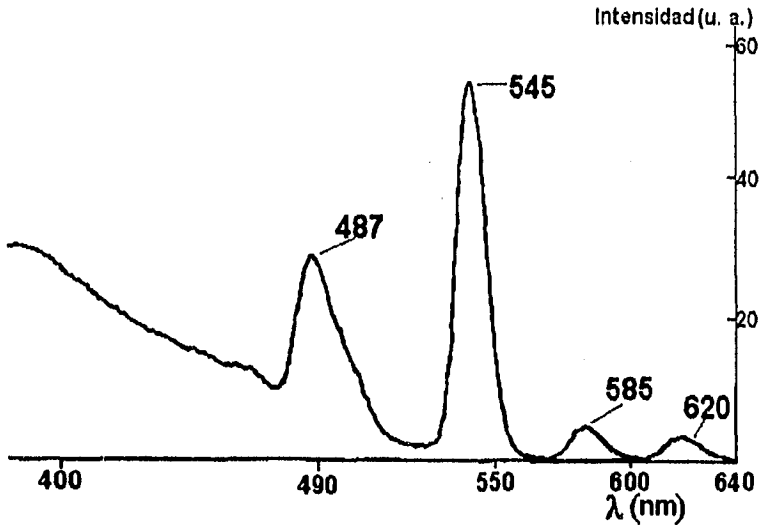


Figura 7.7 Espectro de emisión de la película, donde se manifiestan las transiciones típicas del Tb (III).

7.4.3 Cristalinidad de la película:

Por difracción de rayos-X se analizó la estructura del óxido de zirconio formado después de cada etapa del tratamiento térmico, dando como resultado una estructura amorfa en muchas partes, pero presentó ciertas partes cristalinas, notándose que los puntos de cristalinidad que aumentaron de la etapa de secado al final del tratamiento térmico de las películas. Al analizar estas partes, haciendo que el equipo eliminara las partes amorfas, se obtuvo una estructura cristalina, correspondiente al óxido de zirconio tetragonal (Figura 7.8. líneas a y b).

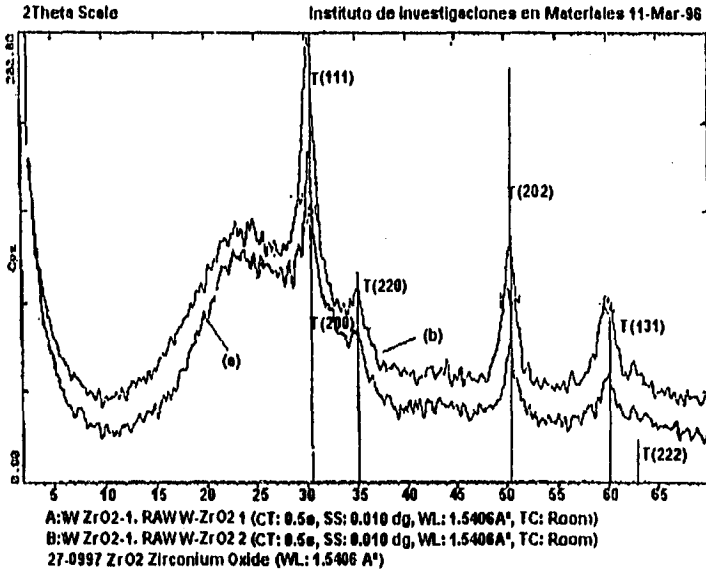


Figura 7.8 línea (a) cristalinidad de la película de ZrO_2 después del secado a $100^\circ C$ y línea (b) cristalinidad de la película después del tratamiento térmico completo a $500^\circ C$.

Algunas de las posibles causas por las que en su mayoría no presenta una estructura cristalina, son: porque sea ZrO_2 amorfo o por que la película sea tan delgada, que no la alcance a registrar el aparato y se vea solamente la curva del sustrato (vidrio pyrex) que es amorfo; también puede ser consecuencia de la presencia de otro compuesto como algún alcóxido clorado en el sólido obtenido al final del tratamiento térmico, que además de zirconio contenga cloro ya que éstos se pudieron determinar por fluorescencia de rayos X (Figura 7.9). Este análisis se obtuvo de las películas obtenidas por inmersión.

