

ESTUDIO, FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
VIDRIOS COMPLEJOS CON INCORPORACIÓN DE  
PARTÍCULAS

Tesis que para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias  
(Física)

Presenta:

José Refugio Martínez Mendoza

Posgrado en Física  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Diciembre de 1999

# Dedicatoria

## A un pionero

Los pioneros han jugado un papel esencial en el desarrollo de la humanidad, sea cual fuere la empresa seguida, los pioneros han representado un eje medular en el progreso. Caminar y andar caminos no pisados jamás que al andarlos, tal como lo escribe Antonio Machado y lo canta Joan Manuel Serrat, se hace camino, que puede ser seguido por los que vienen de tras, al apartar las piedras con las que se puede pisar, como remata Alberto Cortés.

A lo largo de mi vida he aprendido a seguir a los pioneros, sopesando sus errores y sus triunfos. En particular, he tenido un pionero en mi familia, un pionero que sin proponérselo a influido en un sinnúmero de aspectos y de gustos. Él no lo sabe y, ya no lo sabrá, pero mi incursión en la física, entre otros factores, estuvo influenciada por su participación e interés en mi vida.

Lo que son las cosas, ahora está andando otro tipo de caminos misteriosos y desconocidos, caminos que algún día tendré que seguir, yendo de tras de mi sempiterno pionero. La vida le cobró la factura mientras me encontraba realizando unas mediciones, de este trabajo de tesis, en el microscopio de fuerza atómica.

Sólo quedan sus recuerdos, sus caminos andados y el pregonar de sus palabras de aliento.

Este trabajo está dedicado a la memoria de mi hermano

**Rafael Martínez Mendoza**

# Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento de manera muy especial a mis amigos y a la postre asesores de este trabajo de tesis, Drs. Facundo Ruiz y Jesús González Hernández, no sólo por la dirección del trabajo contenido en esta tesis; además y principalmente, por el ambiente cordial y de camaradería que caracterizó esta aventura, ambiente sin el cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo aunado a la fortuna de haber podido colaborar con investigadores de gran talla.

Agradezco a los doctores Manuel Mirabal García, Pedro Villaseñor González, Octavio Domínguez Espinos, Facundo Ruiz y Jesús González Hernández, la lectura y revisión del trabajo de tesis.

Este trabajo de cierta forma representa la culminación de todo un proceso de formación en investigación en física, en el que tuvieron que ver muchas personas, especialmente Jesús Urías, con quien estuve trabajando en estructura electrónica de aleaciones semiconductoras metaestables y Manuel Mirabal García con quien tuve una estancia de trabajo en el Laboratorio de Materiales Magnéticos.

Un agradecimiento a todo el personal del Instituto de Física en donde estuve (y seguiré) dando lata durante más de quince años, muy especialmente al Laboratorio de Electrónica y a mis amigos Salvador Palomares, Ángel de la Cruz, Pablito, Selina, Emmanuel, Don Toro, Don Chano y Pepelucho.

A mis amigos, compañeros y personal de la Facultad de Ciencias.

A los compañeros del Laboratorio de Investigación de Materiales del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad Querétaro, en especial con quienes compartí parte del trabajo de esta tesis: Francisco Pérez, Yuri Vorobiev, Laura Díaz Flores y Ma. Guadalupe Garnica Romo.

A mis compañeros del flamante Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias, por lo pronto el Chino y Cuauhtemoc y demás usuarios de Sol-Gel Records.

Todas aquellas personas que se empeñaron, inútilmente, en obstaculizar mi formación quedan exentas de esta sección de agradecimientos.

*A Ruth*

*Carlos Alberto*

*José Fernando*

*Luis Guillermo*

**A mis Padres**

a quienes está dedicado  
el trabajo que he realizado  
en toda mi vida

# Contenido

## PREFACIO

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

## Capítulo 2. PREPARACION DE SÍLICA POR EL MÉTODO SOL-GEL

- 2.1 Química de los precursores moleculares
- 2.2 Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos
- 2.3 Preparación de sílica gel
  - 2.3.1 Mecanismos
  - 2.3.2 Formación de partículas coloidales y sílica condensada
  - 2.3.3 Efectos debidos a la remoción del solvente
- 2.4 Formación de películas delgadas
  - 2.4.1 Inmersión
  - 2.4.2 Secado, centrifugado e impregnación
  - 2.4.3 Secado
  - 2.4.4 Tratamiento térmico
  - 2.4.5 Densificación

## Capítulo 3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE SÍLICA XEROGELES

- 3.1 Efectos estructurales
  - 3.1.1 Evolución estructural en las etapas finales del proceso de gelación
    - 3.1.1a Procedimiento experimental
    - 3.1.1b Resultados
    - 3.1.1c Conclusión
  - 3.1.2 Efectos debidos a la hidrolización
    - 3.1.2a Procedimiento experimental
    - 3.1.2b Resultados y discusión
    - 3.1.2c Conclusión
  - 3.1.3 Efectos debidos a la incorporación de partículas de cobre
    - 3.1.3a Procedimiento experimental

- 3.1.3b Resultados y discusiones
- 3.1.3c Conclusiones
- 3.2 Ondas en una cadena Si-O cuasi-lineal

#### Capítulo 4. MODOS VIBRACIONALES PARA ANILLOS DE N-MIEMBROS EN VIDRIOS TETREDRALES

- 4.1 Fonones en una cadena lineal finita Si-O con condiciones periódicas de frontera (anillos de n-miembros)
- 4.2 Resultados
  - 4.2.1 Bandas IR
  - 4.2.2 Bandas Raman
- 4.3 Conclusiones

#### Capítulo 5. DESVITRIFICACIÓN DE $\nu$ -SiO<sub>2</sub> A BAJAS TEMPERATURAS

- 5.1 Procedimiento experimental
- 5.2 Resultados experimentales
- 5.3 Discusión
- 5.4 Conclusiones

#### Capítulo 6. PROPIEDADES ÓPTICAS DE RECUBRIMIENTOS Y SU MICROESTRUCTURA

- 6.1 Partículas metálicas
  - 6.1.1 Procedimiento experimental
    - 6.1.1a Preparación de materiales
    - 6.1.1b Técnicas de medición
  - 6.1.2 Resultados experimentales
  - 6.1.3 Modelo teórico
  - 6.1.4 Discusión
  - 6.1.5 Conclusiones
- 6.2 Colorantes orgánicos
  - 6.2.1 Procedimiento experimental
  - 6.2.2 Resultados experimentales
  - 6.2.3 Discusión

#### Capítulo 7. CONCLUSIONES

#### REFERENCIAS

# Prefacio

El desarrollo de este trabajo de tesis se llevó a cabo en los siguientes laboratorios:

Laboratorio de Fisicoquímica del Instituto de Física de la UASLP

Laboratorio de Química del Centro de Investigación y Estudios de Posgrado (CIEP) de la Facultad de Ciencias Químicas de la UASLP

Laboratorio de Investigación de Materiales del CINVESTAV-Querétaro

Laboratorio de Materiales Magnéticos del Instituto de Física de la UASLP

Laboratorio de Caracterización de Materiales del Instituto de Física de la UASLP

Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UASLP,

bajo la dirección de los Drs. Facundo Ruiz del Instituto de Física de la UASLP y Jesús González Hernández del CINVESTAV-Qro.

Este trabajo ha dado lugar a las siguientes publicaciones y preparación de los siguientes artículos:

## Publicados y aceptados

1. *Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel*, J. Chem. Phys., **109**, 7511 (1998)
2. *Structural evolution of silica-gel in the late stages of the gelation process*, Rev. Mex. de Fís., **44**, 575 (1998)
3. *The effect of ball milling on the optical properties of organic dyes trapped in silica films by the sol-gel method*, aceptado en Materials Letters
4. *Design of a dip coating apparatus for solutions prepared by sol-gel method*, Instr. & Dev., **4**, 27 (1999)
5. *Structural and magnetic characterization of (Ba,Sr)-hexaferrite powders*, Rev. Metal. Madrid, **35**, 143 (1999)
6. *Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel*, Rev. Mex. Fís., **45**, 472 (1999)

## Por enviarse

7. *Formation of diopside-like structures in silica xerogels doped with copper*
8. *Structure of heat-treated sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses containing silver*
9. *Analysis of Vibrationally decoupled modes of n-fold rings on SiO<sub>2</sub> glasses*

Como resultado de este trabajo doctoral, cabe resaltar la creación del **Laboratorio de Materiales** de la Facultad de Ciencias, mismo que se encuentra implementado en su primera etapa; en él fueron preparadas parte de las muestras que son discutidas en este trabajo, así como parte de las mediciones de espectroscopia infrarroja, realizadas en un equipo que ha sido instalado gracias al apoyo económico conseguido vía proyecto FOMES.

# Capítulo 1

## Introducción

El trabajo de tesis que se presenta es referente al estudio, formación y caracterización de vidrios complejos preparados mediante la técnica conocida como sol-gel. La técnica sol-gel es una extensión de otros métodos convencionales y permite, entre otras cosas, la impurificación de películas con microcristales por reacción química sin la utilización de altas temperaturas.

Con técnicas utilizadas rutinariamente en la caracterización de materiales (tanto de polvos como de películas delgadas) se estudian las propiedades estructurales y ópticas de estos vidrios. El trabajo incorpora el estudio de la influencia en la estructura, de procesos de hidrólisis y condensación de alcóxidos en la formación de óxidos metálicos; el estudio de la correlación de la topografía superficial y estructura molecular de vidrios complejos preparados por la técnica de sol-gel con la incorporación de partículas orgánicas e inorgánicas. El estudio se basa en técnicas tales como espectroscopía Raman e infrarroja, para el análisis de la estructura química local; microscopía de fuerza atómica, para el estudio de la topografía superficial y se emplean adicionalmente otras técnicas de caracterización como: difracción de rayos X, absorción en el UV-visible, técnicas de fotoacústica, para el estudio de las propiedades físicas de los vidrios complejos preparados. La aplicación en la que nos centramos en el estudio, es el poder manipular las propiedades ópticas del vidrio de  $\text{SiO}_2$ , preparado por el método sol-gel, incorporando materiales inorgánicos y orgánicos a la matriz de  $\text{SiO}_2$  para soluciones iniciales que permitan efectuar recubrimientos por el método de inmersión.

Las películas delgadas y recubrimientos de varios tipos han venido incrementando su aplicación y demanda en la tecnología moderna. Aunque hasta hace poco tiempo la aplicación más importante de las películas delgadas se había dado en el campo de la microelectrónica, a la fecha existen numerosas y crecientes aplicaciones dependiendo de sus aplicaciones [1-13].

El estudio y caracterización de la microestructura superficial y volumétrica de las películas delgadas, proporciona información que permite establecer relaciones entre las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas y ópticas de un material con su microestructura y su composición. Dentro de las razones de por qué es importante conocer la microestructura de las películas delgadas y poder relacionarlas con sus propiedades, está la posibilidad de diseñar el material en vez de seleccionar el material entre uno de los ya existentes. Este hecho ha introducido una diferencia fundamental en el campo de los materiales.

El proceso sol-gel suministra una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. En el proceso se obtiene una red de un óxido del metal base del compuesto metalorgánico, mediante una serie de reacciones de polimerización. Las reacciones mencionadas ocurren en solución y el término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional [14-16]. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios cerámicos a partir de polvos. Algunas de las ventajas son las siguientes:

- Se obtienen sistemas homogéneos multicomponentes con solo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- La temperatura requerida para el procesamiento de los materiales puede ser notablemente disminuida, lo cual conduce a cerámicos o vidrios inusuales.
- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por técnicas tales como: el centrifugado, inmersión o impregnación.

Las anteriores ventajas explican porque el proceso sol-gel ha recibido tanta atención científica y tecnológica durante las últimas décadas. Una propiedad única del proceso sol-gel es la habilidad para ir desde el precursor molecular al producto, permitiendo un mejor control del proceso entero y la síntesis de una gran diversidad de materiales. Por tanto, el control real del proceso sol-

gel requiere relacionar la reactividad química para la formación del gel y la morfología del producto obtenido.

En este trabajo se revisan sucesivamente la reactividad química de los precursores moleculares, los fenómenos de agregación involucrados en el proceso sol-gel para la transformación de los precursores, las propiedades físicas y las aplicaciones de la transición de los geles a los respectivos óxidos metálicos.

La química del proceso sol-gel está basada en la hidrolización y condensación de los precursores moleculares. Estas reacciones han sido extensivamente estudiadas en el caso de la sílica. En la literatura se describen dos rutas dependiendo de si el precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica o un compuesto metalorgánico. En nuestro caso nos abocaremos a la síntesis de los óxidos de los metales partiendo de compuestos metalorgánicos, que en lo sucesivo los llamaremos alcóxidos de los metales. Estos compuestos son muy versátiles para la síntesis de los óxidos por el proceso sol-gel. Además, son reactivos para con los compuestos nucleofílicos, tales como el agua [14].

Dentro de los precursores, los alcóxidos de los metales de transición parecen ser más reactivos que los de silicio. Por tanto, deben ser manejados con gran cuidado, en ambiente seco y con frecuencia deben ser estabilizados por medio de una modificación química [17]. Esta alta reactividad se debe a la más baja electronegatividad de estos metales cuando se compara con la de silicio, y a la habilidad del átomo metálico de exhibir varios estados de coordinación. Como resultado de esta última propiedad, ocurre espontáneamente la expansión de la coordinación cuando el alcóxido metálico reacciona con el agua.

Es necesario entender completamente la evolución estructural durante las transiciones del material desde un sol a un gel y de este, a un sólido, antes de que pueda alcanzar un control real del proceso. Las propiedades de un gel y su respuesta a un tratamiento térmico son muy sensibles a la estructura ya creada durante la etapa del sol. Por tanto, la formación de agregados coloidales frecuentemente determina las propiedades principales de los productos resultantes y por extensión la facilidad a la cual este puede ser sinterizado. En el caso de la sílica, la variación de las condiciones bajo las cuales se polimeriza, influye en la estructura del producto obtenido que puede variar de polímeros ramificados al azar a partículas coloidales.

Durante los últimos años, se ha estudiado extensivamente la agregación de las partículas de  $\text{SiO}_2$  y el crecimiento de los polímeros de sílica.

Corrientemente se pueden sintetizar coloides de óxidos de los metales de transición; los cuales exhiben formas anisotrópicas. Las interacciones partícula-partícula conducen entonces a la formación de agregados anisotrópicos en los cuales todas las partículas están mutuamente orientadas. Estos agregados ordenados son llamados “tactoides” y pueden conducir a recubrimientos anisotrópicos que se comportan como estructuras extrañas por intercalación [17]. Los soles y los geles usualmente se consideran como intermediarios en el procesamiento de vidrios y cerámicos.

Manejando apropiadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales para ser usados como recubrimientos, sintetizar ciertos materiales de granulometría superfinas u obtener membranas porosas para ciertas aplicaciones [18-20]. En este trabajo nos concentraremos en materiales para ser usados como recubrimientos.

En el caso de recubrimientos, la obtención de éstos, con características específicas para ciertas aplicaciones, se ha intensificado en los últimos años. Muchos de los recubrimientos utilizados actualmente son depositados bajo condiciones de alto vacío o de atmósferas controladas. Las técnicas que normalmente se utilizan para lograr este tipo de recubrimiento son la evaporación térmica y la pulverización catódica (*sputtering*), las cuales de modo general son caras y de difícil aplicación a grandes áreas. Además, la preparación de recubrimientos dieléctricos, químicamente estables, presenta algunas desventajas cuando se aplican utilizando las técnicas tradicionales. Entre estas desventajas se encuentran sus altos puntos de fusión o bajas eficiencias de decapamiento, lo cual resulta en razones de crecimiento muy bajas. La tendencia actual está dirigida al desarrollo de tecnologías que permitan resolver los problemas citados arriba. El proceso sol-gel es una tecnología recientemente reactivada que ha probado ser en muchos casos una alternativa viable técnica y económica para conseguir este tipo de recubrimientos. Por este proceso se pueden recubrir interior o exteriormente formas complejas. Además las películas aplicadas son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden ser aplicados a diversos tipos de materiales tales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el

propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden ser preparados con estructura cristalina o amorfa.

En la preparación de recubrimientos por el proceso sol-gel, como su nombre lo indica, al principio se tiene un sol; el cual es una solución coloidal que puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro de 1-100 nm en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que se forma por una policondensación química. Durante la transición del material inicialmente se tiene un sistema completamente líquido; cuya viscosidad va aumentando con el tiempo, hasta formarse el gel.

Para una combinación específica de reactivos se recubren muestras de vidrio; las cuales son observadas en el microscopio de fuerza atómica (MFA). El propósito de esto es determinar la microestructura del recubrimiento. Por espectroscopía IR y Raman y mediante el tratamiento de los espectros se investiga que compuestos se obtienen; así como la estequiometría del compuesto de silicio-oxígeno obtenido.

Los espectros Raman e infrarrojo son las más directas pruebas estructurales de sólidos no cristalinos [21]. Sin embargo, no hay manera de calcular directamente la estructura de los espectros observados [22], en parte debido a que el número de parámetros estructurales es más grande que el número de observables en el espectro. Esto es particularmente cierto para vidrios.

Todas las propiedades de un material son determinadas por el número y tipo de átomos que lo forman, así como por su arreglo o disposición espacial (estructura). Se ha demostrado reiteradamente la relación que existe entre las propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas y mecánicas y la nanoestructura del material. Algunas de las propiedades de dicho material, pueden ser relacionadas de manera directa, teórica y experimentalmente, con la composición química y la estructura cristalina. Por ejemplo, la clasificación de sólidos cristalinos en aislantes, semiconductores y conductores y la relación entre las propiedades térmicas y eléctricas, pueden ser explicadas satisfactoriamente en el marco de la teoría de bandas. Sin embargo, algunas otras propiedades no pueden ser relacionadas de manera tan directa con algún modelo teórico y puede ser necesario adoptar un método o modelo empírico [23]. En general, es muy importante conocer la estructura de un material para poder entender sus propiedades físicas y químicas.

En este trabajo analizamos y discutimos la evolución de la estructura de los vidrios complejos preparados y su relación con las propiedades ópticas de

recubrimientos con incorporación de partículas orgánicas e inorgánicas. El trabajo de tesis desarrollado contempla el análisis de la estructura de sílica gel con y sin incorporación de partículas y el desarrollo de un modelo que permite explicar los modos vibracionales de estructuras de anillos en sistemas vítreos; del análisis estructural efectuado discutimos las condiciones mediante las cuales es posible conseguir cristalización a baja temperatura de  $\text{SiO}_2$  amorfo. Parte de los resultados de este análisis han sido publicados en *Journal of Chemical Physics* y en la *Revista Mexicana de Física*. En el estudio de las propiedades ópticas de recubrimientos con incorporación de partículas orgánicas e inorgánicas, se analizan recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  que contienen cobre basados en partículas coloidales producidas por tratamientos térmicos bajo atmósferas reducidas y oxidantes, para la caracterización de la película se efectúan mediciones de difracción de rayos X, de transmisión óptica, de espectroscopía Raman, fotoacústica y de microscopía de fuerza atómica, con el fin de estudiar la evolución estructural de las partículas coloidales en los recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ . Como partículas inorgánicas embebidas en una matriz de  $\text{SiO}_2$  se estudian los efectos ópticos y estructurales causados por colorantes orgánicos. De especial interés es asegurar que el colorante incorporado sea dispersado y uniformemente embebido en la matriz inorgánica resultante. Para este análisis se efectúan mediciones de absorción óptica y microscopía de fuerza atómica. Resultados de este estudio han sido aceptados para su publicación en la revista *Materials Letters*. La instrumentación involucrada en la técnica para efectuar los recubrimientos y parte de las técnicas experimentales de caracterización han sido reportadas en artículos que están publicados y aceptados para su publicación en la *Revista de Metalurgia* y en *Instrumentation & Development*. El trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo 2 discutimos los detalles referentes a la preparación de la sílica gel; en el capítulo 3 presentamos y discutimos los resultados del análisis de la estructura de estos materiales; en el capítulo 4, presentamos y discutimos un modelo que permite explicar los modos vibracionales de estructuras de anillos en sistemas vítreos y su relación con los espectros infrarrojo y Raman; en el capítulo 5 discutimos las condiciones mediante las cuales es posible obtener cristalización a bajas temperaturas; en el capítulo 6 presentamos resultados de las propiedades ópticas de recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  con incorporación de partículas metálicas y partículas orgánicas consistentes en colorantes comerciales conocidos como amarillo 5 y amarillo macrilón.

## Capítulo 2

# Preparación de sílica por el método sol-gel

En este capítulo presentamos, en forma muy general, el método sol-gel para la preparación de sílica a partir de precursores moleculares, así como la formación de recubrimientos.

Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición sol-gel [15,16,18]. En esta transición, la solución se convierte en una masa rígida y porosa. Un ejemplo particular de un proceso sol-gel involucra el sistema tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , etanol y agua. Esta es una solución de una fase que se somete a una transición sol-gel a un sistema rígido de dos fases de sílica sólido ( $\text{SiO}_2$ ) y poros rellenos con solvente.

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros ( $10^{-9}\text{m}$ ). Un gel es una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ( $<10^{-6}\text{m}$ ) y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro [24].

## 2.1 Química de los precursores moleculares

Los alcóxidos metálicos son precursores moleculares versátiles en el proceso sol-gel, para la síntesis de óxidos metálicos. Se conocen precursores para casi todos los metales de transición, incluyendo los lantánidos [14]. El número y la estabilidad de los alcóxidos de los metales de transición decrece de izquierda a derecha a través de la tabla periódica. El grupo alcoxi, OR (R, grupo orgánico saturado o insaturado) es un fuerte donador  $p$  y estabiliza el más alto estado de oxidación del metal. Por tanto, los alcóxidos de los elementos de los grupos principales y de los metales de transición  $d^0$  (Ti, Zr), son bastante bien conocidos, mientras que aquellos correspondientes a los metales de transición con  $d^n$ , han sido menos estudiados. No obstante, la química de los alcóxidos metálicos ricos en electrones se ha restringido grandemente a la oligomerización, la cual conduce a la formación de especies poliméricas insolubles (Fe, Co, Ni, Cu...) [17]. Algunos alcóxidos ya han sido ampliamente usados en la industria y están disponibles a bajo costo (Si, Ti, Al, Zr). Muchos otros pueden ser encontrados para aplicaciones a pequeña escala; pero a precios mucho mayores. Por otro lado, los alcóxidos de los metales de transición se han preparado en laboratorios industriales y de investigación siguiendo los métodos usuales para la síntesis de alcóxidos [14].

El procesamiento sol-gel de silicatos a partir de alcóxidos de silicio ha sido extensivamente estudiado [16,18,25]. Cabe resaltar que hay una diferencia enorme entre los procesos de hidrólisis y condensación de los alcóxidos de silicio y de los metales de transición; la cual puede explicarse tomando en cuenta los siguientes hechos:

- La más baja electronegatividad de los metales de transición conduce a un mucho mayor carácter electrofílico del metal.
- Existe la posibilidad, para la mayor parte de los metales de transición, de exhibir varios números de coordinación; de tal manera que la coordinación completa no se satisface en el precursor molecular, lo cual conduce a la expansión del número de coordinación. Esto no se cumple en el caso del silicio.

Como resultado de lo anterior, los metales de transición son mucho más reactivos. Por tanto deben ser manejados con mucho cuidado y en la ausencia

de humedad. Un hecho que debe tomarse en cuenta es que ellos forman fácilmente precipitados más bien que geles cuando se les añade agua.

## 2.2 Hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos

En el caso de los alcóxidos de silicio, los cuales son el interés del presente trabajo, el estado de oxidación +4 es el más importante del silicio, en los sistemas que ocurren naturalmente, y el número de coordinación, N, más frecuente es 4. De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el silicio también es más electropositivo que los metales de transición. Estos factores dan como resultado que la cinética de hidrólisis y condensación sea mucho más lenta de lo que se observa para los metales de transición.

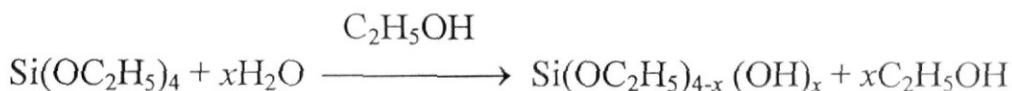
El silicio es hidrolizado aún a pH moderadamente ácido, como se puede esperar de su pequeño radio iónico (0.42 Å), y el ácido silícico,  $\text{Si(OH)}_4$ , es la especie mononuclear predominante en solución, a un pH por abajo de 7. Arriba de pH 7, la hidrólisis adicional produce especies aniónicas de acuerdo a la siguiente ecuación:



Donde  $\text{SiO(OH)}_3^-$  es la especie mononuclear predominante arriba de pH 7. Puesto que esta especie es un ácido débil, la especie  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  se observa en cantidades apreciables solamente arriba de pH 12.

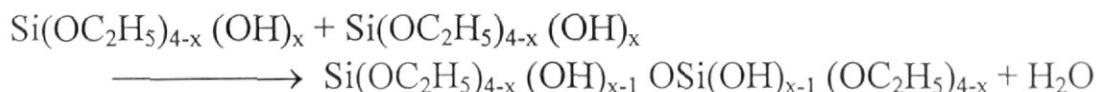
## 2.3 Preparación de sílica gel

La sílica-gel puede ser preparada a partir de una polimerización de sol-gel de alcóxidos de silicio, por ejemplo,  $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraetilortosilicato (TEOS). La hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol.



El punto intermedio en la reacción, que existe como resultado de una hidrolización parcial incluye grupos de Si-OH, los cuales son llamados silanoles. La hidrólisis completa de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> a Si(OH)<sub>4</sub> daría ácido silícico, pero esto no ocurre. En su lugar ocurre un proceso de condensación entre cualquiera de los dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano Si-O-Si. En este proceso agua o una molécula de etanol es eliminada.

Un ejemplo de una condensación entre dos silanoles con la eliminación de agua es la siguiente:



Las reacciones de hidrólisis y policondensación inician en numerosos sitios dentro de la solución de TEOS y H<sub>2</sub>O cuando la mezcla ocurre. Ambas, hidrólisis y condensación, pueden ocurrir mediante ácidos o una base que catalizan reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. El mecanismo de catalización ácida esta precedido por una rápida deprotonación de -OR o -OH substituyendo enlaces de Si, mientras que bajo condiciones básicas, aniones hidroxiles o silonalatos atacan directamente al Si. Los ácidos minerales y amonía son los más generalmente usados en el proceso sol-gel. Los mecanismos son descritos a continuación.

### 2.3.1 Mecanismos

La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplea un catalizador y, aunque, la condensación de silanoles puede llevarse a cabo por procesos térmicos el uso de catalizadores, especialmente en organosilanos, es sumamente útil. los mecanismos asociados a los procesos de hidrólisis y condensación se describen a continuación.

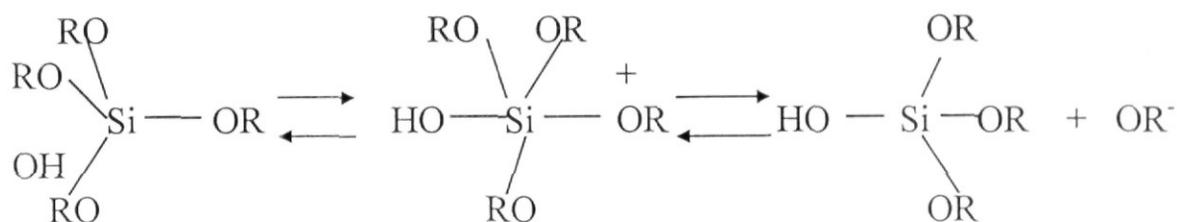
#### 2.3.1a Hidrólisis catálisis ácida

Bajo condiciones ácidas, es muy probable que un grupo alcoxido sea protonado rápidamente en un primer paso. El silicio se vuelve más electrofílico y por lo tanto más susceptible de ser atacado por agua. La



### 2.3.1c Hidrólisis catálisis base

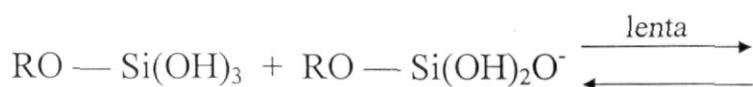
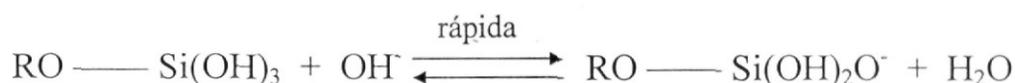
Bajo condiciones base es muy probable que el agua se disocie para producir aniones hidroxiles nucleofílicos en un primer paso rápido. De esta forma los aniones hidroxiles atacan a los átomos de silicio. Keefer [27] propone un mecanismo en el cual  $\text{OH}^-$  despazan a  $\text{OR}^-$  con inversión del tetraedro de silicio:



Pohl y Osterholtz [26] proponen otro mecanismo que involucra un estado estable intermedio de coordinación 5. El estado decae a un segundo estado de transición en el cual cualquier ligando circundante puede adquirir una carga negativa parcial.

### 2.3.1d Condensación catálisis base

Pohl y Osterholtz [26] proponen un mecanismo para explicar el anión deuteróxido (hidroxil) y la condensación general en catálisis base del alkilsilanetriol y alkilsilanediol, respectivamente:



El anión deuteróxido reacciona reversiblemente con el silanetriol en un rápido primer paso dejando una concentración en equilibrio de aniones silanolatos, los cuales reaccionan en paso lento resultando dialkil-tetrahidroxidisiloxano y la regeneración del anión hidroxil.

### 2.3.2 Formación de partículas coloidales y sílica condensada

Para bajos niveles de pH, esto es, condiciones ácidas (hidrólisis lenta), la sílica tiende a formar moléculas lineales que ocasionalmente se entrelazan, figura 2.1. Estas cadenas de moléculas se enredan y forman ramificaciones adicionales que llevan a una gelación. Bajo condiciones básicas (hidrólisis rápida) se forman rápidamente cúmulos de ramificaciones que no son interpenetrables antes del secado y entonces se comportan como especies discretas. La gelación ocurre por el acoplamiento de los cúmulos, figura 2.2.

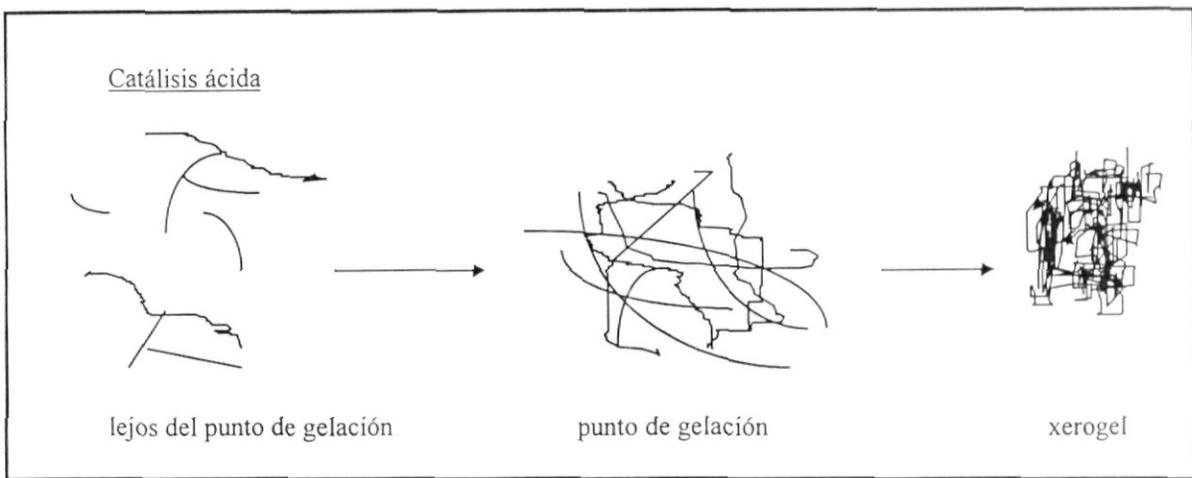


FIG. 2.1 *Hidrólisis catálisis ácida*



FIG. 2.2 *Hidrólisis catálisis base*

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, responden cooperativamente como si fueran partículas coloidales o un sol. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílica condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelación la viscosidad se incrementa vertiginosamente y el resultado es un sólido con la forma del molde. El producto de este proceso y de las transiciones sol-gel es llamado un alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente es removida de los poros de la red interconectada. Si éste es removido por secado convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel. Si es removido a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel [28]. Estos procesos son ilustrados esquemáticamente en la figura 2.3.

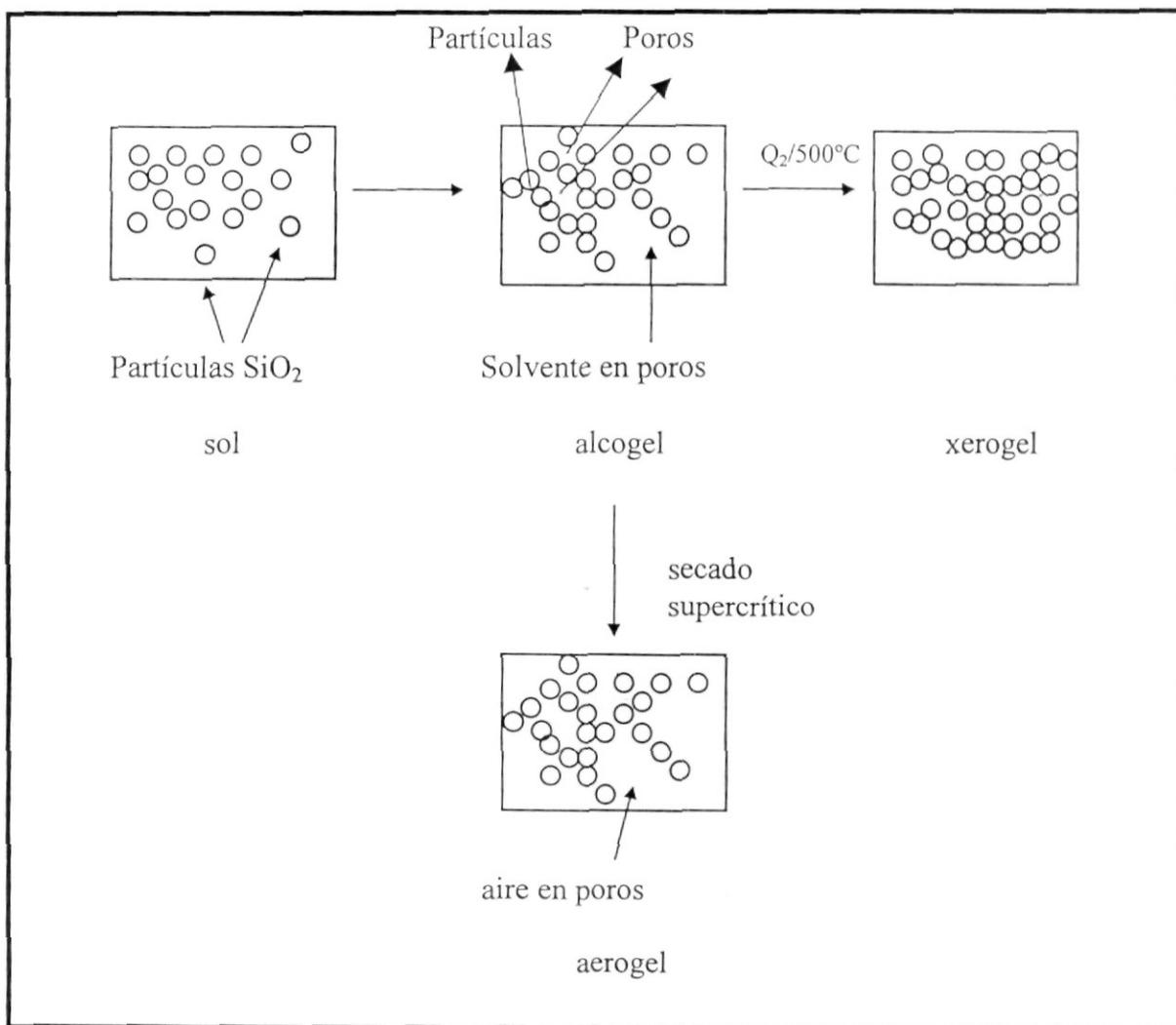


FIG. 2.3 El proceso sol-gel

### 2.3.3 Efectos debidos a la remoción del solvente

Consideremos ahora qué pasa cuando removemos el solvente por evaporación para formar xerogeles. Para un gel polimérico, al remover el solvente, se espera que colapse a una red, obtenida gradualmente con enlaces entrecruzados adicionales, tantos como, grupos no reactantes -OR y -OH entran en contacto. Las diferentes estructuras de los geles hidrólizados, lentamente (catalizador ácido) y rápidamente (catalizador base), responden de manera diferente a la forma de remover el solvente durante el secado.

Geles de alta densidad y bajo volumen de poro, son formados en sistemas con ligeros enlaces entrecruzados (geles de catalización ácida). Cuando los polímeros entran en contacto se deforman fácilmente y forman una estructura de *gel densa*. Cuando la hidrólisis es más rápida (geles de catalización base), los polímeros son largos y con mucho más enlaces entrecruzados. Al entrar en contacto, los polímeros no se deforman tan fácilmente debido a la remoción del solvente del polímero. El gel seca en un arreglo, más o menos, de compactación aleatoria, de partículas identificables alrededor de las cuales existen grandes huecos.

El método de remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del gel seco. Los aerogeles tienen una muy baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos, cuando son “ensandwichados” entre placas de vidrio y evacuado [29,30]. Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen una área superficial grande y son a menudo microporosos. Pueden ser usados como soporte de catalizador [31], conductor ionico [32] (cuando es dopado apropiadamente), y precursor para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos, películas, y fibras, dependiendo del método de preparación.

Existen, también, algunos procedimientos comerciales de tecnología sol-gel, y se ha incrementado notablemente la cantidad de investigaciones llevadas a cabo en este campo. Rápidamente se han desarrollado aplicaciones avanzadas que, incluyen síntesis de superconductores, recubrimientos en memorias de disco óptico, entre otros [33].

## 2.4 Formación de películas delgadas

En una discusión del proceso sol-gel, es difícil separar las aplicaciones del proceso y la caracterización. En términos de procesos, las condiciones que llevan a la formación de películas ya han sido esbozadas [34,35]. Las etapas del proceso son mostradas en la figura 2.4. Las películas son formadas a partir de la solución usando inmersión, impregnamiento o centrifugación. Las propiedades físicas de la solución, que son monitoreadas, son la viscosidad, tensión superficial y tiempo de gelación. El tiempo de gelación es especialmente importante cuando se realizan recubrimientos debido a que la formación de la película, secado y la creación de poros puede ser rápida. La óptima formación de películas, corresponde a aquellas soluciones que pierden pegajosidad rápidamente.

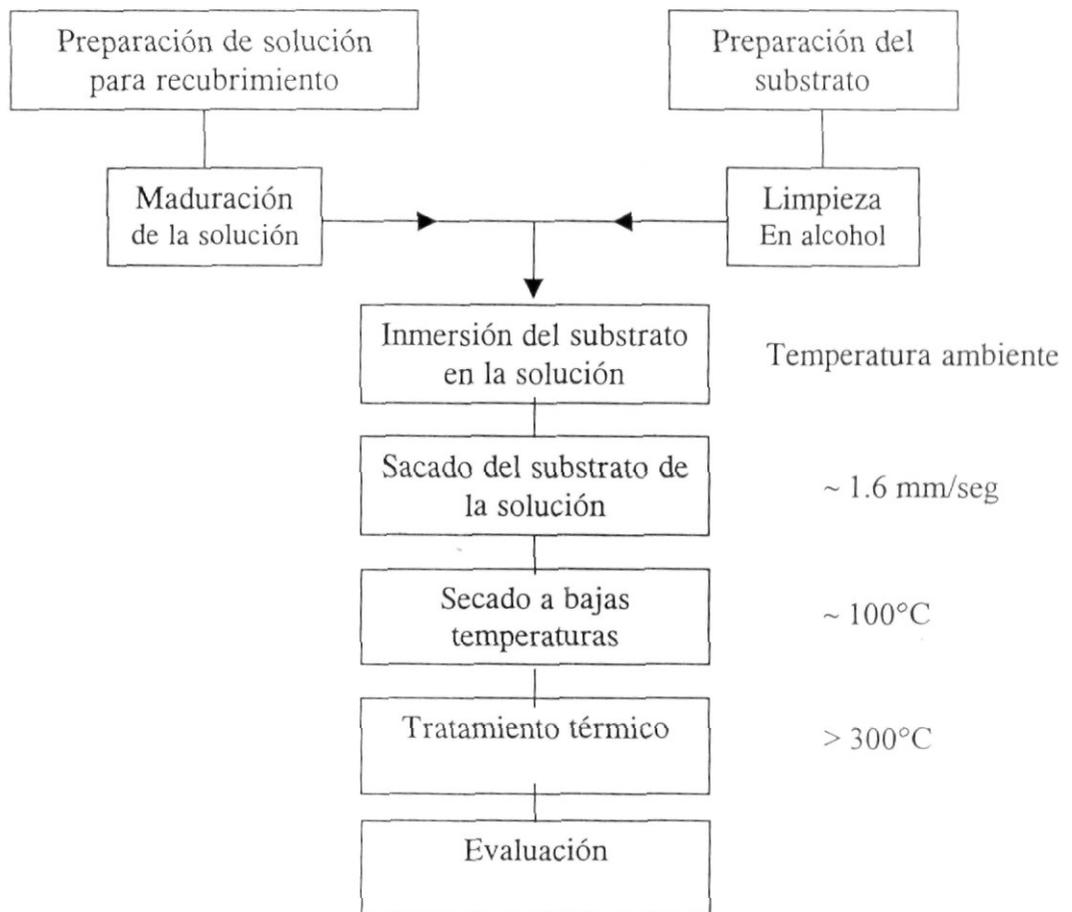


FIG. 2.4 Diagrama de flujo que indica las etapas del proceso para la formación de películas delgadas

## 2.4.1 Inmersión

En la actualidad, la mayoría de los recubrimientos mediante sol-gel son aplicados usando la técnica de inmersión.

El aparato de recubrimiento por inmersión permite, de acuerdo a las propiedades de la solución, controlar la deposición. Un sustrato es inmerso en un vaso que contiene la solución. Un menisco crece en la superficie de contacto entre el líquido y el sustrato, figura 2.5. Cuando el sustrato es sacado, el menisco, que se comporta de acuerdo a las propiedades físicas de la solución (viscosidad, tensión superficial, y tiempo de gelación), genera una película continua sobre el sustrato. La mecánica del fluido ha sido resumida recientemente [36].

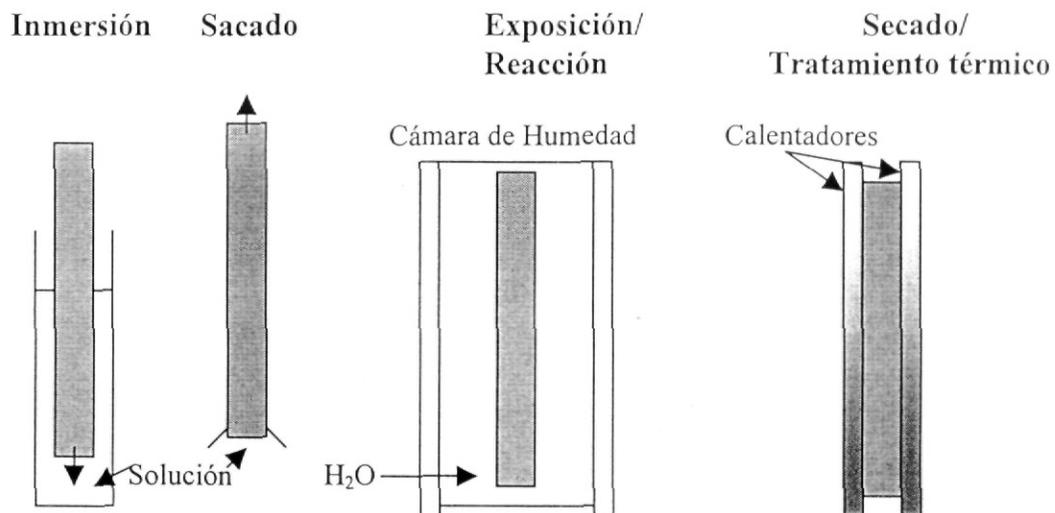


FIG.2.5 Diagrama esquemático del proceso de inmersión

Las expresiones que nos relacionan el grueso de la película y la razón de sacado y, el espesor de la película con el contenido de óxido han sido derivadas con todas las suposiciones necesarias.

Dos de las relaciones simples son mostradas en la figura 2.6, donde se muestra que el espesor de la película se incrementa con la razón de sacado. Los valores dados corresponden aproximadamente a los valores típicos dados para la sílica. En la figura 2.7 se muestra como el espesor de la película, para

una velocidad de sacado dada, se incrementa conforme se incrementa el contenido de óxido. Un incremento en el contenido de óxido generalmente significa una mayor viscosidad y un menor tiempo de gelación, en algún rango razonable. Basados en estas relaciones semiempíricas, es posible seleccionar el espesor apropiado para la película para un proceso de recubrimiento por inmersión.

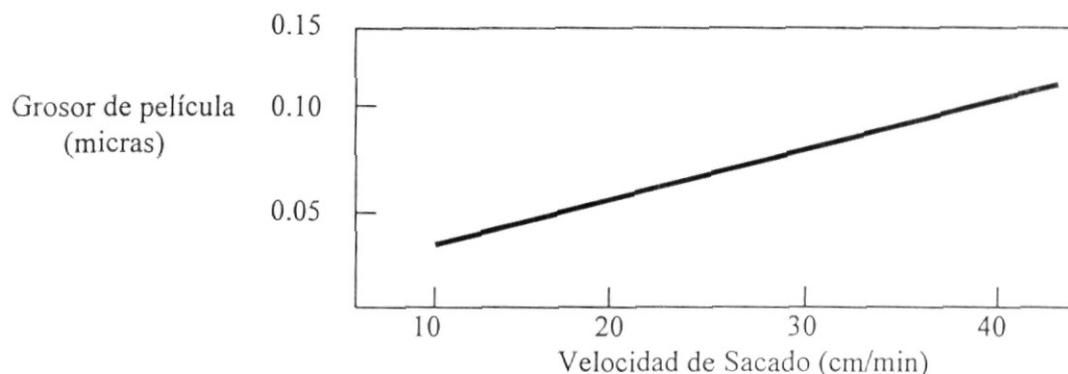


FIG. 2.6 Relación entre grosor de la película y velocidad de sacado

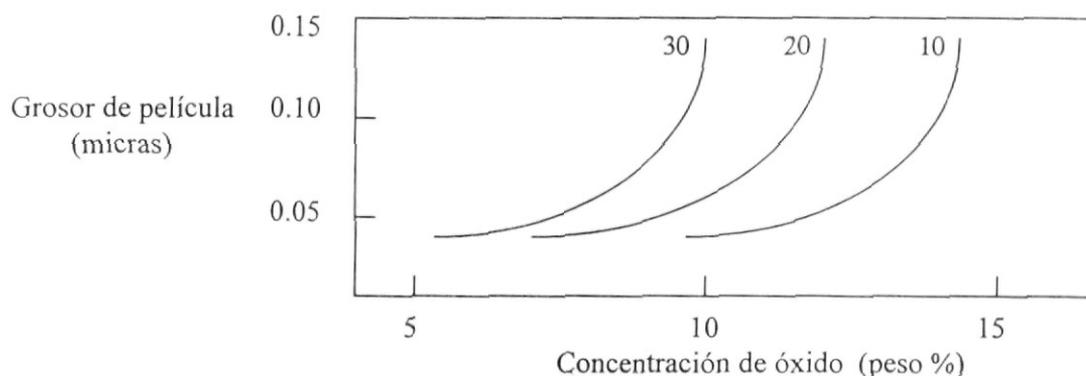


FIG. 2.7 Relación entre grosor de la película y concentración de óxido

La figura 2.5 muestra un esquema de este proceso basado en el proceso de Schott Glaswerk [37]. El proceso de recubrimiento por inmersión se divide en cinco etapas: inmersión, retiro, deposición, escurrimiento (impregnación) y evaporación [18]. Con este sistema de inmersión se pueden obtener recubrimientos en los cuales la película es típicamente del orden de una micra de espesor, uniforme sobre grandes áreas y adherente. El substrato es sacado a una velocidad constante mientras la solución se encuentra en un baño a temperatura constante.

## 2.4.2 Secado, centrifugado e impregnación

Una variación a la técnica de recubrimiento por inmersión es el recubrimiento por escurrimiento (impregnación). En este caso el substrato permanece estacionario, y el líquido es escurrido desde el vaso. En este caso algunos de los parámetros en la mecánica del fluido son cambiados, pero los resultados son generalmente los mismos [36].

Para efectuar recubrimientos de un solo lado del substrato, una técnica que es a menudo usada es el recubrimiento por centrifugación. En este caso el substrato es colocado sobre una placa rotadora, efectuando alrededor de 200 revoluciones por minuto mientras la solución esta siendo vertida gota a gota sobre el centro del substrato. En la mayoría de los casos, el espesor de la película resulta entre 50 y 500 nanómetros. El control del espesor de la película tiene que ver con el control de la viscosidad de la solución. Conociendo la viscosidad y la concentración de óxidos de la solución, puede conseguirse un espesor particular de la película controlando la razón de rotación [36].

Los recubrimientos también pueden ser aplicados por la técnica del “espray”, pero el uso de materiales menos eficientes, propicia que las películas tiendan a formarse rugosas. Este tipo de recubrimientos no ha sido reportado ampliamente.

## 2.4.3 Secado

Siguiendo los pasos indicados en la figura 2.4, después de la deposición, la película debe ser secada. Usando el ejemplo de la sílica, el TEOS equivale a menos de 30 % por peso de sílica, y la solución es aún menor. Del tiempo en que la solución es aplicada al tiempo en que gela, hay alrededor de 50% de perdida en el peso. Entonces, cuando el gel seca, existe otra reducción en el peso, de un medio. Siguiendo con sus perdidas de peso, existe una reducción de alrededor de 70% en volumen. Sin embargo, la película permanece adherente y continua y mantiene completamente cubierta la superficie. Ha sido mostrado repetidamente que el encogimiento se relaciona con lo delgado de la dimensión y no en el plano del substrato, puesto que el espesor es de alrededor de una micra [38].

El secado es completo cuando ya no hay más pérdida de peso. La temperatura de secado puede ser de alrededor de 250 °C.

#### **2.4.4 Tratamiento térmico**

El siguiente paso en la figura 2.4 es el tratamiento térmico. Para ir de un gel viscoso a un gel duro, usualmente toma 30 minutos. Las películas pueden secarse rápidamente en aire debido a lo delgado de la película. Agua y solvente escapan a través de los poros interconectados, los cuales permanecen abiertos en la superficie hasta que el recubrimiento es tratado a temperaturas arriba de los 600 °C.

#### **2.4.5 Densificación**

Finalmente, el gel duro es calentado a varios grados del punto de colapso. La microporosidad en sílica no es removida enteramente hasta los 1000 °C, pero antes puede comportarse como una barrera de oxidación o recubrimiento de pasivación a 600 °C [39].

Esto es debido a que los poros, los cuales son sólo de 1 a 5 nanómetros, limitan la difusión. Esta habilidad de las películas microporosas de comportarse en muchas formas como un óxido en bulto es una propiedad atractiva de recubrimientos sol-gel. En casos donde cierto tipo de protección es deseada, pero una completa densidad no es requerida para la película de óxido, un tratamiento de 500 °C es suficiente.

Resumiendo los pasos del proceso, ellos son: mezclado, inmersión o rotación, gelación, secado y calentamiento para densificar, ya sea parcial o totalmente. Las películas densas reflejan todas las propiedades de los óxidos (sílica, alumina, titanio, o algún otro) en forma similar a las películas densas obtenidas por deposición al vacío.

## Capítulo 3

# Análisis estructural de sílica xerogeles

En el diseño, preparación y estudio de materiales avanzados es importante conocer sus propiedades térmicas, ópticas, así como estructurales a nivel molecular. El estudio y caracterización de la estructura superficial y volumétrica de materiales, proporciona información que permite establecer relaciones entre las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas y ópticas de un material con su composición y su estructura.

Como ya indicamos, el proceso sol-gel suministra una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. La técnica sol-gel permite, debido a sus características, estudiar y preparar materiales de una manera alternativa a las rutas convencionales, ofreciendo nuevas posibilidades en cuanto a composiciones base; ahorro energético (uso de bajas temperaturas); buen grado de pureza y homogeneidad de los productos obtenidos; y disponibilidad de controlar el dopado con componentes orgánicos e inorgánicos como centros fotocromáticos.

La estructura final de la sílica gel se obtiene después de la transformación de una solución homogénea o sol formada por un alcóxido con la apropiada cantidad de agua y alcohol, en un gel y finalmente en un sólido. En esta transformación la estructura de la sílica va de una unidad tetraedral aislada a una red tridimensional de unidades tetraedrales interconectadas, pasando por cadenas lineales. Durante este proceso el ángulo de enlace Si-O-Si exhibe un

rango de valores que va de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Cuando el ángulo de enlace se extiende, la longitud del enlace disminuye en una cantidad pequeña pero significativa. Los cambios en el entorno atómico local, como pueden ser cambios en el ángulo de enlace Si-O-Si, longitud de enlace y la fuerza de estiramiento, conducen a cambios en las bandas Raman y de absorción infrarroja: principalmente la correspondiente al estiramiento del enlace (banda principal).

El espectro vibracional de  $\text{SiO}_2$  fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins [40], en términos del modelo de red aleatoria. Este modelo fue construido físicamente a partir de unidades  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus esquinas en forma desordenada. Las posiciones atómicas fueron medidas usando cálculos dinámicos de red, suponiendo un modelo simple de fuerzas para la banda de estiramiento y el ángulo de enlace. La banda de  $1070\text{ cm}^{-1}$ , figura 3.1, fue asociada con modos vibracionales correspondientes a estiramientos de enlaces Si-O, en las cuales los átomos Si y O se desplazan en direcciones opuestas aproximadamente en la dirección Si-Si. La banda cerca de los  $800\text{ cm}^{-1}$ , junto con algunas intensidades cercanas a los  $500\text{ cm}^{-1}$ , figura 3.1, han sido asignadas como vibraciones que involucran movimientos del oxígeno perpendiculares a la línea Si-Si en el plano de conexión Si-O-Si, figura 3.1.

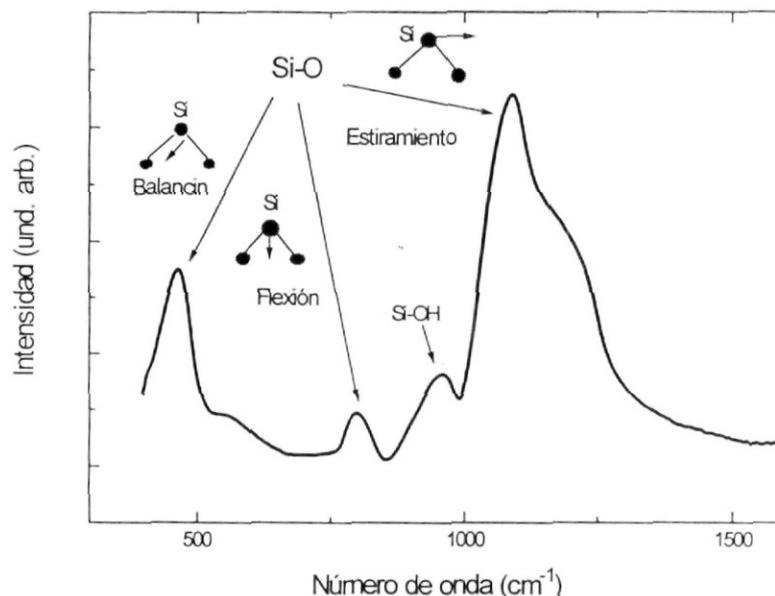


FIG. 3.1 Espectro infrarrojo típico de  $\text{SiO}_2$ , donde se muestran los modos de vibración y su relación con las bandas de absorción infrarroja.

### 3.1 Efectos estructurales

La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro  $\text{SiO}_4$  en el cual un átomo de silicio está interconectado a cuatro átomos de oxígeno. La estructura  $\text{SiO}_2$  vítrea consiste de una red continua tridimensional de unidades tetraedrales  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus esquinas en forma desordenada. Como ya indicamos, el espectro vibracional de vidrios de  $\text{SiO}_2$  fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins [40] en términos del modelo de red aleatoria. Posteriormente muchos otros modelos han sido aplicados para determinar la estructura fonónica del  $\text{SiO}_2$  vítreo [40-46].

Ha quedado bien demostrado que el empleo de la espectroscopía infrarroja de absorbancia provee información de las propiedades estructurales de estos óxidos. Tres modos ópticos transversales, TO; en 460, 800 y 1070  $\text{cm}^{-1}$  en  $\text{SiO}_2$  son reportados en el espectro de transmisión de IR [40,41,44-46], figura 3.1. La banda para frecuencias altas cerca de 1070  $\text{cm}^{-1}$  es la más intensa en todos los espectros IR previos, y es asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O en el cual los átomos adyacentes de oxígeno se mueven en fase mutuamente. Además de esta banda principal, ligeros rasgos que aparecen en esta región han sido reportados [47-50] con posiciones en aproximadamente 1160 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ . Un modo débil en 1200  $\text{cm}^{-1}$ , difícil de resolver [50] ha sido descrito como otro estado vibracional del modo principal TO [49,50]. El modo en 1250  $\text{cm}^{-1}$  ha sido reportado como un modo de resonancia óptico longitudinal (LO) [49,50]. De acuerdo a varios autores el modo en 1160  $\text{cm}^{-1}$  aparece como resultado del acoplamiento entre los modos LO-TO.

La intensidad débil de la estructura en la parte de alta energía del modo de estiramiento principal es realizada en muestras con un alto grado de desorden estructural. En particular la intensidad de las bandas en 1160 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  resultan intensas cuando el desorden estructural de una capa delgada de  $\text{SiO}_2$  es incrementado por diferentes medios, por ejemplo por bombardeo de iones [49]. Sin embargo, en esas muestras, en las cuales el desorden estructural ha sido incrementado por diferentes medios, la intensidad del modo principal TO en aproximadamente 1070  $\text{cm}^{-1}$  es mucho más fuerte que los rasgos en el lado de alta frecuencia, lo cual hace difícil separarlos del resto del espectro.

La presencia de dos o más bandas de estiramiento del  $\text{SiO}_2$  han sido asociadas con la presencia de dos o más tipos de estructura presentes en el

vidrio completamente polimerizado. Vukcetic propuso un modelo de dos estados [51] para la estructura de vidrio de  $\text{SiO}_2$ , en la cual existen dos distintas poblaciones de ángulos Si-O-Si en la red tetraedral, con valores cercanos a  $138^\circ$  y  $145^\circ$ . Las proporciones relativas de ángulos Si-O-Si con estos valores puede inferirse de las posiciones y las intensidades de los picos en el espectro IR. La posición de la banda en el espectro IR está relacionada con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en las posiciones del átomo de oxígeno, de acuerdo con Lucovsky [52] y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de una suma sobre distribuciones de modos angostos, asociados con un ángulo de enlace particular Si-O-Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.

El modo vibracional que hemos seguido es la vibración de enlace de estiramiento y, en el contexto del modelo de fuerza central [53,54], la frecuencia,  $\nu$ , de esta vibración de estiramiento es dada por  $\nu^2 = (k/m_o) \sin^2(\theta/2)$ , donde  $\nu$  es la frecuencia,  $k$  es la constante de fuerza entre vecinos cercanos,  $m_o$  es la masa del oxígeno, y  $\theta$  es el ángulo de enlace Si-O-Si [52].

Algunos autores han reportado estudios detallados de la estructura de  $\text{SiO}_2$ , usando deconvoluciones de la banda principal en el espectro de absorción IR. Algunos de ellos han reportado que el hombro de la banda de estiramiento principal del  $\text{SiO}_2$  puede estar compuesta de un conjunto de sub-bandas. Kirk y Lange [50,55], por ejemplo, han reportado modos vibracionales en  $1254$ ,  $1170$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas adicionales han sido relacionadas con modos de desorden inducido en películas amorfas de  $\text{SiO}_2$ . Seifert y colaboradores [56] ha sugerido que la presencia de dos o más conjuntos de bandas de estiramiento para  $\text{SiO}_2$  pueden estar asociadas con la presencia de dos o más tipos de estructuras presentes en el vidrio completamente polimerizado, ellos han encontrado dos componentes en  $1157$ - $1160 \text{ cm}^{-1}$  y  $1209$ - $1215 \text{ cm}^{-1}$  para la banda principal de estiramiento con hombro en  $1254 \text{ cm}^{-1}$ .

Otros autores han encontrado que la frecuencia central de la banda principal de estiramiento,  $1070$ - $1080 \text{ cm}^{-1}$ , escala monotonicamente con la concentración de átomos de oxígeno con valores de  $1075 \text{ cm}^{-1}$  en el sitio estequiométrico a  $940 \text{ cm}^{-1}$  en Silicio amorfo dopado con O [57]. Boyd [48] reporta una deconvolución de la banda principal de estiramiento consistente en dos perfiles Gaussianos separados en  $1050$  y  $1085 \text{ cm}^{-1}$ . El relaciona esta sub-banda a la existencia de dos diferentes modelos de estructuras de  $\text{SiO}_2$

amorfo rechazando el, generalmente aceptado, arreglo de red aleatoria continua (CNR).

La banda para frecuencias alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$  fue asociada con vibraciones de estiramiento de enlaces Si-O, en las cuales los átomos Si y O se desplazan en direcciones opuestas, aproximadamente en la dirección Si-Si. El pico cerca de los  $800\text{ cm}^{-1}$ , junto con algunas intensidades cercanas a  $550\text{ cm}^{-1}$ , ha sido interpretada como vibraciones que involucran movimiento del oxígeno perpendicular a la línea Si-Si, en el plano de la conexión Si-O-Si. Estos resultados pueden asociarse a los espectros de infrarrojo, los cuales presentan precisamente estas bandas y a través de los cuales es posible analizar la estructura de materiales del tipo silicatos.

Para analizar el comportamiento estructural, estudiaremos, por un lado, los efectos estructurales, cuando está ocurriendo el proceso de gelación y por otro lado, los efectos causados al usar diferentes concentraciones de agua en el proceso de preparación de la sílica gel. Estos análisis los realizamos utilizando espectroscopía de absorción infrarroja.

### **3.1.1 Evolución estructural en las etapas finales del proceso de gelación**

Los estudios de la cinética han sido llevados a cabo en el estado húmedo, esto es, antes o después de la gelación mientras el gel está aún impregnado de poros líquidos.

El propósito del presente estudio es el de seguir la evolución estructural de la sílica-gel durante la transición gel-vidrio y, usando una detallada deconvolución de las bandas de absorción IR, dar una interpretación cualitativa de esta evolución estructural, sobre la base de las variaciones de las posiciones e intensidades relativas de las sub-bandas encontradas y que corresponden a la coexistencia de diferentes ángulos Si-O-Si que determinan los rasgos estructurales de la sílica-gel.

### 3.1.1a Procedimiento experimental

La solución inicial fue preparada mediante la mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS) con agua destilada y etanol. Usamos una relación molar constante de etanol a TEOS de 4:1 y una razón molar constante de agua a TEOS de 11.66. Esta última cantidad corresponde a un porcentaje de agua del 70%. La solución fue preparada mezclando el TEOS y el etanol separadamente, una solución homogénea de todos los componentes fue obtenida mezclándolos juntos con el agua, durante quince minutos en un agitador magnético.

El proceso de gelación fue llevado a cabo a temperatura ambiente. Cuando la viscosidad que acompaña a la gelación alcanza un punto específico tal que la fase sólida comienza a aparecer (en este caso, para las condiciones de preparación, este punto es alcanzado a las 72 horas), se preparan piezas secadas en condiciones atmosféricas normales para formar polvos.

Varias muestras fueron preparadas bajo las mismas condiciones en diferentes tiempos de gelación. El tiempo en el cual se obtuvieron las muestras y los espectros IR corresponden al orden de días entre uno y otro. La primera muestra ( $T_1$ ) fue tomada 72 horas después que la solución fue preparada; la segunda ( $T_2$ ) 36 horas después que la primera, la tercera ( $T_3$ ) 36 horas después de la segunda y así con el resto de las muestras; dos muestras adicionales fueron obtenidas, una de ellas ( $T_L$ ) tomada un mes más tarde con respecto a la muestra  $T_5$  y la última ( $T_T$ ) dos meses después de  $T_5$ ; la muestra  $T_T$  fue tratada térmicamente a  $350^\circ\text{C}$  durante 30 minutos a fin de remover residuos orgánicos y líquido de los poros.

Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrometro IR Nicolet modelo 205 FT-IR, usando la técnica KBr. La muestra usada para efectuar las mediciones IR fue preparada moliendo finamente y mezclando la muestra sólida de sílica gel y el KBr. Se molió la mezcla lo más finamente posible a fin de minimizar la contribución del KBr en los espectros IR.

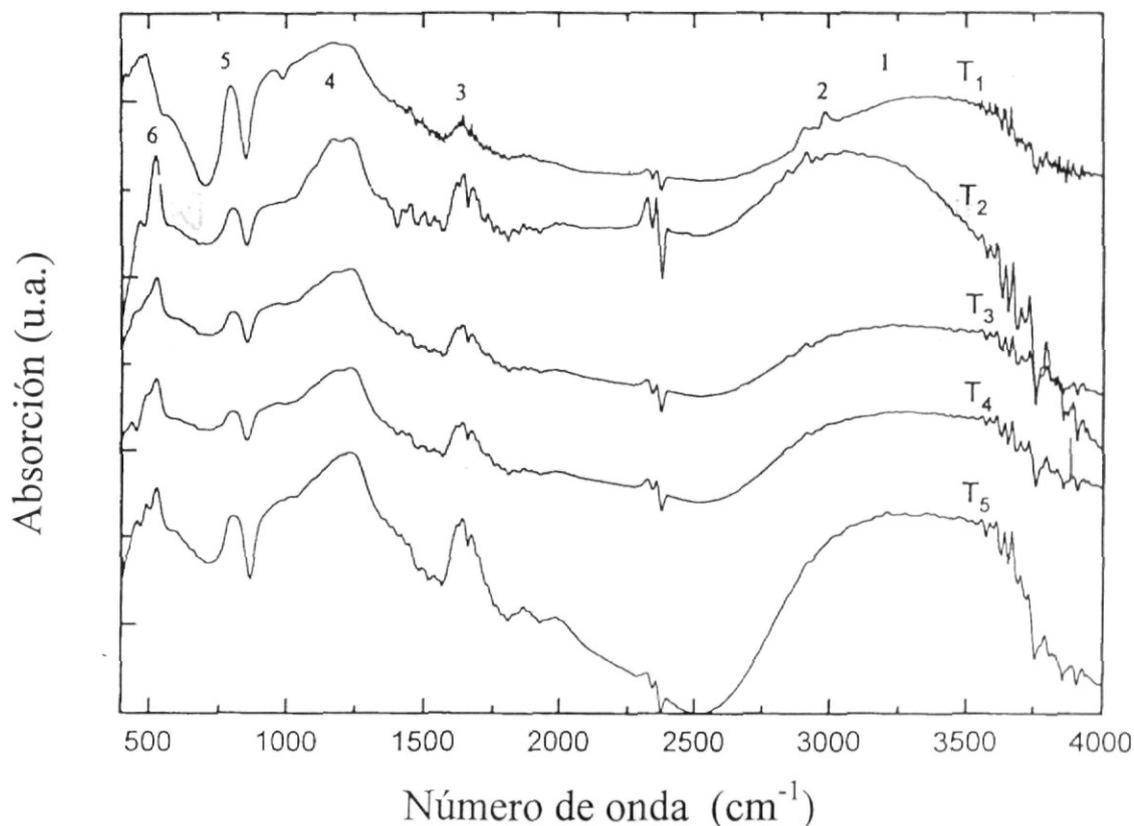


FIG. 3.2 Espectros de absorción IR para muestras con tiempos de gelación de  $T_1$  a  $T_5$

### 3.1.1b Resultados

En la figura 3.2 se muestran los espectros de absorción infrarroja de estos geles en el rango de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  obtenidos en diferentes tiempos de gelación. De esta figura es posible observar bandas de absorción bien definidas. En estos espectros, la banda en el rango de  $2500$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (indicada por el número 1, en la figura) corresponde a las vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos [58]. La banda está compuesta de una superposición de vibraciones de estiramiento de SiO-H y una muy pequeña contribución de la hidratación del KBr. Las bandas débiles observadas alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  (indicadas por el número 2) corresponden a vibraciones de estiramiento C-H, como es evidente del espectro IR del TEOS [59]. La amplitud relativa de estas bandas decrece conforme se incrementa el tiempo de gelación, indicándonos la evolución de las reacciones químicas. Es posible observar, de la figura, pequeños rasgos

residuales cerca de  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  debidos a residuos orgánicos (etanol y TEOS).

En el intervalo comprendido entre  $3600\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$  las bandas son debidas principalmente a combinaciones de vibraciones de Si-OH ó  $\text{H}_2\text{O}$ . El ancho de la banda de absorción entre  $3000\text{ y }3600\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración fundamental de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos. Esta banda generalmente está compuesta de una superposición de los siguientes modos:  $3400\text{ a }3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a agua absorbida;  $3540\text{ cm}^{-1}$  corresponde a grupos silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrogeno;  $3660\text{ cm}^{-1}$  corresponde a pares de SiOH superficiales mutuamente ligados a enlaces de hidrogeno y pares de Si-OH internos;  $3750\text{ cm}^{-1}$  corresponden a Si-OH libres en la superficie del gel.

La banda en  $1620\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  (indicada por el número 3) es asignada a la deformación de agua molecular  $1620\text{ cm}^{-1}$  [58], la presencia de esta banda indica que poca agua molecular permanece en el gel en estas etapas, además de la contribución a esta banda de la hidratación del KBr. Se observa una banda adicional muy débil cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , la cual puede ser debida a etanol residual [58].

Todos los espectros de los geles estudiados, muestran dos bandas de absorción alrededor de  $450\text{-}520\text{ y }850\text{ cm}^{-1}$  (indicados por los números 5 y 6, respectivamente), los cuales son característicos de los óxidos de silicio [53]. La frecuencia de vibración menor, en  $450\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ , es el modo de balancín, en el cual el movimiento del átomo de oxígeno es hacia fuera del plano del enlace Si-O-Si; la banda de absorción en  $800\text{ cm}^{-1}$  es una vibración de flexión en la cual el movimiento del átomo de oxígeno está en el plano del enlace Si-O-Si y a lo largo de la dirección del bisector del ángulo Si-O-Si [44].

También aparece una banda IR ancha de  $950\text{ a }1350\text{ cm}^{-1}$  (indicada por el número 4) compuesta de dos hombros, el hombro izquierdo en  $950\text{ cm}^{-1}$  es asignado a la vibración de Si-OH [60] y el hombro derecho de  $1000\text{ a }1350\text{ cm}^{-1}$  corresponde a movimientos de estiramiento asimétricos Si-O-Si [46]. El hombro derecho o banda, es más intenso y es nombrado, como hemos indicado anteriormente, banda principal. Esta banda indica la formación de una red de  $\text{SiO}_2$ , su intensidad se incrementa muy rápidamente de acuerdo al incremento en la conectividad de la red de  $\text{SiO}_2$  (polimerización) producida por las reacciones de condensación [58]. De la figura 3.2, no es evidente

observar que esta banda puede estar compuesta de una combinación de varias sub-bandas con un pico o sub-banda dominante en  $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ ; esta banda es distintiva del espectro IR de  $\text{SiO}_2$  [50].

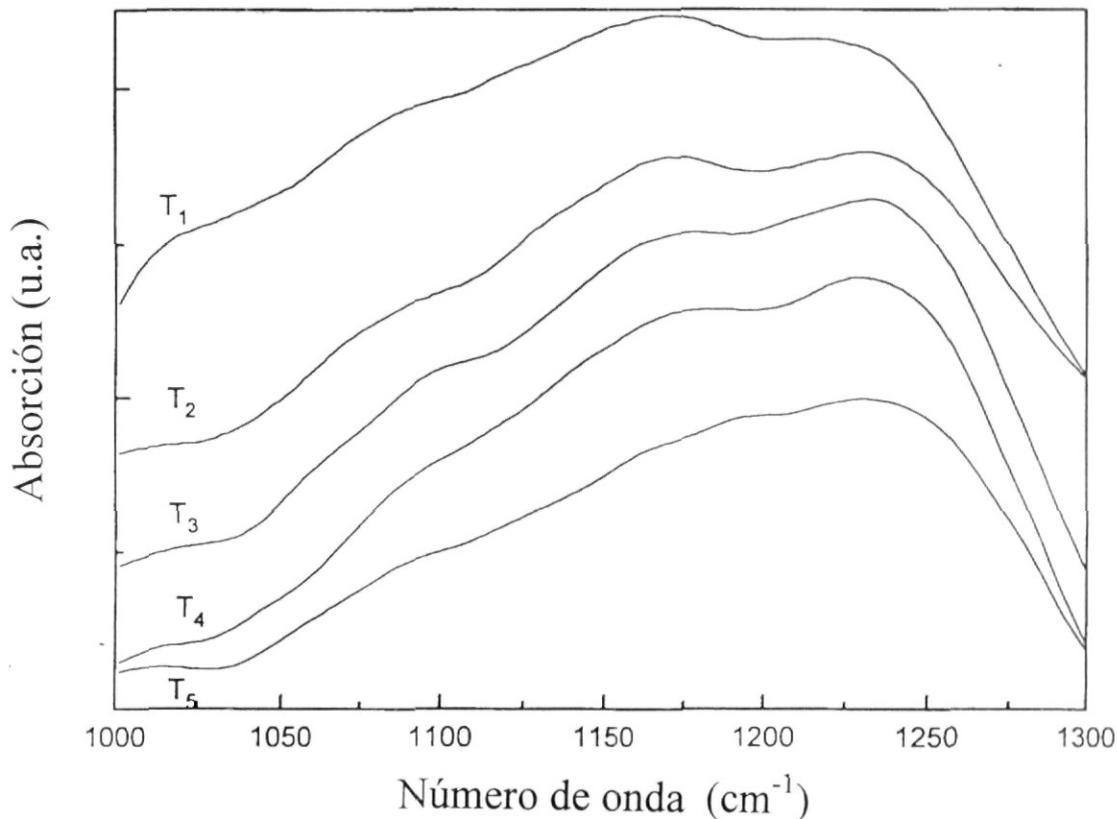


FIG. 3.3 Espectro de absorción IR en el rango  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ , para las muestras con tiempos de gelación de  $T_1$  a  $T_5$

En la figura 3.3 se muestran los espectros de la banda principal de IR para las muestras  $T_1$  a  $T_5$ . En esta figura podemos observar que la forma de la banda principal cambia de acuerdo a la evolución del proceso de gelación, existe un apreciable decremento en la parte izquierda y central de esta banda. El comportamiento de la banda principal, en  $1000$  a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , refleja que en estas etapas del proceso de gelación, las reacciones químicas están todavía presentes y la conformación estructural está en proceso y es derivada de la polimerización de monómeros; formando y creciendo partículas y ligando las partículas para formar cadenas.

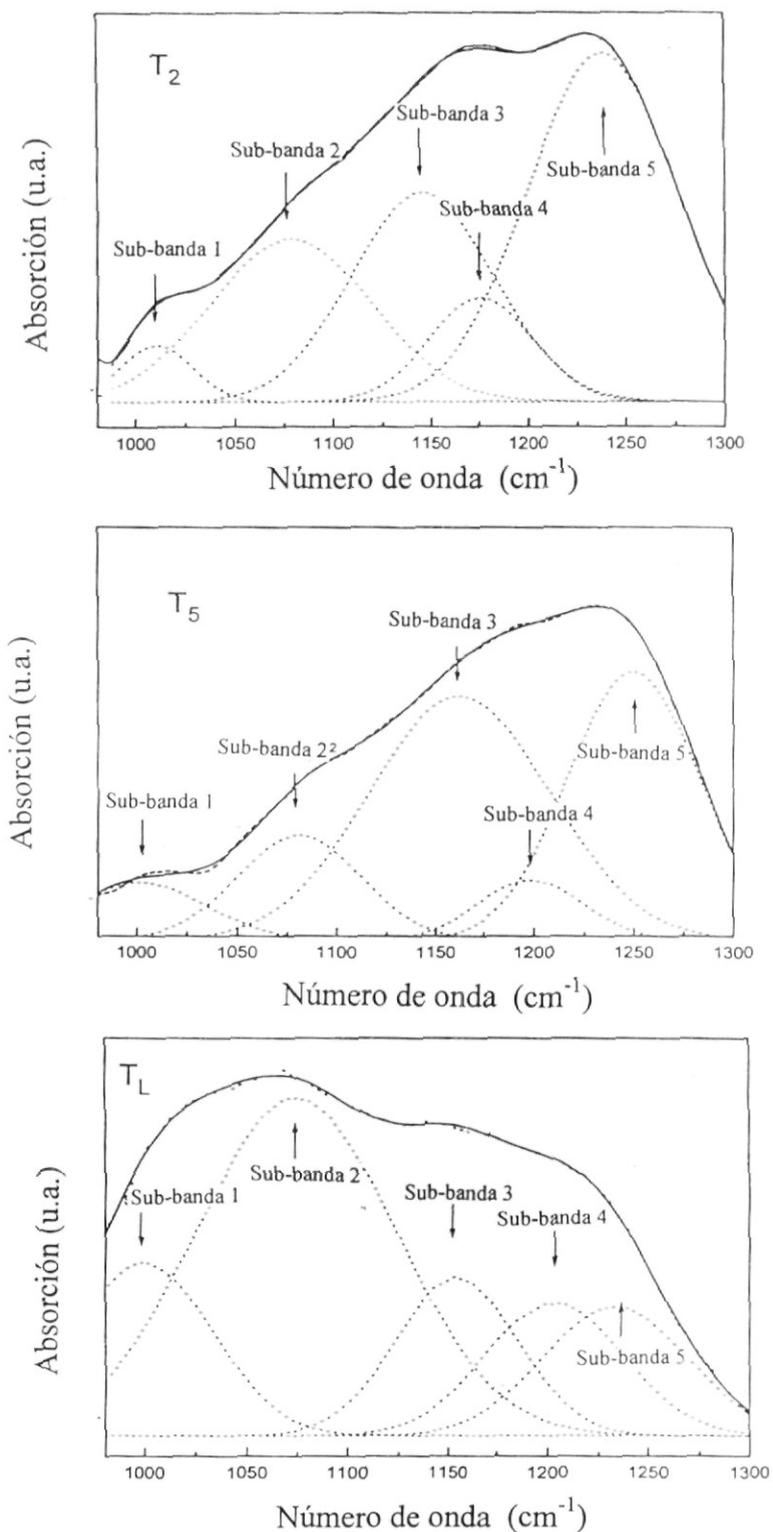


FIG. 3.4 Deconvolución de la banda principal del espectro de absorción IR en el rango de 970-1300 cm<sup>-1</sup> para: a) muestras con tiempo de gelación T<sub>2</sub>, b) muestras con tiempo de gelación T<sub>5</sub>, y c) muestras con tiempo de gelación T<sub>L</sub>

En la figura 3.4, fue efectuada una deconvolución en el rango correspondiente a la banda principal de los espectros de IR para las muestras  $T_2$ ,  $T_5$  y  $T_L$ . Los espectros fueron descompuestos en cinco bandas de absorción, las cuales dan el mejor ajuste a los datos experimentales. La curva a trazos corresponde a la absorción medida y las líneas sólidas a la suma de las cinco bandas de absorción (curvas punteadas) obtenidas de la descomposición. Como podemos observar de estas figuras, la posición de las bandas son en alrededor de 1010, 1075, 1160 y 1240  $\text{cm}^{-1}$  (indicadas por “sub-bands” 1 a 5, respectivamente); con variación del orden de 25  $\text{cm}^{-1}$  debido a que la posición de las bandas de absorción puede ser muy sensitivas a la forma en que es definida la línea base. Podemos observar que la amplitud relativa de las bandas dependen fuertemente del tiempo de gelación, indicando la evolución estructural.

La banda en 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sub-banda 2, es la bien conocida banda de estiramiento Si-O-Si asignada al modo de estiramiento asimétrico ópticamente activo TO (movimiento en-fase de los átomos adyacentes de oxígeno) [52]. La sub-banda centrada en 1010  $\text{cm}^{-1}$ , sub-banda 1, puede estar reflejando la existencia de especies de  $\text{SiO}_x$  [57], la existencia de estas especies no-estequiométricas de  $\text{SiO}_2$  son muy probables durante el proceso de hidrólisis y condensación.

Las bandas en 1160, 1200 y 1240  $\text{cm}^{-1}$ , indicadas como “sub-band” 3, 4 y 5, son muy similares a las bandas reportadas previamente para muestras de  $\text{SiO}_2$  preparadas térmicamente y han sido asignadas a: 1) modos acoplados de desorden inducido en  $\text{SiO}_2$  amorfo [50,55]; 2) la presencia de dos o más tipos de estructuras presentes en el vidrio completamente polimerizado [56] y 3) distintas poblaciones de ángulos Si-O-Si con la red tetraedral [51].

En el caso de las primeras etapas, aquí consideradas, en el proceso de gelación (muestras  $T_2$  y  $T_5$ , en la figura 3.4) la sub-banda en 1240  $\text{cm}^{-1}$  es la predominante sobre la banda en alrededor de 1070-1080  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que para tiempos de gelación mucho mayores (muestra  $T_L$ ), la situación se invierte y la banda en alrededor de 1070-1080  $\text{cm}^{-1}$  comienza a ser la dominante. Asumiendo que, la intensidad de la sub-banda en nuestros espectros de IR está en relación con el número de sitios con un particular ángulo de enlace Si-O-Si, asociamos a la banda en 1240  $\text{cm}^{-1}$  un valor de ángulo Si-O-Si cercano a 180°. Esta asignación está en concordancia con Olsen y col. Para el caso de interfases de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [61] y, también es consistente con el modelo de fuerza central [53,54] que predice un

incremento en la frecuencia cuando existe un incremento en el ángulo de enlace.

La variación en las intensidades relativas de la banda en  $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$  (sub-banda 2) están en relación con la formación de ángulos de Si-O-Si de alrededor de  $144^\circ$  y con la existencia de una estructura de una red aleatoria continua. En  $T_2$  y  $T_5$  la banda en  $1240\text{ cm}^{-1}$  es grande respecto a la banda en  $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ , para  $T_L$  este hecho se invierte y la intensidad de la banda en  $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$  comienza a ser predominante. Es posible observar de la figura 3.4, cómo la intensidad relativa de la sub-banda en  $1160\text{ cm}^{-1}$  (sub-banda 3) decrece de acuerdo al incremento en el tiempo de gelación. Este hecho puede ser asociado a la evolución de las reacciones químicas aún presentes en estas etapas de la gelación, también está asociado al incremento de sitios con ángulos Si-O-Si cercanos a  $180^\circ$  y ángulos de enlace O-Si-O mayores a  $110^\circ$ . Por lo contrario, la sub-banda 4 tiene un incremento de su intensidad relativa de acuerdo al tiempo de gelación.

Las bandas en  $1160$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$ , las asociamos a la presencia de poblaciones de sitios con ángulos Si-O-Si mayores a  $144^\circ$ , y son interpretadas como debidas a la formación de una estructura lineal (abierta) o estructura del tipo cadena, lo cual obviamente tiene un alto grado de desorden estructural. Estas condiciones obviamente resultan en la formación de una estructura más abierta muy diferente a la estructura CRN de  $\text{SiO}_2$  preparada por métodos térmicos.

La figura 3.5 muestra una deconvolución de la banda de absorción principal IR para la muestra  $T_T$  (la muestra tratada térmicamente), en esta figura es posible apreciar la gran similitud de esta banda con espectros IR reportados para óxidos de silicio preparados por métodos térmicos [52], de esta figura podemos observar que las sub-bandas dominantes de esta banda, es la correspondiente a  $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ , las bandas en  $1160$ ,  $1200$  y  $1240\text{ cm}^{-1}$  están presentes todavía, pero sus intensidades han disminuido con respecto a las intensidades observadas en las muestras  $T_2$ ,  $T_5$  y  $T_L$ . Esto nos indica que la estructura final para estas muestras es parecida a la estructura CRN y, los ángulos de enlace Si-O-Si de  $144^\circ$  son mayoritarios favoreciendo la interconexión tridimensional de unidades tetraedrales  $\text{SiO}_2$ .

Los resultados que mostramos, indican que el material para etapas con tiempo de gelación entre  $T_1$  y  $T_L$  no están completamente hidrolizados, presentando una estructura desviada de la estequiometría del  $\text{SiO}_2$ , y los

sitios con ángulos de enlace Si-O-Si mayores a  $144^\circ$  son mayoritarios. Para estas muestras los espectros reflejan la coexistencia de diferentes estructuras y la presencia de especies  $\text{SiO}_x$  fuera de estequiometría. Para muestras con un largo tiempo de gelación y tratadas térmicamente, la estructura dominante es la estructura CRN y las especies dominantes son  $\text{SiO}_2$ .

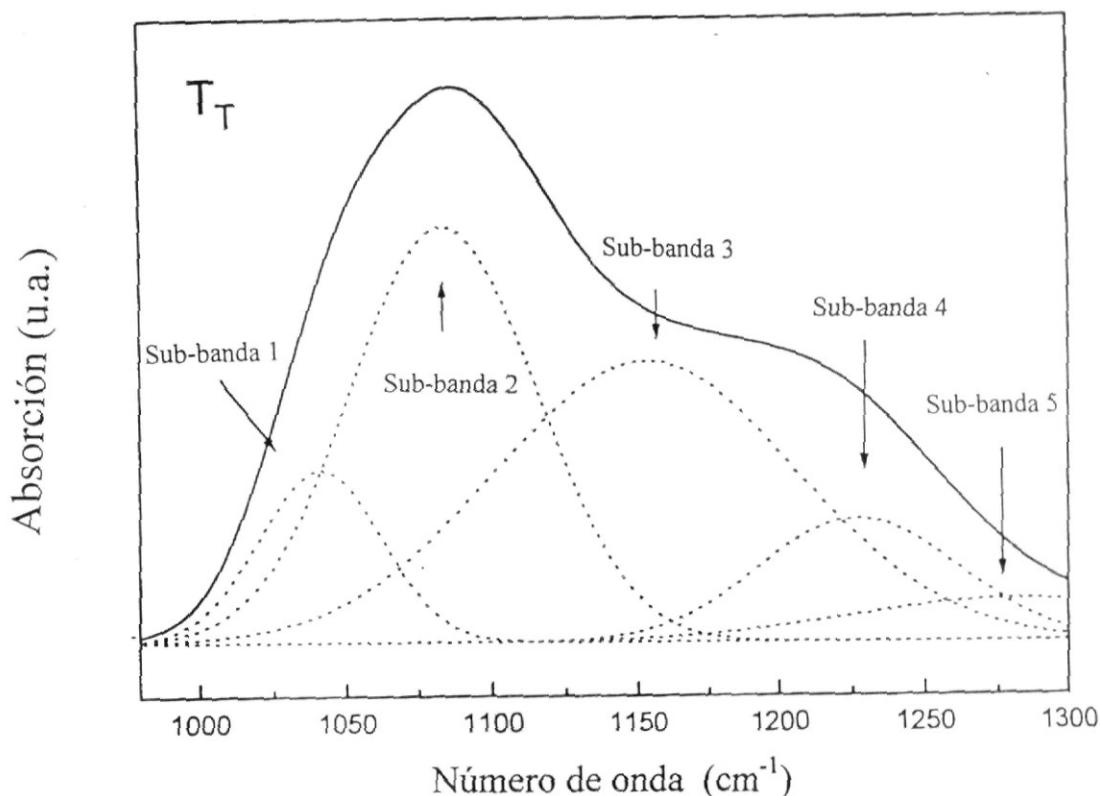


FIG. 3.5 Deconvolución de la banda principal de absorción IR para el rango de  $970\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  para una muestra con tiempo de gelación  $T_T$  y tratada a  $350^\circ\text{C}$  por 30 minutos

### 3.1.1c Conclusión

Los espectros IR pueden ser una herramienta útil para seguir los cambios estructurales mientras el proceso de gelación está ocurriendo.

Los resultados presentados indican que mientras el proceso de gelación está presente, ocurre una evolución en la estructura, en la cual el número de sitios con ángulos de enlace Si-O-Si mayores a  $144^\circ$  y ángulos de enlace O-Si-O mayores a  $110^\circ$ , se incrementan con el tiempo de gelación propiciado una

estructura del tipo de cadena lineal en las últimas etapas del proceso de gelación.

Los resultados indican que la presencia de las bandas en 1160, 1200 y 1240  $\text{cm}^{-1}$  son muy similares a las bandas debidas a modos acoplados de desorden inducido en  $\text{SiO}_2$  amorfo y la presencia de dos o más tipos de estructura como consecuencia de distintas poblaciones de sitios con ángulos de enlace Si-O-Si en la red tetraedral.

Concluimos que durante el proceso de gelación la estructura presenta un carácter polimérico y predomina una estructura de cadena lineal.

### 3.1.2 Efectos debidos a la hidrolización

Los diferentes grados de desorden estructural en muestras de  $\text{SiO}_2$  preparadas por el método sol-gel pueden ser producidos cambiando la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  o adicionando impurezas, tales como fierro o cobre, entre otras. En particular el espectro infrarrojo en la región de estiramiento de O-Si-O muestra una fuerte dependencia de la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ . La descomposición del espectro de absorción en tal región claramente indica la existencia de cinco modos en números de onda alrededor de 1030, 1070, 1160, 1230 y uno sobre 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Este modo, según nuestra información, es la primera vez que es reportado, aunque ha sido sugerido por otros autores [49]. También, contrariamente a todos los reportes previos de IR hemos sido capaces de producir muestras en las cuales, los modos de frecuencias superiores en la región de estiramiento tienen intensidades más grandes que el modo principal TO. Esto último ocurre cuando la relación molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  es menor a 5. Esto podemos explicarlo en términos de diferentes grados de desorden estructural.