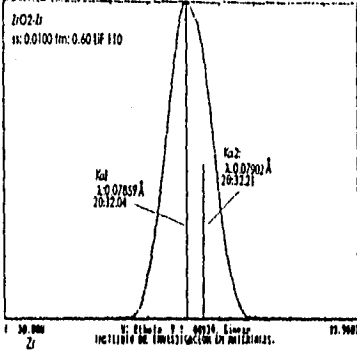


Foto: 20-2002.110

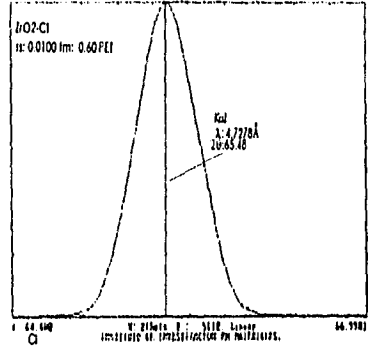


Foto: 20-2001.110

(a)

(b)

Figura 7.9. Espectros de fluorescencia de rayos-X a) de zirconio b) de cloro en las películas una vez terminado el tratamiento térmico.

Conclusiones

Para el desarrollo de este trabajo, la etapa de la síntesis de la materia prima fue muy importante, ya que los alcóxidos clorados de zirconio no están disponibles comercialmente y esto es normalmente una de las limitantes para la aplicación de la técnica Sol-Gel. Afortunadamente la opción de sintetizar las materias primas, vuelve la técnica más económica y versátil. Se encontró una técnica sencilla y económica para la síntesis del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$. Debido a la baja sensibilidad del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$ y la alta sensibilidad del $ZrCl_4$ a la humedad, es conveniente realizar las manipulaciones de síntesis y purificación en atmósfera inerte (de N_2) y con disolventes anhidros. Se logró un rendimiento del 78 % en la síntesis del $ZrCl_2(OEt)_2 \cdot EtOH$, a un precio de aproximadamente \$240.00 MN por cada 100g, superando la limitante de la disponibilidad de la materia prima.

Por otro lado, la técnica Sol-Gel, resultó ser una excelente opción para la obtención de películas delgadas, en primer lugar, porque el proceso en general se lleva a cabo en muy poco tiempo, otra ventaja de la técnica Sol-Gel, es la sencillez con la que se lleva a cabo, porque no necesita de condiciones de atmósfera inerte o presión elevada, ni se requiere de un estricto control de estas variables, lo cual disminuye el número de variables que intervienen en el proceso. Además el equipo utilizado es sencillo, no se requieren de instalaciones o controladores muy sofisticados, lo cual presenta una ventaja tanto económica como de proceso para la aplicación de la técnica Sol-Gel en la industria. Se concluyó que el proceso más viable de los dos utilizados en este trabajo, es el de formación de la película por Inmersión, ya que al utilizar un dispositivo giratorio solamente se pueden depositar

películas sobre sustratos pequeños, debido a que para áreas muy grandes se necesitaría un equipo giratorio de grandes dimensiones, y una bomba de succión muy potente para sujetar el sustrato, además de que la materia prima sobrante, se perdería en las paredes del equipo. En cambio con el proceso de inmersión, la materia prima sobrante escurre y cae dentro del recipiente donde se sumergen los sustratos y no hay manera de que se pierda. Otra ventaja es que Sol-Gel, nos permitió el control de las diferentes variables que intervienen en el proceso de formación de la película con cualquiera de los dos procesos, por ejemplo: la velocidad de giro o extracción, según sea el caso del spinner o por inmersión, la concentración de la solución o sol del cual se parte y la reacción de hidrólisis dependiendo del tipo de proceso que se utilice. Otro parámetro que se varió fue la temperatura tanto de la solución como del secado y la polimerización. La temperaturas óptimas que se encontraron fueron: para la solución 55°C, para el secado 100°C y para la polimerización 500°C, para obtener películas de 1500 hasta de 2000Å de espesor con diferentes propiedades de transparencia y luminosidad. Se logró una transparencia de 80 % en promedio, y películas de rugosidades, entre 150 y 350Å.

Sobre diferentes sustratos la mejor opción resultó ser el vidrio pyrex. En cuanto adherencia de la película, además de tener buena transparencia.

Las variaciones presentes en las películas obtenidas por esta técnica con respecto al espesor, se pudieron detectar incluso visualmente por la manera en la que se difracta la luz sobre el sustrato al cual se le aplicó la película delgada.

Se detectó por fluorescencia de rayos-X la presencia de cloro en las películas obtenidas indicando la existencia de una mezcla de compuestos, por lo que se explica que el material fuese casi totalmente amorfo; posiblemente por esta razón se pudieron obtener películas transparentes.

Con respecto a la impurificación de las películas con tricloruro de terbio, éste resultó ser un buen agente que dentro de la matriz de ZrO_2 , continúa emitiendo luz

verde en el visible. De las películas dopadas, con distintas concentraciones de $TbCl_3$, la determinación de la mejor concentración de éste en la matriz de óxido de zirconio, se realizó de manera sencilla y cualitativa por medio de la comparación de la emisión de luz, al ser excitadas con una luz ultravioleta de longitud de onda de 250nm, observando cual concentración es la que produjo una emisión con mayor intensidad. Se determinó que la concentración óptima de $TbCl_3$ es del 5% en peso con respecto a la solución preparada con una concentración de 0.245g ZrO_2 /ml con una mezcla de disolventes EtOH/ H_2O de 7:3, que fue con la que se prepararon todas las películas.

El ZrO_2 , resultó ser un buen material para contener o soportar el terbio (III), así como también para formar las películas delgadas transparentes, lo cual deja abiertas nuevas alternativas para la fabricación de películas delgadas impurificadas con este tipo de elementos (lantánidos y actínidos) y obtener así un dispositivo de películas delgadas transparentes que emitan luz de los tres colores básicos verde rojo y azul en el visible.

Por todo esto, las películas preparadas en este trabajo por la técnica Sol-Gel, reunieron las características de transparencia, rugosidad y buena luminosidad necesarias para aplicaciones en dispositivos fotoluminiscentes. Estos resultados, aparte de cumplir satisfactoriamente los objetivos de este trabajo, dejan abierta la opción de aplicar la técnica Sol-Gel para la obtención de películas delgadas que modifiquen substancialmente las propiedades del substrato y sirvan para la fabricación de diferentes dispositivos. El uso de las películas delgadas para dispositivos fotoluminiscentes, se encuentra en la etapa de investigación y desarrollo en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

Referencias Bibliográficas y Hemerográficas:

- ^{*} Dislich H. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 599-616. Sol-Gel 1984-2004 ?.
- ^{**} Corriu, R. und Leclerq, D. *Angewandte Chemie*. 108 13/14, 1525-1539 (1996). Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse.
- ¹ Klein, Lisa C. *Thin Film Processing*. Cap III-4. Sol-Gel Coatings. Academic Press Inc. Great Britain 1991.
- ² Gottardi, V. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 625-630. Gel derived Glasses.
- ³ Klein C., L. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Cap. 4 Thin Films. Noyes Publications. Park Ride, New Jersey, USA 1988
- ^{3a} Ebelmen, *Annales de Chimie et de Physique*, Ser. 3 Bd 57: (1846) 319-55.
- ^{3b} Geffchen, W. and Gerger, E. *Deutsches Rechspatent* 763441; May 6, (1939) assigned to Jenaerl Glaswerk Schott & Gen., Jena.
- ^{3c} *Prospect Rückspiegel auf interferenzoptischer Basis*. Deutsche Uhrglasfabrik GmbH, Grunenplan, FRG.
- ^{3d} *Prospect Calorex. Das absolut farbneutrale Sonnenreflexionsglas von Schott Glaswerke*, Mainz, FRG (1983).
- ^{3e} Roy, R., *Journal of the American Ceramic Society*, Discussions and Notes 52, No. 6 (1969) 344.
- ⁴ Dislich H. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 599-616. Sol-Gel 1984-2004 ?.
- ⁵ Wenzel, J. *Journal of Non Crystalline Solids*. 73 (1985) 693-699. Trends in Sol-Gel Processing.