#### 3.1.2a Procedimiento experimental

Dos conjuntos de muestras con diferentes composiciones fueron preparados: Uno de  $\text{SiO}_2$  puro y el otro con una composición de 30( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):70( $\text{SiO}_2$ ). Esto último significa que si todo el metal es oxidado para formar óxido férrico, el 30% en peso de la muestra seca es óxido de fierro embebido en una fase de  $\text{SiO}_2$ . Las soluciones iniciales fueron preparadas mezclando

TEOS, agua destilada y etanol. El primer conjunto de muestras fueron preparadas con una relación molar constante de etanol:TEOS de 4:1 y una razón molar ( $R$ ) de agua a TEOS variable en un rango de  $R=3.33$  a  $R=11.66$ , lo cual corresponde a un cambio en el volumen de agua de 40%-70%. La solución fue catalizada con HF para reducir el tiempo de gelación a alrededor de 2 horas en condiciones ambientales, i.e., 25°C. La relación molar de HF a TEOS usada fue 0.015. El HF fue mezclado con agua y separadamente el TEOS y el etanol fueron mezclados, se obtuvo una solución homogénea de todos los componentes mezclándolos durante 15 minutos usando un agitador magnético. Después de la gelación, todas las muestras fueron molidas para obtener polvos finos y entonces fueron calentadas a 100°C en aire durante 30 minutos. En el segundo conjunto de muestras hemos usado las soluciones iniciales con relaciones molares de etanol a TEOS y agua a TEOS de 4 y 11.66, respectivamente. El hierro fue incorporado en las muestras, disolviendo  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en agua adicionado a la solución inicial. La cantidad de nitrato de hierro fue calculada para tener 30% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en las muestras. La composición mencionada anteriormente para estas muestras fue estimada asumiendo que todo el hierro forma el óxido, para lo cual las muestras fueron calentadas a 100°C por una hora. En esta sección usamos la técnica IR como herramienta principal para analizar los cambios estructurales en vidrios sol-gel con diferentes razones molares de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  y se introduce una nueva interpretación de la influencia de vidrios desordenados sobre la absorción infrarroja en la región de estiramiento de enlaces Si-O.

### 3.1.2b Resultados y discusión

Los espectros de absorción infrarroja, en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , para las muestras preparadas, de soluciones que contienen diferentes cantidades de agua ( $R=3.33$ , 5, y 7.5) se muestran en la figura 3.6. El espectro IR para la muestra con  $R=11.66$  no es mostrada en la figura debido a que es similar al espectro para  $R=7.5$ . Como se puede observar de la figura, todo el espectro tiene básicamente las mismas bandas de absorción; sin embargo, las posiciones y los anchos dependen de la composición de las soluciones iniciales. En particular, se observa que las bandas en muestras obtenidas de soluciones con  $R=7.5$  son picudas. En el espectro la banda ancha localizada en el rango de 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ , indicada por el número 1, corresponde a las vibraciones de estiramiento fundamentales de los diferentes grupos hidroxiles. Lo extenso de estas bandas sugiere diferentes ambientes locales

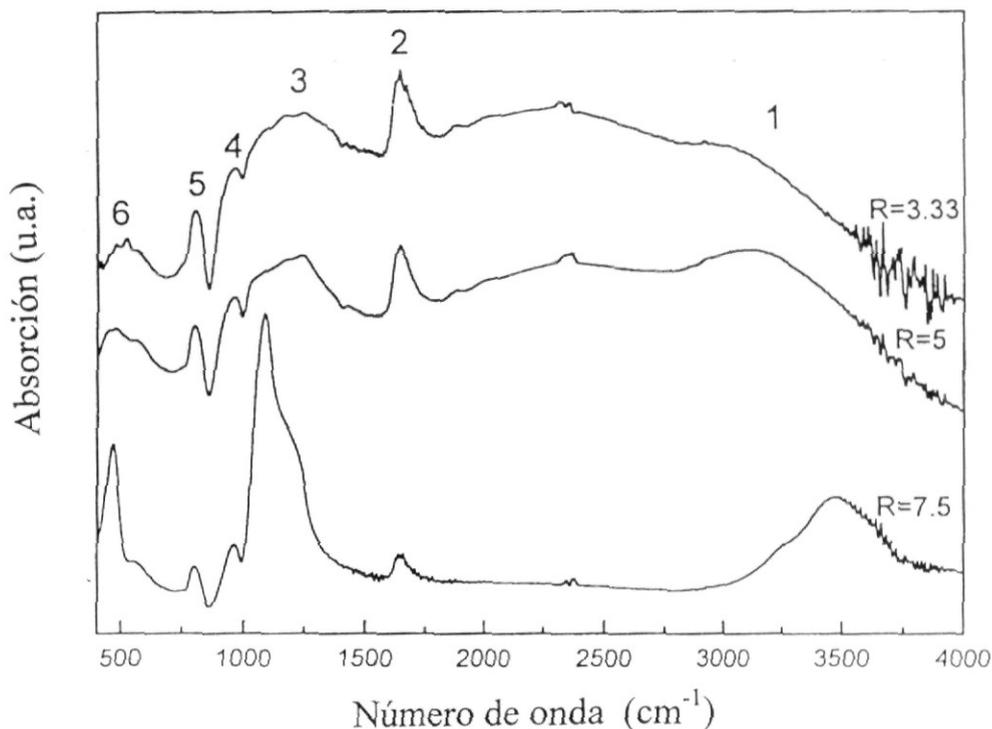


FIG. 3.6 Espectro de absorción IR para muestras preparadas a partir de soluciones con diferentes contenidos de agua ( $R=3.33$ , 5 y 7.5)

para los grupos OH. La banda en  $1630\text{ cm}^{-1}$ , indicada por el número 2, es asignada a la deformación de modos de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , las cuales están probablemente atrapadas dentro de huecos. En el rango de  $400$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , todos los espectros muestran diversas bandas, de las cuales, las bandas localizadas en  $450$ ,  $800$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$ , identificadas, respectivamente, con los números 6, 5 y 3, son las bandas tipo balancín, flexión y estiramiento en la red de  $\text{SiO}_2$ , como ha sido indicado anteriormente. La banda localizada en  $950\text{ cm}^{-1}$ , indicada con el número 4, es asignada a la vibración de estiramiento de grupos silanoles  $[\text{Si}(\text{OH})]$ . La diferencia más obvia en estos espectros es el cambio en la intensidad y la forma de la banda de absorción de enlaces de estiramiento. Estos hechos serán asociados con la formación de diferentes estructuras de  $\text{SiO}_2$  que tienen bajas dimensionalidades.

Las figuras 3.7 y 3.8 muestran detalles del análisis de los espectros IR en la región de estiramiento de enlaces Si-O para los dos conjuntos de muestras de

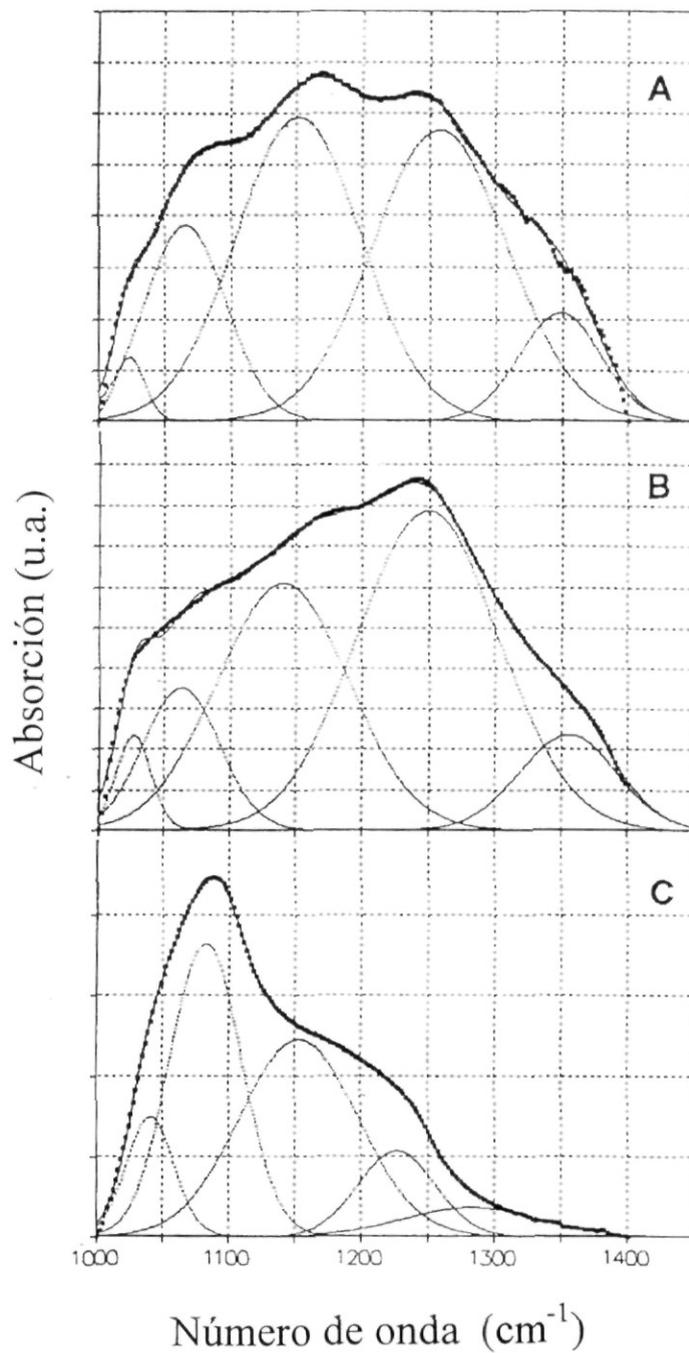


FIG. 3.7 Análisis IR en la región espectral de  $1000-1450\text{ cm}^{-1}$  para muestras de  $\text{SiO}_2$  puras preparadas usando tres diferentes valores para  $R$ , (A)  $R=3.3$ , (B)  $R=5.0$ , y (C)  $R=7.5$

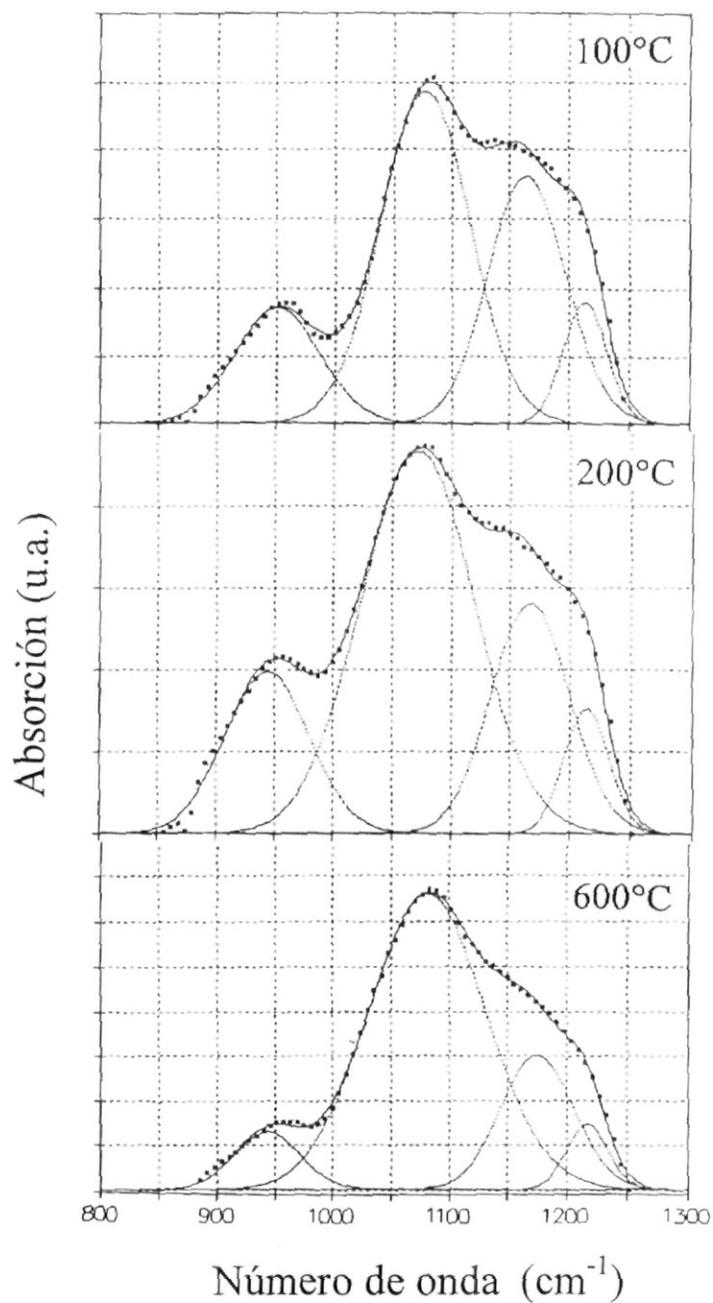


FIG. 3.8 Análisis IR en la región espectral de 800-1300  $\text{cm}^{-1}$  para muestras de  $\text{SiO}_2$  impurificadas con hierro y tratadas térmicamente en aire a: (a) 100°C, (b) 200°C, y (c) 600°C

SiO<sub>2</sub>, la primera en el rango de 1000-1450 cm<sup>-1</sup> y la segunda en el rango de 800-1300 cm<sup>-1</sup>. Los resultados en la figura 3.7 muestran tres curvas A, B y C, las cuales corresponden a muestras de SiO<sub>2</sub> puras preparadas usando tres diferentes valores para *R*, *R*=3.3, 5.0 y 7.5, respectivamente. La figura muestra como las curvas experimentales, línea continua, puede ser descompuesta en cinco bandas centradas en 1025, 1070, 1150, 1250 y una por encima de 1300 cm<sup>-1</sup>. La línea punteada corresponde a la suma de todas las cinco bandas en las cuales la curva experimental ha sido descompuesta. Podemos notar que la posición de las dos últimas bandas de absorción es muy sensitiva a la forma en que se define la línea base, por lo que la variaciones en la posición del pico, del orden de 25 cm<sup>-1</sup>, puede ser debida a esta dificultad. Igualmente podemos notar que la amplitud relativa de las bandas dependen fuertemente del valor del parámetro *R* y que la amplitud de la banda arriba de los 1300 cm<sup>-1</sup> en el espectro IR de la muestra con *R*=7.5 es débil (atenuada) comparada con la amplitud de la misma banda en los otros dos espectros.

Las tres curvas en la figura 3.8 corresponden a muestras de SiO<sub>2</sub> impurificadas con Fe tratadas térmicamente en aire a 100, 200 y 600°C. En forma similar a la figura 3.7, la curva continua corresponde a los datos experimentales mostrados en este caso, en el rango de 800-1300 cm<sup>-1</sup>, de tal manera que se incluye la banda en 950 cm<sup>-1</sup> debido a vibraciones de estiramiento de los grupos silanoles. Más allá de esta banda, la mejor descomposición muestra la existencia de otras tres bandas de enlace de estiramiento en posiciones aproximadas de 1070, 1165 y 1250 cm<sup>-1</sup>. Estas últimas tres bandas son también observadas en el primer conjunto de muestras; sin embargo, la banda en 1350 cm<sup>-1</sup> no es observada en el segundo conjunto de muestras. En la figura 3.8 observamos que la amplitud relativa de las tres bandas de enlaces de estiramiento cambian con la temperatura de tratamiento, aunque no tan drásticamente como en los espectros de la figura 3.7. En los espectros de la figura 3.8, podemos también observar que el ancho de la banda en 1070 cm<sup>-1</sup> se incrementa conforme la temperatura de tratamiento se incrementa.

Otros autores han usado dispersión de rayos X de ángulo pequeño y han concluido que en la sílica gel [62,63], bajo condiciones de catalización ácida y con bajas adiciones de agua (e.g., H<sub>2</sub>O/TEOS<5), la hidrolización es incompleta y se forman polímeros lineales o polímeros aleatoriamente ramificados con entrelazamientos y ramificaciones adicionales resultantes de la gelación [22,64]. El aumento en el valor de la intensidad de la banda

situada en 1150 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  y la aparición de la banda por encima de los 1300  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro IR de nuestras muestras, es entonces interpretada como debida a la formación de estructuras lineales o estructuras tipo cadenas las cuales obviamente conducen a estructuras altamente desordenadas. Estas condiciones obviamente resultan en la formación de una estructura más abierta, la cual es reflejada en el espectro de la figura 3.6 por las grandes intensidades relativas de la banda relacionada a las vibraciones OH y H<sub>2</sub>O.

Los datos obtenidos en el vidrio impurificado con fierro pueden ser explicados como sigue: se ha encontrado previamente que las impurezas de átomos de fierro en estos vidrios permanecen en los sitios intersticiales para temperaturas de sinterización de 100°C o menores, la sinterización a 200°C los “empuja” a sitios sustitucionales en las posiciones del silicio y después de sinterizar a 600°C existe una formación de partículas de óxido coloidal [65]. De esta manera la introducción de fierro en la red de SiO<sub>2</sub> produce desorden estructural, lo cual es reflejado en el cambio de la intensidad relativa y la extensión de la banda IR en la región de estiramiento. De la figura 3.8, la razón de área calculada para las bandas en 1070 y 1165  $\text{cm}^{-1}$  son de 1.7, 2.6 y 3.95 para las muestras tratadas a 100, 200 y 600°C, respectivamente. Para las muestras sin fierro esta razón de área es de 0.9, indicando que esta muestra es más ordenada que la muestra impurificada con fierro.

### 3.1.2c Conclusión

Se han utilizado los espectros IR en la región de estiramiento Si-O para seguir los cambios estructurales que suceden en vidrios preparados por el método sol-gel, cuando son variados los contenidos de agua iniciales. De acuerdo a otros autores, bajas adiciones de agua (e.g. H<sub>2</sub>O/TEOS<5), inhiben una hidrolización completa, lo cual produce que se formen vidrios con estructura lineal o ramificada aleatoriamente. Los espectros IR, en la región de estiramiento, del vidrio con estas estructuras tipo cadena, muestran que la amplitud de las bandas relacionadas con desorden estructural (1150 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ ) son muy intensas. La adición de impurezas, como el fierro, también produce un obvio incremento en el desorden estructural del vidrio.

### 3.1.3 Efectos debidos a la incorporación de partículas de cobre

En esta sección presentamos resultados preliminares del análisis de los efectos causados por la incorporación del cobre en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , la cual es analizada mediante las espectroscopías infrarroja y Raman. Mediante el tratamiento de los espectros, se investiga que compuestos se obtienen, la estequiometría del compuesto de silicio-oxígeno obtenido y los efectos causados por la incorporación de las partículas de cobre.

#### 3.1.3a Procedimiento experimental

Se prepararon muestras por el método sol-gel en la forma de polvos. Las soluciones iniciales fueron preparadas mezclando tetraetilortosilicato (TEOS), agua destilada, etanol y nitratos de cobre como fuente para la obtención de partículas de cobre. Las relaciones molares de etanol a TEOS y agua a TEOS fueron 4:1 y 11:1, respectivamente.

La cantidad de nitratos de cobre adicionados a la solución fueron calculados para obtener 30% en peso del óxido metálico. El nitrato específico usado para la adición de cobre fue  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Para catalizar la reacción hidrólisis/condensación, 0.034 moles de  $\text{HNO}_3$  por mol de TEOS fueron agregados a la solución. Los nitratos de cobre fueron disueltos en agua y separadamente el TEOS y el etanol fueron mezclados, una solución homogénea de todos los componentes fue obtenida mezclándolos durante 15 minutos usando un agitador magnético. La solución fue colocada, en el mismo contenedor, en un baño de temperatura constante a  $35^\circ\text{C}$ . Para caracterizar apropiadamente las muestras, estas fueron preparadas en forma de polvos.

Las muestras en forma de polvo fueron obtenidas de las mismas soluciones después de la solidificación del gel en aproximadamente 60 horas. Previamente la temperatura del baño fue fijada en  $50^\circ\text{C}$  durante dos horas, con el fin de remover residuos orgánicos. Posteriormente las muestras fueron sinterizadas a las temperaturas deseadas durante 15 minutos en condiciones de aire atmosférico. Finalmente las piezas obtenidas fueron molidas para obtener polvos finos.

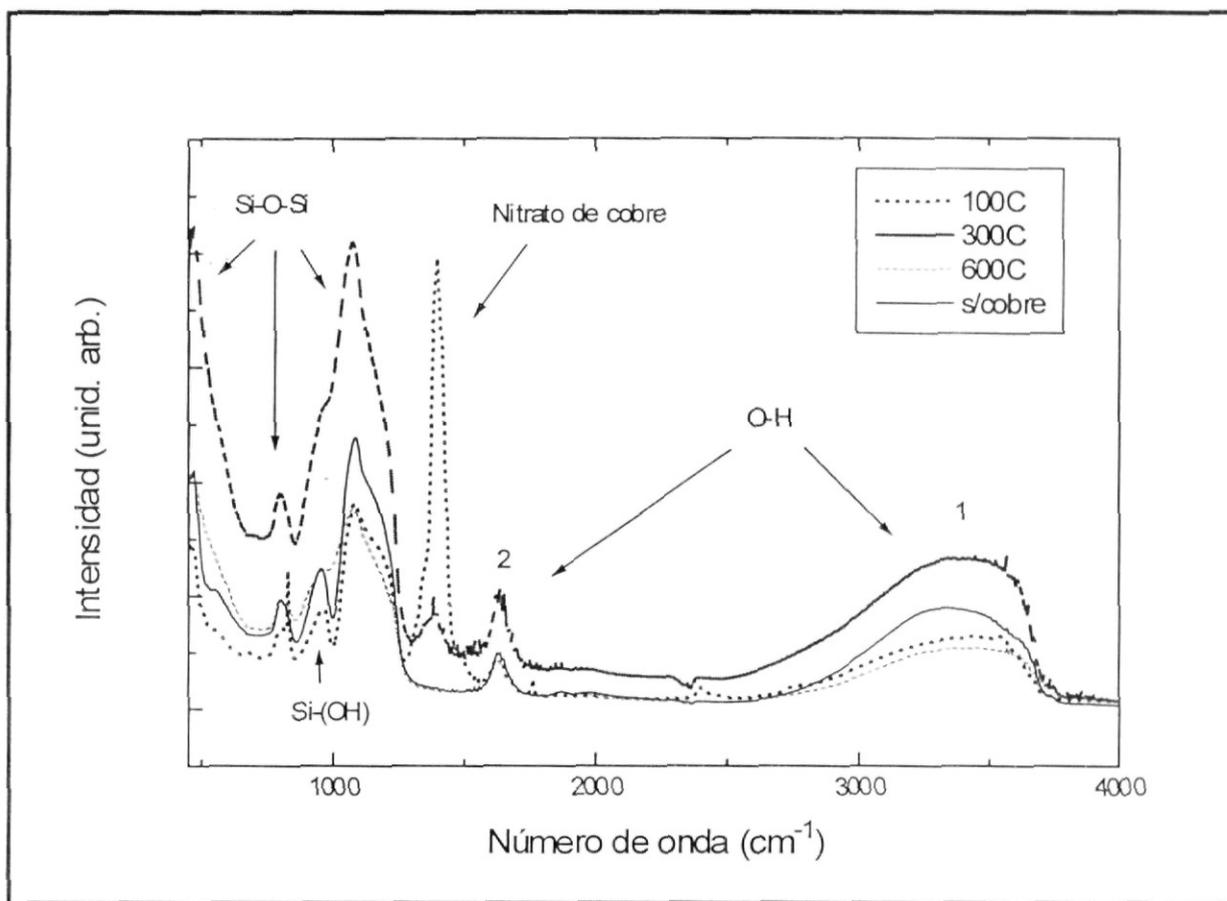


FIG. 3.9 Espectro de absorción infrarroja de polvos de sílica gel sin dopar y dopadas con cobre tratadas a 100, 300 y 600°C durante 20 minutos.

Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrómetro Nicolet IR modelo 205 FT-IR, con transformada de Fourier, usando la técnica KBr. Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un sistema Micro Raman Labram-Dilor, en el cual la muestra fue excitada con un laser He-Ne y la señal analizada con un detector CCD de bajo ruido para checar los posibles cambios en la muestra inducidos por el láser. El diámetro del haz del láser fue variado en un rango de 1-10  $\mu\text{m}$  y la potencia cambia usando filtros de densidad neutra.

### 3.1.3b Resultados y discusiones

La figura 3.9 muestra los espectros de absorción infrarroja correspondientes a las muestras de  $\text{SiO}_2$  sin dopaje con tratamiento térmico de 350°C durante 25 minutos y dopadas con cobre con tratamiento térmico de 100°C, 300°C y

600°C. En este espectro, la banda ancha localizada entre los 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$  y una pequeña banda alrededor de los 1637  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de los diferentes grupos OH. El espectro indica la presencia de grupos OH aún a temperaturas de 600°C, esto podría ser debido a la existencia de radicales libres de OH ligados a las paredes internas de los poros. La banda en los 1637  $\text{cm}^{-1}$  (indicada por el número 2) corresponde a la deformación de modos de moléculas  $\text{H}_2\text{O}$ . La banda situada en el rango de 1350-1450  $\text{cm}^{-1}$  esta asociada con vibraciones correspondientes a los nitratos [66]. Nótese que esta banda decrece conforme aumenta la temperatura de tratamiento, indicando la evolución de los compuestos de nitrógeno. En el rango de 400 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , el espectro muestra varias bandas de absorción centradas sobre los 1080, 800 y 450  $\text{cm}^{-1}$ . Todas estas bandas de absorción corresponden a vibraciones de la molécula  $\text{SiO}_2$  y están asociadas a movimientos de: estiramiento, flexión y balanceo del enlace Si-O-Si [67]. La banda correspondiente al estiramiento del enlace (1080  $\text{cm}^{-1}$ ) está compuesta de dos modos, que han sido identificados con los modos  $\text{LO}_4$  y  $\text{TO}_3$  localizados en 1075 y 1165  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Es evidente, observando la figura, que la banda centrada en 1080  $\text{cm}^{-1}$  (estiramiento del enlace) se ensancha después de los 300°C. La banda que aparece en los 950  $\text{cm}^{-1}$  está asignada a vibraciones de grupos Si-OH.

En la figura 3.10 se muestra un espectro típico Raman en el rango de 200 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ , para muestras dopadas con cobre y tratadas a 100°C, 200°C, 400°C y 600°C durante 15 minutos, para efectos de comparación se incluye un espectro típico de  $\text{SiO}_2$  sin cobre preparada usando el método sol-gel. La muestra pura fue tratada a 350°C durante 25 minutos.

Los espectros para 30% de Cu son muy similares a los espectro de la sílica gel indicando con esto una similaridad en la estructura molecular.

La banda observada en la muestra sin cobre a 975  $\text{cm}^{-1}$  revela la presencia de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  sin dos oxígenos actuando como puentes, cuando el Cu es incorporado el ancho de la banda disminuye y la banda se presenta a todas las temperaturas. Los dos átomos de oxígeno no-puentes están enlazados a grupos OH, de acuerdo a los resultados de infrarrojo. En el caso del cuarzo fundido esta banda está ausente, lo cual es una evidencia de que sus cuatro oxígenos son usados como puentes.

Para muestras tratadas a temperaturas de 100°C, se observa un intenso pico en 1065  $\text{cm}^{-1}$  el cual corresponde a nitratos, en forma similar a los resultados

de infrarrojo. Cuando la muestra es tratada a mayores temperaturas el pico tiende a desaparecer y la intensidad de los picos en  $305$  y  $355\text{ cm}^{-1}$  se incrementan, los cuales corresponden a enlaces Cu-O. Esto indica que los átomos de cobre substituyen a los átomos de silicio. Para este espectro ( $100^\circ\text{C}$ ) la banda en  $286\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{Cu}_2\text{O}$  y tiende a desaparecer conforme la temperatura de tratamiento es incrementada, en este proceso las bandas en  $305$  y  $355\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a  $\text{CuO}$ , se hacen evidentes, como hemos indicado anteriormente.

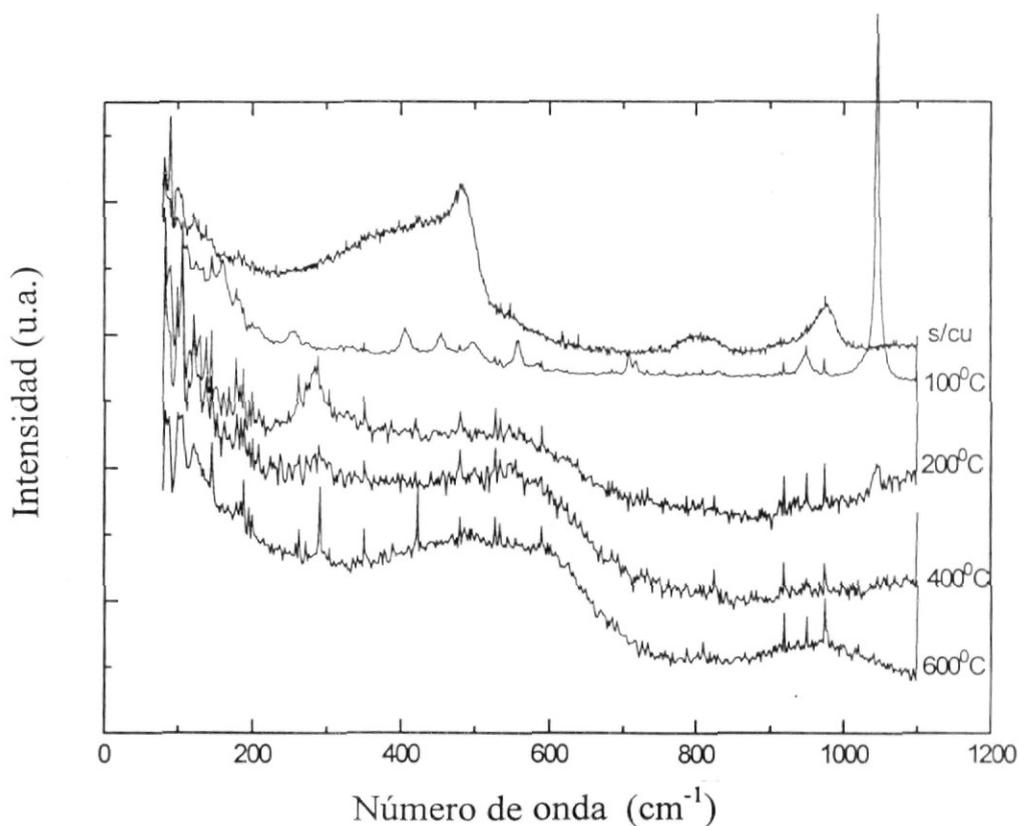


FIG. 3.10 Espectro Raman para una muestra de  $\text{SiO}_2$  pura y muestras de  $70\text{SiO}_2:30\text{CuO}$  tratadas a  $100$ ,  $200$ ,  $400$  y  $600^\circ\text{C}$

La intensidad de la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  se incrementa conforme la temperatura de tratamiento es incrementada. En algunos reportes esta banda es asociada a defectos, al igual que la banda en  $490\text{ cm}^{-1}$  (llamadas  $\text{D}_2$  y  $\text{D}_1$ , respectivamente, para mayores detalles ver figura 4.1a). Sin embargo, de mediciones Raman se ha indicado que ambas bandas pueden pensarse en términos de aspectos estructurales no aleatorios y pueden asociarse a modos

vibracionales localizados en anillos de varios tamaños o a enlaces Si-O elongados. Galeener argumenta que estas bandas son debidas a anillos planares de tres y cuatro miembros en la estructura del SiO<sub>2</sub> [68]. Kroll y Lierop en concordancia con estas asignaciones discute su comportamiento en términos de la temperatura [69]. Podemos observar que el comportamiento de las bandas obtenidas por nosotros está de acuerdo con esta interpretación. La banda en 440 cm<sup>-1</sup> es relativamente débil y su ancho es muy extendido. Esto puede estar asociado a la ausencia de la banda D<sub>2</sub> en correspondencia a algunas interpretaciones de otros autores [70-72]. De esta manera solamente anillos de cuatro miembros o mayores son formados y la distribución del ángulo Si-O-Si es para valores de ángulo de 140° y mayores.

Existe una estrecha relación entre las bandas en 600 y 975 cm<sup>-1</sup>. De acuerdo a reportes previos, esta última banda revela la presencia de tetraedros SiO<sub>4</sub> sin dos iones de oxígeno usados como puentes. La ausencia de la banda de 600 cm<sup>-1</sup> corresponde a la presencia de la banda en 975 cm<sup>-1</sup> y en este caso los ángulos Si-O-Si son mayores de 140° y de esta forma sólo anillos de cuatro miembros pueden ser formados, los cuales son reflejados por la presencia de la banda D<sub>1</sub> localizada en 490 cm<sup>-1</sup>.

La aparición de la banda D<sub>2</sub> está asociada a procesos de dehidroxilación los cuales disminuyen el ángulo Si-O-Si a valores menores de 140° haciendo posible la formación de anillos de tres miembros. Así átomos de oxígeno en la superficie se enlazan a átomos de silicio incrementando el número de átomos de oxígeno puentes. Sin embargo, en nuestro caso el principal factor asociado a la aparición de la banda D<sub>2</sub> es la incorporación de cobre a la matriz de SiO<sub>2</sub>. Esto se confirma con el hecho de que en la muestra pura, tratada a 300°C, la banda D<sub>2</sub> está ausente, mientras que la muestra con cobre tratada a 200°C presenta la banda D<sub>2</sub>. Podemos concluir que la incorporación de cobre en la matriz de SiO<sub>2</sub> favorece la formación de anillos de tres miembros. Esta situación está asociada con la significativa disminución de la intensidad y el ancho en la banda de 975 cm<sup>-1</sup>. En las muestras con cobre podemos observar tres bandas situadas en 975, 950 y 920 cm<sup>-1</sup>. Esas bandas pueden asociarse a enlaces de silicio y cobre a grupos [OH]. La primera banda corresponde a enlaces Si-[OH] y la última a enlaces Cu-[OH]. La banda en 950 cm<sup>-1</sup> a una temperatura de 100°C muestra un significativo ensanchamiento el cual disminuye cuando las muestras son tratadas a mayores temperaturas.

Nuestra interpretación respecto a la formación de anillos de tres miembros está de acuerdo a los resultados de infrarrojo, en los cuales se observa un considerable incremento en el ancho de la banda centrada en  $1075\text{ cm}^{-1}$  acompañado de un decremento en el ancho de la banda en  $1165\text{ cm}^{-1}$ . La variación de la banda  $1075\text{ cm}^{-1}$  es aproximadamente dos veces más grande que la variación de las otras bandas. Este incremento en el ancho puede interpretarse como un incremento en el rango de variedades de distribuciones de ángulos de enlace Si-O-Si alrededor de  $148^\circ$ . El ancho de esta banda se extiende a valores menores de frecuencias, alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  cubriendo los picos que corresponden a silanoles -OH, para este rango de frecuencias los ángulos de enlace Si-O-Si son menores de  $148^\circ$ , de esta forma el cobre favorece la presencia de ángulos Si-O-Si de  $137^\circ$  creando anillos de tres miembros apareciendo la banda  $D_2$ . De esta manera el cobre incorporado produce cambios drásticos en la distribución de los ángulos de enlace Si-O-Si rompiendo la “continuidad” de la red de  $\text{SiO}_4$ .

En la muestra pura (sin cobre) y en la muestra con incorporación de cobre tratada a  $100^\circ\text{C}$ , donde los grupos orgánicos aún están presentes, la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  esta ausente o es muy débil y la banda en  $490\text{ cm}^{-1}$  es muy intensa. Esto indica que inicialmente sólo se forman anillos de cuatro miembros, lo que está de acuerdo con el hecho de que en ciclosiloxanos orgánicos los anillos de cuatro miembros son los más frecuentemente encontrados [73]. Observamos que las bandas en  $490$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  dependen de la temperatura.

En la figura 3.11 se muestra un típico espectro Raman en el rango de  $200$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  para una muestra de  $70\text{SiO}_2:30\text{CuO}$  tratada a  $800^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. La intensidad de la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  se incrementa conforme la temperatura es incrementada. Esta banda, llamada  $D_2$ , esta asociada a modos vibracionales localizados en anillos planares de tres miembros Si-O-Si en la estructura del  $\text{SiO}_2$ . En nuestro caso la aparición de la banda  $D_2$  está asociada a la incorporación de cobre en la matriz de  $\text{SiO}_2$ . Podemos concluir que la incorporación del cobre favorece la formación de anillos de tres miembros con valores de ángulo Si-O-Si menores de  $140^\circ$ . Nuestra interpretación de la formación de anillos de tres miembros está de acuerdo con los resultados de infrarrojo para los cuales las muestras dopadas con cobre muestran un considerable incremento en el ancho de la banda centrada en  $1075\text{ cm}^{-1}$  acompañada de un decremento en el ancho de la banda en  $1165\text{ cm}^{-1}$ .

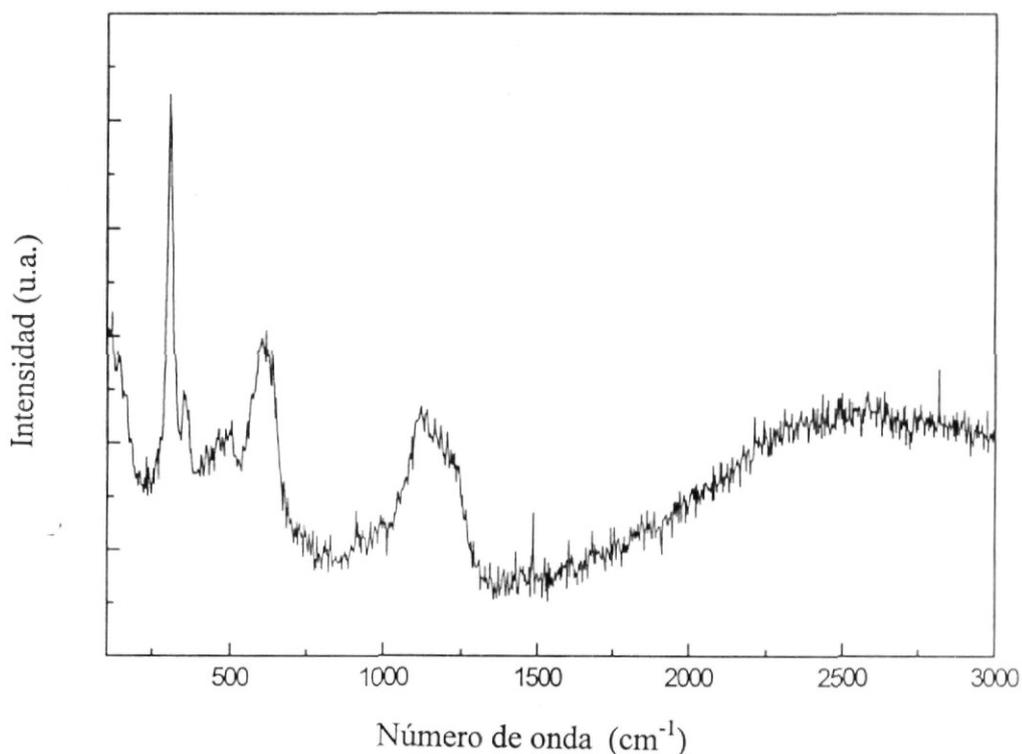


FIG. 3.11 *Espectro Raman para una muestra tratada a 800°C*

Cuando la muestra es tratada a 800°C todo el Cu es incorporado a la matriz de SiO<sub>2</sub> y la estructura completa es similar al ortosilicato de cobre (CuSiO<sub>4</sub>) hidratado. En la figura 3.11, podemos observar que las posiciones de los picos corresponden al primer y segundo armónico de los enlaces Cu-O (300 cm<sup>-1</sup>) y el Si-O (600 cm<sup>-1</sup>) con lo que nos indica que la mayoría de los cuatro oxígenos son usados como puente, formando anillos de enlaces Si-O acoplados a otros anillos a través de enlaces de Cu-O usando tres oxígenos como puente. La estructura es similar a una red tridimensional, lo que está de acuerdo al espectro IR mostrado en la figura 3.12 donde una muestra tratada a 800°C es comparada con una muestra sin tratamiento térmico. El tratamiento a alta temperatura “empuja” al átomo dopado a los sitios del silicio substituyéndolo, situación que causa los cambios del espectro IR.

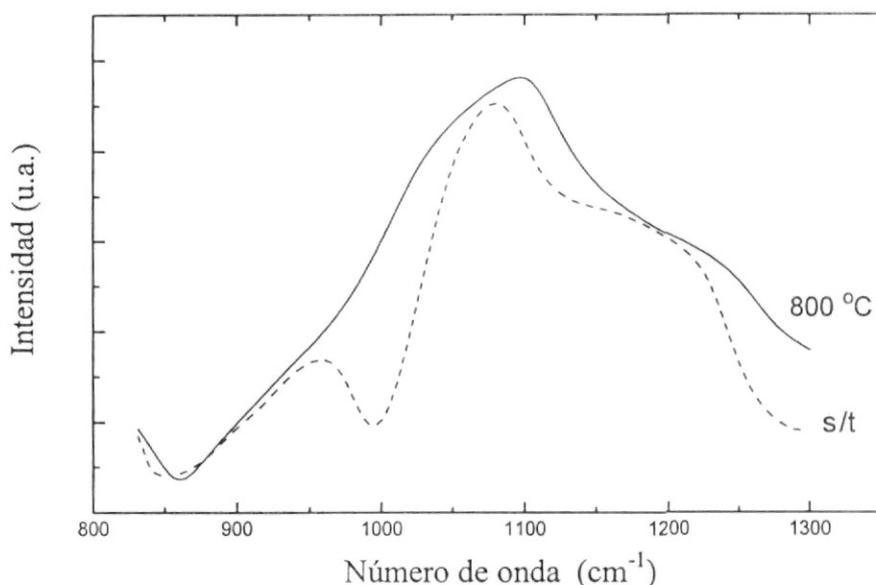


FIG. 3.12 Espectros IR para muestras con cobre, sin tratamiento térmico (línea a trazos) y tratadas a 800°C (línea continua)

### 3.1.3c Conclusiones

De los resultados preliminares, obtenidos hasta el momento, podemos decir que los espectros Raman e infrarrojo muestran que la incorporación de cobre en la matriz  $\text{SiO}_2$  en muestras preparadas por el método sol-gel es muy sensitiva a tratamientos térmicos. La incorporación total del cobre ocurre para temperaturas superiores a los 600°C. Cuando la temperatura alcanza los 800°C la estructura de la muestra es similar al ortosilicato de cobre hidratado. A esta temperatura se presenta una red tridimensional. La incorporación del cobre consiste en la sustitución de átomos de silicio y la formación de enlaces Cu-O. El cobre es incorporado causando cambios drásticos en la distribución de los ángulos Si-O-Si, rompiendo “la continuidad” de la red de  $\text{SiO}_4$ . Existe una concordancia del comportamiento de las bandas  $D_1$  y  $D_2$  con respecto de la temperatura, con la asignación de estas bandas a la presencia de anillos planares Si-O de tres y cuatro miembros. Podemos concluir que la incorporación del cobre favorece la formación de anillos de tres miembros con valores de ángulo Si-O-Si menores de 140°. En estos momentos estamos construyendo una interpretación más completa sobre los aspectos estructurales causados por la incorporación de las partículas de cobre en la matriz de  $\text{SiO}_2$ .

## Capítulo 4

# Modos vibracionales para anillos de n-miembros en vidrios tetraedrales

En este capítulo los espectros de absorción Raman e infrarrojo de vidrios amorfos tetraedrales, en particular del  $\text{SiO}_2$ , son analizados en términos de los modos vibracionales de anillos de n-miembros. Presentamos una explicación cualitativa del origen de las líneas Raman e infrarrojas en el espectro de  $\text{SiO}_2$  vítreo. Los resultados se basan en modos vibracionales permitidos en anillos de n-miembros que forman la estructura de este tipo de materiales. Los modos permitidos en anillos de n-miembros son calculados resolviendo la expresión analítica para una cadena cuasi-lineal con condiciones periódicas.