- ⁶ Jeffrey, B., Schere, G. W. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press 1990.
- ⁷ Sanchez, C., Livage, H. *Journal of Non Crystalline Solids*.100 (1988) 65-76. Chemical Modificatios of Alkoxide Precursos.
- ⁸ West, A. *Solid State Chemistry and its Applications*. Wiley . Great Britain 1995.p 32-36.
- ⁹ Leaver, D. and Champan, B. N. *Thin Films Processing*. Academic Press. Great England 1991.
- ¹⁰ Morales M., J. G. *Producción y caracterización de películas delgadas de nitruro de Boro*. Tesis UNAM. México 1993.
- ¹¹ Yang, L., Cheng, J. *Journal of Non Crystalline Solids*. 112 (1989) 442-448. Preparation and Characterization of Zirconium Oxide Coatings prepared from $ZrCl_2(C_2H_5O)_2$ by the Sol-Gel process.
- ¹² Reuter, H. und Brandherm M.Th. *Angewantadte Chemie*. 107 No. 15, (1995) 1712-1713. Neue Dimensionen beim Sol-Gel Prozeß.
- ¹³ Rao,C.N.R., Ballard, C.P., Fanelli,A.J. *Chemistry of Advanced Materials*. Cap.1. Sol- Gel Route Materials Synthesis. Blackwell Scientific Publications. IUPAC. London 1993.
- ¹⁴ Livage, J., Sanchez, C. *Journal of Non Crystalline Solids*. 145 (1992) 11-19. Sol-Gel Chemistry.
- ¹⁵ Mehrotra, R. C. *Journal of Non Crystalline Solids*. 121 (1990) 1-6. Chemistry of Alkoxide Precursors.
- ¹⁶ Bradley, D. C. and Wardlaw, W. *Journal of Chemical Society*. (1951) 280-285. Zirconium Alkoxides.
- ¹⁷ Bradley, D. C., Abd-el H., F. M. and Wardlaw, W. *Journal of Chemical Society*. (1950) 676 3450-3454. The Chloride Ethoxides of Zirconium.
- ¹⁸ Dekker, A. J. *Solid State Physics*. Cap.16. Luminescence. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs. New Jersey 1992. pags. 98-417.