La presencia de estructuras en forma de anillos han sido predichas por mucho tiempo para sistemas vítreos de  $\text{SiO}_2$  [74]. En efecto, es bien conocido que cualquier sólido covalente puede contener anillos en su estructura. La geometría, y por lo tanto la estadística de estos anillos, puede ser determinada en forma precisa por difracción de cristales, pero no existen

métodos conocidos para medir la estadística de anillos en vidrios. Para el  $\text{SiO}_2$ , como hemos visto en el capítulo anterior, se ha propuesto que las dos bandas Raman agudas, que se encuentran en  $495$  y  $606 \text{ cm}^{-1}$ , observadas para  $\text{SiO}_2$  vítreo (figura 4.1a) son debidas a este tipo de anillos; algunos

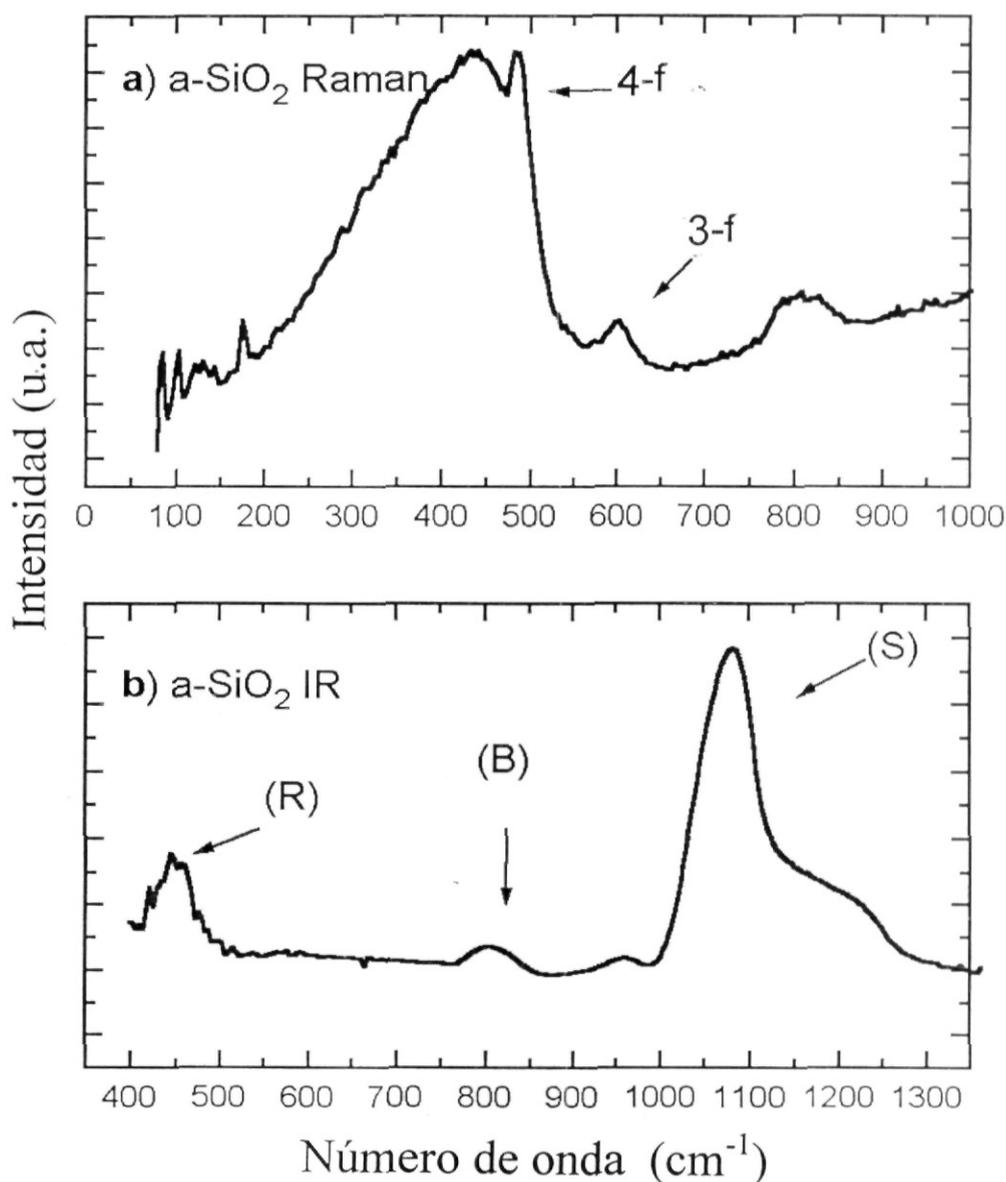


FIG. 4.1 Espectros típicos de  $\text{SiO}_2$  amorfo de a) absorción infrarroja y b) dispersión Raman

autores han propuesto diferentes aproximaciones para dilucidar esta situación [75,76]. Otros autores han realizado estudios detallados acerca de la estadística y distribución de anillos de n-miembros para  $\text{SiO}_2$  usando el análisis de camino corto (Shortest-path analysis) [77].

Por otro lado, como hemos discutido en el capítulo anterior, ha habido un gran interés en investigar la relación directa en la interpretación de los aspectos en el espectro infrarrojo de  $\alpha\text{-SiO}_2$  en términos de los modos locales de vibración asociados con estos vidrios tetraedrales  $\text{SiO}_4$  en los cuales un átomo de silicio está interconectado a cuatro átomos de oxígeno [55,57,61,78-87]. El  $\text{SiO}_2$  amorfo consiste de una red continua tridimensional de unidades tetraedrales de  $\text{SiO}_4$  conectados por las esquinas. Tal como ya hemos discutido en el capítulo anterior, el espectro vibracional de vidrios de  $\text{SiO}_2$  fue inicialmente interpretado por Bell y colaboradores en términos de un modelo de red aleatoria [40]. Este modelo fue construido físicamente a partir de unidades  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus esquinas en forma desordenada; las posiciones atómicas fueron medidas usando cálculos dinámicos de red, suponiendo un modelo simple de fuerzas para la banda de estiramiento y el ángulo de enlace. Posteriormente muchos otros modelos han sido aplicados para determinar la estructura fonónica del  $\text{SiO}_2$  vítreo [40-46].

La figura 4.1b muestra un espectro infrarrojo típico para el  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Cada uno de los tres principales rasgos en las bandas de absorción TO mostradas en la figura pueden caracterizarse en términos del modo vibracional particular del átomo de oxígeno (O) respecto al átomo de silicio (Si) con el cual se enlaza. El movimiento de balanceo (Rocking, R) del átomo O alrededor de un eje que une los dos átomos de Si es caracterizado por el comportamiento vibracional de la banda TO de más baja frecuencia centrada en  $\sim 457\text{ cm}^{-1}$ . El estiramiento simétrico (Symmetrical stretching, SS) del átomo O a lo largo de la línea que bisecta al eje formado por los dos átomos de Si, es caracterizado por un modo vibracional de la banda TO centrada en  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ . La restante banda TO y su hombro a frecuencias altas son debidas a movimiento asimétrico de estiramiento (asymmetrical stretch, AS) en el cual el átomo O se mueve hacia atrás y hacia delante a lo largo de una línea paralela al eje que une los dos átomos de Si [50]. La banda principal y la más intensa, del espectro de IR del  $\text{SiO}_2$  es el modo AS localizado en  $1078\text{ cm}^{-1}$ . Al lado de esta banda principal, los aspectos ligeros y adicionales de la banda que aparecen en esta región han sido reportados [47-50] con posiciones en aproximadamente  $1160$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Un modo débil en  $1200$

$\text{cm}^{-1}$ , difícil de resolver [50], ha sido descrito como otro estado vibracional del modo principal TO [49-50]. De acuerdo a algunos autores el modo en  $1160 \text{ cm}^{-1}$ , aparece como el resultado del acoplamiento de modos LO-TO. El modo en  $1250 \text{ cm}^{-1}$  ha sido reportado como una resonancia óptico longitudinal (LO) [49-50].

La intensidad, en la banda principal, de la estructura débil en la parte de alta energía del modo de estiramiento principal es realizada bajo ciertas condiciones. En particular la intensidad en  $1160$  y  $1250 \text{ cm}^{-1}$  resulta intensa cuando el desorden estructural de capas delgadas de  $\text{SiO}_2$  es incrementada por diversos medios, por ejemplo, bombardeo iónico [49]. Sin embargo, aún en esas muestras en las cuales el desorden estructural ha sido incrementado por diferentes medios, la intensidad del modo principal TO en aproximadamente  $1070 \text{ cm}^{-1}$  es mucho más intenso que los aspectos en su lado de alta frecuencia, lo cual hace difícil separarlo del resto del espectro.

La presencia de dos o más conjuntos de bandas de estiramiento para  $\text{SiO}_2$  pueden estar asociadas con la presencia de dos o más tipos de estructuras presentes en el vidrio completamente polimerizado. Como hemos visto, Vukcetic propuso un modelo de dos estados [51] para la estructura de vidrio de  $\text{SiO}_2$ , en la cual existen dos distintas poblaciones de ángulos Si-O-Si en la red tetraedral, con valores cercanos a  $138^\circ$  y  $145^\circ$ . Las proporciones relativas de ángulos Si-O-Si con estos valores puede inferirse de las posiciones de los picos en el espectro IR.

En este capítulo mostramos resultados cualitativos acerca de la correlación de las bandas Raman e IR con la presencia y distribución estadística de caminos de longitud de fonón (phonon path length, PPL) que pueden ser asociados a anillos de n-miembros para el  $\text{SiO}_2$  amorfo. Hemos usado una forma analítica para un modelo de cadena uni-dimensional con condiciones periódicas.

## **4.1 Fonones en una cadena lineal finita Si-O con condiciones periódicas de frontera (anillos de n-miembros)**

Como hemos mencionado anteriormente, nuestro análisis está basado en el cálculo de las relaciones de dispersión en una cadena cuasi-lineal Si-O-Si

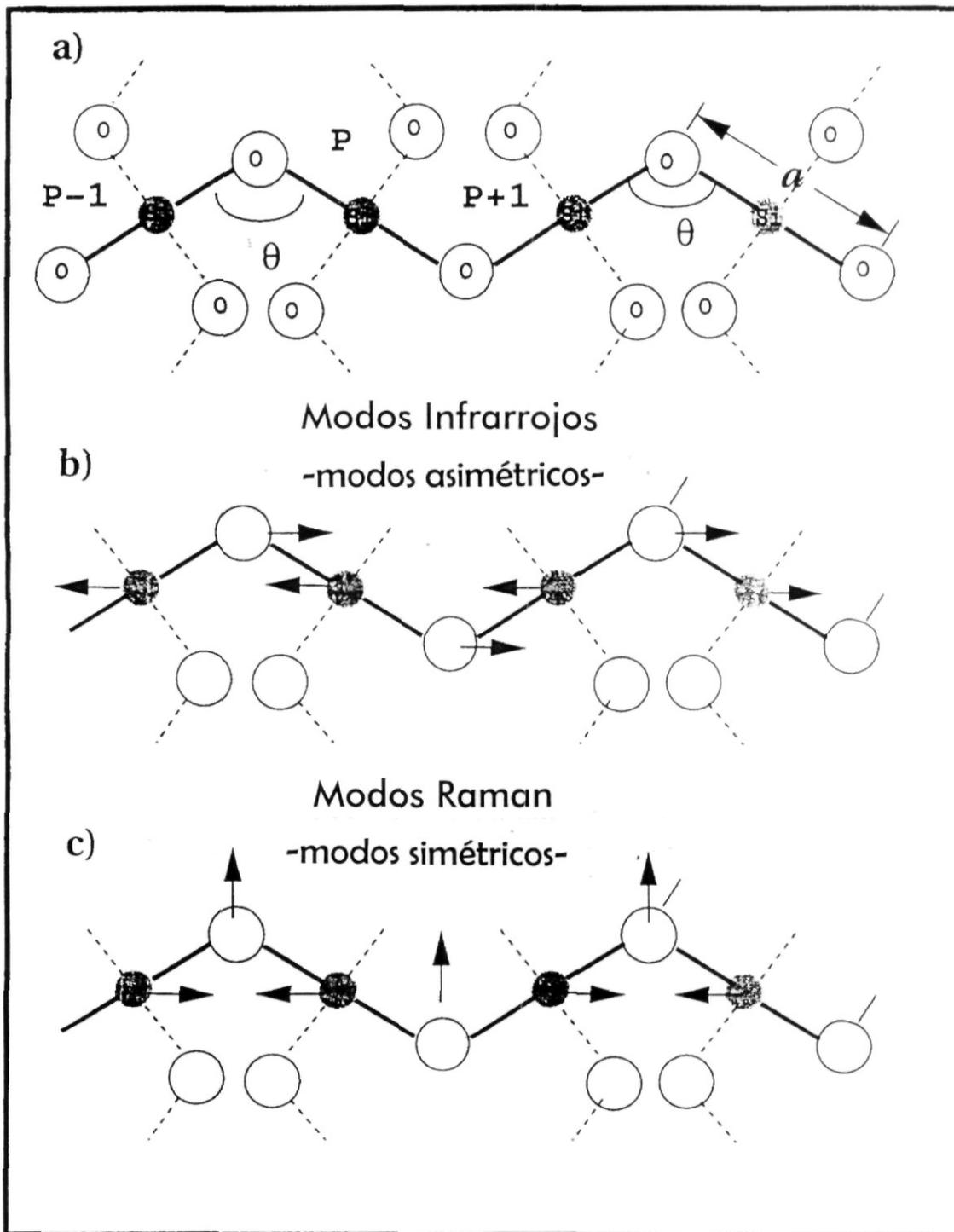


FIG. 4.2 a) cadena cuasi-lineal Si-O como parte de una red normal de  $\text{SiO}_2$ , b) modos infrarrojos y c) modos Raman

con condiciones periódicas, esto es, un anillo de n-miembros. Consideremos una cadena Si-O-Si (figura 4.2a) como parte de una red normal de  $\text{SiO}_2$  que

consiste de grupos ligados por las esquinas de  $\text{SiO}_4$ ; una onda longitudinal elástica en esta cadena puede ser descrita en forma similar al tratamiento hecho por Kittel partiendo de ecuaciones newtonianas para dos átomos que constituyen la cadena [88].

En nuestro caso supondremos que la fase de la vibración del átomo de silicio difiere en  $\pi$  radianes de la vibración de los átomos de oxígeno; estos modos corresponden a modos no-propagativos (ver figura 4.2a). De la figura podemos ver que un átomo de silicio dado es compartido o pertenece a más de un anillo; sin embargo, en este punto es válido considerar a los modos en un anillo como modos desacoplados, de tal manera que la interacción de los átomos de silicio con átomos de oxígeno que no pertenecen al mismo anillo o cadena no son considerados. Los mecanismos de desacoplamiento de modos vibracionales en anillos del resto de la red tetraedral han sido discutidos por otros autores [75].

La relación de dispersión fonónica es dada por

$$\omega^4 - 2C \frac{m_O + m_{\text{Si}}}{m_O m_{\text{Si}}} \omega^2 + \frac{2C^2}{m_O m_{\text{Si}}} [1 + \cos(Ka)] = 0$$

Donde  $a$  (dos veces la longitud de enlace Si-O) será la constante de red de la cadena,  $m_{\text{O,Si}}$  son las masas de los átomos de oxígeno y silicio,  $C$  la componente del coeficiente elástico entre dos átomos de la cadena; aquí consideramos que las ondas se propagan a lo largo de la cadena (*i.e.* siguiendo su línea de enlace) mientras que los átomos vibran: a) en la dirección paralela a la línea Si-Si, para los modos activos infrarrojos y b) en la dirección perpendicular para los modos activos Raman; la interacción de los átomos de Si con el resto de los átomos de O (no pertenecientes a la cadena dada) no será considerada.

Es posible resolver esta ecuación exactamente para  $\omega^2$ ,

$$\omega^2 = \frac{C}{m_O} (M + 1) \pm \frac{C}{m_O} \sqrt{1 + M^2 - 2M \cos\left(\frac{2\pi na}{\lambda}\right)}$$

donde  $M = m_{\text{O}}/m_{\text{Si}}$ ,  $K = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda = na$ , y  $n = 1, 2, 3, \dots, N$

Para el caso de un anillo, usando condiciones de frontera cíclicas para la cadena, con  $n$  miembros ( $n$  átomos de silicio y  $n$  átomos de oxígeno), la solución anterior es todavía válida, pero ahora existen  $(n/2)+1$  diferentes números de onda o longitudes de onda del fonón correspondientes a los  $(n/2)+1$  diferentes modos permitidos.

En este tratamiento seleccionamos solamente el caso donde el término de la raíz cuadrada es positivo (rama óptica)

Un simple análisis de esta solución para  $\omega$ , muestra que la solución anterior tiene tres casos límites:  $\cos(2\pi a/\lambda)=0, -1, 1$ ; valores que corresponden a  $\lambda=1a, \lambda=2a$  y  $\lambda \rightarrow \infty$  ( $K \rightarrow 0$ ) respectivamente. El caso  $\lambda \rightarrow \infty$  corresponde al modo uniforme (límite de longitud de onda continuo);  $\lambda=1a$  es el modo molecular correspondiente a los modos de vibración de enlaces Si-O-Si aislados, que como se verá más adelante es el modo dominante en el espectro fonónico; y  $\lambda=2a$ , ( $\omega$  tiene un máximo) corresponde a modos de tetraedros unidos en bordes, los cuales energéticamente es poco probable que existan en una red. Para  $\lambda=1a$  y  $\lambda \rightarrow \infty$  la solución anterior se transforma en

$$\omega_0^2 = \frac{2C}{m_0}$$

De las figuras 4.2b y 4.2c para el  $\text{SiO}_2$ , podemos deducir que para los modos activos infrarrojos  $C=\alpha \text{sen}^2(\theta/2)$  (ver figura 4.2b) y para los modos activos Raman  $C=\alpha \text{cos}^2(\theta/2)$  (figura 4.2c),  $\alpha$  es el coeficiente elástico del enlace de estiramiento y  $\theta$  es el ángulo intertetraedral, que es el ángulo formado por los enlaces Si-O-Si. Usando identidades trigonométricas podemos obtener para  $\omega^2$ .

$$\omega^2 = \alpha/m_0 (1 - \text{cos}(\theta)): \text{ Modo IR}$$

$$\omega^2 = \alpha/m_0 (1 + \text{cos}(\theta)): \text{ Modo Raman}$$

Estas expresiones y sus casos límite concuerdan con los valores reportados por Sen y Thorpe [42]

Para materiales  $\text{SiO}_2$  amorfos es fácil encontrar los límites de banda (infrarroja y Raman) usando las anteriores expresiones. Estudios de

difracción de neutrones y de rayos-X de vidrios de  $\text{SiO}_2$  [89,90] indican una bien definida longitud de enlace Si-O de  $\sim 1.62\text{\AA}$  y ángulos de  $\sim 109^\circ$ , pero con un ancho para el ángulo intertetraedral Si-O-Si, en un rango de  $\sim 120^\circ$  a  $\sim 180^\circ$ , con un valor más probable  $\theta_m$  de  $144^\circ$  [89].

Usando  $m_{\text{O}}=16$ ,  $m_{\text{Si}}=28$  y  $\omega_0=1117\text{ cm}^{-1}$  [91] obtenemos que las frecuencias permitidas para los modos IR (Raman) van de  $967$  ( $0$ )  $\text{cm}^{-1}$  para  $\theta = 120^\circ$  a  $1117$  ( $558$ )  $\text{cm}^{-1}$  para  $\theta = 180^\circ$ . Estos valores ajustan muy bien con los valores observados en espectros IR y Raman de  $\alpha\text{-SiO}_2$  (figura 4.1). Usando las definiciones para los modos IR y Raman, podemos expresar la relación de dispersión fonónica para los modos IR y Raman como función de  $\theta$  y  $\lambda$  como:

$$\omega_{\text{IR}}^2 = \frac{\omega_0^2 \sin^2(\theta/2)}{2} (M+1) + \frac{\omega_0^2 \sin^2(\theta/2)}{2} \sqrt{1 + M^2 - 2M \cos\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)}$$

$$\omega_{\text{R}}^2 = \frac{\omega_0^2 \cos^2(\theta/2)}{2} (M+1) + \frac{\omega_0^2 \cos^2(\theta/2)}{2} \sqrt{1 + M^2 - 2M \cos\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\right)}$$

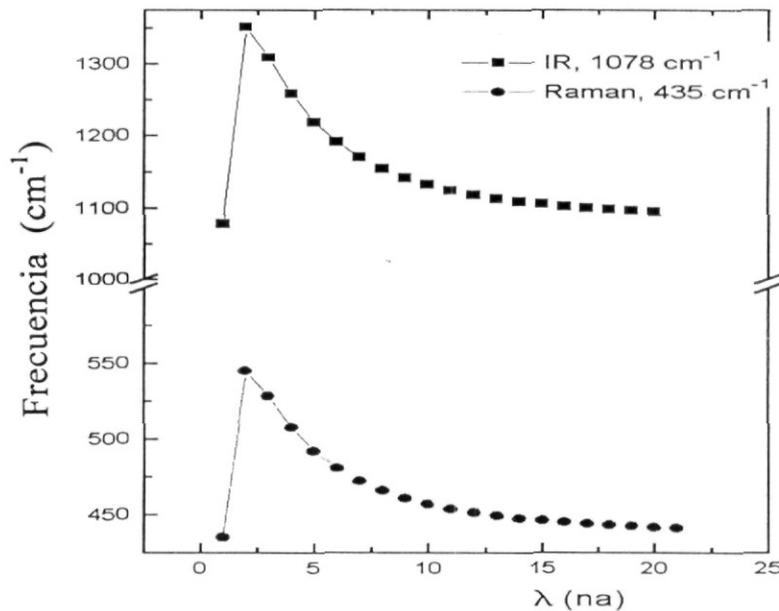


FIG. 4.3 Rango de frecuencias para  $\lambda=1..20a$  y un valor experimental de  $\omega_{\text{IR}} = 1078\text{ cm}^{-1}$  y  $\omega_{\text{R}}=435\text{ cm}^{-1}$  para a) IR y b) Raman, respectivamente

De las anteriores ecuaciones podemos obtener el rango de frecuencias para  $\lambda=1a, 2a, 3a, \dots Na$ . la figura 4.3 muestra el rango de frecuencias encontrado para  $\lambda=1a..20a$  y un valor experimental de  $\omega_0\text{sen}(\theta/2) = 1078 \text{ cm}^{-1}$  y  $\omega_0\text{cos}(\theta/2)=435 \text{ cm}^{-1}$  para IR a) y Raman b), respectivamente. Como hemos mencionado anteriormente,  $\omega$  tiene un máximo para  $\lambda=2a$  y para  $\lambda=20a$  la frecuencia es justo 1% mayor que el valor uniforme. Usando las anteriores ecuaciones podemos obtener el rango de frecuencias para cada valor de  $\lambda$  como una función del ángulo Si-O-Si ( $\theta$ ).

## 4.2 Resultados

### 4.2.1 Bandas IR

La figura 4.4a muestra un espectro típico de  $\alpha\text{-SiO}_2$  ajustado con cinco diferentes sub-bandas en a) 1076, b) 1143, c) 1167, d) 1212 y e)  $1241 \text{ cm}^{-1}$ , las posiciones de estas bandas son consistentes con el valor de las posiciones predichas [47-50]. La figura 4.4b muestra el calculo del rango de frecuencias de fonón para los modos activos IR como una función de  $\theta$ , para  $\theta$  en un rango de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ , para anillos con 1 (modo aislado  $\text{SiO}_4$ ), 3, 4, 5, 6 y 7 miembros. La figura no incluye el caso para  $\lambda=2a$  debido a que sus valores están fuera del rango de frecuencias observado experimentalmente en el espectro IR; además, algunos autores [68,76,77] han probado que la existencia de estos anillos es muy poco probable debido a que energéticamente su presencia es desfavorable.

Existe un muy importante hecho a resaltar de estos resultados: la intensidad relativa, área y límites de las sub-bandas dan información acerca de la contribución, en el espectro IR, de cada uno de los diferentes anillos (longitudes de onda ( $\lambda=1a,2a,\dots,Na$ )). Una banda particular puede tener contribuciones de las diferentes poblaciones de fonones con diferentes longitudes de onda. Sin embargo, si la longitud de onda corresponde a un anillo de n-miembros existen ciertas restricciones respecto al ángulo Si-O-Si asociado; *i.e.* en la sub-banda e) en  $1241 \text{ cm}^{-1}$ , toman parte fonones con longitud de onda de  $\lambda=3a, 4a, 5a$  y  $6a$ ; para  $\lambda=3a$  la contribución en esta banda viene principalmente de ángulos Si-O-Si menores de  $130^\circ$ , lo cual está de acuerdo con Galeener [68] y Rino *et al* [77] quienes han predicho que anillos planares de tres miembros tienen ángulos Si-O-Si de  $128^\circ \pm 6^\circ$ ; de acuerdo a estos resultados anillos de tres miembros con ángulos mayores

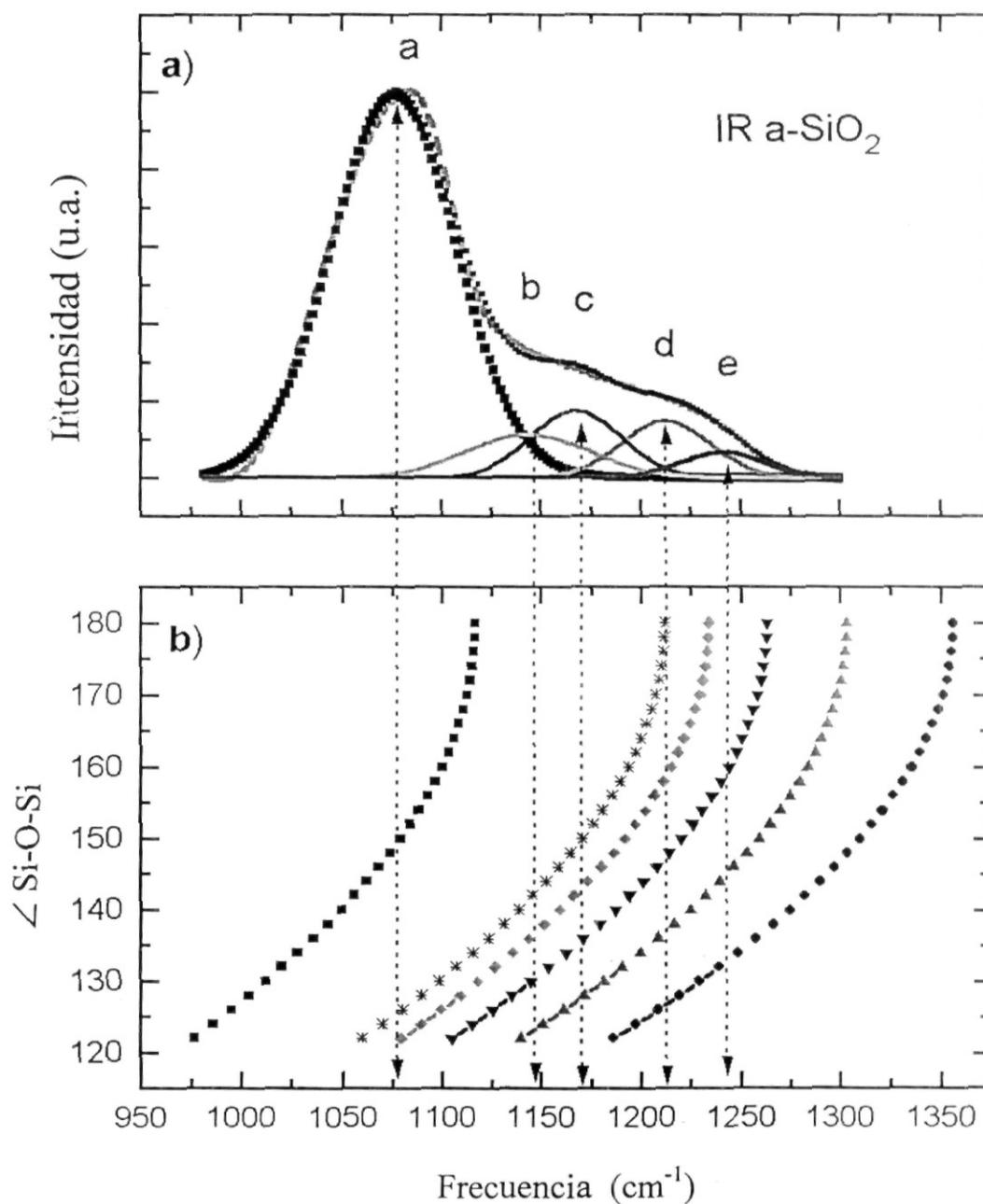


FIG. 4.4 a) Deconvolución del espectro IR del  $\alpha\text{-SiO}_2$  en el rango 950-1400  $\text{cm}^{-1}$ ; b) límites de la banda para  $\lambda=1a$  (■),  $3a$  (●),  $4a$  (▲),  $5a$  (▼),  $6a$  (◆) y  $7a$  (★)

de 130° no son favorecidos. También, de esta figura podemos observar que, la contribución principal en esta banda (o rango de frecuencia) viene de la

población de fonones con longitud de onda de  $\lambda=4a$  y  $\lambda=5a$  con ángulos asociados de alrededor de  $142^\circ$  y  $145^\circ$ , respectivamente. La población de fonones con  $\lambda=6a$  tienen poca participación en la parte inferior izquierda de esta banda. Podemos decir que cada una de estas sub-bandas, mostradas en la figura 4.4a, pueden tener contribución de modos vibracionales correspondientes a diferentes poblaciones de anillos y su contribución dependen de constricciones de los ángulos Si-O-Si para cada uno de los anillos particulares. La banda principal, en  $1076\text{ cm}^{-1}$ , corresponde al modo uniforme, el cual es un modo contenido en los modos permitidos para cada uno de las diferentes longitudes de onda de fonones; como este modo es común para todos los anillos de n-miembros, éste tiene su máxima intensidad. La figura 4.4b no incluye los límites de banda para  $\lambda=2a$  debido a que estos límites exceden los límites observados en el espectro IR del  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Muchos autores, incluyendo a Rino y col. Han predicho la no existencia de anillos de dos miembros, este tipo de anillos son energéticamente muy poco probables. En estudios de implantación de iones desarrollados para películas delgadas de SiO<sub>2</sub> por Lange [49], se ha encontrado que la intensidad relativa de las sub-bandas mostradas en la figura 4.4a pueden ser incrementadas o modificadas de acuerdo a la implantación de ion; Lange propone que estas bandas pueden utilizarse como indicadores de desorden. De acuerdo a nuestro modelo, creemos que el bombardeo iónico modifica la distribución estadística de longitudes de onda del fonón, principalmente creando o destruyendo anillos de diferente tamaño; este hecho se refleja en los cambios de las intensidades relativas de las sub-bandas del hombro en la banda principal de estiramiento. Como discutimos en el capítulo anterior, de nuestros resultados hemos observado que estas sub-bandas y la forma de la banda de estiramiento con su hombro sufre cambios significativos de acuerdo a la evolución estructural de sílica xerogeles durante: *i*) procesos de formación de materiales [87] y *ii*) cambios inducidos por diferentes parámetros de formación [86]. Como hemos discutido los xerogeles de SiO<sub>2</sub> tienen una estructura polimérica, esto significa que los caminos cerrados (anillos) tienen longitud más grande que materiales de SiO<sub>2</sub> térmicos. Es obvio que la sílica xerogel tienen diferentes distribuciones de anillos por lo que las intensidades relativas de las sub-bandas que conforman los hombros en la banda de estiramiento de IR sufren sustanciales modificaciones conduciendo a cambios observables en la forma de las bandas vibracionales.

Rino et al y Pasquarello et al, han investigado recientemente la estadística de anillos de n-miembros para  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> usando el análisis de camino corto

[76,77] los valores reportados por ellos se muestran en la tabla 4.II. Con el fin de ilustrar nuestro modelo, comparamos las poblaciones relativas de las longitudes de onda del fonón que es equivalente a la distribución estadística de anillos de diferente tamaño ( $n=1,2,\dots,N$ ). Podemos encontrar las relaciones entre las intensidades relativas de estas bandas (o áreas) y comparar con la distribución estadística de anillos reportados para  $\text{SiO}_2$ .

**Tabla 4.I**

Estadística de anillos de  $n$ -miembros. A y B indican el número de anillos por sitio de Si de acuerdo al análisis de camino-corto, A) Pasquarello y B) Rino, C representa el área relativa de las bandas deconvolucionadas de la figura \*\*

Tamaño de anillo (n)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	0	0.63	0.33	1.86	2.13	0.8	0.3	0.006	---
B	0	0.06	0.52	1.4	2.11	1.18	0.4	0.06	0.01
C	----	----	1.7	4.1	5.01	4.5	----	----	----

Hemos mencionado que la banda principal corresponde a fonones de longitudes de onda de  $\lambda=1a$  o  $\lambda \gg 1a$ , creemos que fonones con longitudes de onda de  $\lambda > 12a$  son poco probables, de acuerdo al valor reportado para el camino libre medio del fonón para  $\text{SiO}_2$  amorfo, que es de  $\sim 40 \text{ \AA}$  [92]. Entonces la banda principal incluye principalmente contribuciones de  $\lambda=1a$  con un ángulo Si-O-Si de  $\sim 150^\circ$  incluyendo un ancho de  $\pm 30^\circ$  para el ángulo.

## 4.2.2 Bandas Raman

En el caso del espectro Raman no es fácil conseguir un buen ajuste usando el método de deconvolución, pero aquí existen dos importantes casos a analizar:  $\lambda=3a$  y  $\lambda=4a$  (que corresponden a anillos de tres y cuatro miembros). Ha sido reportado que las dos bandas agudas en  $\sim 606$  y  $\sim 496 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a anillos de tres y cuatro miembros, respectivamente. De la figura 4.5b podemos observar que para  $\lambda=1a$  no existe forma de alcanzar valores de frecuencia mayores a  $580 \text{ cm}^{-1}$ ; para frecuencias entre  $450$  y  $580 \text{ cm}^{-1}$  la contribución  $\lambda=1a$  es muy pequeña. De la figura es posible observar que la contribución en este rango de frecuencias ( $450$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) tienen que ser estructuras con ángulos menores que  $140^\circ$  y  $130^\circ$  para las bandas en  $496 \text{ cm}^{-1}$  y  $606 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

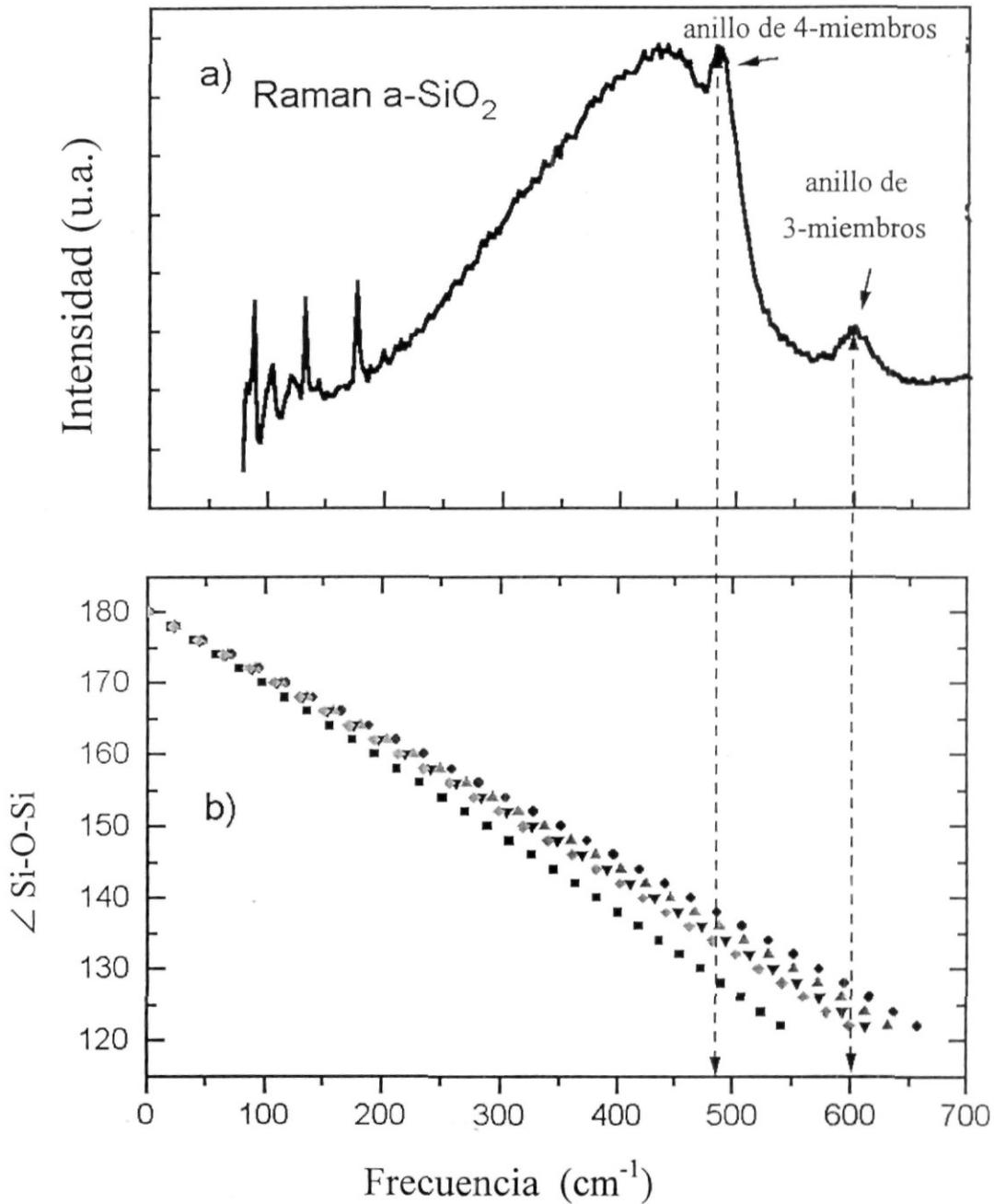


FIG. 4.5 a) espectro de dispersión Raman del  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> en el rango 0-700 cm<sup>-1</sup>; b) límites de la banda para  $\lambda=1a$  (■),  $3a$  (●),  $4a$  (▲),  $5a$  (▼),  $6a$  (◆) y  $7a$  (★)

De consideraciones geométricas, anillos con  $n$  miembros, donde  $n$  es mayor que 5, necesitan ángulos más grandes que 150°; tomando este hecho en cuenta es obvio que pensar en estas bandas (496 y 606 cm<sup>-1</sup>) corresponden a anillos de tres y cuatro miembros con ángulos Si-O-Si pequeños; Se ha

reportado que el valor de ángulo más probable para anillos coplanares de tres miembros es  $128^\circ \pm 6^\circ$  y ángulo para anillos de cuatro miembros es  $135^\circ \pm 12^\circ$  [68,76,77]. Estos valores son consistentes con nuestros resultados, de la figura podemos notar que el modelo ajusta muy bien con los valores de variación del ángulo para el ancho de estas bandas (D1 y D2).

El rango de frecuencias que encontramos para cada uno de los anillos de n-miembros que hemos analizado y la tendencia a decrecer de estas frecuencias vibracionales conforme se incrementa el tamaño del anillo checa muy bien con resultados reportados por Brincker y col en compuestos de ciclosiloxanos [93].

### 4.3 Conclusiones

De las figuras 4.4b y 4.5b podemos observar que en el espectro IR la separación entre los límites de la banda, correspondientes a diferentes longitudes de onda, es muy claro; para el espectro Raman existe un traslape para el rango de frecuencias. Esto puede explicar porqué la sub-banda que compone el espectro IR está bien definida, mientras que para el espectro Raman justo observamos un ancho de banda asimétrico. Nuestro modelo puede ser usado para otros vidrios covalentes, como el  $\text{GeO}_2$  y encontrar resultados similares como los reportados en este capítulo. Para el caso particular del  $\text{GeO}_2$ , es posible observar que debido a la gran diferencia de las masas del Si y el Ge, el límite de bandas del modo de estiramiento para el  $\text{GeO}_2$  es muy angosto en comparación con el  $\text{SiO}_2$ . El hombro en frecuencias altas para la banda de estiramiento IR y la asimetría de la banda Raman son casi imperceptibles, debido a que existe un alto traslape entre el rango de frecuencias permitido para los diferentes longitudes de onda correspondientes a los diferentes anillos de n-miembros. Sin embargo, para el caso del  $\text{GeO}_2$  las constricciones respecto al ángulo Ge-O-Ge son muy diferentes y pueden tomarse en cuenta para establecer la correlación entre la forma de las bandas IR y Raman con el tipo de estructura dominante en el  $\text{GeO}_2$ .

Creemos que usando un modelo simple, como el nuestro, nos permite explicar en forma cualitativa la forma de las bandas de estiramiento IR y Raman para vidrios  $\text{SiO}_2$ .

Basados en nuestros resultados hemos mostrado, que podemos subrayar algunos casos importantes: *i*) nuestro modelo corrobora la existencia de anillos de  $n$ -miembros embebidos en una estructura CRN; *ii*) establece una correlación entre aspectos para frecuencias altas (hombros para banda IR y bandas en 490 y 600  $\text{cm}^{-1}$  para Raman) de las bandas vibracionales en esta clase de estructuras y *iii*) permite demostrar que para los materiales amorfos, tales como vidrios covalentes, los fonones viajan a través de caminos con longitudes limitadas y preferentemente sobre caminos cerrados tales como anillos.

En resumen, consideramos que la estructura del  $\text{SiO}_2$  amorfo está formada por una distribución estadística de anillos de  $n$ -miembros, algunos aspectos controversiales; en los espectros IR y Raman pueden explicarse en términos de modos vibracionales desacoplados de anillos de  $n$ -miembros. El rango de frecuencias de las vibraciones para anillos que tienen diferentes miembros fue calculado como una función del ángulo intertetraedral Si-O-Si. La deducción de cuáles de los fonones contribuyen a un aspecto particular en los espectros IR y Raman fue hecha tomando en cuenta las constricciones geométricas para el ángulo intertetraedral, cuyo valor depende del número de miembros que forman un anillo. En particular, nuestra interpretación del origen de aspectos de la región de estiramiento en el espectro de IR del  $\text{SiO}_2$  vítreo concuerda con observaciones previas, las cuales asumen modos moleculares en una red aleatoria. De igual forma de nuestro modelo es posible deducir que los dos picos agudos en  $\sim 606$  y  $\sim 496$   $\text{cm}^{-1}$ , en el espectro Raman están relacionados a vibraciones de anillos con 3 y 4 miembros, respectivamente.

## Capítulo 5

# Desvitrificación de $v\text{-SiO}_2$ a bajas temperaturas

Del análisis estructural efectuado en los capítulos anteriores sabemos que, mediante el método sol-gel, es posible preparar  $\text{SiO}_2$  amorfo con diferentes grados estructurales que van de estructuras abiertas a estructuras cerradas. En el caso de las estructuras cerradas la formación de anillos de enlaces Si-O-Si es beneficiada; estos anillos van de anillos de 3 miembros a anillos de 7 miembros, con una distribución estadística en la cual, los anillos de seis miembros tienen una población más alta; en el caso de una estructura amorfa cuyas poblaciones de anillos de miembros diferentes a seis sea grande o pequeña, nos determina lo cercano o lejano a una estructura cristalina de cuarzo. De esta manera la estadística poblacional de anillos puede ser manipulada por las condiciones de preparación de las soluciones iniciales usando diferentes relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ .

En este capítulo discutimos los efectos estructurales causados por la incorporación de partículas de plata en una matriz de  $\text{SiO}_2$ , utilizando diferentes composiciones molares de agua a TEOS y las condiciones mediante las cuales podemos obtener un efecto de desvitrificación.

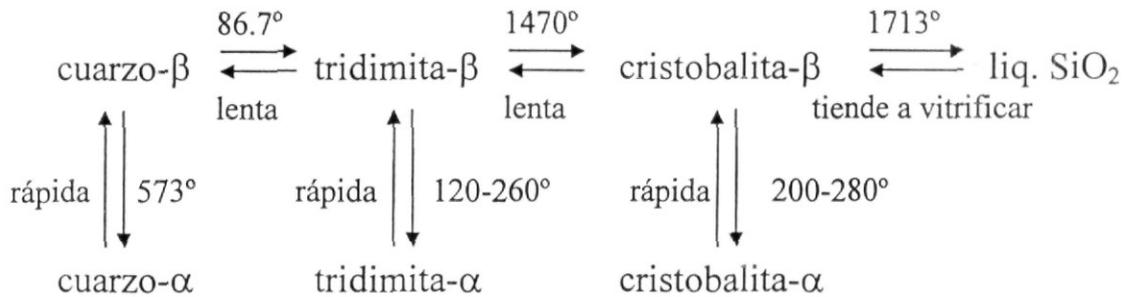
A excepción del agua, los compuestos químicos más estudiados han sido los silicatos. Más de 22 fases han sido descritas y, aunque si bien algunos de ellos dependen de la presencia de impurezas o defectos, al menos se conoce una docena polimórfica de  $\text{SiO}_2$  “puros”. Esta intrigante complejidad estructural, aunada con la gran utilidad científica y tecnológica de la sílica, ha asegurado el continuo interés en el compuesto desde tiempos ancestrales. Algunas de las variadas formas de  $\text{SiO}_2$  y su relación inter-estructural será descrita a lo largo de este capítulo.

Por mucho la forma más común de  $\text{SiO}_2$  es el cuarzo- $\alpha$  el cual es el principal mineral constituyente de muchas rocas, tales como el granito y la arenisca; también aparece solo como cristal de roca y en forma impura como cuarzo rosa, cuarzo ahumado, amatista, entre otras. Formas cristalinas pobres del cuarzo incluyen la calcedonia, ágata, ónix, jaspe, heliotropo y pedernal. Modificaciones cristalinas menos comunes de  $\text{SiO}_2$  son la tridimita, cristobalita y, los minerales extremadamente raros, coesita y la estisovita.

Las formas vítreas de  $\text{SiO}_2$  aparecen como tectitas, obsidiana y la lecaterita, que es una forma mineral rara. Las formas sintéticas incluyen la keatita y la sílica-W. Los ópalos son agregados cristalinos sumamente complejos de sílica parcialmente hidratada.

Las principales modificaciones cristalinas del  $\text{SiO}_2$  consisten de arreglos infinitos de tetraedros de  $\{\text{SiO}_4\}$ . En el caso del cuarzo- $\alpha$ , el cual es, termodinámicamente, la forma más estable a temperatura ambiente, los tetraedros forman cadenas interconectadas en espiral; en este caso existen dos distancias interatómicas entre átomos de silicio y oxígeno (distancia Si-O) de 159.7 y 161.7 pm y el ángulo Si-O-Si es de  $144^\circ$ . A una temperatura de  $573^\circ\text{C}$  el cuarzo- $\alpha$  se transforma en cuarzo- $\beta$  el cual tiene la misma estructura general, pero en cierta forma menos distorsionado (ángulo Si-O-Si  $155^\circ$ ). Un drástico cambio estructural ocurre a los  $867^\circ\text{C}$  cuando el cuarzo- $\beta$  se transforma en tridimita- $\beta$ . Esta es una transformación reconstructiva la cual requiere romper el enlace Si-O para permitir que el tetraedro  $\{\text{SiO}_4\}$  sea rearrreglado en una estructura hexagonal abierta más simple y de menor densidad. Cuando la estructura tridimita- $\beta$  es enfriada a  $120^\circ\text{C}$  conduce mediante una rápida y, no reconstructiva transición, a la estructura tridimita- $\alpha$ , a través de ligeros desplazamientos de los átomos. Por otro lado, cuando la tridimita- $\beta$  es calentada a  $1470^\circ\text{C}$  conduce mediante una tardada transformación reconstructiva a la cristobalita- $\beta$  y esto, puede retener su

estructura como una fase metaestable cuando se enfría por abajo de su temperatura de transición; adicionalmente ligeros desplazamientos pueden ocurrir rápidamente y reversiblemente en el rango de temperaturas de 200 a 280°C para dar la cristobalita- $\alpha$  (Si-O 161 pm, Si-O-Si 147°). Estas transiciones las resumimos a continuación.



La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro  $\text{SiO}_4$ , en el cual un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno. Las fuerzas que mantienen unidos a estos tetraedros involucran ambos enlaces: iónicos y covalentes; en consecuencia, los tetraedros están unidos firmemente. Sin embargo, con el mecanismo del enlace iónico o covalente, cada oxígeno tiene solo siete electrones en lugar de ocho disponibles para su capa externa.

Hay dos posibilidades para remediar esta deficiencia de electrones en los iones de oxígeno:

- 1) Puede obtenerse un electrón de los otros átomos metálicos. En este caso, se desarrollan iones  $\text{SiO}_4^{4-}$  y iones de metal.
- 2) Cada oxígeno puede compartir un par de electrones con un segundo silicio. En este caso se forman grupos múltiples de coordinación 4.

Ejemplo de silicatos que contiene iones  $\text{SiO}_4^{4-}$  y iones metálicos son la forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) y el zircón  $\text{Zr SiO}_4$ . Se conocen iones más complicados en los cuales se unen dos o más tetraedros  $\text{SiO}_4$ , a través de uno o varios oxígenos puente. Por ejemplo los iones conteniendo dos unidades tetraedrales con fórmula  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  comparten un oxígeno. Es posible también encontrar silicatos donde dos oxígenos de cada tetraedro  $\text{SiO}_4^{4-}$  actúan como puentes. Cuando se comparten dos átomos de oxígenos por tetraedro pueden obtenerse

cadenas poliméricas del tipo  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  como las que se encuentran en los asbestos minerales. Si tres átomos de oxígeno de cada tetraedro son utilizados como átomos puentes, se obtiene una estructura laminar como en el caso del talco y la mica muscovita que cuentan con unidades tipo  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ .

Las formas polimórficas más comunes del  $\text{SiO}_2$  como son el cuarzo, la cristobalita y la tridimita, forman una red de tetraedros con ciertos anillos de tamaño variable. Para el cuarzo, los anillos son de 6 y 12 miembros mientras que para la cristobalita solamente se forman anillos de seis miembros.

En años recientes se han publicado trabajos donde se presentan propiedades físicas de recubrimientos de vidrios de  $\text{SiO}_2$  conteniendo diferentes cantidades de plata, preparados por el método sol-gel [94-100] así como por otros métodos [101,102]. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos, se ha reportado la cristalización de  $\text{SiO}_2$  amorfo ha sido reportado cuando el material es tratado térmicamente debajo de  $1000^\circ\text{C}$ . En dichos trabajos se muestra que cuando la plata excede ciertas concentraciones (2% en volumen), forman agregados cristalinos a temperaturas que dependen de la forma en que la plata es incorporada. Para muestras preparadas por sol-gel, que usan nitrato de plata como fuente de plata, los agregados son formados alrededor de  $500^\circ\text{C}$ . No hemos encontrado este tipo de reportes, de análisis estructural en polvos sol-gel que contienen plata.

En este capítulo reportamos que para condiciones de preparación específicas, muestras sólidas de  $\text{SiO}_2$  amorfo preparadas por sol-gel pueden cristalizar térmicamente, en la fase de cristobalita, en temperaturas mucho más bajas que las especificadas por el diagrama de fases de este material.

## 5.1 Procedimiento experimental

Polvos y recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  con incorporación de plata fueron preparados utilizando las técnicas sol-gel descritas anteriormente. Las razones molares Et-OH/TEOS para todas las muestras fueron de 4:1 y, las razones  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  utilizadas fueron de 3.33, 5, 7.5 y 11:1, mismas que fueron utilizadas para estudiar la evolución estructural en la sección del capítulo 3. Estas razones las referiremos como  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ , respectivamente. El TEOS fue disuelto en etanol usando un agitador magnético durante 15 minutos. El nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$ , usado como fuente de plata, fue disuelto en agua y posteriormente

agregado a la mezcla TEOS-etanol para formar la solución inicial. La cantidad de nitrato de plata adicionada a la solución inicial fue calculada para obtener muestras con 1, 2 y 4% en volumen de plata en muestras secas. Para catalizar la reacción gelación/condensación, se adicionaron  $1.9 \times 10^{-5}$ ,  $1.71 \times 10^{-5}$ ,  $1.44 \times 10^{-5}$  y  $1.14 \times 10^{-5}$  moles de ácido nítrico por cada mol de TEOS a los puntos P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> y P<sub>4</sub>, respectivamente. Los recubrimientos fueron depositados en vidrios portamuestras de sílica (soda-lime) y sobre substratos cristalinos de silicio. Los substratos fueron inmersos en la solución inicial, cuando su viscosidad fue de 3 centipoises y removidos a una velocidad constante de 3.2 mm/seg. En estas condiciones, el grosor de la película fue de aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$ . Inmediatamente después de la preparación, los recubrimientos fueron secados a 100°C durante una hora en un horno en condiciones de aire atmosférico. Los polvos fueron obtenidos secando en aire la solución remanente, para lo cual fueron colocados en un horno a 100°C. Una serie de piezas sólidas de medio centímetro cúbico fueron molidas finamente para realizar mediciones de difracción de rayos-X (XRD).

Se realizaron a los polvos cuatro tratamientos térmicos en aire a temperaturas de 100, 300, 500 y 800°C por una hora.

Las mediciones de rayos-X (XRD) se efectuaron en un difractor de rayos-X Rigaku D/Max-2100, usando radiación Cu K $\alpha$  en un ángulo de incidencia de 0.5 grados. La potencia de operación fue de 30 kV y 16 mA.

## 5.2 Resultados experimentales

La figura 5.1 muestra un patrón de XRD típico para muestras de polvo de SiO<sub>2</sub> preparadas usando la composición P<sub>4</sub>, conteniendo 4% en volumen de plata. En la figura se muestran los patrones para las muestras tratadas en aire a 100, 300, 500 y 800°C. El patrón correspondiente a la muestra tratada a 100°C, muestra líneas de difracción agudas (etiquetadas con el número 3) correspondientes al nitrato de plata, adicionado a la solución inicial como fuente de plata. Además de estas líneas agudas se observa una banda ancha de difracción centrada alrededor de 20 grados, la cual corresponde a la matriz amorfa de SiO<sub>2</sub>. Esto indica que los tratamientos a 100°C no son suficientes para descomponer el nitrato. A 300°C, el nitrato es descompuesto y la mayoría del nitrógeno evoluciona en la forma de óxidos de nitrógeno [103] y los patrones de XRD muestran una débil línea de difracción identificada con



amorfo ha sido transformado a cristobalita. En la figura se indican los índices de Miller para las líneas más intensas, en los patrones correspondientes a las muestras tratadas a 500 y 800°C. Como se verá más adelante la cristalización depende tanto de la concentración de plata como de la composición de las soluciones iniciales utilizadas para la preparación de las muestras.

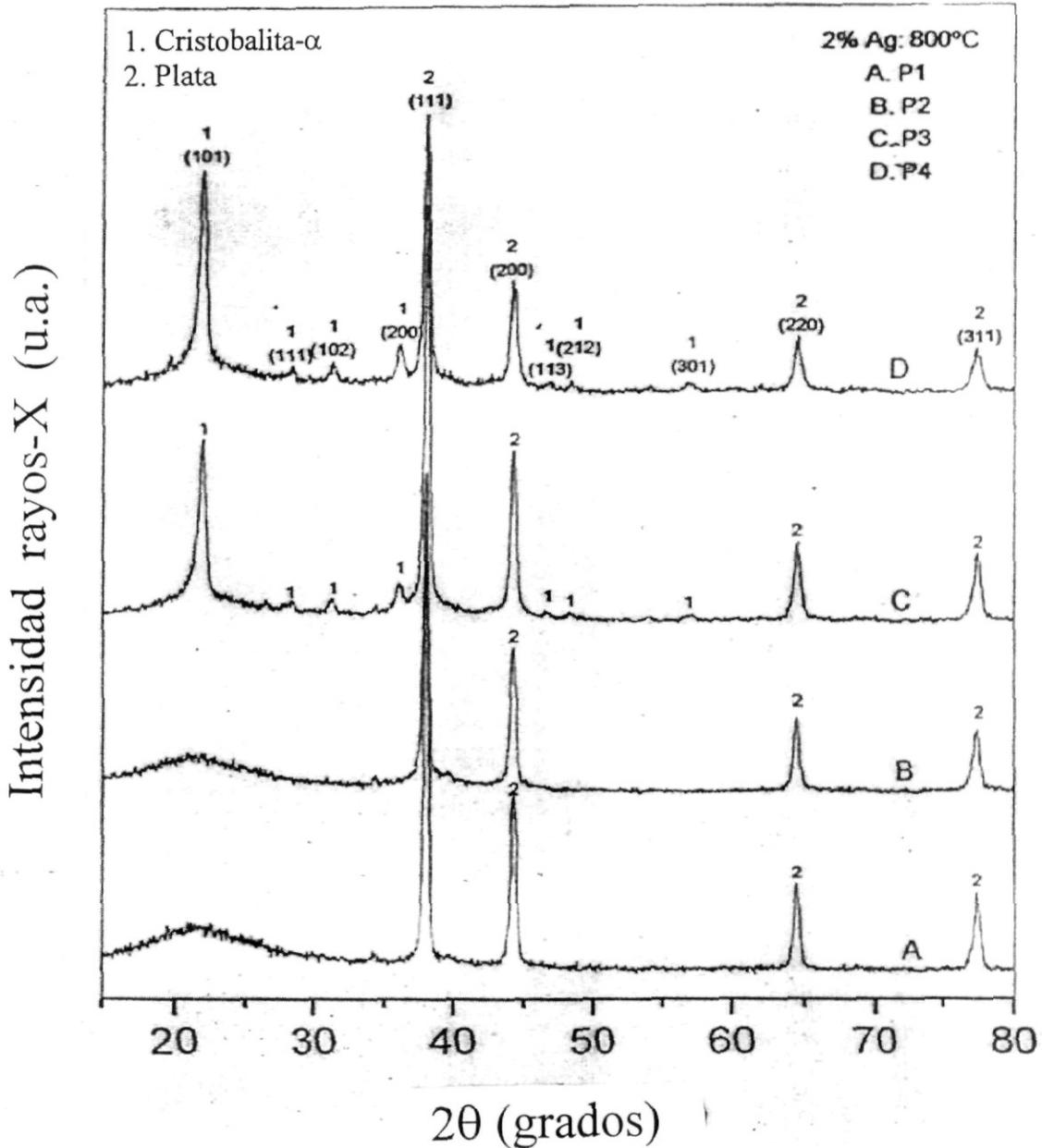


FIG. 5.2 Patrón de difracción de rayos-X para polvos correspondientes a las composiciones  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  que contienen 2% en volumen de plata tratados a 800°C

La figura 5.2 muestra los patrones de XRD para polvos preparados con las composiciones  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$ . En todos los casos el contenido de plata fue de

2% en volumen de plata y tratamientos térmicos de 800°C. Como puede observarse en las muestras preparadas para las soluciones con composiciones P<sub>3</sub> y P<sub>4</sub>, existe una cristalización de la plata y el SiO<sub>2</sub> en su fase de cristobalita, mientras que para las composiciones P<sub>1</sub> y P<sub>2</sub> aparecen solamente las líneas cristalinas de la plata metálica.

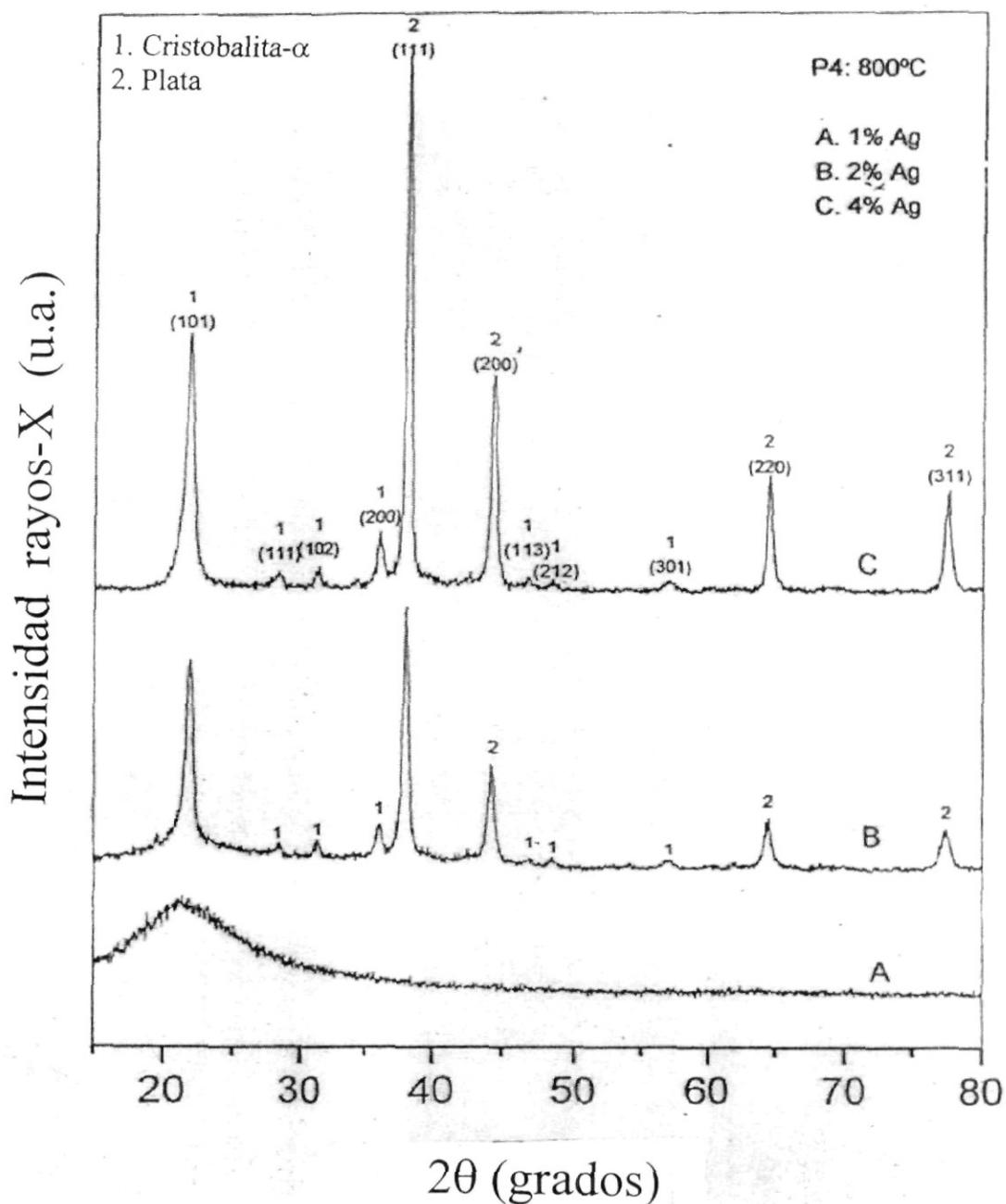


FIG. 5.3 Patrones de difracción de rayos-X de polvo con composición P<sub>4</sub>, tratados a 800°C para 1, 2 y 4% en volumen de plata

La línea ancha de difracción centrada en alrededor de 22 grados, indica que para las dos últimas muestras permanece el SiO<sub>2</sub> en el estado amorfo. El mismo comportamiento fue observado para muestras conteniendo 4% en peso de plata.

La figura 5.3 muestra datos de XRD para muestras preparadas de la solución con composición P<sub>4</sub>, tratadas a 800°C conteniendo 1, 2 y 4% en volumen de plata. Como puede observarse en las dos últimas muestras, ambas, la plata y el SiO<sub>2</sub> cristalizan, ésta última en la fase  $\alpha$ -cristobalita. En la muestra con 1% en volumen de plata solamente aparece la señal del SiO<sub>2</sub> amorfo y no se forman agregados de plata.

La figura 5.4 muestra datos de XRD para las siguientes muestras: los patrones A y B fueron obtenidos de polvos de SiO<sub>2</sub> sin plata y tratados a 500°C y 800°C, respectivamente. Estas dos muestras fueron preparadas a partir de soluciones que tienen la composición P<sub>4</sub>; la solidificación de estas muestras fue realizada usando el mismo procedimiento que para las muestras que contienen plata.

Los patrones C y D corresponden a polvos preparados, de forma similar, de soluciones con composiciones P<sub>4</sub>, conteniendo 2% en volumen de plata y tratadas a 500 y 800°C, respectivamente. Los resultados en esta figura muestran que en las muestras sin plata, el SiO<sub>2</sub> no cristaliza a 800°C. Sin embargo, se observa una reducción en el ancho de línea y un corrimiento a ángulos menores en la línea de difracción amorfa del SiO<sub>2</sub>. En muestras con plata, la cristalización de la plata ocurre primero a 500°C y entonces el SiO<sub>2</sub> cristaliza en la fase  $\alpha$ -cristobalita a 800°C.

Se realizaron mediciones de XRD en recubrimientos preparados de soluciones iniciales con la composición P<sub>4</sub>. Observamos la agregación de cristales de plata después de tratar los recubrimientos a 500°C en muestras que contienen 2 y 4% en volumen de plata. Sin embargo, no se detecta cristalización de la estructura amorfa de SiO<sub>2</sub> en recubrimientos tratados a 800°C, a pesar del contenido de plata. Resultados similares han sido encontrado por otros autores [96].

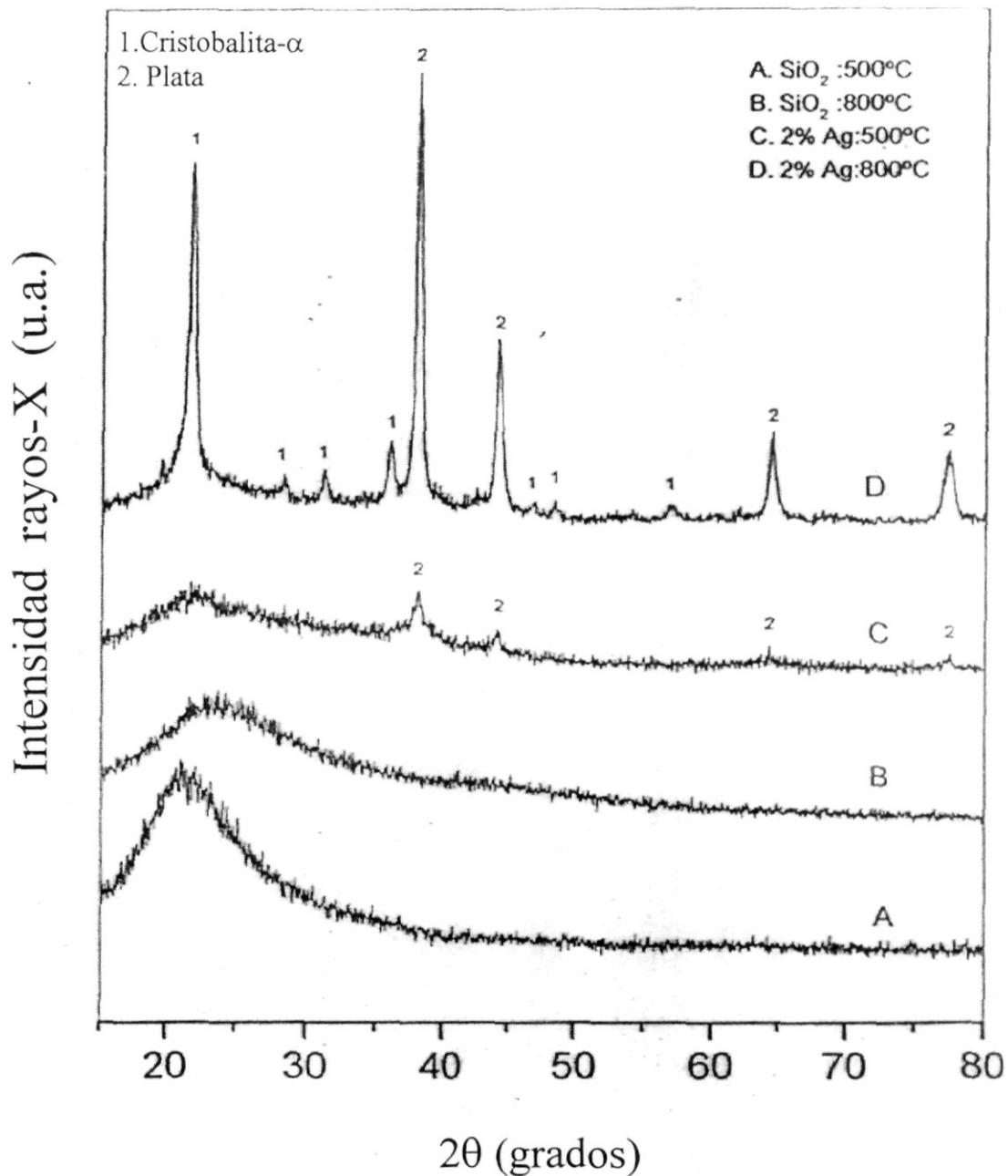


FIG. 5.4 Patrones de difracción de rayos-X para muestras de  $\text{SiO}_2$  : tratada a 500°C (curva A), tratada a 800°C (curva B), con plata al 2% en volumen tratada a 500°C (curva C) y con plata al 2% en volumen tratada a 800°C (curva D)

La figura 5.5 muestra el espectro infrarrojo de dos muestras tratadas en aire a 400°C, uno obtenido usando reflectancia difusa de polvos (curva continua), y el otro obtenido de recubrimientos depositados en sustrato de silicio (curva punteada). Estas muestras no contienen plata y ambas fueron preparadas de

soluciones con la composición  $P_4$ . Los espectros muestran algunas bandas bien definidas denotadas por R, B y S, que son las bandas correspondientes a vibraciones de unidades atómicas Si-O-Si de flexión, balanceo y estiramiento, ya discutidas en capítulos anteriores. Es claro de los datos IR que la banda S tiene un hombro pronunciado, con una amplitud mayor para la muestra en polvo. Para estas muestras, la amplitud relativa del hombro se incrementa con el decremento de la razón  $H_2O/TEOS$ , como discutimos en el capítulo 3. Para las muestras preparadas en forma de recubrimientos, la forma de la banda de estiramiento IR es mucho menos dependiente de la razón  $H_2O/TEOS$ .

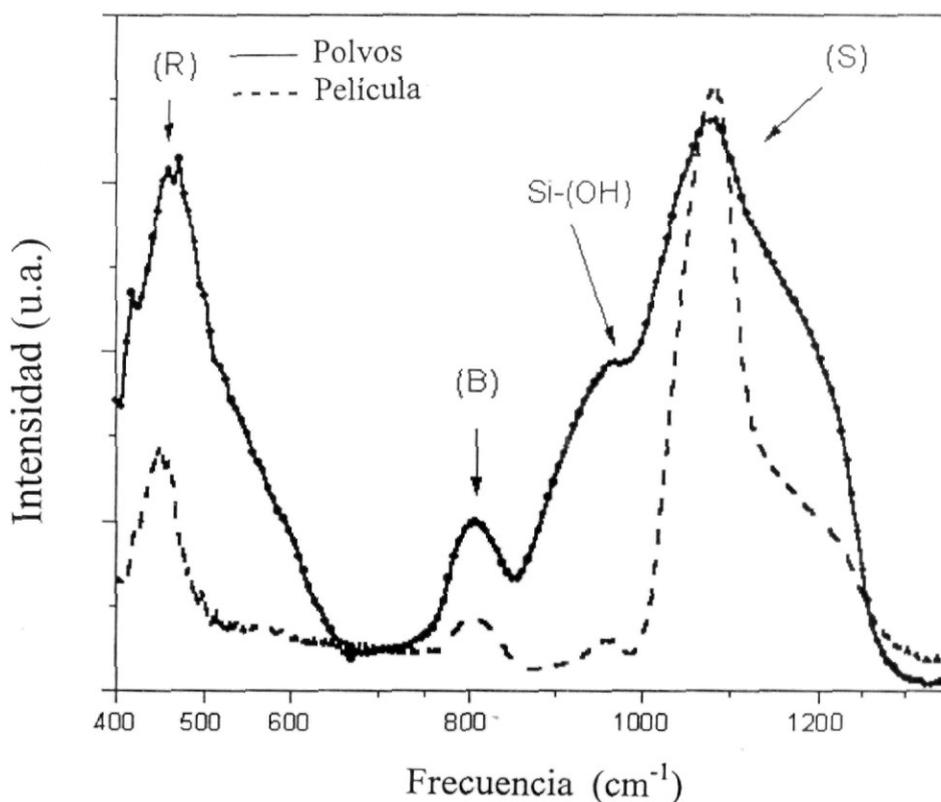


FIG. 5.5 Espectros infrarrojos de  $SiO_2$  para polvos (curva continua con puntos) y para recubrimientos (curva a trazos)

### 5.3 Discusión

De acuerdo a nuestros resultados experimentales observamos que tratamientos térmicos a bajas temperaturas provocan cristalización únicamente en polvos sol-gel de  $SiO_2$  amorfos obtenidos de soluciones iniciales con composiciones

$P_3$  y  $P_4$ . La fase cristalina formada es la  $\alpha$ -cristobalita, medida en temperatura ambiente. Esta fase es formada en temperaturas tan bajas como  $500^\circ\text{C}$ , después que el nitrato de plata, usado como fuente de plata, es térmicamente descompuesto en la forma de agregados de plata. Para los polvos preparados de soluciones iniciales en las composiciones  $P_1$  y  $P_2$ , no se observa cristalización del  $\text{SiO}_2$  para tratamientos de  $800^\circ\text{C}$ . En el caso de recubrimientos se obtienen resultados diferentes; para recubrimientos no se observa cristalización de la fase amorfa  $\text{SiO}_2$  a pesar de: *i*) la composición de las soluciones iniciales a partir de las cuales fueron preparados los recubrimientos; *ii*) de la cantidad de plata adicionada y *iii*) de la temperatura a la que son tratados los recubrimientos en el rango investigado.

Para los polvos sol-gel, de los cuales se forma la fase cristobalita, dos ingredientes son necesarios para observar cristalización a bajas temperaturas; uno es la formación de partículas coloidales de plata con una estructura cristalina, la cual se logra cuando el contenido de plata es alrededor de 2% en volumen o mayor y, y el otro ingrediente es una apropiada estructura amorfa de  $\text{SiO}_2$ . Esta estructura se logra en muestras de polvo preparadas a partir de soluciones iniciales con un factor apropiado que facilita la hidrólisis. Un tamaño promedio de 2.5 nm es estimado para las partículas de plata en muestras tratadas a  $500^\circ\text{C}$ . El cálculo del tamaño de partícula se efectuó a partir de el ancho de banda media de la banda de absorción Lorentziana alrededor de 400 nm usando la teoría de aproximación de Mie. las características de la estructura del  $\text{SiO}_2$  que se requieren para tener cristalización son discutidas a continuación.

Como hemos discutido en el capítulo 3, la estructura de  $\text{SiO}_2$  en muestras preparadas por el método sol-gel es influenciada fuertemente por la razón  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  [86,87,104-107], debido a que un incremento en la razón molar agua-TEOS mejora las razones de hidrólisis y condensación en este tipo de sistemas [86,106]. Sin embargo, es conocido que la microestructura de polvos es diferente que la microestructura de películas delgadas debido a la rapidez de secado en el último caso[106,108]. Esta diferencia en la microestructura puede ser interpretada de la siguiente forma: debido al mejoramiento de la hidrólisis en muestras producidas de soluciones iniciales con alta cantidad de agua, su estructura es formada por un mayor cantidad de polímeros condensados. Sin embargo, en polvos, la gelación ocurre lentamente en la presencia de solventes orgánicos, en nuestro caso etanol. Así la polimerización de la fase oxidante tiende a formar pequeñas partículas con poros entre ellas. En efecto, se ha encontrado que en vidrios sólidos preparados de geles con una

alta razón  $H_2O/TEOS$  tienen menor densidad [62]. Por otro lado, para recubrimientos, la polimerización ocurre simultáneamente a la evaporación del solvente y existe un incremento en la policondensación, formando así una estructura más cerrada con el incremento en la razón  $H_2O/TEOS$ .

Usamos el método de adsorción de gas para medir el área superficial de muestras en forma de polvos de  $SiO_2$  preparados con soluciones iniciales para las composiciones  $P_1$ ,  $P_3$  y  $P_4$  y se ha encontrado que después de tratamientos en aire a  $500^\circ C$  por una hora los valores medidos fueron de 0.21, 0.25 y 0.28  $m^2/g$ , respectivamente. Estos resultados no sólo concuerdan con los resultados mencionados anteriormente, sino que, los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud que los reportados previamente en muestras similares [62].

Como hemos discutido en el capítulo 3, las mediciones infrarrojas, en particular los modos de estiramiento Si-O-Si, son sensitivos a los cambios estructurales originados por diferentes procesos gelación-condensación en muestras preparadas por sol-gel. Específicamente, la amplitud de las sub-bandas que aparecen en la parte de alta energía de la banda principal de estiramiento, en  $1070\text{ cm}^{-1}$ , es incrementada en muestras preparadas de soluciones con bajas razones  $H_2O/TEOS$ . Cuando esta razón es menor a 5, la amplitud de la sub-banda puede ser similar en intensidad que la banda principal. De los resultados mostrados en el capítulo 3, hemos propuesto que bajo estas condiciones de preparación, la hidrolización es incompleta y por lo tanto la estructura del  $SiO_2$  es primariamente formada de cadenas poliméricas, probablemente formando anillos con un alto número de miembros. Esto es válido en el caso de polvos de  $SiO_2$  preparados de soluciones iniciales con composiciones  $P_1$  y  $P_2$ , mientras que para soluciones preparadas con composiciones  $P_3$  y  $P_4$ , tendremos un proceso de gelación en el cual es favorecida la formación de anillos de 6 y 5 miembros.

Para recubrimientos preparados por sol-gel, los espectros IR son similares a óxidos preparados térmicamente. Esto indica que básicamente sus estructuras son similares, con una distribución estadística de anillos que contienen anillos de 3 a 7 miembros, lo que lo convierte en térmicamente estable.

Si nuestras apreciaciones son correctas, los polvos preparados con las composiciones  $P_3$  y  $P_4$  tienen una estructura amorfa que es muy cercana a la cristobalita, y por lo tanto resultará más fácil cristalizar en dicha fase. Como hemos mencionado anteriormente, la cristobalita está formada por anillos de seis miembros solamente.

Como soporte a nuestras conclusiones, algunos autores han indicado que entre las estructuras de la sílica fundida y la cristobalita, la última es una fase cristalina que se logra a mayor temperatura [94-102].

La cristobalita es también el primer producto de desvitrificación de la sílica vítrea tratada a 1200°C,

## 5.4 Conclusiones

En resumen, hemos mostrado que vidrios sólidos de  $\text{SiO}_2$  preparados por el método sol-gel pueden cristalizar en la fase de cristobalita a temperaturas tan bajas como 500°C. Para lograr esto, la plata necesita ser adicionada en cantidades tales que puedan formar agregados cristalinos. Encontramos que la agregación ocurre para concentraciones de plata de 2% en volumen o mayores. Otro requerimiento para la cristalización es que las muestras de  $\text{SiO}_2$  deben ser preparadas con soluciones iniciales con razones molares grandes de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  y en forma de bulto. Recubrimientos delgados no cristalizan a pesar de que se use: 1) la composición  $\text{P}_4$  en las soluciones iniciales, 2) la cantidad de plata mayor de 2% en volumen y 3) las temperaturas de tratamiento en el rango investigado. Proponemos que bajo estas condiciones de preparación, se producen muestras con una estructura amorfa de  $\text{SiO}_2$  muy cercana a la de la cristobalita y por lo tanto se requiere una menor activación térmica para la cristalización.

# Capítulo 6

## Propiedades ópticas de recubrimientos y su microestructura

### 6.1 Partículas metálicas

La microscopía de fuerza atómica ha surgido como una técnica muy útil para caracterizar aspectos morfológicos de superficies de películas delgadas de todo tipo de materiales.

Las propiedades de películas delgadas depositadas por procesos de sol-gel están relacionadas con aspectos superficiales. En particular la coloración coloidal puede producir una variedad de colores, con alta densidad óptica, sí, están presentes en una matriz de vidrio, partículas con un tamaño apropiado y suficiente concentración [109]. En particular, dispersiones coloidales de metales exhiben bandas de absorción o regiones anchas de absorción en el rango visible-ultravioleta [110]. Efectos cuánticos en nanopartículas coloidales han tenido mucho interés en las últimas décadas [111-113].

En vidrios basados en sílica, la coloración es producida mediante dos mecanismos, en uno, el color es debido a transiciones interatómicas de átomos intersticiales influenciados por el campo de los ligandos de oxígenos

vecinos [114], y en el otro, el color es producido por la absorción y dispersión de las partículas coloidales. Los metales de transición en matrices de sílica pueden producir un ancho espectro de colores dependiendo del tipo de átomo y del ambiente local en que se encuentran [114].

En vidrios silicatos preparados por el método sol-gel, se produce una matriz ópticamente transparente en la cual moléculas grandes o partículas pueden ser atrapadas físicamente y, todavía pueden ser preparadas bastante porosas para permitir que pequeñas moléculas en gases externos o soluciones penetren a los sitios de las especies atrapadas o partículas. Estos materiales están bajo activa investigación, como los elementos activos en sensores ópticos [115-117].

En la siguiente sección analizaremos recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  que contienen cobre, basados en partículas coloidales producidas por tratamientos térmicos bajo atmósferas reducidas y oxidantes.

Los recubrimientos producidos por el método sol-gel contienen partículas cuya composición depende de la atmósfera en la cual los recubrimientos fueron tratados térmicamente, de la temperatura de los tratamientos y del tiempo transcurrido después del tratamiento. Tratamientos en aire producen partículas coloidales de  $\text{CuO}$ , las cuales tienen propiedades ópticas específicas. Si esas muestras oxidadas son tratadas bajo atmósfera reducida de  $\text{CO}$ , las partículas de  $\text{CuO}$  son parcialmente reducidas hasta formar partículas coloidales inestables compuestas de  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ . De acuerdo a las caracterizaciones efectuadas en las muestras reducidas, la componente metálica en las partículas coloidales se encuentra en la parte exterior y el óxido cúprico en la parte interna de las partículas. Las componentes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  es una corteza de transición entre las otras dos. Las propiedades ópticas de estas muestras han sido modeladas como una función del tiempo usando la conocida teoría de Mie [118], para lo cual, se han considerado valores efectivos para las constantes ópticas de las partículas. Estos valores efectivos de las constantes ópticas dependen de las proporciones de las tres componentes. Estas proporciones cambian con el tiempo debido a la oxidación gradual de las capas de cobre en la parte externa de la partícula.

El análisis superficial fue realizado con la técnica de microscopía de fuerza atómica, con la cual es posible estimar el tamaño de grano del recubrimiento con diferentes concentraciones de cobre.

## 6.1.1 Procedimiento experimental

### 6.1.1a Preparación de materiales

Las muestras fueron preparadas por el método sol-gel en la forma de recubrimientos sobre sustratos de vidrio y en la forma de polvos. Las soluciones iniciales fueron preparadas mezclando TEOS, agua desionizada, etanol y nitratos de cobre como fuente de partículas de cobre. La relación molar de etanol a TEOS y agua a TEOS fue de 4:1 y 11:1, respectivamente. La cantidad de nitratos de cobre adicionada en la solución fue calculada para tener 10, 20, 30, 40 y 60 % en peso del metal óxido. El nitrato específico usado para la adición de cobre fue  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Para catalizar la reacción hidrólisis/condensación, 0.034 moles de  $\text{HNO}_3$  por mol de TEOS fueron agregados a la solución. Los nitratos de cobre fueron disueltos en agua y separadamente el TEOS y el etanol fueron mezclados, una solución homogénea de todos los componentes fue obtenida mezclándolos durante 15 minutos usando un agitador magnético. La solución fue colocada, en el mismo contenedor, en un baño de temperatura constante a  $35^\circ\text{C}$ . Para caracterizar apropiadamente las muestras, estas fueron preparadas en forma de recubrimientos y polvos. Para obtener los recubrimientos los sustratos de vidrio fueron sumergidos en la solución cuando su viscosidad estaba en un rango de 5 a 10 centipoises, manteniéndolo durante 30 segundos y después removido a una velocidad constante de 0.17 cm/s. Usando estas condiciones se obtuvieron recubrimientos con espesor de 400 nm. Las muestras en forma de polvo fueron obtenidas de la misma solución después de la solidificación del gel, para lo cual, la solución permaneció a la misma temperatura de  $35^\circ\text{C}$  por aproximadamente 30 horas. Inmediatamente después que los recubrimientos y polvos, fueron hechos, se calentaron a  $350^\circ\text{C}$  durante una hora en aire. Después de este tratamiento de oxidación, algunas de las muestras fueron calentadas a  $300^\circ\text{C}$  en un horno de tubo a través del cual un flujo de CO fue mantenido. La intención de este tratamiento fue reducir parcialmente las partículas de CuO.

### 6.1.1b Técnicas de medición

Las mediciones de difracción de rayos-X (XRD) fueron realizadas en un difractómetro Siemens equipado con un tubo de cobre de rayos-X. Para estas mediciones se usaron muestras en forma de polvo. Las mediciones de

transmisión óptica fueron efectuadas en un espectrómetro UV/VIS Lambda 2. Los espectros Raman a temperatura ambiente se obtuvieron en un sistema micro-Raman Labram Dilor, usando la línea 632.8 nm del láser He-Ne para una excitación en densidad de potencia de 100 W/cm<sup>2</sup>. Recubrimientos y polvos fueron usados para los experimentos de Raman. Las mediciones fotoacústicas fueron hechas usando un sistema convencional de espectroscopía fotoacústica, teniendo como principal componente una lámpara halógena de tungsteno de 600 W, un monocromador ScienceTech 9050, un amplificador lock-in SR850 de Stanford research Systems y un micrófono de condensador ACO de media pulgada montado en una de las paredes de la cámara fotoacústica. Muestras en polvo fueron usadas para las mediciones fotoacústicas.

Para la caracterización de la película, se usó un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIa de Digital Instruments. La topografía superficial fue obtenida en el modo de contacto. Con la ayuda de la técnica MFA podemos obtener la microtopografía, con lo cual podemos estimar el tamaño de grano de las muestras.

### **6.1.2 Resultados experimentales**

En la figura 6.1 se muestran las mediciones de XRD en muestras de polvos de sol-gel tratados térmicamente en aire a 350°C (a) y bajo una atmósfera de gas CO a 300°C (b). En el patrón (a) todas las líneas de difracción son identificadas con CuO con la estructura cristalina monoclinica. En las muestras tratadas bajo atmósferas reducidas, los datos de XRD muestran al cobre metálico como la fase dominante, en adición, el patrón muestra líneas de difracción anchas identificadas con Cu<sub>2</sub>O en su estructura octaedral y quizá algún remanente CuO, cuyas líneas de difracción pueden ser oscurecidas por las líneas de Cu<sub>2</sub>O. Como mostraremos más adelante, a fin de dar una adecuada consistencia entre los datos experimentales y el modelo propuesto, es necesario tener alguna cantidad de la fase CuO. El ancho de banda entre 10 y 30 grados, observado en ambos patrones, corresponde a la señal de la matriz amorfa de SiO<sub>2</sub>. Los tamaños de las partículas calculados a partir de los patrones de difracción son de 5 a 10 nm.

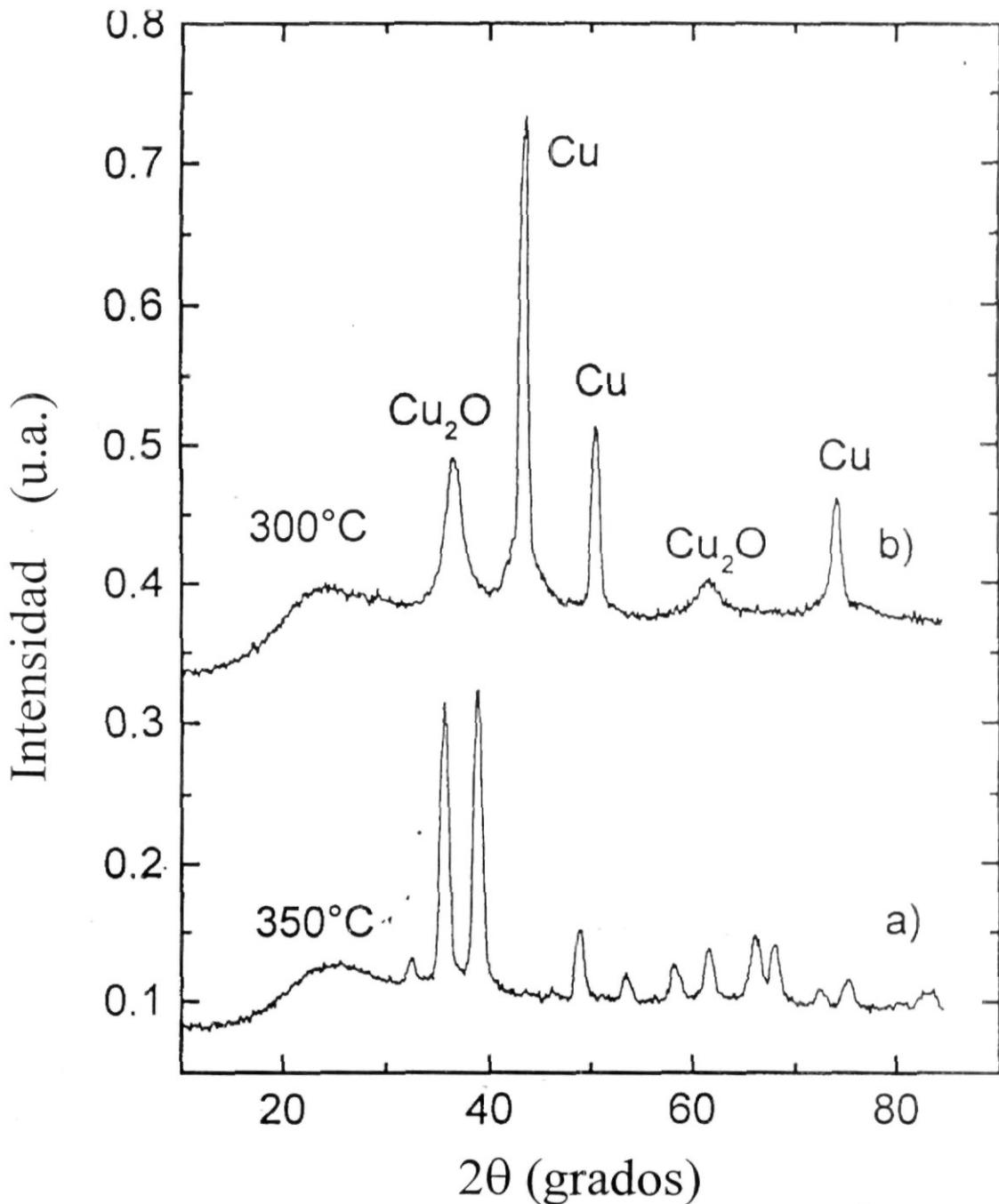


FIG: 6.1 Patrón de difracción de rayos-X para: a) una muestra de sol-gel tratada en aire a 350°C y b) una muestra de sol-gel tratada a 300°C en una atmósfera de CO. En el patrón a) todas las líneas de difracción fueron identificadas con la fase CuO

La figura 6.2 muestra los espectros Raman a temperatura ambiente para algunas muestras medidas en el rango de frecuencias de 200 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para ser usados como referencias, los espectros e) y f) fueron obtenidos de polvos comerciales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  octaédrico y  $\text{CuO}$  monoclinico, respectivamente. De

acuerdo a trabajos previos, en dicho rango de frecuencias, los cristales simples de CuO tienen los dos primeros ordenes de las líneas Raman en posiciones que a temperatura ambiente se encuentran en 298 y 345  $\text{cm}^{-1}$ . El ancho de la línea Raman es de alrededor de 15  $\text{cm}^{-1}$  para ambas líneas. La primera de estas líneas con simetría  $A_g$  y la segunda con simetría  $B_g$  [119,120].