- ¹⁹ Enciclopedia Britannica Inc. Knowledge in Depth. *The New Encyclopaedia Britannica*. Vol. 11. 15th edition. Usa 1982. pags. 178-185.
- ²⁰ Bever, M. B. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 4 1st Edition. Pergamon Press 1986. pag. 2602.
- ²¹ Carter Giles, F. P. and Donald E. *Materials Science and Engineering*. ASM. The International Materials Information Society. 1991 Pags. 303-307.
- ²² Colliou, A. Mc B., Powney, Derek J. *The Mecanical and Thermal Properties of Materials*. Edited by Eduard Arnold. Butlerans Tamer. Great Britain, London 1973. pags 11-28.
- ²³ Van der Zeil, A. *Solid States Physical Electronics*. Cap 12 . Luminiscence. 2nd. Edition. Prentice Hall. Inc, Englewood Cliffs. New Jersey 1968. pags. 232-242.
- ²⁴ Kittel, C. *Introduction to The Solid State Physics*. Wiley 6th edition USA 1986. pags 296-300.
- ²⁵ Yavorsky, B.M. Manual de Física. Cap II Luminiscencia. Ed. Mir Moscú. 1972. pags 726-731.
- ²⁶ Vernon, J. Introduction to Engineering Materials. Cap 14 Optical, Thermal and Other Properties. 3th edition. Mac Millan. USA 1993. pags 180-181.
- ²⁷ Grum, F. and Bartleson C., J. *Optical Radiation Measurements*. Vol 2. Acadmic Press. New York 1980. pags. 241-243.
- ²⁸ Beam, W. R. *Electronics of Solids*. Mc Graw Hil. New York 1928. pags 536-537.
- ²⁹ Sodomka, L. *Structure and Properties of Solids*. Liffie Books LTD. Publishers of Technical Literature. London 1967. pag 145-151.
- ³⁰ West A. *Solids State Chemistry and its applications*. Cap. 17. Optical Properties: Luminiscence, Lasers. Wiley 1995. pags. 583.590.
- ³¹ Bever, M. B. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 3. 1st Edition. Pergamon Press 1986. pags. 1803-1805.
- ³² American Society for Materials. *Metals Handbook* Vol. 10. Materials Characterization. 9th Edition. Metals Park. USA 1986. pag. 73.

- ³³ Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*. American Chemical Society. Washington, D.C. 1990. pags 8.4- 8.7.
- ³⁴ Willard H., H. *Instrumental Methods of Analysis*. Cap. 7. Ultraviolet and Visible Absorption Methods. 9th Edition. Wadsworth Publishing Company 1988. Pag. 184.
- ³⁵ Edwing G., W. *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*. Cap.2 Introducción a los Métodos Ópticos. Ed. Mc Graw Hill. México 1979. pags. 19-26.
- ³⁶ Bever, M. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 5. 1st Ed. Pergamon/Academic Press. Great Britain 1986. pag. 330.
- ³⁷ Willard H., H. *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company 1988 Cap. 5. An Introduction to Absorption and Emission Spectroscopy. pags. 97-108.
- ³⁸ Burriel Martí, F., Lucena Conde, F. y Hernández Méndez. *Química Analítica Cualitativa*. Paraninfo. 14ª edición. Madrid 1992. pags. 348-350.
- ³⁹ Willard H., H. *Instrumental Methods of Analysis*. Wadsworth Publishing Company 1988 Cap. 8 Fluorescence and Phosphorescence Spectrophotometry. pags. 197-210.
- ⁴⁰ Edwing G., W. *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*. Cap.4 Luminiscencia molecular, Fluorimetría y Fosforimetría. Ed. Mc Graw Hill. México 1979. pags 101-103.
- ⁴¹ Bever, M. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*. Vol. 7. 1st Ed. Pergamon/Academic Press. Great Britain 1986. pags. 5496-5499.
- ⁴² Bermúdez Polonio, J. *Teoría y Práctica de la espectroscopia de Rayos-X*. Colección Exedra. Alhambra S.A. Madrid 1967.
- ⁴³ *Manual de Instalación y Operación del Espectrómetro de Masas RMU-7H Hitachi, Perkin-Elmer*.
- ⁴⁴ *Manual de Instalación y Operación del Sistema de Mediciones de Perfiles (Perfilómetro) Detak IIA*. Veeco Instruments. Sta. Bárbara, California.
- ⁴⁵ Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*. 3rd Ed. Wiley USA 1984. pags 208-210.

⁴⁶ Bretherick, L. *Hazards in the Chemical Laboratory*. The Royal Society of Chemistry, London 1986.

⁴⁷ Heiz, G.O.B. *Organikum*. Interdruck Grafischer. BDR Berlin. pag. 647.

⁴⁸ Ropp, R.C. *Studies in Inorganic Chemistry*. Vol. 12 Luminiscence and the Solid State. Ed. Elsevier Science. Amsterdam 1991. pag. 437.