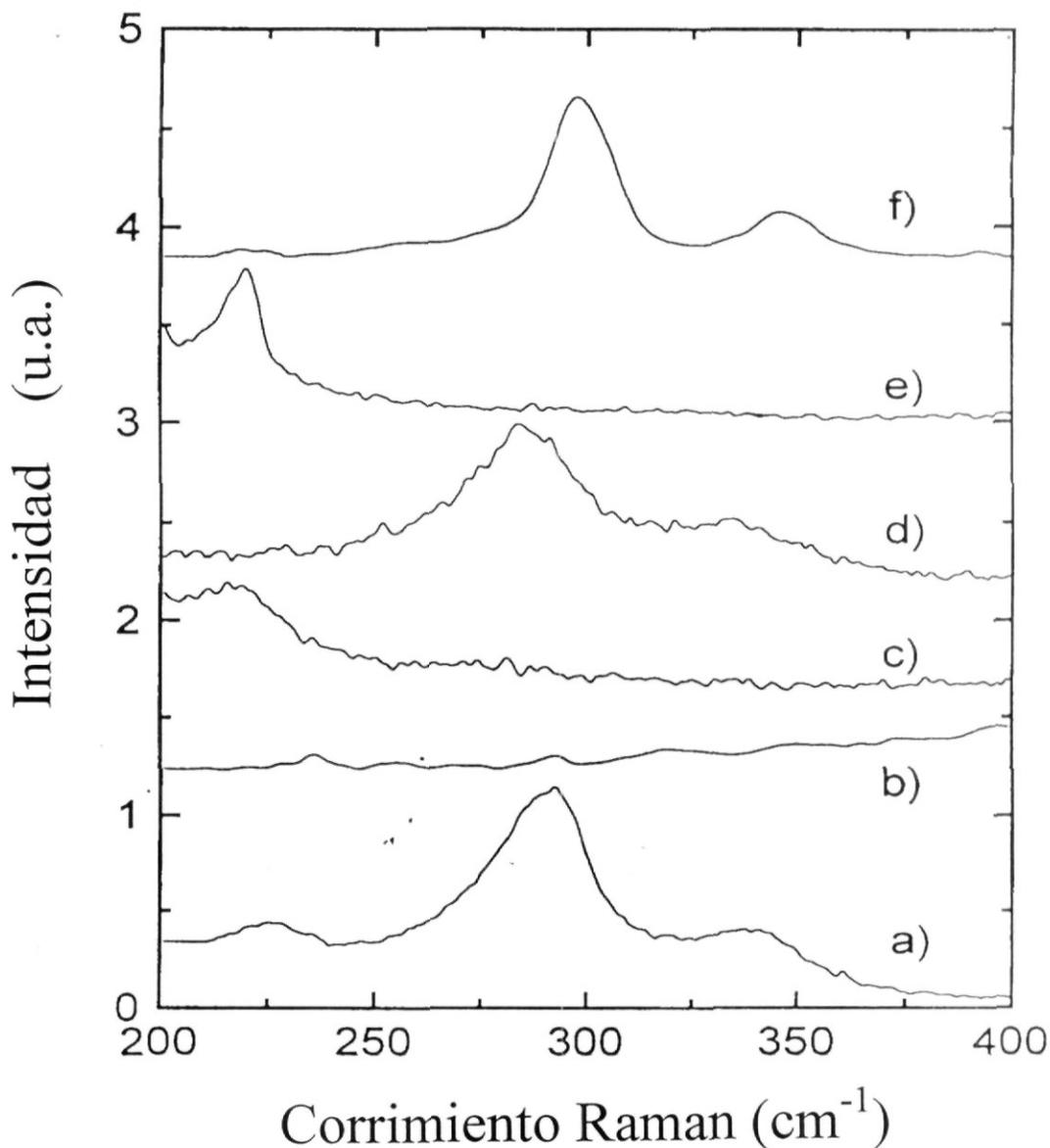


FIG. 6.2 Mediciones Raman para muestras de sol-gel tratadas a 350°C a), tratadas a 300°C en atmósfera de CO b), tratadas como en b) pero medidas en 30 c) y 70 horas d) después del tratamiento. Los espectros e) y f) corresponden a polvos comerciales de  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{CuO}$ , respectivamente.

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  octaédrico tiene una sola línea Raman en el rango de frecuencias mostrado en la figura y su posición ha sido reportada en  $220\text{ cm}^{-1}$  [121,122]. Como puede observarse los datos Raman en los espectros e) y f) están de acuerdo con los reportes previos. El espectro a) corresponde a los datos Raman obtenidos de las muestras medidas justo después del tratamiento oxidante. Esta tiene dos líneas que identificamos con la fase monoclinica  $\text{CuO}$  y también tiene una línea a frecuencia baja, la cual indica la presencia de alguna fase octaédrica  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La posición de las dos líneas Raman características de la fase  $\text{CuO}$  en las muestras preparadas por sol-gel es de 8 números de onda menores y su ancho de línea corresponde a los valores reportados para un cristal simple. Los corrimientos son debidos, probablemente, a tensiones intrínsecas, posiblemente resistencia a tensiones en las partículas de pequeño tamaño  $\text{CuO}$  embebidas en la matriz de  $\text{SiO}_2$ . Los corrimientos en las líneas Raman pueden ser atribuidos a efectos de tamaño de las pequeñas partículas, y la dirección del corrimiento depende de la curvatura de las ramas del fonón que origina las líneas Raman. En el caso de  $\text{CuO}$  monoclinico, ambas ramas fonónicas tienen una curvatura hacia arriba, la cual resulta en el corrimiento a números de onda mayores en ambas líneas Raman. El espectro b), es el típico dato Raman de muestras medidas inmediatamente después de ser sujetas a tratamientos reductores. Como podemos observar, después del tratamiento, los espectros Raman pierden su características. Estos resultados concuerdan con los datos de rayos  $-X$ , los cuales muestran que los tratamientos reductores producen una reducción parcial de las partículas de óxido cúprico para formar partículas, las cuales tienen cobre metálico como la principal componente. Además, la ausencia de cualquier señal Raman en el espectro correspondiente a los óxidos, sugiere que el cobre metálico se forma en la parte exterior de las partículas, impidiendo que cualquier señal se forme en el interior de las partículas. Los espectros c) y d) corresponden, respectivamente a muestras que fueron sujetas a tratamientos reductores y medidas después de ser puestas en aire por 30 y 70 horas, respectivamente. El espectro c) muestra la línea en  $220\text{ cm}^{-1}$ , indicando la formación de la fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ , aunque su línea es más ancha que la observada en el polvo comercial. El espectro d) muestra las líneas típicas Raman de  $\text{CuO}$ , con un obvio corrimiento hacia frecuencias menores de alrededor de 16 números de onda, con respecto a la posición de las mismas líneas en la muestra de referencia. Este grande corrimiento probablemente indique, de nuevo, esfuerzos o otros tipos de desorden estructural en las pequeñas partículas de  $\text{CuO}$ .

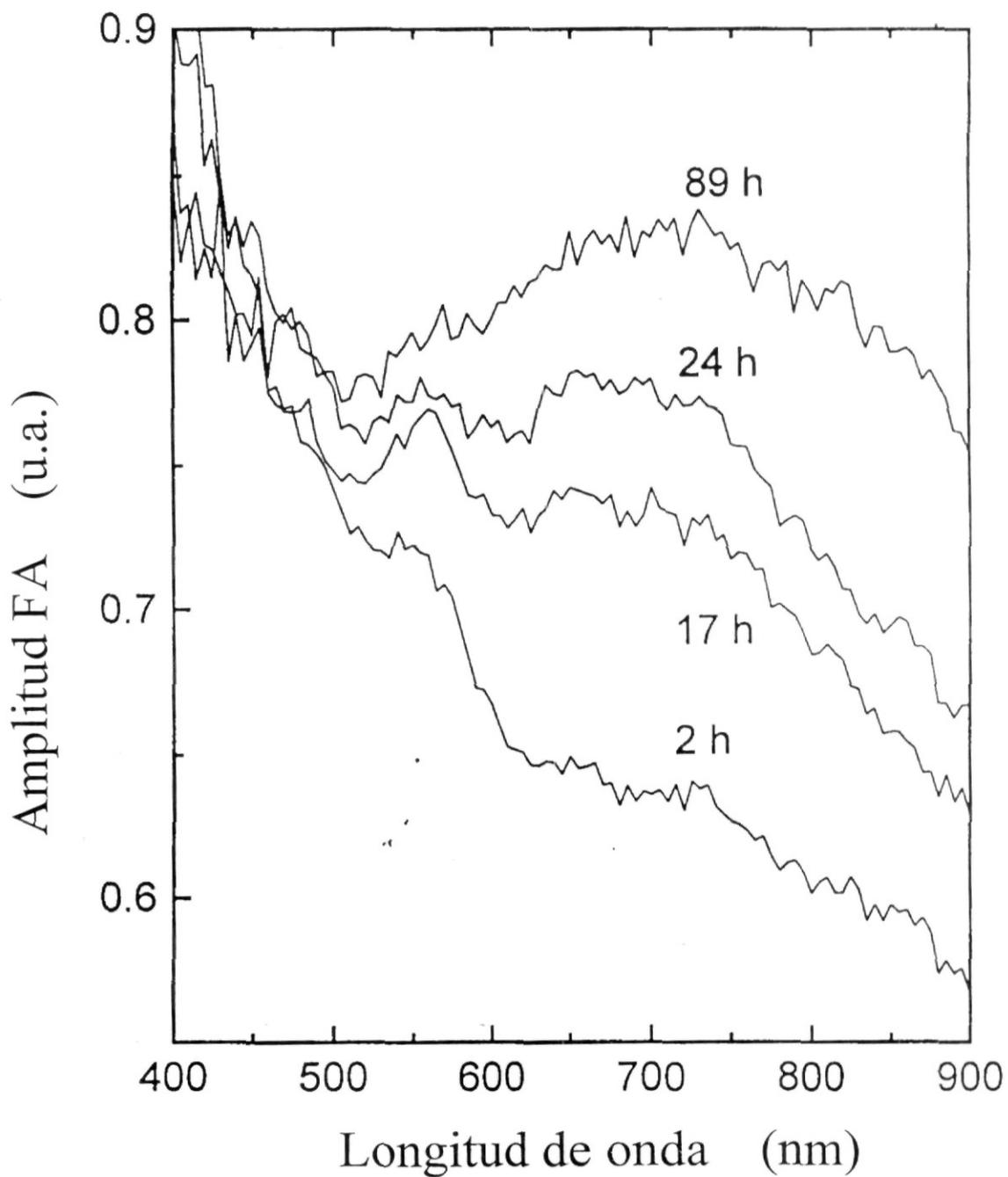


FIG. 6.3 Señal fotoacústica para muestra de sol-gel tratada bajo una atmósfera de CO y medida después de ser colocada en aire durante el tiempo indicado

La figura 6.3 muestra la señal fotoacústica para muestras en forma de polvo preparadas por sol-gel como una función de la longitud de onda, en el rango de 400-900 nm. La técnica fotoacústica es capaz de detectar sólo las

transiciones no radiativas después de la absorción de luz, y no es sensitiva a la luz dispersada. Las mediciones fueron tomadas en los tiempos indicados después de que la muestra fue sujeta a tratamientos reductores de 300°C por una hora. El espectro de la muestra medida dos horas después del tratamiento, muestra dos bandas de absorción, una en 550 nm y otra débil y ancha centrada en 750 nm.

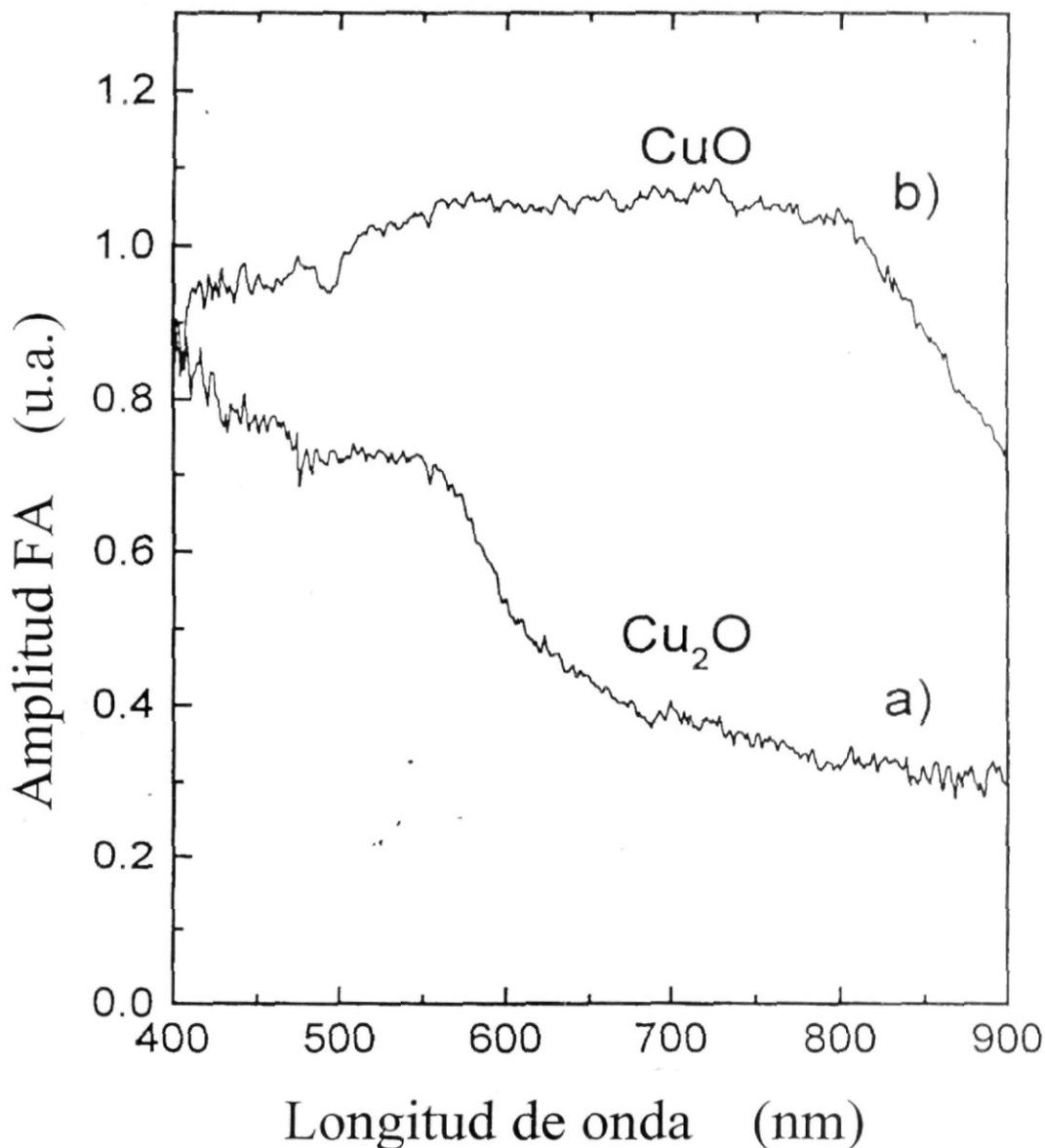


FIG. 6.4 Señal fotoacústica para polvos comerciales de a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  y b)  $\text{CuO}$

La intensidad de la banda en 550 nm decrece y la de la banda en 750 nm se incrementa conforme se incrementa el tiempo después del tratamiento, figura 6.3. En 90 horas, la banda ancha domina el espectro fotoacústico. Nuestra interpretación para los cambios en los espectros fotoacústicos es que la capa metálica en la parte externa de las partículas, producida durante el tratamiento reductor, gradualmente se oxida, formando primero el óxido cuproso y después el cúprico.

La figura 6.4 muestra la señal fotoacústica como una función de la longitud de onda en el rango de 400-900 nm para polvos de óxido cuproso (a) y cúprico (b). El espectro muestra bordes de absorción en 550 nm, los cuales concuerdan con las bandas prohibidas de 2.17 eV para el óxido cuproso [123]. El óxido cúprico muestra los bordes de absorción en 850 nm en buen acuerdo con los valores reportados previamente de 1.5 eV para la banda prohibida en este material [124]. Estos resultados soportan la explicación dada para los cambios observados en los espectros fotoacústicos de la figura 6.3.

El tamaño de grano de las muestras fue determinado usando un microscopio de fuerza atómica, el cual nos permite obtener imágenes de la microtopografía de la superficie, para comparar las propiedades morfológicas de las muestras.

La figura 6.5 muestra imágenes bi-dimensionales de las películas para diferentes concentraciones de cobre. Las letras (a)-(e) corresponden a las muestras recubiertas con concentraciones de cobre de 10 a 60 % en peso, respectivamente. Para todas las imágenes, el área rastreada es de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  y la escala vertical es de 2.0 nm, 3.0 nm, 10.0 nm, 5.0 nm y 10.0 nm, respectivamente. Es muy importante notar que los aspectos topográficos son muy similares. En la figura 6.6 se muestran los perfiles de altura de las muestras. Los perfiles transversales de las muestras son indicados por una línea en la superficie de las imágenes. En esta línea un grano representativo es indicado y muestra en él la representación de perfil de altura, la distancia horizontal del grano mostrado son 15.747 nm, 10.658 nm, 19.379 nm, 15.747 nm y 21.317 nm. El tamaño de grano fue calculado en todas las muestras para  $4 \mu\text{m}^2$  de área; tomamos como altura de umbral la altura de mayor frecuencia en la distribución espectral de alturas. Este espectro tiene, en todos los casos, una forma gaussiana. Así seleccionamos la altura media para estimar el tamaño de grano.

El tamaño de grano medio obtenido es presentado en la tabla 6.I, donde  $s$  es la muestra, GSM es el tamaño de grano medio, HT es la altura umbral,  $g$  es el número de granos,  $a$  es el radio de partícula, GSM',  $g'$  y  $a'$ , son los tamaños de grano medio, el número de granos y el radio de partícula calculadas con consideraciones de frontera de grano. En este caso las fronteras de grano que son cerradas y desconectadas de otras regiones son definidas como granos.

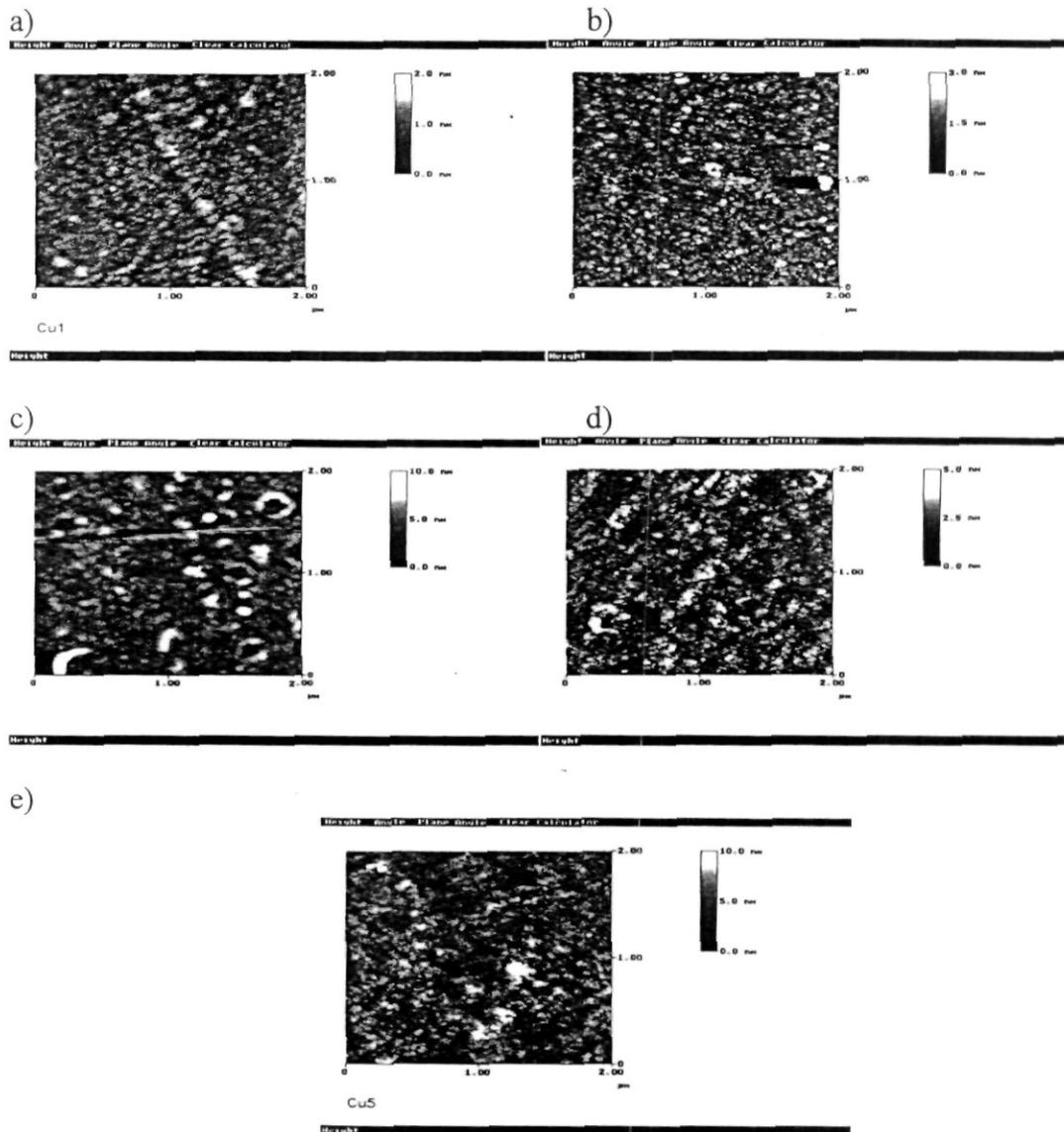


FIG. 6.5 Imágenes bi-dimensionales de MFA de área  $4 \mu\text{m}^2$  de recubrimientos con partículas de óxido de cobre en una matriz de  $\text{SiO}_2$  para a) 10% en peso de Cu, b) 20% en peso de Cu, c) 30% en peso de Cu, d) 40% en peso de Cu y e) 60% en peso de Cu

De la tabla 6.I podemos observar que cuando se toman en cuenta consideraciones de frontera de grano el radio de partícula crece entre 2.5 a 4 veces. El tamaño de grano fue calculado de los valores de GSM asumiendo que los granos tienen una forma circular.

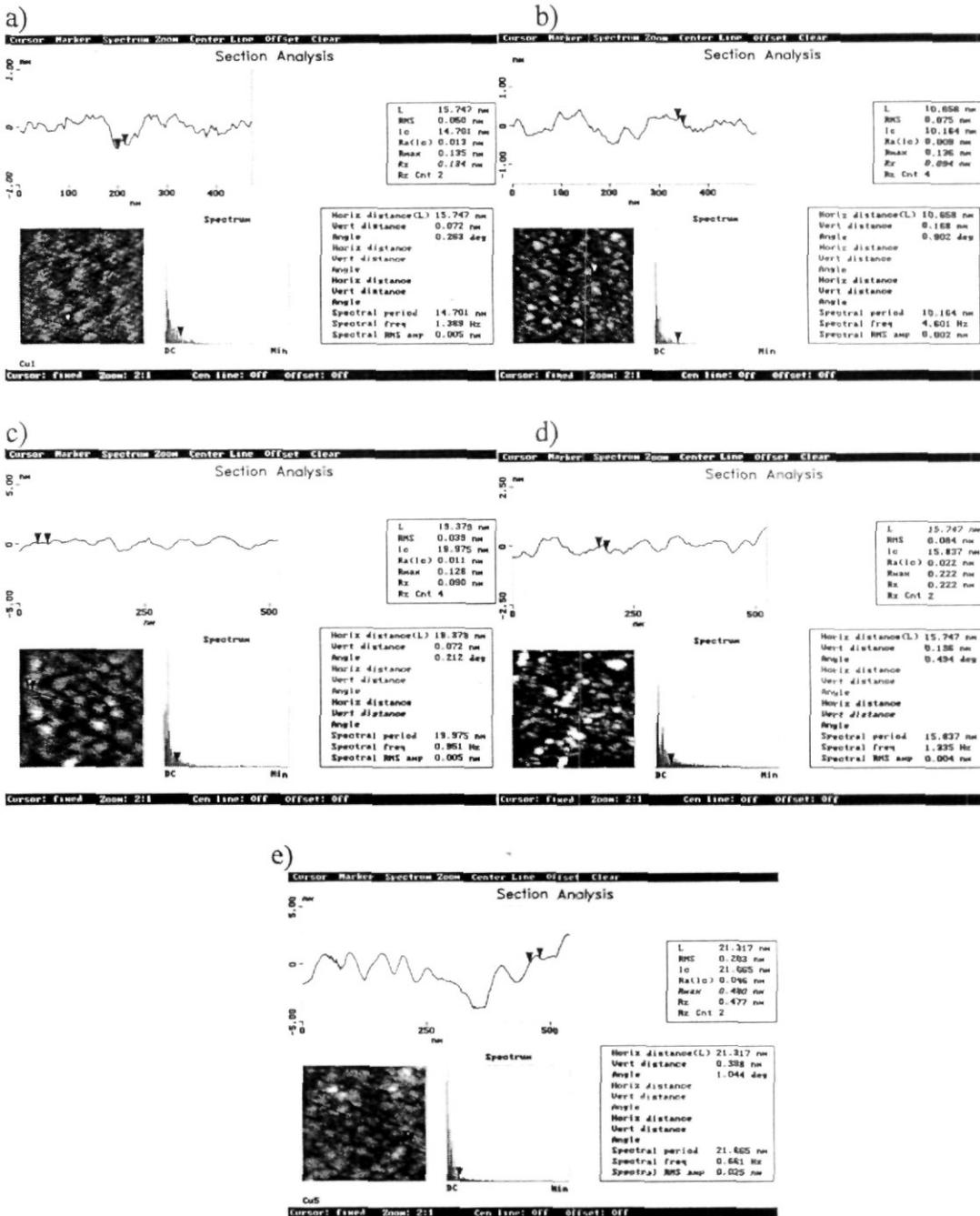


FIG. 6.6 Perfiles de altura para las imágenes de recubrimientos mostradas en la figura 6.5. La línea sólida indica el perfil transversal y un grano representativo es mostrado

La fracción de volumen de las partículas es el producto del tamaño de grano medio y el número de granos en el área rastreada. Podemos observar que la fracción de volumen de las muestras tienen un máximo para 20% en peso de óxido de cobre y para concentraciones arriba de este valor,  $f'$  tiende a decrecer muy ligeramente cuando la concentración de cobre es incrementada.

**Tabla 6.1**

Parámetros obtenidos de la medición del tamaño de grano para muestras con diferentes concentraciones de Cu. GSM es el tamaño de grano medio, HT es la altura umbral,  $g$  es el número de granos,  $a$  es el radio de la partícula, GSM',  $g'$ , y  $a'$  son los parámetros correspondientes a la notación indicada anteriormente, calculados con consideraciones de frontera de grano,  $f'$  es la fracción de volumen de las partículas

$s$ (Cu)	GSM (nm <sup>2</sup> )	HT (nm)	$g$	$a$ (nm)	GSM' (nm <sup>2</sup> )	$g'$	$a'$ (nm)	$f'$
10%	154.3	0.845	2232	7.0	960.3	2272	17.48	0.545
20%	97.84	1.080	1362	5.58	1710	1472	23.33	0.629
30%	304.1	3.696	418	9.84	5229	434	40.79	0.567
40%	196.2	1.751	1131	7.9	1903	1177	24.61	0.559
60%	360.3	5.459	400	10.71	4576	440	38.16	0.503

### 6.1.3 Modelo teórico

El análisis de las propiedades ópticas de suspensiones coloidales fue propuesto por Mie hace muchos años [118] y elaborado posteriormente por Van der Hulst [125]. Este modelo asume partículas no interactuantes de forma esférica y con un diámetro en un rango de 1 a 50 nm, esto es, diez veces menor que la longitud de onda de la luz visible. Esto implica que la reflexión normal macroscópica y las leyes de difracción no se aplican a la interacción con la luz incidente. Para deducir las propiedades ópticas de éstos sistemas coloidales diluidos es necesario analizar la interacción de la luz incidente con el sistema en el contexto de las ecuaciones electromagnéticas de Maxwell.

El resultado neto del análisis teórico por Mie son las ecuaciones que definen los factores de eficiencia para dispersión  $Q_{\text{scat}}$  y para absorción  $Q_{\text{abs}}$ . Estos son, respectivamente, las proporciones de la luz incidente dispersada y absorbida por cada partícula dividida por su sección transversal geométrica  $\pi a^2$ , siendo  $a$  el radio de la partícula, asumiendo todas las partículas del

mismo tamaño y forma. De esta manera, el factor de eficiencia de extinción ( $\alpha$ ) de cada partícula es dado por:

$$\alpha = Z\pi a^2(Q_{scat} + Q_{abs})$$

donde  $Z$  es el número de partículas por  $\text{cm}^3$ .

Para cada partícula los factores de eficiencia están dados por [118]:

$$Q_{scat} = \text{Re} \left[ \frac{8}{3} x^4 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right]$$

$$Q_{abs} = \text{Im} \left[ 4x \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} + \frac{4}{15} x^3 \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right]$$

donde

$$x = \frac{2a\pi}{\lambda} N_g \quad \text{y} \quad m = \frac{N - iK}{N_g}$$

$\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente,  $N_g$  el índice de refracción de la matriz conteniendo las partículas, en nuestro caso  $\text{SiO}_2$  amorfo y  $i = (-1)^{1/2}$ .  $N$  es el índice de refracción y  $K$  es el coeficiente de extinción.

## 6.1.4 Discusión

De acuerdo a los datos fotoacústicos, Raman y de rayos-X, los tratamientos de oxidación en nuestros vidrios forman partículas coloidales nanométricas cuya composición es principalmente  $\text{CuO}$ , y los tratamientos reductores producen oxidación parcial de estas partículas de óxido cúprico formando otras que tienen tres componentes, cobre metálico [110], y ambos óxidos cúprico y cuproso. La exposición al aire de las muestras reducidas producen alguna re-oxidación de los componentes metálicos en las partículas coloidales. La estructura de estas partículas es probablemente compleja; sin embargo, a fin de aplicar el modelo descrito para calcular los espectros de absorción de este sistema coloidal, consideraremos partículas con forma

esférica y con una composición como es descrita esquemáticamente en la figura 6.7. Esto es, después de los tratamientos de oxidación, las partículas son de CuO (fig. 6.7a), justo después de los tratamientos de reducción, ellas tienen una capa externa con CuO en el centro de la esfera y Cu<sub>2</sub>O como una capa de transición entre las otras dos (fig. 6.7b). La figura 6.7c ilustra la formación de una delgada capa de CuO después que la muestra reducida ha sido expuesta al aire por algunas horas. En el modelo propuesto, la formación de la capa de cobre en las partículas CuO coloidales, después del tratamiento de reducción, es fundamentada por mediciones Raman las cuales muestran aspectos del espectro que corresponden a cobre metálico.

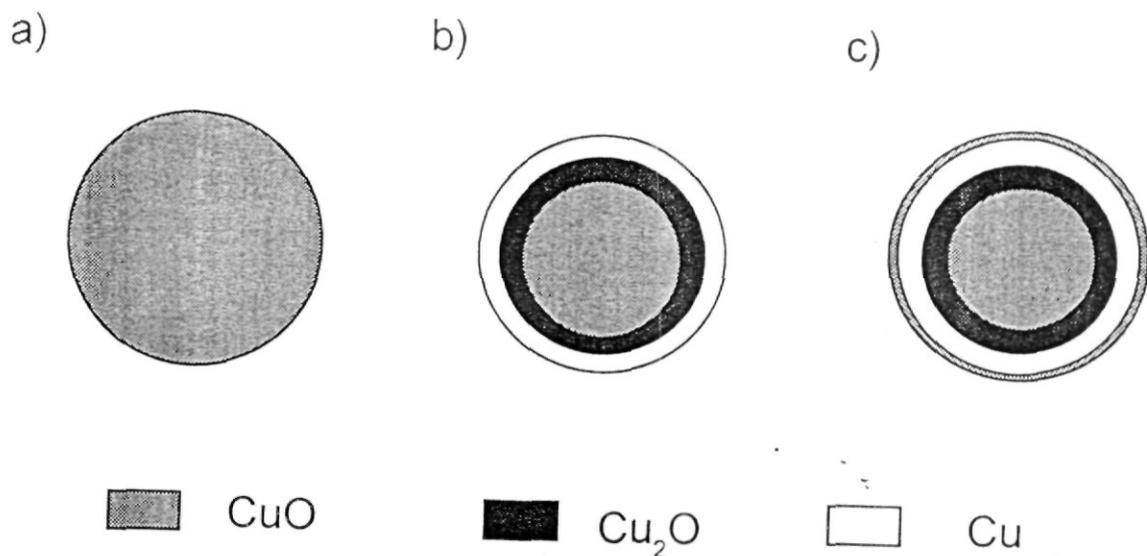


FIG. 6.7 Representación esquemática de las partículas coloidales a) después de tratamientos de oxidación, b) justo después de los tratamientos de reducción y c) algunas horas después de los tratamientos de reducción

Con el objeto de usar el modelo de Mie para nuestro sistema coloidal, usamos valores efectivos para las constantes ópticas  $N_{\text{eff}}$  y  $K_{\text{eff}}$ , el índice de refracción y el coeficiente de extinción, respectivamente. Denotando las constantes ópticas de las tres componentes como  $N_i$  y  $K_i$  y sus fracciones de volumen por  $f_i$  ( $i=1, 2$  y  $3$  para Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO, respectivamente),  $N_{\text{eff}}$  y  $K_{\text{eff}}$  pueden escribirse como:

$$N_{\text{eff}} = N_1 f_1 + N_2 f_2 + N_3 f_3$$

$$K_{\text{eff}} = K_1 f_1 + K_2 f_2 + K_3 f_3$$

Usando los valores reportados de  $N$  y  $K$  para  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{Cu}$  [126,127],  $Q_{\text{scat}} + Q_{\text{abs}}$  pueden ser calculadas de las ecuaciones anteriores y los resultados son mostrados en la figura 6.8 para diferentes fracciones de volumen de las tres

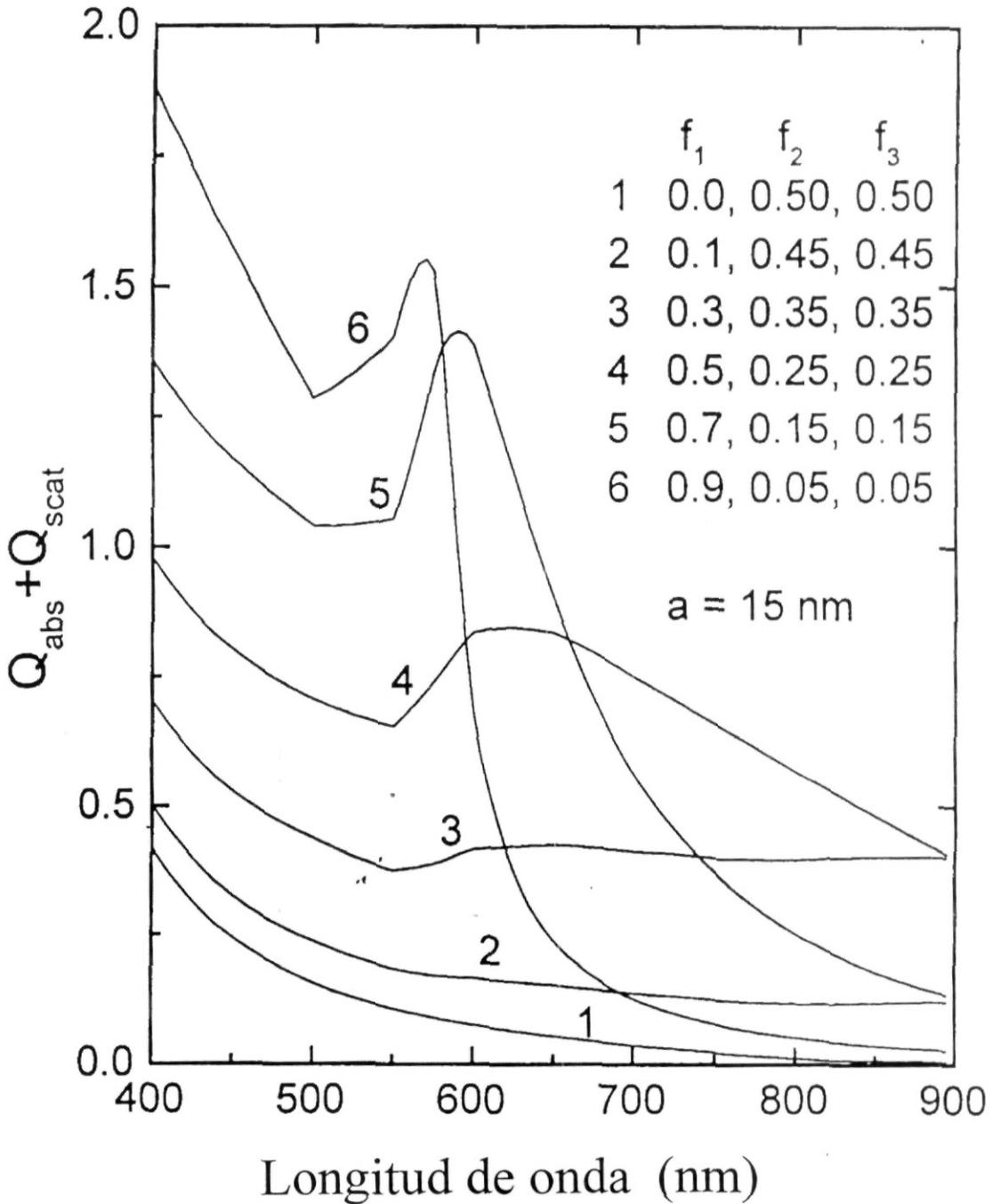


FIG. 6.8 Curvas de absorción para partículas coloidales con diferentes composiciones,  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$  correspondiendo respectivamente a las fracciones de volumen de cobre, óxido cuproso y cúprico en cada partículas. El modelo de Mie con constantes ópticas efectivas fue usado en este cálculo

componentes. La figura muestra las curvas calculadas en las cuales  $f_1$  toma valores de 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 y 0.9, mientras que los valores correspondientes para  $f_2$  y  $f_3$  se suponen iguales y con valores de 0.5, 0.45, 0.35, 0.25, 0.15 y 0.05. En la figura 6.8, las dos curvas inferiores con fracciones de volumen de las componentes metálicas de 0 y 0.1 tienen un espectro de absorción sin detalles que incrementa continuamente conforme decrece la longitud de onda. Para las curvas denotadas con el número 3, un pico empieza a desarrollarse en 600 nm. Para grandes concentraciones de cobre, la intensidad de este rasgo se incrementa, su ancho decrece y su máximo se mueve hacia valores cortos de la longitud de onda. En una fracción de volumen de 0.9 (curva 6), el rasgo es picudo y localizado en 570 nm. Este resultado concuerda con trabajos previos que muestran que el espectro de absorción ultravioleta calculado de partículas sólidas coloidales de cobre metálico o partículas de cobre esféricas, tienen una banda de absorción en 600 nm. La posición exacta de esta banda depende del tamaño de los coloides y del medio circundante [109].

La figura 6.9 muestra cambios típicos en el espectro de absorción, en el rango de 400 a 900 nm, para un recubrimiento preparado por el método sol-gel y sujeto a tratamientos de reducción. Las mediciones de absorción fueron realizadas después de que los recubrimientos fueron depositados en aire por el tiempo que se indica en la figura. La curva continua corresponde a las mediciones experimentales tomadas a 0, 30 y 90 horas después que la película fue tratada. Las curvas punteadas corresponden al mejor ajuste del modelo teórico descrito anteriormente. Los datos experimentales muestran que en todo el rango espectral, la densidad óptica decrece gradualmente con el tiempo hasta que asume valores estables para tiempos del orden de 90 horas o mayores.

Los espectros de absorción mostrados en la figura 6.9 son similares a los espectros calculados en la figura 6.8. Los cambios en composición de las partículas debidos a oxidación parcial de su componente metálica puede ser obtenida en diferentes tiempos después del tratamiento reductor, aplicando el modelo descrito anteriormente a los datos experimentales de absorción. Como un resultado de esto, se obtuvieron algunos parámetros característicos del sistema coloidal, mismos que se muestran en la tabla 6.II, estos son: la fracción de volumen de cada componente en los tres tiempos medidos, el radio de las partículas coloidales, el número de partículas por  $\text{cm}^3$  y la fracción de volumen ocupada por las partículas coloidales en el recubrimiento. Comparando los valores de estos parámetros para las

mediciones tomadas en tiempo cero y después de 90 horas de exposición en aire, podemos decir, que después de 90 horas, hay un decremento de poco más de 10% en  $f_1$ , mientras que  $f_3$  se incrementa en la misma cantidad y  $f_2$  permanece aproximadamente constante. En adición, el tamaño de partícula

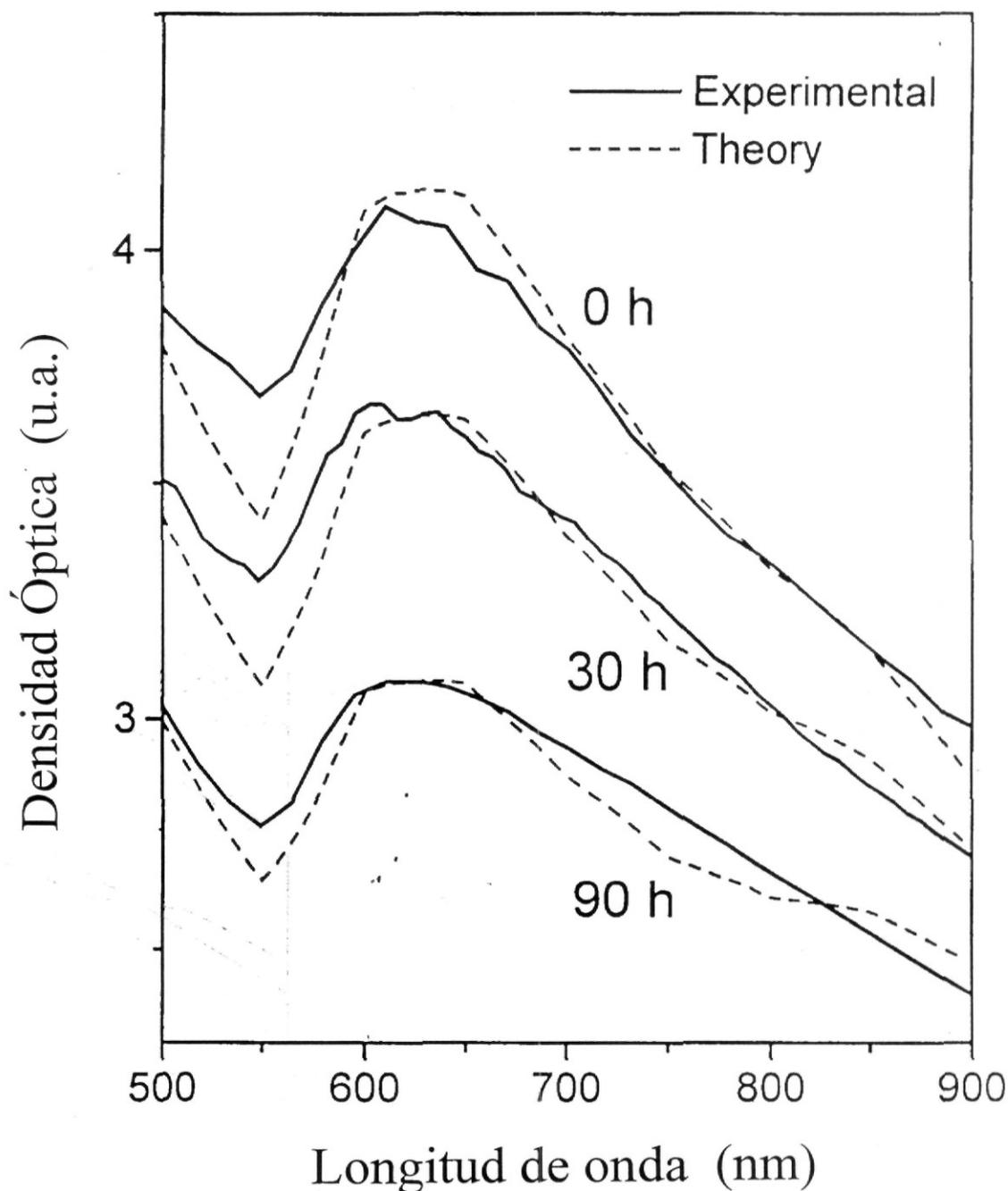


FIG. 6.9 Densidad óptica versus longitud de onda para recubrimientos de sol-gel medidos justo después de los tratamientos de reducción (0h), y después de ser depositados en aire por 30 y 90 horas

básicamente no cambia, la densidad de partículas coloidales decrece ligeramente y la fracción de volumen ocupada por las partículas coloidales decrece de 0.15 a 0.135. De los análisis de estos resultados podemos concluir que la capa de CuO formada sobre la esfera de cobre de las partículas coloidales debido a oxidación en aire a temperatura ambiente no es muy gruesa. Tomando de la tabla 6.II el incremento relativo del valor de  $f_3$  después de 90 horas, igual a 0.051 como el incremento relativo de la fracción de volumen del CuO ( $4\pi r^2 \Delta r / (4\pi r^3 / 3) = 3\Delta r / r$ ), obtenemos para grosor de la capa un valor de  $\Delta r = 0.25$  nm, lo cual aproximadamente corresponde a la distancia interatómica del CuO. Esta aproximación supone que la formación de la capa de CuO es uniforme sobre la superficie entera de la partícula. En general, el comportamiento de todos los parámetros en la tabla 6.II concuerda con el modelo propuesto.

**Tabla 6.II**

Parámetros del sistema coloidal obtenidos en diferentes tiempos después del tratamiento de reducción. La fracción de volumen en las partículas de Cu, Cu<sub>2</sub>O y CuO, son  $f_1$ ,  $f_2$  y  $f_3$ , respectivamente. También se muestran, el radio  $a$  de la partícula y el número de partículas por cm<sup>-3</sup> ( $Z$ ), el peso y la fracción de volumen referida al peso y el volumen ocupado por las partículas en el volumen de la muestra.

Tiempo (h)	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$A$ (nm)	$Z$ (cm <sup>-3</sup> )	Peso fracción	Volumen fracción
0	0.416	0.193	0.391	14.8	$1.12 \times 10^{16}$	0.369	0.152
30	0.407	0.192	0.401	14.8	$1.034 \times 10^{16}$	0.347	0.141
90	0.369	0.189	0.442	14.9	$9.769 \times 10^{15}$	0.333	0.135

Se realizaron tratamientos térmicos en aire a temperaturas superiores a 500°C y las mediciones de rayos-X y Raman muestran resultados similares a los obtenidos en recubrimientos sinterizados a 350°C, esto es, la formación de las partículas de CuO. Sin embargo, los recubrimientos tratados bajo tratamientos de reducción se comportan en forma diferente cuando son tratados bajo atmósferas de CO en temperaturas de 500°C. En este caso, las curvas de absorción permanecen básicamente sin cambios con solamente un pequeño decremento después de ser expuestos en aire por muchas horas. Esto último es debido probablemente al hecho de que para temperaturas de tratamiento muy grandes se cierran la estructura de los poros, previniendo la difusión de oxígeno en la estructura recubierta y oxidiza el cobre metálico.

Recubrimientos que contienen bajas concentraciones de cobre y que fueron descritos en la sección de preparación de materiales, fueron también analizados, y se observa una absorción óptica baja en el rango de longitudes de onda de 400-900 nm. La absorción óptica de recubrimientos reducidos también decrece con la exposición al aire, aunque, el decremento relativo es directamente proporcional a la cantidad de cobre añadido, esto es, la muestra con poca concentración de cobre muestra un pequeño decremento en la densidad óptica. No se analizaron muestras con alta concentración de cobre debido a que la teoría de Mie sólo puede ser aplicada a sistemas coloidales diluidos.

El tamaño de grano medido, para recubrimientos con partículas coloidales de óxido de cobre en una matriz de  $\text{SiO}_2$  están en un rango de 11.16 a 21.42 nm de diámetro. Cuando tomamos consideraciones de frontera de grano este diámetro crece a un rango de 46.66 a 81.58 nm. De estos resultados podemos concluir que los radios de las partículas para recubrimientos con partículas coloidales de óxido de cobre están en un rango de 6 a 40 nm. El radio de las partículas depende de la concentración de cobre y la temperatura de sinterización. Las muestras para 30% en peso de concentración de cobre presentan el mayor tamaño de grano. Este rango de valores está en concordancia con los valores predichos en los cálculos de propiedades ópticas usando el modelo propuesto por Mie, los valores reportados para los radios de las partículas usando el modelo teórico están entre 12.5 nm a 30 nm, dependiendo de la fracción de óxido cúprico en las muestras y en la temperatura de sinterización.

### **6.1.5 Conclusiones**

Estudiamos recubrimientos preparados usando el método sol-gel teniendo cobre como base de partículas coloidales. La composición exacta de las partículas coloidales dependen si los recubrimientos fueron tratados en aire o bajo atmósferas reducidas de CO. El tratamiento produce partículas de CuO que pueden ser parcialmente reducidas por el tratamiento en atmósfera de CO. Este último tratamiento produce partículas con tres componentes; Cu metálico, óxidos cuproso y cúprico. Hemos usado el modelo teórico propuesto por Mie para modelar el espectro de absorción óptica del sistema usando valores efectivos para las constantes ópticas. Usando esta aproximación, la absorción óptica y su evolución en tiempo, debido a la oxidación de la componente de cobre, durante la exposición al aire, fue

analizada y se obtuvieron algunos parámetros del sistema coloidal. Para corroborar el tamaño de partículas usamos microscopía de fuerza atómica, para su determinación encontrando que dichos tamaños coinciden con los tamaños estimados al aplicar el modelo propuesto por Mie.

## 6.2 Colorantes orgánicos

El método sol-gel tiene la habilidad de poder incorporar colorantes en una matriz inorgánica de óxido de metal en bajas temperaturas [128-130]. Los materiales impurificados pueden ser preparados en la forma de vidrios monolitos o en recubrimientos delgados. Como hemos visto, el proceso sol-gel clásico de preparación de vidrios de óxidos de metal, por ejemplo vidrios de  $\text{SiO}_2$ , involucra procesos de hidrólisis y policondensación de alcóxidos, por ejemplo, el TEOS. Este proceso conduce a un gel que puede ser secado y sinterizado a vidrios sólidos. La incorporación de colorantes orgánicos es realizada en la solución inicial antes de la gelación. Desde el punto de vista de absorción de luz, los colorantes orgánicos son superiores a los colorantes inorgánicos, la cual es usualmente muy superior en los primeros, así como desde el punto de vista de su gran diversidad, los colorantes orgánicos son abundantes. Ha sido mostrado que la eficiencia de fluorescencia de los colorantes es incrementada en una matriz inorgánica y sobrepasa la de los medios orgánicos tal como los polimetilmetacrilatos [131]. Debido a esto, se ha reportado que los láseres de colorantes orgánicos tienen las propiedades deseables en aplicaciones que requieren ganancia óptica [132-134].

De especial interés es asegurar que el colorante incorporado sea dispersado y uniformemente embebido en la matriz inorgánica resultante. No obstante, algunos de los colorantes estudiados tienden a formar agregados en concentraciones moderadas en la solución acuosa y la presencia de estos agregados afectan fuertemente la forma y la intensidad de los espectros de absorción óptica de los recubrimientos resultantes. Previamente se ha mostrado que la agregación de colorante produce importantes cambios en los espectros de absorción de los recubrimientos impurificados. Por ejemplo, se observan dos bandas en el espectro de absorción de la rodamina B6G (rhodamine B6G) y la oxazina 4 (oxazine 4). Para estos casos, la larga longitud de onda de la banda es atribuida a una molécula monomérica y la corta longitud de onda a un dímero [132]. Similarmente, composites de óxidos de colorantes metálicos evaporados térmicamente muestran espectros de absorción, los cuales dependen de la concentración del colorante [133].

Para estas películas, se encuentra por ejemplo, que la banda alrededor de 600 nm en el espectro de absorción de cobre ftalocianino (copper-phthalocyanine) embebido en una matriz de SiO<sub>2</sub> desaparece a bajas concentraciones de colorante [133]. Esta observación es interpretada como debida a una escasez de agregación de colorante [133].

En este estudio usamos el método de sol-gel para preparar recubrimientos en base a SiO<sub>2</sub> conteniendo diferentes tipos de colorantes de varias concentraciones. Usando mediciones absorción óptica y microscopía de fuerza atómica, encontramos que la dispersión del colorante, en la matriz de SiO<sub>2</sub>, puede ser fuertemente mejorada por molienda de las soluciones iniciales. La molienda produce un importante incremento en la intensidad de las bandas en el espectro de absorción de los recubrimientos impurificados. Una aproximación fenomenológica, la cual toma en cuenta el tamaño de las partículas colorantes y el grado de aglomeración, es usada para modelar la densidad óptica de los recubrimientos.

### 6.2.1 Procedimiento experimental

Los colorantes orgánicos estudiados para estudiar el efecto de molienda, sobre la dispersión de los colorantes en los recubrimientos, son los compuestos comerciales conocidos como FD&C yellow Nr.5 (tartrazina, Tartrazine) (amarillo 5) y 41000 C.I. Basic Yellow 2 (amarillo macrilón), los cuales denotaremos como A5 y AM, respectivamente. La estructura molecular de estos dos colorantes son mostradas en las figuras 6.10 y 6.11.

Los recubrimientos coloreados de vidrio fueron preparados mezclando la solución precursora compuesta de TEOS, agua y etanol. Las razones molares de etanol a TEOS y agua a TEOS fueron 4:1 y 11:1, respectivamente. Esta composición, como hemos mencionado ya anteriormente ha probado dar recubrimientos de SiO<sub>2</sub> de buena calidad. El TEOS fue disuelto en el etanol usando un agitador magnético durante 15 minutos. El colorante fue disuelto en agua y adicionado a la solución etanol-TEOS. Para catalizar la reacción gelación/condensación, una pequeña cantidad de ácido o-fosfórico (o-phosphoric acid) al 5% en volumen fue agregado a la solución. Se prepararon recubrimientos con cantidades estimadas de 3.6, 7.2 y 10.8 % en peso. El porcentaje de colorante es dado en una base seca, esto es, en el recubrimiento después de secado a 90°C por una hora en aire. Los recubrimientos coloreados en un substrato de vidrio fueron obtenidos usando

un aparato de inmersión. El sustrato de vidrio fue inmerso en la solución, cuando su viscosidad era de alrededor de 3 centipoises, y fue removido a una velocidad constante de 8 mm/seg. Bajo estas condiciones, el grosor de la película fue de aproximadamente 870 nm. Antes de la preparación del recubrimiento, usamos un molino rotatorio a 60 rpm. Las bolas cerámicas fueron de 1 y 2 mm en diámetro y la razón de volumen, bolas a solución fue de 2:1. El tiempo de molienda fue de 2 y 4 horas.

Las mediciones de densidad óptica fueron realizadas en un espectrómetro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda 2, los análisis de microscopía de fuerza atómica fueron realizados en un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIA de Digital Instruments y las mediciones de microfluorescencia fueron realizadas en un microscopio comercial marca Nikon.

En este estudio se presentan resultados de densidad óptica y microscopía de fuerza atómica realizados sobre los recubrimientos, obtenidos por el método de inmersión y nos enfocamos a los efectos ópticos y estructurales causados por la molienda.

## **6.2.2 Resultados experimentales**

La figura 6.10 muestra la densidad óptica, en el rango de 300 a 600 nm, para recubrimientos que contienen 7.2% en peso del colorante A5, obtenidos para soluciones iniciales con y sin molienda. La curva continua corresponde al recubrimiento para el cual la solución inicial no fue molida y las curvas a trazos y punteadas corresponden a recubrimientos con 2 y 4 horas de molienda, respectivamente. Los espectros muestran una banda de absorción en alrededor de 420 nm, la intensidad de esta banda se incrementa con la cantidad de colorante (no mostrado en la figura) y con el tiempo de molienda. La forma de la densidad óptica para estos recubrimientos no depende de la concentración del colorante en el rango investigado. En la parte superior derecha de esta figura, se muestra la viscosidad de la soluciones iniciales, conteniendo ambas el AM (puntos a cuadros) y el A5 (puntos circulares), antes y después del proceso de molienda para 2 y 4 horas. La viscosidad antes de la molienda es 2.9 y 3.25 centipoises para las soluciones que contienen el colorante AM y A5, respectivamente. Después de la molienda la viscosidad se incrementa monotonamente con el tiempo de molienda; sin embargo, el incremento total después de 4 horas de molienda es menor al 10%. A pesar del pequeño incremento en la viscosidad

no se detectó una diferencia en el grosor de la película, al realizar un análisis de la sección transversal con un microscopio de barrido electrónico. Fue necesario checar la dependencia en la molienda del espesor debido a que la densidad óptica del recubrimiento depende de él. En la misma figura se muestra la estructura molecular del colorante incorporado.

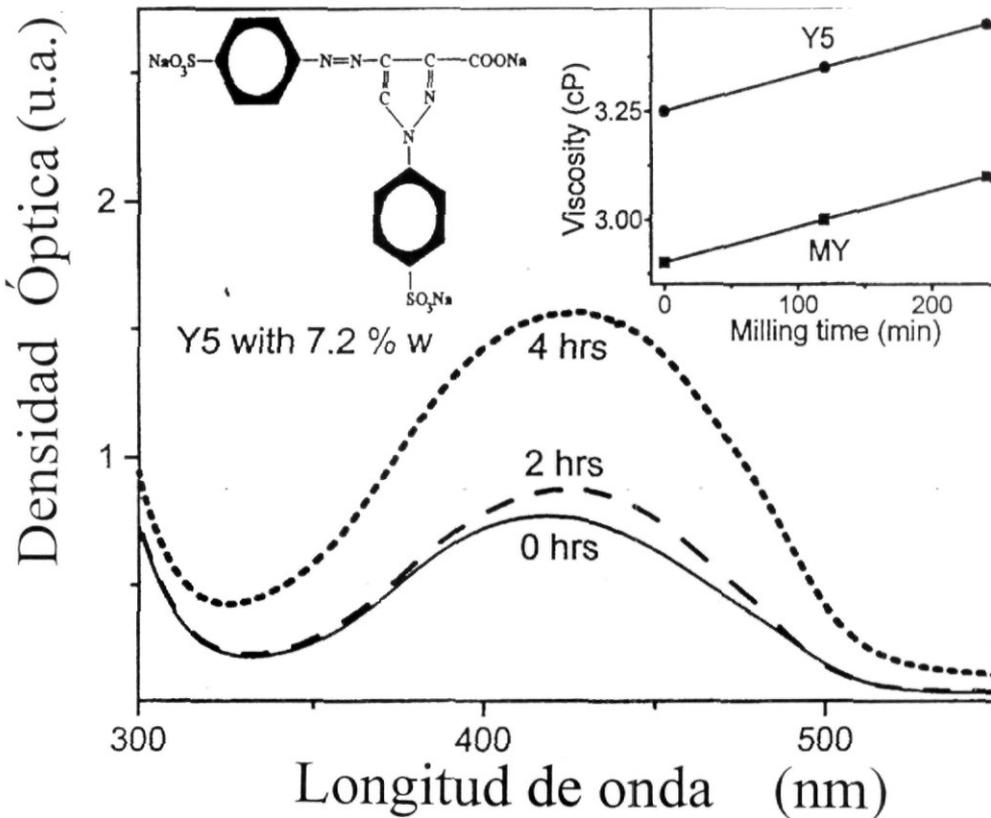


FIG. 6.10 Densidad óptica para recubrimientos con 7.2% en peso de colorante A5 obtenidos de soluciones iniciales sin molienda (línea continua) y con molienda (líneas a trazos). En la parte superior izquierda se muestra la estructura molecular del colorante y en la parte superior derecha se muestra la viscosidad de las soluciones iniciales, conteniendo ambas los colorantes AM (puntos cuadrados) y A5 (puntos circulares) antes y después de los procesos de molienda

La figura 6.11 muestra la densidad óptica, en el rango de 300 a 600 nm, para recubrimientos que contienen 7.2% en peso del colorante AM, obtenido de soluciones iniciales con y sin molienda. La curva continua corresponde al recubrimiento para el cual las soluciones iniciales no fueron molidas y las curvas a trazos y punteadas para recubrimientos con molienda para 2 y 4 horas, respectivamente. Para este caso, la molienda cambia la forma y se incrementa la amplitud de los espectros de absorción.

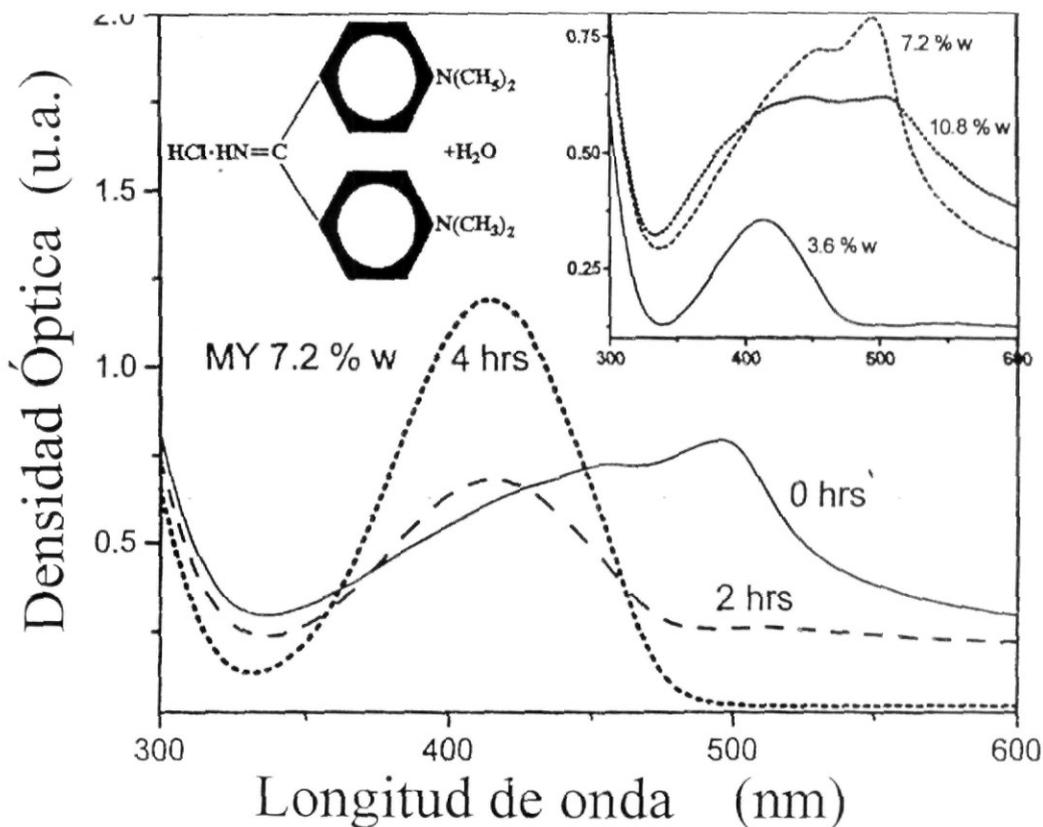
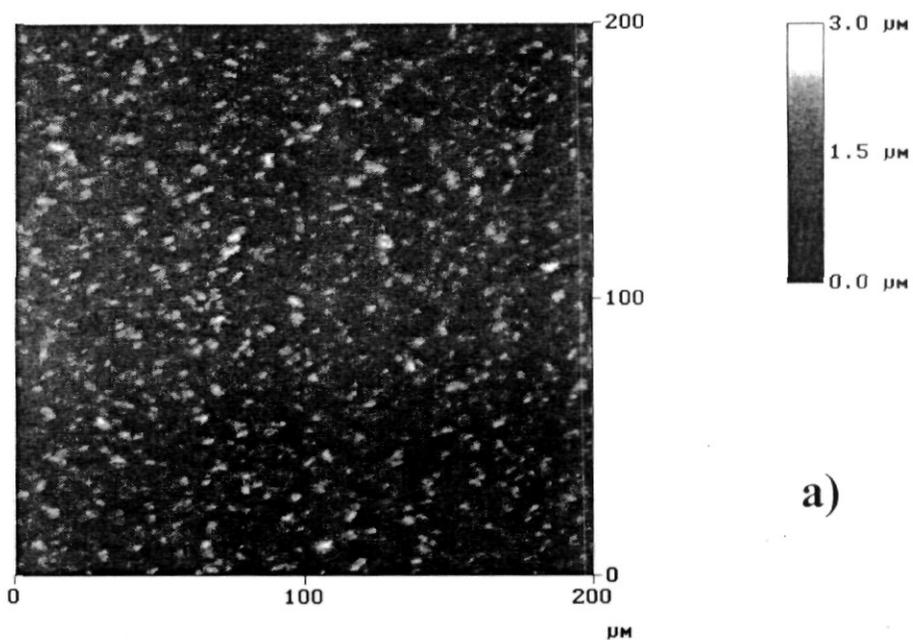


FIG. 6.11 Densidad óptica para recubrimientos con 7.2% en peso de colorante AM obtenidos de soluciones iniciales sin molienda (línea continua) y con molienda (líneas a trazos). En la parte superior izquierda se muestra la estructura molecular del colorante y en la parte superior derecha se muestra la dependencia de la forma espectral con respecto a la concentración del colorante AM, para muestras sin molienda

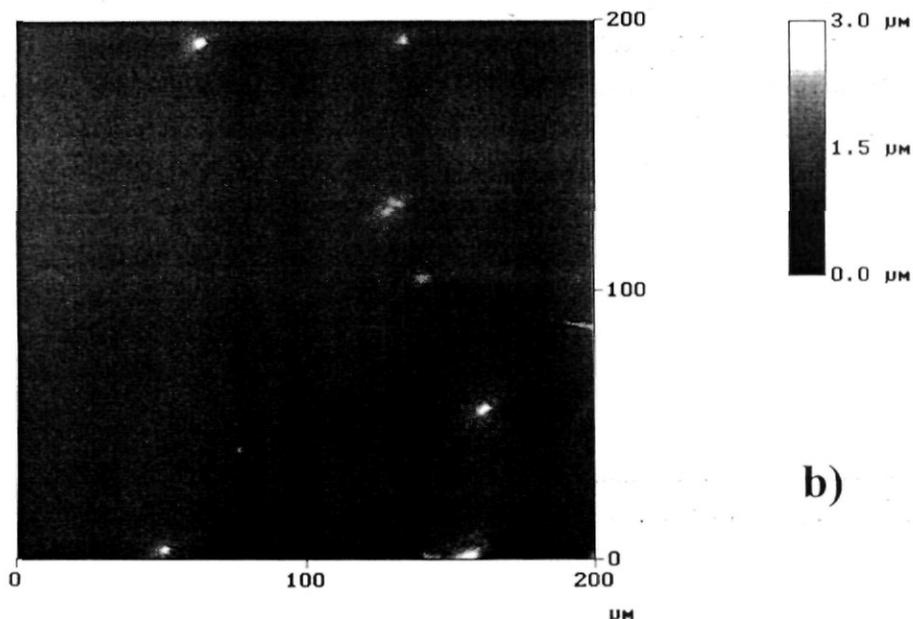
La curva continua tiene dos bandas las cuales de acuerdo a una deconvolución gaussiana están en alrededor de 420 y 480 nm. La banda para longitud de onda mayor se desvanece y la banda para longitudes de onda menores se incrementa con el tiempo de molienda. Después de 4 horas de molienda, la amplitud de las últimas bandas tienen un incremento de dos veces. La dependencia de las formas del espectro con la concentración para el colorante AM, para muestras sin molienda, se muestra en la parte superior derecha de la figura 6.11. Muestras con concentraciones de 3.6, 7.2 y 10.8% en peso de colorante son mostradas. Como puede observarse, un decremento en la concentración de colorante reduce el espectro a una banda, con una menor amplitud y localizada en la misma posición como se observó en los recubrimientos, para los cuales las soluciones iniciales fueron molidas. Resultados similares han sido observados en diferentes tipos de colorantes atrapados en matrices inorgánicas e interpretados como debidos a agregación de colorantes [132-135].

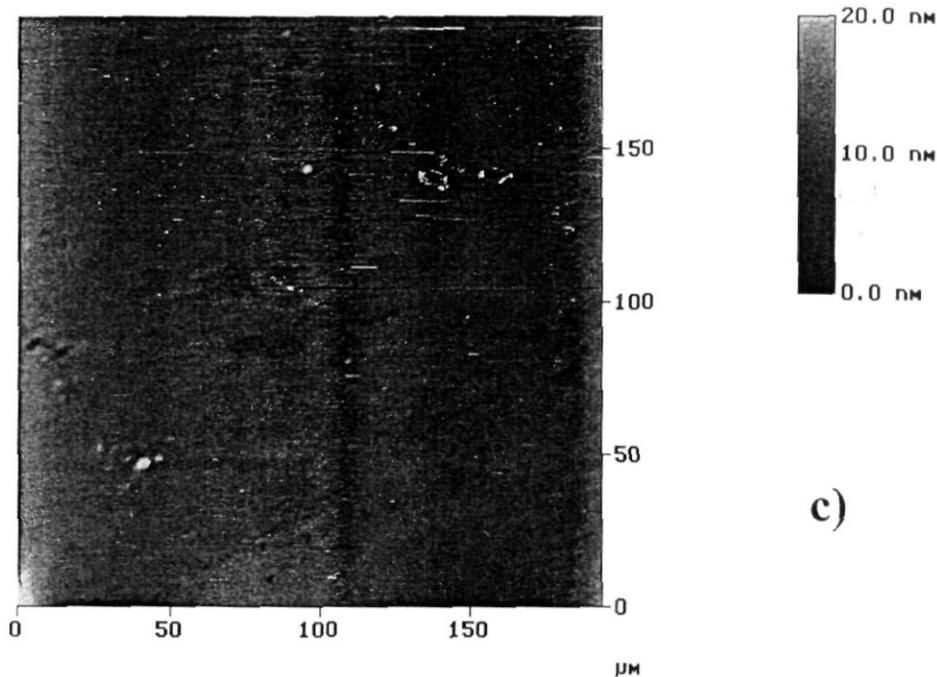
La figura 6.12 muestra imágenes de MFA típicas, en un área de 200 x 200  $\mu\text{m}^2$  de la morfología de la superficie para los recubrimientos que contienen los colorantes AM (a), A5 (b) y para un vidrio recubierto sin colorante (c). Este último recubrimiento fue preparado usando las mismas condiciones y las mismas composiciones TEOS/agua/etanol y es incluido para usarse como referencia. Los recubrimientos que contienen colorantes, fueron preparados para soluciones iniciales sin molienda. La escala vertical es indicada por las barras con gradación de colores en la parte derecha de las imágenes; las partes blancas en las imágenes indican regiones elevadas.

Height Angle Plane Angle Clear Calculator



Height Angle Plane Angle Clear Calculator





c)

## Height

FIG. 6.12 Imágenes de MFA en un área de  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  para recubrimientos con a) colorante AM, b) colorante A5 y c) para vidrio sin colorante

Las dos muestras que contienen colorantes, muestran rasgos con altura de alrededor de 1 a 3  $\mu\text{m}$  y dimensiones laterales de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ ; sin embargo, las muestras que contienen el colorante A5 exhiben solamente, pocos de estos rasgos. El vidrio recubierto sin colorante muestra una superficie mucho más suave con rasgos de tamaño en el rango de nanómetros. Como discutiremos más adelante en el texto, los rasgos en la superficie corresponden a agregados del colorante en partículas con tamaño de una micra.

La figura 6.13 muestra una imagen superficial típica de fluorescencia para la muestra preparada de soluciones iniciales que contienen el colorante AM sin molienda. Se pueden apreciar manchas blancas, de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño, las cuales obviamente corresponden a la fluorescencia de partículas del colorante. Después de una molienda de 240 minutos, no se observan las manchas fluorescentes, indicándonos que el tamaño de las partículas del colorante son demasiado pequeñas para poder ser resueltas por la óptica del aparato.

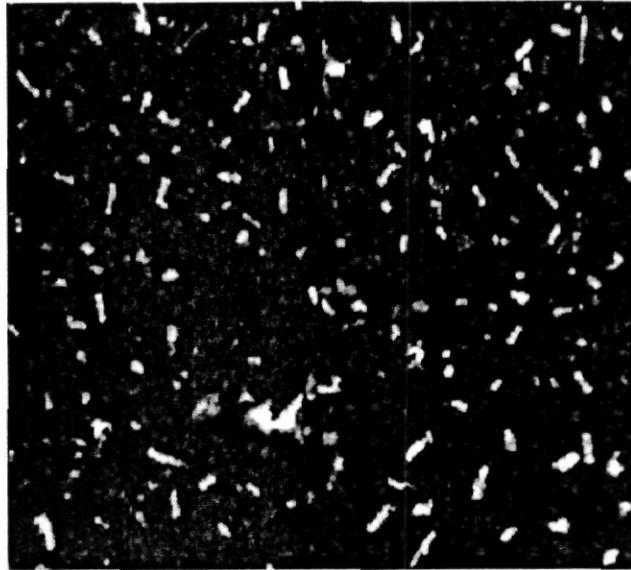


FIG. 6.13 *Imagen superficial de fluorescencia para una muestra preparada a partir de soluciones iniciales que contienen el colorante AM sin molienda*

La figura 6.14 muestra una imagen de MFA típica, en el área de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  de la morfología de la superficie para recubrimientos preparados a partir de soluciones iniciales que contienen 7.2% en peso del colorante AM, sin (a) y con 240 minutos de molienda (b). Nótese que las escalas verticales son diferentes, en la figura 6.14a, la escala de barra está en micrometros y en la figura 6.14b está en nanómetros. De estos resultados podemos deducir que la molienda decrece el tamaño de los agregados del colorante.

La figura 6.15 muestra imágenes típicas de MFA en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , de la morfología de la superficie para recubrimientos preparados a partir de soluciones iniciales que contienen 7.2 % en peso del colorante A5, sin (a) y con 240 minutos de molienda (b). Las microimágenes fueron tomadas en regiones que no muestran las grandes partículas de colorante observadas en imágenes de grandes áreas como en la figura 6.12b. En la figura 6.15 la escala vertical del recubrimiento sin molienda es diez veces la escala del recubrimiento con molienda, se puede observar que las dimensiones laterales de las partículas colorantes son de 350 nm aproximadamente, mientras que las dimensiones laterales de las partículas en los recubrimientos con molienda son menores a 10 nm. La mayor parte de la superficie, en ambos recubrimientos, es muy suave y la molienda produce un decremento en el tamaño de los agregados.

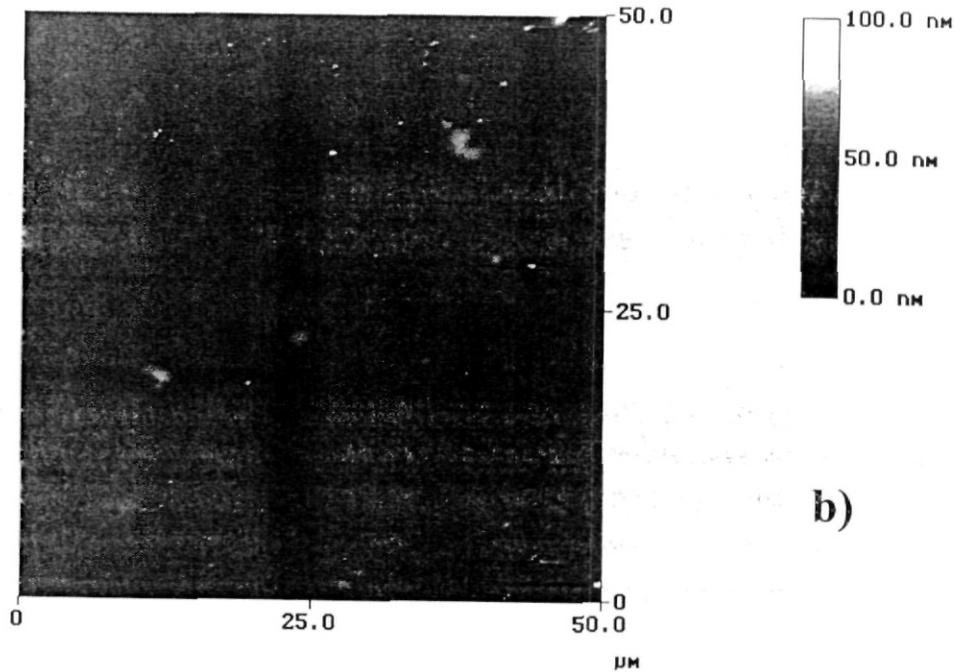
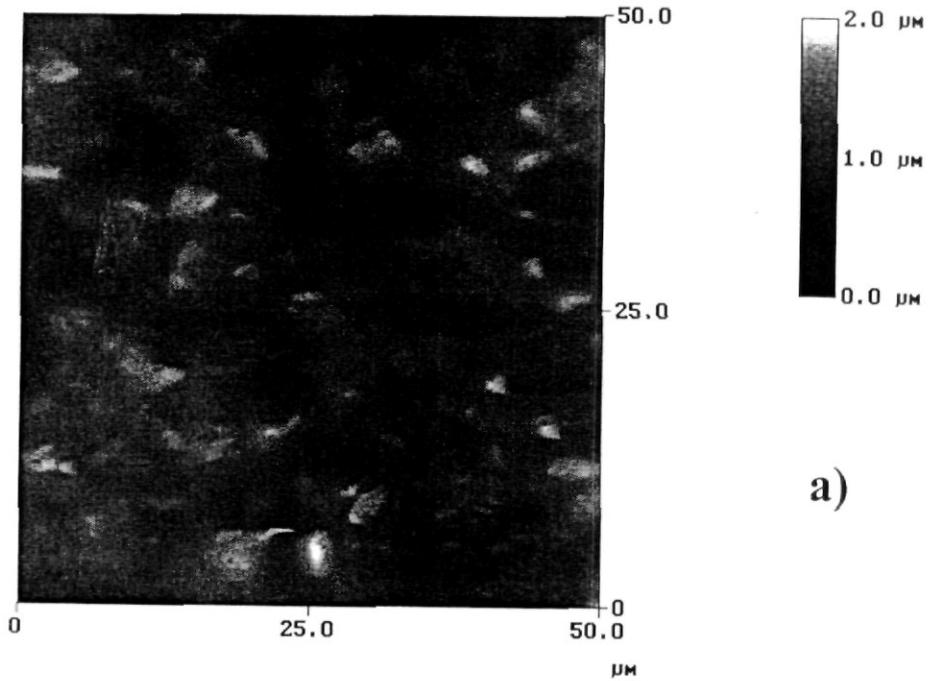


FIG. 6.14 Imágenes de MFA en un área de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  de recubrimientos preparados con soluciones que contienen 7.2 % en peso del colorante AM, a) sin molienda y b) con 240 minutos de molienda

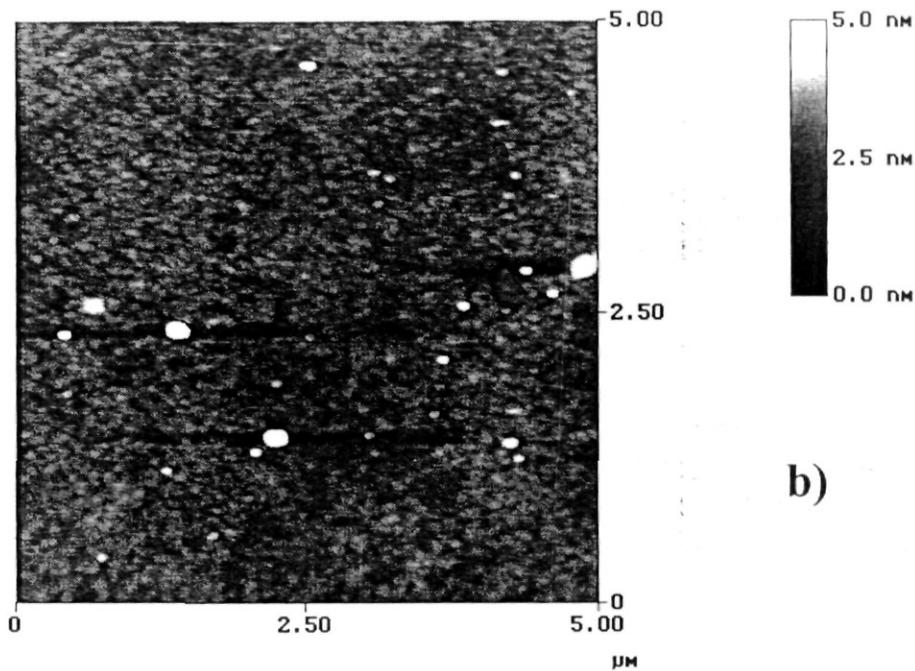
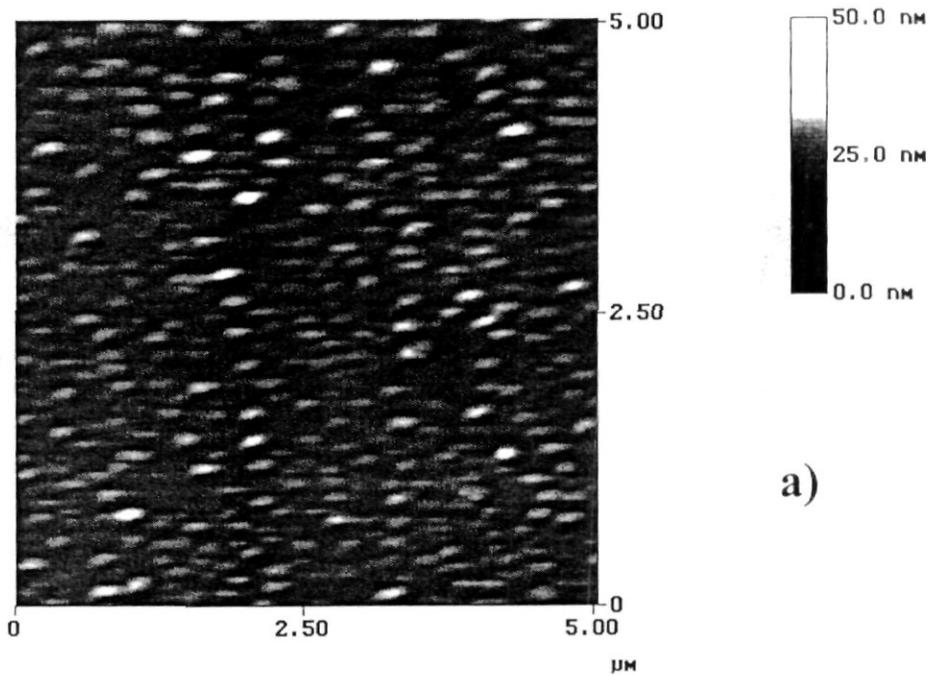


FIG. 6.15 Imágenes de MFA en un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  de recubrimientos preparados con soluciones que contienen 7.2 % en peso del colorante A5, a) sin molienda y b) con 240 minutos de molienda

### 6.2.3 Discusión

Hemos mostrado que bajo las mismas condiciones de preparación, las moléculas orgánicas embebidas en recubrimientos de vidrio de SiO<sub>2</sub>, pueden tener diferentes grados de aglomeración. De acuerdo a nuestros resultados, una mejor dispersión, la cual puede ser lograda mediante la molienda, produce una mayor densidad óptica en los recubrimientos. Un modelo simple es usado para explicar el incremento en la densidad óptica en los recubrimientos inhomogéneos de grosor  $L$ , el modelo depende del tamaño de las partículas colorantes absorbentes. Asumimos que cada agregado tiene una forma cubica con  $N_0$  moléculas de colorante también cúbicas con una dimensión lateral de  $a$ , así, la dimensión de los agregados es  $a(N_0)^{1/3}$ . De la estructura de las moléculas estudiadas,  $a$  tiene un valor aproximadamente de 1 nm. Sea  $n$  y  $N$  el número de agregados y el número de moléculas de colorante en un centímetro cúbico, respectivamente, entonces  $N=(N_0)n$ . Denotaremos con  $S_\Sigma$  el área total de los agregados y con  $S$  el área iluminada de la película. Entonces,  $LS$  es el volumen de la película considerado y

$$S_\Sigma = a^2(N_0)^{2/3}nLS,$$

definimos,

$$N_\Xi \equiv S_\Sigma/S = a^2(N_0)^{2/3}nL = a^2NL(N_0)^{-1/3}.$$

Tomando  $\psi$  como la probabilidad de absorción de una molécula colocada en el haz incidente de luz con una sección eficaz que no exceda su área, la atenuación del haz de luz incidente es  $e^{-\psi}$ , entonces la probabilidad de absorción correspondiente para un agregado será  $\psi(N_0)^{1/3}$ , y la densidad óptica total  $\Psi$  de la capa impurificada será  $N_\Xi$  veces más grande:

$$\Psi = N_\Xi \psi(N_0)^{1/3} = a^2(N_0)^{2/3}nL\psi(N_0)^{1/3} = \psi a^2LN, \quad (3)$$

Esta última expresión puede ser usada para estimar el valor de  $\psi$ . Para lo cual, usamos el valor experimental de la densidad óptica, en el máximo de la banda de absorción, como  $\Psi=1$  para un recubrimiento preparado con una solución después de 4 horas de molienda. Conociendo que  $L=0.8 \mu\text{m}$  y que  $N$  tiene un valor aproximado de  $7.2 \times 10^{20}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, obtenemos:

$$\psi = 1/(a^2LN) = 1/576 = 0.001736$$

Dependiendo del grado de agregación y del grosor de la capa,  $L$ , se pueden analizar dos casos para la densidad óptica, dada por la ecuación (3).

I. Cuando el grado de agregación es grande, esto es,  $N_{\Xi} \ll 1$ . En este caso, solamente la fracción  $N_{\Xi}$  del área total iluminada del recubrimiento será absorbida.

La intensidad de luz que pasa a través del recubrimiento será

$$I = I_0 N_{\Xi} e^{-\Psi'} + I_0 (1 - N_{\Xi}) = I_0 e^{-\Psi^*}, \quad (4)$$

donde  $\Psi = \psi(N_0)^{1/3}$  y  $\Psi^*$  son la densidad óptica efectiva del recubrimiento, relacionadas por

$$e^{-\Psi^*} = 1 - N_{\Xi} (1 - e^{-\Psi'}); \quad (5)$$

En este caso particular donde  $N_{\Xi} < 1$ , la cantidad  $N_{\Xi} (1 - e^{-\Psi'})$ , en la ecuación (5) es mucho menor que uno, por lo tanto tomando el logaritmo en ambos miembros en la ecuación (5), obtenemos

$$\Psi^* = N_{\Xi} (1 - e^{-\Psi'}) \quad (6)$$

lo que significa que

$$\Psi^* = \alpha^2 (N_0)^{-1/3} nL (1 - \exp[-\psi(N_0)^{1/3}]) \quad (7)$$

Como hemos asumido grandes aglomerados, el término exponencial puede despreciarse y la densidad óptica efectiva puede expresarse como:

$$\Psi^* = \alpha^2 NL (N_0)^{-1/3} \quad (8)$$

Por ejemplo, tomando el valor de  $\psi$  calculado anteriormente y  $N_0 = 10^9$ , para lo cual el tamaño del agregado,  $\alpha(N_0)^{1/3}$ , es de  $1 \mu\text{m}$ , la cantidad  $\psi(N_0)^{1/3}$  tiene el valor 17.36, y por lo tanto, el término exponencial es mucho menor que uno. Agregados de colorante con tamaño de  $1 \mu\text{m}$  son observados en el MFA en recubrimientos que contienen el colorante AM en las soluciones preparadas sin molienda.

De acuerdo a la ecuación (8), la densidad óptica efectiva decrece conforme se incrementa el grado de agregación (i.e., con  $N_0$ ), y no depende de las características ópticas individuales de la molécula  $\psi$ .

II. El porcentaje del colorante es bastante alto con un pequeño grado de aglomeración. En este caso podemos asumir que el área de las partículas del colorante es más grande que el área del recubrimiento iluminado. En otras palabras  $S_{\Xi}$  excede  $S$  ( $S_{\Xi} > S$ ), y puesto que  $S_{\Xi} = N_{\Xi}S$ , concluimos que  $N_{\Xi} > 1$ .

Para esta solución bien dispersada con relativamente pocos agregados, la potencia de la función exponencial, en la ecuación (7), es menor que uno y la densidad óptica efectiva, en primera aproximación, toma la forma:

$$\Psi^* = N_{\Xi} \Psi' = \psi N_{\Xi} (N_0)^{1/3} \quad (9)$$

La anterior expresión es válida para agregados no más grandes que unos cientos de Amstrongs.

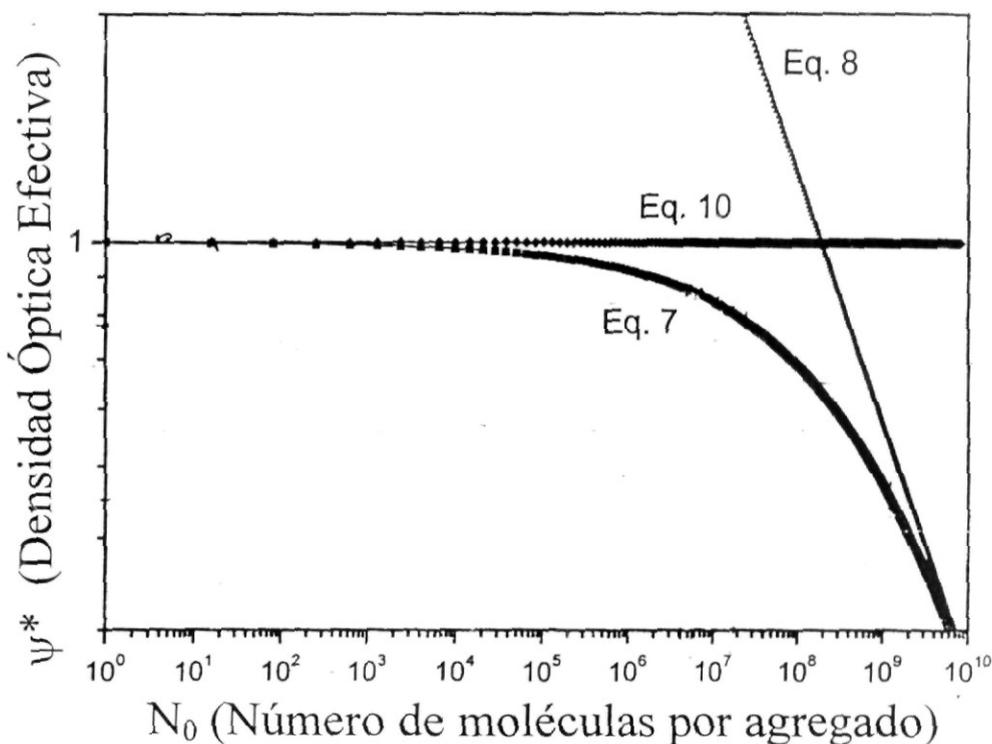


FIG. 6.16 Gráfica de la densidad óptica efectiva en función del número de moléculas para el agregado. La expresión general para la densidad óptica corresponde a la curva etiquetada con eq. 7, las curvas etiquetadas con los números 8 y 10 corresponden a los casos extremos para agregados grandes (eq. 8) y pequeños (eq. 10)

Usando la ecuación (2), la densidad óptica efectiva, ec. (9), puede escribirse en términos de  $N$  y con dependencia, no explícita, en  $N_0$ , esto es:

$$\Psi^* = \psi a^2 L N \quad (10)$$

La figura 6.16 muestra una gráfica de  $\Psi^*$  vs.  $N_0$ , la curva etiquetada con el número 7 corresponde a la expresión general para la densidad óptica, dada por la ecuación (7). Las curvas etiquetadas con los números 8 y 10 corresponden a los casos extremos de grandes (ec. 8) y pequeños (ec. 10) agregados. Del análisis de MFA, en los recubrimientos con colorantes AM sin el proceso de molienda, las partículas de colorante son de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  y son reducidas a un tamaño de alrededor de 0.1  $\mu\text{m}$  en muestras con soluciones que fueron molidas durante 4 horas. El tamaño de tales agregados corresponden a valores de  $N_0$  de  $10^9$  y  $10^6$ , respectivamente. De la curva 7 en la figura 6.16, puede observarse que el incremento en la densidad óptica efectiva debida a la molienda es de alrededor de un factor de dos, lo cual corresponde a las observaciones experimentales. Para recubrimientos que contienen el colorante A5, los agregados son pequeños.

En este caso de la ecuación (8), el incremento en la densidad óptica efectiva debida a los procesos de molienda es a lo más de 1.3 veces, lo cual es del mismo orden en magnitud que lo observado experimentalmente.

# Capítulo 7

## Conclusiones

La estructura y las propiedades de la sílica xerogel dependen fuertemente del método de formación y de los parámetros involucrados. Los resultados presentados en este trabajo indican que cuando el proceso de gelación se está llevando a cabo, se presenta una evolución estructural, en la cual el número de oxígenos puente va creciendo con el tiempo de gelación de tal forma que la estructura pasa de una cadena lineal en las últimas etapas del proceso de gelación, estructuras abiertas presentando un alto grado de desorden, a una red tridimensional formada por arreglos aleatorios de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  enlazados a través de más de dos oxígenos puente, estructuras cerradas. En ésta última etapa la formación de anillos es importante y la estructura de la sílica xerogel, puede ser explicada en términos de distribuciones estadísticas de anillos de n-miembros.

La adición de impurezas inorgánicas, como el cobre o fierro, producen un obvio incremento en el grado de desorden estructural del vidrio, conduciendo a estructuras más complejas, que mezclan por ejemplo, dióxido de silicio con dióptasa, en el caso del cobre.

Los espectros de infrarrojo y Raman resultan una herramienta útil en la caracterización de la estructura de vidrios complejos permitiéndonos integrar información, tanto estructural como estequiométrica del material que se caracteriza. Una contribución importante para el análisis de los espectros IR y Raman en vidrios covalentes es el modelo que se presenta en el capítulo cuatro, respecto a los modos vibracionales en anillos de n-

miembros; modelo que permite asociar las sub-bandas, en la banda de estiramiento Si-O para IR y Raman en la región  $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , con la presencia de anillos de diferentes tamaños. Creemos que usando un modelo simple, como el nuestro, nos permite explicar en forma cualitativa la forma de las bandas de estiramiento IR y Raman para vidrios covalentes.

En resumen, considerando que la estructura del  $\text{SiO}_2$  amorfo está formada de una distribución estadística de anillos de  $n$ -miembros, los aspectos principales en los espectros IR y Raman pueden asociarse a modos vibracionales de anillos. Así, los rangos de frecuencia permitidos de las vibraciones para anillos que contienen diferentes miembros, fueron calculadas como una función del ángulo intertetraedral Si-O-Si. La deducción, respecto a cuáles de los fonones contribuyen a uno de los aspectos particulares de los espectros IR y Raman, fue realizada tomando en cuenta restricciones geométricas para el ángulo intertetraedral, cuyo valor depende del número de miembros que forman un anillo. En particular, nuestra interpretación sobre el origen de la banda principal y sub-bandas en la región de estiramiento en los espectros IR del  $\text{SiO}_2$  vítreo se ajusta muy bien con observaciones previas, las cuales asumen modos moleculares en una red aleatoria. De igual forma, de nuestro modelo es posible deducir que los dos picos agudos, situados en  $\sim 606$  y  $\sim 496\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro Raman, están relacionados a vibraciones de anillos con 3 y 4 miembros, respectivamente.

Del análisis estructural efectuado sabemos que, mediante el método sol-gel, es posible preparar  $\text{SiO}_2$  amorfo con diferentes grados estructurales que van de estructuras abiertas a estructuras cerradas. En el caso de las estructuras cerradas la formación de anillos de enlaces Si-O-Si es beneficiada; estos anillos van de anillos de 3 miembros a anillos de 7 miembros, con una distribución estadística en la cual, los anillos de seis miembros tienen una población más alta; en el caso de una estructura amorfa cuyas poblaciones de anillos de miembros diferentes a seis sea grande o pequeña, nos determina lo cercano o lejano a una estructura cristalina de cuarzo. De esta manera la estadística poblacional de anillos puede ser manipulada por las condiciones de preparación de las soluciones iniciales usando diferentes relaciones molares  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ .

En particular discutimos los efectos estructurales causados por la incorporación de partículas de plata en una matriz de  $\text{SiO}_2$ , utilizando

diferentes composiciones molares de agua a TEOS y las condiciones mediante las cuales podemos obtener un efecto de desvitrificación.

En resumen, hemos mostrado que vidrios sólidos de  $\text{SiO}_2$  preparados por el método sol-gel pueden cristalizar en la fase de cristobalita a temperaturas tan bajas como  $500^\circ\text{C}$ . Para lograr esto, la plata necesita ser adicionada en cantidades tales que puedan formar agregados cristalinos. Encontramos que la agregación ocurre para concentraciones de plata de 2% en volumen o mayores. Otro requerimiento para la cristalización es que las muestras de  $\text{SiO}_2$  deben ser preparadas con soluciones iniciales con razones molares grandes de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  y en forma de bulto. Recubrimientos delgados no cristalizan a pesar de que se use: 1) la composición  $\text{P}_4$  en las soluciones iniciales, 2) la cantidad de plata mayor de 2% en volumen y 3) las temperaturas de tratamiento en el rango investigado. Proponemos que bajo estas condiciones de preparación, se producen muestras con una estructura amorfa de  $\text{SiO}_2$  muy cercana a la de la cristobalita y por lo tanto se requiere una menor activación térmica para la cristalización.

En este trabajo doctoral nos interesa analizar y discutir la evolución de la estructura de los vidrios complejos preparados y su relación con las propiedades ópticas de recubrimientos con incorporación de partículas orgánicas e inorgánicas. Como hemos indicado, el trabajo de tesis desarrollado contempla el análisis de la estructura de sílica gel con y sin incorporación de partículas y el desarrollo de un modelo que permite explicar los modos vibracionales de estructuras de anillos en sistemas vítreos. En el estudio de las propiedades ópticas de recubrimientos con incorporación de partículas orgánicas e inorgánicas se analizaron, en particular, recubrimientos de  $\text{SiO}_2$  que contienen cobre basados en partículas coloidales producidas por tratamientos térmicos bajo atmósferas reducidas y oxidantes. El tratamiento produce partículas de  $\text{CuO}$  que pueden ser parcialmente reducidas por el tratamiento en atmósfera de  $\text{CO}$ . Este último tratamiento produce partículas con tres componentes:  $\text{Cu}$  metálico, óxidos cuproso y cúprico. Hemos usado el modelo teórico propuesto por Mie para modelar el espectro de absorción óptica del sistema usando valores efectivos para las constantes ópticas. Usando esta aproximación, la absorción óptica y su evolución en tiempo, debido a la oxidación de la componente de cobre, durante la exposición al aire, fue analizada y se obtuvieron algunos parámetros del sistema coloidal.

Como partículas inorgánicas embebidas en una matriz de  $\text{SiO}_2$  se estudiaron los efectos ópticos y estructurales causados por colorantes orgánicos. De especial interés es asegurar que el colorante incorporado sea dispersado y uniformemente embebido en la matriz inorgánica resultante.

Los aspectos estructurales de estos materiales se preservan al formar el recubrimiento. La microestructura de las películas obtenidas será analizada utilizando microscopía de fuerza atómica (MFA). La MFA ha demostrado ser una herramienta útil y poderosa en la caracterización de la nanoestructura de películas delgadas, y permite comprender mejor la relación que existe entre la estructura y las propiedades del material a caracterizar. En particular los efectos microestructurales causados en la película por la adición de componentes orgánicos a la matriz de  $\text{SiO}_2$  fueron estudiados utilizando MFA y nos permitieron explicar la forma en que se dispersa el colorante orgánico al variar los métodos de mezcla del colorante en la solución inicial. La realización de molienda produce una disminución del tamaño de grano en la película lo que favorece la intensidad de las bandas de absorción óptica del colorante incorporado. La densidad óptica como función del tamaño de los agregados, calculados mediante un modelo fenomenológico coincide con los tamaños medidos usando MFA.

Por otro lado, los recubrimientos que se prepararon para su estudio en este trabajo, tienen aplicaciones tecnológicas muy fuertes y creemos que esta investigación aportará información significativa al nivel de conocimiento actual de la relación estructura/propiedades de dichas películas y, por lo tanto permitirá a futuro diseñar o predecir el tipo de propiedades: mecánicas, ópticas, térmicas o electrónicas, y estructura deseada, con base en la modificación de los métodos y parámetros de formación.

# Referencias

1. E. A. Irene, E. Tierney, and J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 2594
2. J. Valli, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A4** (1986) 3007
3. T.C. Arnoldussen, *Proc. IEEE* **74** (1986) 1528
4. G.L. Olsen, and J.A. Roth, *Mat. Sci. Repts.*, **3** (1988) 1
5. D. Holleck, and H. Sculz, *Thin Solid Films*, **153** (1987) 11
6. R. Simon, *Solid State Tech.*, **32** (1989) 141
7. J.S. Gau, *Mat. Sci. Eng.*, **B3** (1989) 371
8. R.B. Laibowitz, R.H. Koch, A. Gupta, G. Koren, W.J. Gallagher, V. Foglietti, B. Oh, and J.M. Viggiano, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990) 686
9. M.A. Tamor, and W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3823
10. M. Rubin, C.B. Hopper, N.H. Cho, and B. Bhushan, *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 2538
11. H. C. Tsai, and D.B. Bogy, *J. vac. Sci. Technol.*, **A5** (1987) 3287
12. J.M. Yañez-Limón, F. Ruiz, J. González-Hernández, C. Vázquez-López, and E. López-Cruz, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3443
13. J.M. Yañez-Limón, F. Ruiz, J. González-Hernández, B.S. Chao, and S.R. Ovshinsky, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 875
14. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal alcoxides*, Academic Press, London (1978)
15. L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15** (1985) 227
16. L.L. Hench and J.K. West, *Chem. Rev.*, **90**, (1990) 33
17. R.C. Mehrotra, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **26**, (1983) 269
18. C. J. Brinker and G.W. Scherer, *In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., (1990)
19. A.H. Boonstra and C.A.M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids*, **105** (1988) 201
20. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1988) 51
21. A.S. Barker and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 51
22. T. Furukawa and W.B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) 87

23. M. Purton, en Surface Physics, Oxford Physics Series, (1984) 2
24. R.K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley; New York, (1979)
25. G.W. Scherer, *J. Non. Cryst. Solids*, **87**, (1986) 199
26. E.R. Pohl and F.D. Osterholtz in *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, eds. H. Ishida and G. Kumar (Plenum, New York, 1985) p. 157
27. K.D. Keefer in *Better Ceramics Through Chemistry*, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich (North-Holland, New York, 1984) pp.15-24
28. S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini and G.E.E. Gardes, *Adv. Coll. Int.*, **5**, (1976) 245
29. B.E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **54**, (1975) 286
30. P.H. Tewari, A.J. Hund and K.D. Lofftus, *In Proc. 1st Int. Symp. On Aerogels*, Ed. Springer Proc. Phys., Springer, Heidelberg, (1986), Vol. 6, p 31
31. B. Pommier and S.J. Teichner, *Proc. Int. Congr. On Catalysis*, **2**, (1988) 610
32. L.C. Klein, *Solid State Ionics*, **32/33**, (1989) 639
33. R.W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, Institute of Metals, London, (1989)
34. C.J. Brinker, A.J. Hurd and K.J. Ward, in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, (J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, eds.) p. 223, Wiley, New York, (1988)
35. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Crystal. Solids* **48**, (1982) 31
36. L.E. Scriven, in *Better Ceramics Through Chemistry III*, (C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, eds.), p. 717, MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, (1988)
37. H. Dislich, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronic and Specialty Shapes*, (L.C. Klein ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1988) 50
38. M.D. Thouless, *Acta Metall.*, **36**, (1988) 3131
39. J. Schlichting and S. Neumann, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, (1982) 177
40. R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C*, **3**, (1970) 2111
41. J.B. Bates, *J. Chem. Phys.*, **56**, (1972) 1910
42. J. Bock and G.J. Su, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, (1970) 69
43. R.J. Bell and D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C*, **9**, (1976) 1171
44. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, (1977) 4030
45. R.B. Laughlin and J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, **16**, (1977) 2942

46. G. Lucovsky, *Philos. Mag.*, B **39**, (1979) 513
47. F.L. Galeener, *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, Flammarion, Paris, 1978, edited by M. Balkanski, p.345
48. I.W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, (1987) 418
49. P. Lange, *J. Appl. Phys.*, **66**, (1989) 201
50. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, (1988) 1255
51. M.R. Vukcetic, *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, (1972) 25
52. G. Lucovsky, M.J. Mantini, J.K. Srivastava and E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, (1987) 530
53. F.L. Galeener, *Phys. Rev.*, **B19**, (1979) 4292
54. F.L. Galeener and P.N. Sen, *Phys. Rev.*, **B17**, (1978) 1928
55. P. Lange, V. Schnakenberg, S. Ullerich and H.J. Schliwinski, *J. Appl. Phys.*, **68**, (1990) 3532
56. F.A. Seifert, B.O. Mysen and D. Virgo, *Am. Mineral*, **67**, (1982) 696
57. P.G. Pai, S.S. Chao and Y. Takagi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, (1986) 689
58. G. Orcel, J. Phalippou and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **88**, (1986) 114
59. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, (1982) 117
60. Durán, J.M. Fernández-Navarro, P. Casariego and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, (1986) 69
61. J.E. Olsen and F. Shimura, *J. Appl. Phys.*, **66**, (1989) 1353
62. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, (1982) 47
63. C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay and C.S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, (1984) 45
64. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, (1985) 301
65. F. Pérez-Robles, F.J. García-Rodríguez, J. González-Hernández, S. Jiménez-Sandoval, Y.V. Vorobiev, A. Manzano-Ramírez and M. Yañez-Limón, *Proc. SPIE* **19**, (1998) 3359
66. N.B. Colthup, L.H. Daly and S.E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 2 Edición, Academic Press, (1975)
67. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, (1986) 379
68. F.L. Galeener, *Solid State Commun.*, **44** (1982) 1037
69. D.M. Krol and J.G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 131
70. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, (1984) 71

71. R.J. Hemley, H.K. Mao, P.M. Bell and B.O. Mysen, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, (1986) 747
72. P. McMillan and B. Piriou, *Bull. Mineral*, **106**, (1983) 57
73. D.A. Armitage, *Inorganic rings and cages*, Edward Arnold, London, (1972)
74. P. Dean, *Nature*, **210**, (1966) 257
75. F. Galeener, R.A. Barrio, E. Martínez and R.J. Elliot, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, (1984) 2429
76. Pasquarello and R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998) 5145
77. J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano and P. Vashishta, *Phys. Rev. B***47**, (1993) 3053
78. J.E. Olsen and F. Shimura, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, (1988) 1934
79. R.M. Almeida, T.A. Guiton and C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, (1990) 193
80. J.A. Moreno, B. Garrido, J. Samitier and J.R. Morante, *J. Appl. Phys.*, **81**, (1997) 1933
81. I.W. Boyd and J.I.B. Wilson, *J. Appl. Phys.*, **62**, (1987) 3195
82. R.M. Almeida and C.G. Pantano, *J. Appl. Phys.*, **68**, (1990) 4225
83. F.L. Galeener, G. Lucovsky and R.H. Geils, *Phys. Rev. B***19**, (1979) 4251
84. A.M. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, **203**, (1996) 1
85. T. Bao, M. Wu and Lin I., *J. Appl. Phys.*, **78**, (1995) 3342
86. J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles and J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.*, **109**, (1998) 7511
87. J.R. Martínez, F. Ruiz, J.A. De la Cruz-Mendoza, P. Villaseñor-González, J. González-Hernández, M.M. González-Chávez and L. Valle-Aguilera, *Rev. Mex. Fís.*, **44**, (1998) 575
88. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, (1976)
89. R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, (1969) 164
90. P.A.V. Johnson, A.C. Wright and R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, (1983) 109
91. G. Lucovsky, J.T. Fitch, E. Kobeda and E.A. irene, In *The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interface*, ed. R. Helms and B.E. Deal, Plenum (1989) 139
92. *Handbook of Chemistry and Physics*, 67<sup>th</sup> edition, CRC Press, Inc. (1986-87)

93. C.J. Brinker, D.C. Bunker, D.R. Tallant and K.J. Ward, *J. Chimie Phys.*, **11-12**, (1986) 851
94. A. Hinsch and A. Zastrow, *J. Non-Cryst. Solids*, **147**, (1992) 579
95. M. Menning, J. Spanhel, H. Schmidt and S. Betzholz, *J. Non-Cryst. Solids*, **147**, (1992) 326
96. G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, C. Meneghini and P. Mazzoldi, *J. Non-Cryst. Solids*, **194**, (1996) 225
97. M.A. García, S.E. paje, J. Llopis, M.A. Villegas and J.M. Fernández-Navarro, (1999)
98. B. Breitscheild, J. Zieder and U. Schubert, *Chem. Mater.*, **3**, (1991) 559
99. D. Brusilowsky, M. Eyal and R. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, (1998) 203
100. A. Hinsch, A. Zastrow and V. Wittwer, *Solar Energy Mater*, **21**, (1990) 151
101. C. Weiping and Z. Lide, *J. Pjys.: Condens Matter*, **8**, (1996) L591
102. R.H. Magruder III, J.E. Wittig and R.A. Zhur, *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, (1993) 162
103. J.F. Pérez-Robles, L.A. García-Cerda, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Yáñez-Limón, J. González-Hernández, Y.V. Vorobiev, J.R. Parga-Torres, F. Ruiz and J. Méndez-Nonell, *Physica Status Solidi*, **172**, (1999) 49
104. J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **B33**, (1986) 4443
105. B. Riegel, I. Hartmann, W. Kiefer, J. Gross and J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, **211**, (1997) 294
106. P.M. Glaser and C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, (1984) 209
107. S.L. Hietala, D.M. Smith, J.L. Golden and C.J. Brinker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, (1989) 2354
108. Martin, *J. Phys. Chem. Solids*, (1999)
109. J. A. Creighton and D.G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, (1991) 3881
110. M. Noagami and Y. Abe, *J. Mater. Res.*, **10**, (1995) 2648
111. A.L. Efros, *Sov. Phys.-Semicond.*, **16**, (1982) 772
112. N.F. Borrelli, D.W. Hall, H.J. Holland and D.W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, (1987) 5399
113. N.R. Kulish, V.P. Kunes and M.P. Lisitsa, *Opt. Eng.*, **34**, (1995) 1054
114. C.R. Bamford, In *Colour generation and control glass*, 2 edition, Elsevier Science Pub. Co., (1984)

115. Avnir, S. Braun, O. Lev and M. Ottoienghi, *Chem. Mater.*, **6**, (1994) 1605
116. J.C. Pouxviel, B.S. Dunn and J.I. Zink, *J. Phys. Chem.*, **93**, (1989) 2134
117. B.C. Dave, B.S. Dunn, J.S. Valentine and J.I. Zink, *Anal. Chem.*, **66**, (1994) A1120
118. G. Mie, *Ann. Phys.*, **25**, (1908) 377
119. J.C. Irwin, J. Chrznowski and T. Wei, *Physica C* **166**, (1990) 456
120. W. Reichardt, F. Gompf, M. Ain and B.M. Wanklyn, *Phys. B, Condensed Matter*, **81**, (1990) 19
121. Comaan, *Solid State Commun.*, **16**, (1975) 239
122. P.Y. Yu and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **32**, (1974) 373
123. S. Brahms, S. Nikitine and J.P. Dahl, *Phys. Letters (Netherlands)* **22**, (1966) 31
124. Aveline and I.R. Bonilla, *Sol. Energy Mater*, **5**, (1981) 211
125. H.C. Van der Hulst, *Light scattering by small particles*, (Chapman, 1959)
126. Karlson, C.G. Robbing, A. Roos, E. Valkonen and T. Karlson, *Physica Scripta* **25**, (1982) 826
127. S. Robert, *Phys. Rev. B* **118**, (1960) 1509
128. Avnir, D. Levy and R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, **88**, (1984) 5956
129. Avnir, V.R. Kaufman and R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids*, **74**, (1985) 395
130. Whitehurst, D.J. Shaw and T.A. King, *SPIE Proc. (Sol-gel optics)* 1328, (1990) 183
131. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall and J. Zarzycki, *Optics Lett.*, **14**, (1989) 785
132. E.T. Knobbe, B. Dunn, P.D. Fuqua, F. Nishida, Y. Kobayashi, Y. Kurokawa and Y. Imai, *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, (1988) 198
133. G.B. Altshuler, V.A. Bakhanos, E.G. Dulneva, A.V. Erofeev, O.V. Mazurin, G.P. Roskova and T.S. Tsckhomsckaya, *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **62**, (1987) 709
134. Dunn, J.D. Mackenzie, J.I. Zink and O.M. Stafsudd, *SPIE Proc. (Sol-gel optics)* 1328, (1990) 174
135. S. Jager, *Thin Solid Films*, 286, (1996) 154

# Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel

J. R. Martínez

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., México*

F. Ruiz

*Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta," Universidad Autónoma de San Luis Potosí 78000, San Luis Potosí, S.L.P., México*

Y. V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, and J. González-Hernández

*Laboratorio de Investigación en Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Cerro de las Campanas s/n, 76010 Querétaro, Qro., México*

(Received 26 February 1998; accepted 29 July 1998)

Infrared spectroscopy has been used to analyze the structural changes in samples prepared by the sol-gel method. Silica gels were prepared from alcoholic solutions of tetraethylorthosilicate (TEOS) with different  $H_2O/TEOS$  molar ratios. The IR spectra of these gels, in the Si-O bond stretching region, shows that their structure strongly depends on the  $H_2O/TEOS$  ratio. The relative change in intensity of the Si-O stretching modes, in samples prepared using different  $H_2O/TEOS$  ratios, are interpreted in terms of different degrees of structural disorder. According to our infrared absorption data, a decrease in the  $H_2O/TEOS$  ratio from about 7, the  $SiO_2$  structure evolves from a three-dimensional network toward a chainlike structure. © 1998 American Institute of Physics. [S0021-9606(98)70341-1]

## I. INTRODUCTION

Due to the multiple application of the  $SiO_2$ , different techniques have been implemented to prepare different forms of these materials with various structures and with a wide variety of properties. For certain applications the sol-gel method has proved to be useful to produce good quality  $SiO_2$  coatings, fibers, and catalytic materials.<sup>1-3</sup> It is known about the strong relationship that exists between the local structure of the  $SiO_2$  network and their optical, mechanical, and electrical properties.

The fundamental structural unit of glass silicates is the tetrahedral  $SiO_4$  in which a silicon atom is interconnected to four oxygen atoms. The vitreous  $SiO_2$  consists of a continuous three-dimensional network of corner-sharing  $SiO_4$  tetrahedral units. The vibrational spectrum of  $SiO_2$  glasses was initially interpreted by Bell and co-workers in terms of a random network model.<sup>4</sup> This model was physically constructed from disordered corner-linked,  $SiO_4$  units; the atomic positions were measured and used in a lattice dynamic calculation, assuming a simple force model for the band stretching and angle bond bending interactions. Later on, many other models have been applied to determine the phonon structure of vitreous  $SiO_2$ .<sup>5-11</sup>

It has been well demonstrated that the employment of infrared (IR) absorbance spectroscopy provides information on the structural and compositional properties of these oxides. Three transverse optical modes at 460, 800, and 1070  $cm^{-1}$  in  $SiO_2$  were reported earlier in the transmission IR spectra.<sup>5,8-11</sup> The highest frequency band near 1070  $cm^{-1}$  is the most intense in all previous IR spectra, and it is associated with the asymmetrical O-Si-O stretch motion in

which adjacent O atoms move in phase with each other. Besides this main band, additional weak features appearing in this region have been reported<sup>12-15</sup> with positions at approximately 1160 and 1250  $cm^{-1}$ . An even weaker mode at 1200  $cm^{-1}$ , difficult to resolve,<sup>15</sup> has been described as another vibrational state of the main TO mode.<sup>14,15</sup> According to several authors the 1160  $cm^{-1}$  mode appears as a results of the coupling of LO-TO modes. The 1250  $cm^{-1}$  mode has been reported as a longitudinal optical (LO) resonance.<sup>14,15</sup>

The intensity of the weak structure at the high-energy side of the main stretching mode is enhanced in samples with a larger degree of structural disorder. In particular the intensity of the 1160 and 1250  $cm^{-1}$  becomes stronger when the structural disorder of thin  $SiO_2$  layers is increased by different means, for instance by ion bombardment.<sup>14</sup> However, even in those samples in which the structural disorder has been increased by different means, the intensity of the main TO mode at approximately 1070  $cm^{-1}$  is much stronger than the features at its high-frequency side, which makes it difficult to separate them from the rest of the spectra.

The presence of two or more  $SiO_2$  stretching bands has been also associated with the presence of two or more types of structure present in the fully polymerized glass. Vukcetic has proposed a two-state model<sup>16</sup> for the  $SiO_2$  glass structure in which there are two distinct populations of Si-O-Si angles within the tetrahedral network, with values near 138° and 145°. The relative proportion of Si-O-Si angles with these values can be inferred from the position and peak intensities of the IR spectra.

Silica coatings are prepared from the sol-gel polymerization of alcoxides. Hydrolysis occurs when TEOS and water

are mixed in a mutual solvent, generally ethanol, according with the following chemical reaction:



Condensation occurs between either two silanol or a silanol and a hydroxyl group to form a bridging oxygen or a siloxane group Si–O–Si. A molecule of water or an ethanol molecule is eliminated. At low pH levels, that is, in acidic conditions the silica tends to form linear molecules that are occasionally cross linked. These molecular chains entangle and form additional branches resulting in a three-dimensional network.

It is well known that in the sol-gel process the amount of water strongly influences the structure of the final product.<sup>17,18</sup> However, this fact has not been satisfactorily explained. Varying the H<sub>2</sub>O/TEOS ratio, it is possible to produce structural modifications in the SiO<sub>2</sub> glass network without significant deviations from stoichiometry.

In the present work we have used infrared spectroscopy to analyze the local atomic structure of disordered SiO<sub>2</sub> materials prepared with the sol-gel method. Different degrees of structural disorder in SiO<sub>2</sub> samples were achieved by changing the H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratios or by adding impurities such as iron. In particular, the infrared spectra in the O–Si–O bond-stretching region shows a strong dependence on the H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratio. The decomposition of the absorption spectra in that region clearly indicates the existence of five modes at wave numbers of about 1030, 1070, 1160, 1230, and one above 1300 cm<sup>-1</sup>. To our knowledge, this is the first time that a band at about 1300 cm<sup>-1</sup> is reported, although it has been suggested by other authors.<sup>14</sup> Also, contrary to all previous IR reports we have been able to produce samples in which the higher frequency modes in the stretching region have stronger intensities than the main TO mode. The latter occurs when the ratio H<sub>2</sub>O/TEOS is smaller than about 5. This has been understood in terms of different degrees of structural disorder.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

Two sets of samples with different compositions were prepared: one of pure SiO<sub>2</sub> and the other with a weight composition of 30(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/70(SiO<sub>2</sub>). The latter means that if all the metal is oxidized to form ferric oxide, 30% wt. of the dried samples is iron oxide embedded in the SiO<sub>2</sub> phase. The starting solutions were prepared by mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS), water, and ethanol. The first set of samples was prepared using a constant ethanol: TEOS molar ratio of 4:1 and a molar ratio of water to TEOS (*R*) that was varied in a range from *R*=3.33 to *R*=11.66, which corresponds to a change in water volume of 40%–70%. The solution was catalyzed with HF in order to reduce the gelation time to about 2 h at ambient condition, i.e., at about 25 °C. The molar ratio of HF to TEOS used was 0.015. The HF was mixed with water and separately the TEOS and the ethanol were also mixed, a homogeneous solution of all components was obtained mixing them for about 15 min using a magnetic

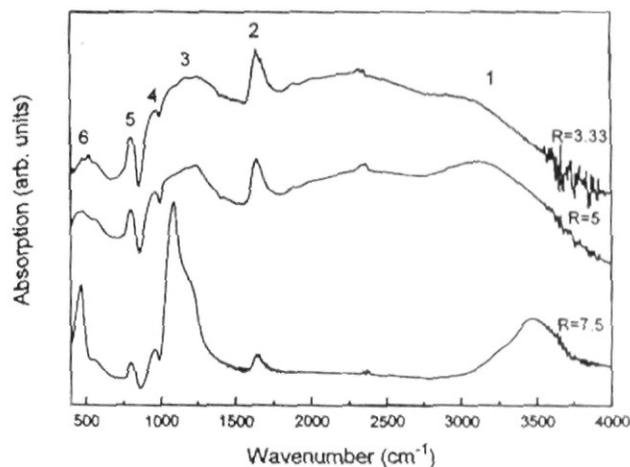


FIG. 1. Infrared absorption spectra for samples prepared from solutions having different water contents (*R* = 3.33, 5, and 7.5).

stirrer. After gelation, all the samples were grounded to obtain a fine powder and then heated at 100 °C in air for 30 min. In the second set of samples we have used the starting solutions with ethanol to TEOS and water to TEOS ratios of 4 and 11.66, respectively. The iron was incorporated into the samples, dissolving Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O into water added to the starting solution. The amount of the iron nitrate was calculated to have 30% in weight of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the samples. The above-mentioned composition for these samples was estimated assuming that all the iron forms the oxide, for that the samples were heated in air at temperatures at or above 100 °C for 1 h.

In this work we use the IR technique as a main tool to analyze structural changes in sol-gel glasses with different H<sub>2</sub>O/TEOS molar ratios and a new interpretation is given to the influence of the glass disorder upon the IR absorption in the Si–O bond stretching region. The infrared (IR) spectra were carried out in a Nicolet IR spectrometer model 205 FT-IR using the KBr pellet to sustain the powdered sample.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

The infrared absorption spectra, in the range of 400 to 4000 cm<sup>-1</sup>, for samples prepared from solutions having different water contents (*R* = 3.33, 5, and 7.5) are shown in Fig. 1. The IR spectrum for the sample with *R* = 11.66 is not shown in the figure because it is similar to that with *R* = 7.5. As can be seen from the figure, all the spectra have basically the same absorption bands, however, the positions and widths depend on the composition of the starting solution. In particular, it is observed that the bands in samples obtained from solutions with *R* = 7.5 are sharper. In the spectra the broadband located in the range of 3000–4000 cm<sup>-1</sup>, indicated by the number 1, corresponds to the fundamental stretching vibrations of different hydroxyl groups. The broadness of these bands suggests different local environments for the OH groups. The band at about 1630 cm<sup>-1</sup>, indicated by the number 2, is assigned to the deformation mode of H<sub>2</sub>O molecules, which are probably trapped inside the voids. In the range of 400 to 1500 cm<sup>-1</sup>, all spectra show

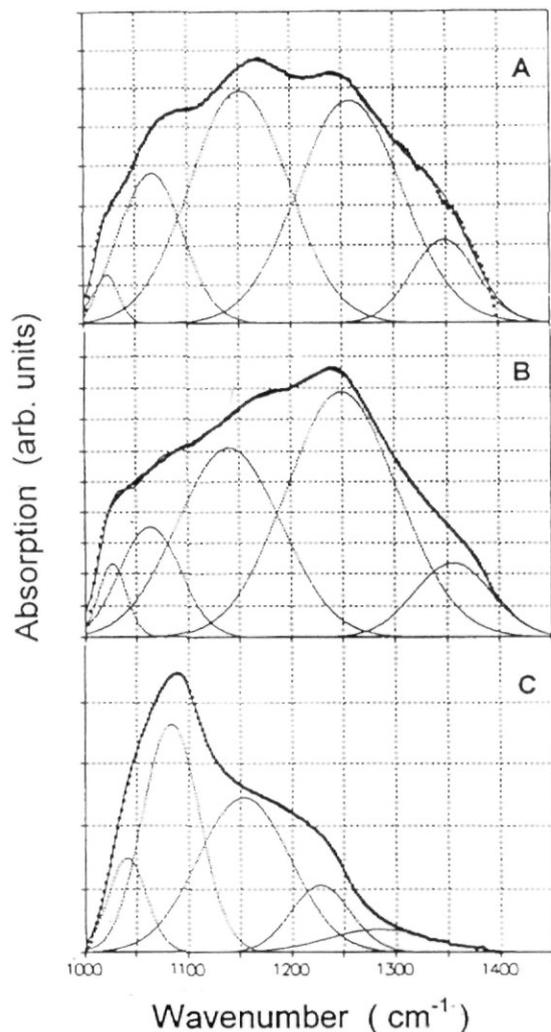


FIG. 2. IR analysis in the spectral region of  $1000\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  for samples of pure  $\text{SiO}_2$  prepared using three different values for  $R$ , (A)  $R=3.3$ , (B)  $R=5.0$ , and (C)  $R=7.5$ .

several bands. Of these, the bands located at about  $450$ ,  $800$ , and  $1070\text{ cm}^{-1}$ , identified, respectively, with the numbers 6, 5, and 3, are the bond-rocking, the bond-bending, and the bond-stretching bands in the  $\text{SiO}_2$  lattice, as indicated above. The band located at about  $950\text{ cm}^{-1}$ , indicated with the number 4, is assigned to the stretching vibrations of silanol groups [ $\text{Si}\text{--}(\text{OH})$ ]. The most obvious difference in the spectra is the change in the intensity and the shape of the bond-stretching absorption band. These facts will be associated with the formation of different  $\text{SiO}_2$  structures having lower dimensionalities.

Figures 2 and 3 show a detailed analysis of the IR spectra in the region of the Si–O bond stretching for two sets of  $\text{SiO}_2$  samples, the first in the range of  $1000\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  and the second in the range of  $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . The results in Fig. 2 show three curves, A, B, and C, which correspond to samples of pure  $\text{SiO}_2$  prepared using three different values for  $R$ ,  $R=3.3$ ,  $5.0$ , and  $7.5$ , respectively. The figure shows how the experimental curves, the continuous line, can be decomposed in five absorption bands centered at about  $1025$ ,  $1070$ ,  $1150$ ,  $1250$ , and one above  $1300\text{ cm}^{-1}$ . The dotted line corresponds to the sum of all five bands in which the experi-

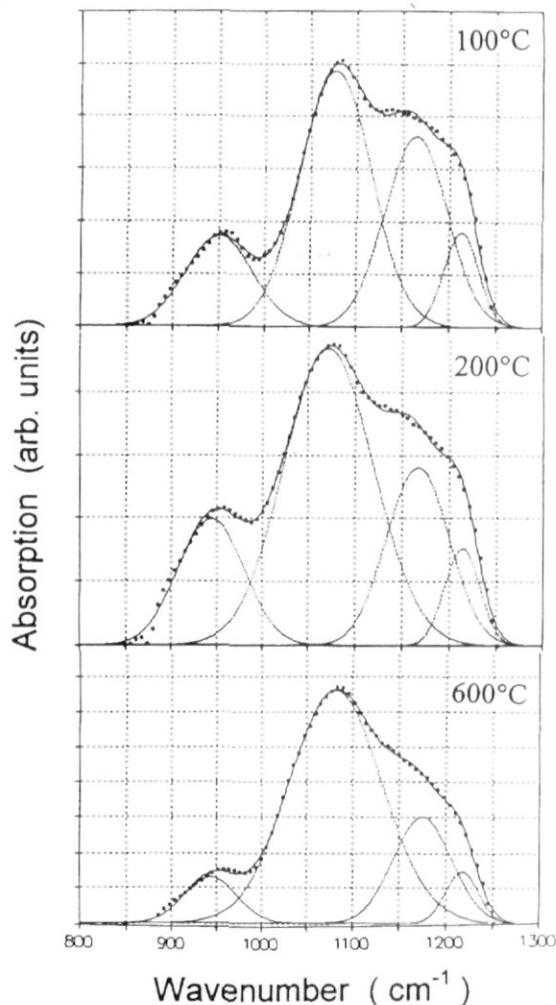


FIG. 3. IR analysis in the spectral region of  $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  for Fe-doped  $\text{SiO}_2$  samples annealed in air at (a)  $100^\circ\text{C}$ , (b)  $200^\circ\text{C}$ , and (c)  $600^\circ\text{C}$ .

mental curve has been decomposed. We have noticed that the position of the last two absorption bands is very sensitive to how the base line is defined, so that variations in peak position of the order of  $25\text{ cm}^{-1}$  could be due to this difficulty. Also notice that the relative amplitude of the bands strongly depends on the value of the parameter  $R$  and that the amplitude of the band above  $1300\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectrum of the sample with  $R=7.5$  is weaker compared with the amplitude of the same band in the other two spectra.

The three curves in Fig. 3 correspond to Fe-doped  $\text{SiO}_2$  samples annealed in air at  $100$ ,  $200$ , and  $600^\circ\text{C}$ . Similar to Fig. 2, the continuous curve corresponds to the experimental data shown in this case, in the range of  $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , so that the  $950\text{ cm}^{-1}$  band due to the stretching vibrations of the silanol groups is included. Besides that band, the best decomposition shows the existence of three other bond-stretching bands at positions of approximately  $1070$ ,  $1165$ , and  $1250\text{ cm}^{-1}$ . These last three bands are also observed in the first set of samples; however, the band at  $1350\text{ cm}^{-1}$  is not observed in the second set of samples. In Fig. 3 it is observed that the relative amplitude of the three bond-stretching bands changes with the annealing temperature, although not as drastically as in the spectra of Fig. 2. It is also observed, in spectra of Fig. 3, that the width of the band at

about  $1070\text{ cm}^{-1}$  increases with the increase in the annealing temperature.

Other authors have used small-angle x-ray scattering and concluded that in silica gels,<sup>19,20</sup> under acid catalyzed conditions and with low additions of water (e.g.,  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} < 5$ ), full hydrolyzation is incomplete and primarily linear or randomly branched polymers are formed which entangle and form additional branches resulting in gelation.<sup>21,22</sup> The enhanced intensity of the band around  $1150$  and  $1250\text{ cm}^{-1}$  and the appearance of the band above  $1300\text{ cm}^{-1}$  in the IR spectra of our samples is then interpreted as due to the formation of a linear or chainlike structure which is obviously a highly disordered structure. These conditions obviously results in a more open structure, which is reflected in the spectra of Fig. 1 by the stronger relative intensities of the band related to the OH and  $\text{H}_2\text{O}$  vibrations

The data obtained on Fe-doped glass can be explained as follows: It has been previously found that the iron doping atoms in these glasses remain in interstitial sites for annealing temperatures at or below  $100^\circ\text{C}$ , annealing at  $200^\circ\text{C}$  "pushes" them into substitutional sites at the Si positions, and after annealing at  $600^\circ\text{C}$  there is the formation of colloidal oxide particles.<sup>23</sup> Thus the introduction of iron into the  $\text{SiO}_2$  network produces structural disorder, which in turn, is reflected in the change in the relative intensity and broadening of the IR band in the stretching region. From Fig. 3 the calculated area ratios for the bands at  $1070$  and  $1165\text{ cm}^{-1}$  are of 1.7, 2.6, and 3.95 for samples annealed at  $100$ ,  $200$  and  $600^\circ\text{C}$ , respectively. For samples without Fe this area ratio is of 0.9, indicating that this sample is more ordered than the Fe-doped sample.

#### IV. CONCLUSION

The IR spectra in the Si-O stretching region has been used to follow the structural changes that occur in sol-gel made glass when the initial water content is being varied. According to other authors, low additions of water (e.g.,  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS} < 5$ ), inhibit full hydrolyzation which produces

glass with a linear or randomly branched structure. The IR spectra, in the stretching region, of the glass with these chainlike structures shows that the intensity of the bands related with structural disorder ( $1150$  and  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) is the strongest. The addition of impurities like iron also produce an obvious increase in the structural disorder of the glass.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to Pedro Villaseñor González, Marcos González, and Lucia Valle. This work was partially supported by the FAI-UASLP.

- <sup>1</sup>C. J. Brinker and G. W. Cherer, in *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic, New York, 1990)
- <sup>2</sup>A. H. Boonstra and C. A. M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids* **105**, 201 (1988).
- <sup>3</sup>H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 51 (1988).
- <sup>4</sup>R. J. Bell and P. Dean, *Nature (London)* **212**, 1353 (1966).
- <sup>5</sup>J. B. Bates, *J. Chem. Phys.* **56**, 1910 (1972).
- <sup>6</sup>J. Bock and G. J. Su, *J. Am. Ceram. Soc.* **53**, 69 (1970).
- <sup>7</sup>R. J. Bell and D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **9**, 1171 (1976).
- <sup>8</sup>R. J. Bell and D. C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **3**, 2111 (1970).
- <sup>9</sup>P. N. Sen and M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, 4030 (1977).
- <sup>10</sup>R. B. Laughlin and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **16**, 2942 (1977).
- <sup>11</sup>G. Lucovsky, *Philos. Mag. B* **39**, 513 (1979).
- <sup>12</sup>F. L. Galeener, *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, Flammarion, Paris, 1978, edited by M. Balkanski, p. 345
- <sup>13</sup>I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 418 (1987).
- <sup>14</sup>P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989).
- <sup>15</sup>C. T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).
- <sup>16</sup>M. R. Vukcetic, *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 25 (1972).
- <sup>17</sup>S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 31 (1982).
- <sup>18</sup>A. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J. M. Fernández-Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 69 (1986).
- <sup>19</sup>C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 47 (1982).
- <sup>20</sup>C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, and C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 45 (1984).
- <sup>21</sup>C. J. Brinker and G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids* **70**, 301 (1985).
- <sup>22</sup>T. Furukawa and W. B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **38**, 87 (1980).
- <sup>23</sup>F. Pérez-Robles, F. J. García-Rodríguez, J. González-Hernández, S. Jiménez-Sandoval, Y. V. Vorobiev, A. Manzano-Ramírez, and M. Yañez-Limón, *Proc. SPIE* **19**, 3359 (1998).

# Structural evolution of silica-gel in the late stages of the gelation process

J.R. Martínez

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

F. Ruiz, J.A. De la Cruz-Mendoza, and P. Villaseñor-González  
*Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

J. González-Hernández

*Laboratorio de Investigación en Materiales  
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional  
Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro  
Cerro de las Campanas s/n, 76010 Querétaro, Qro., Mexico*

M.M. González-Chávez and L. Valle-Aguilera

*Centro de Investigación y de Estudios de Posgrado, Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

Recibido el 25 de noviembre de 1997; aceptado el 18 de septiembre de 1998

Infrared spectroscopy has been used to analyze the structural changes in samples prepared by the sol-gel method. Silica gels were prepared from alcoholic solutions of tetraethylorthosilicate (TEOS) keeping the  $H_2O/TEOS$  and  $Et-OH/TEOS$  molar ratios constant and equal to 11.66 and 4, respectively. The IR spectra was carried out in the wet state, before or after gelation while the gel was still impregnated by pore liquor. The IR spectra of these gels, measured as a function of the gelation time, confirm that the final structure of the material is in relationship with the pattern in the late stages of this gelation process. The preliminary results of IR allows some structural considerations to be advanced about the final  $SiO_2$  glasses obtained.

*Keywords:* Sol-gel; infrared spectroscopy; glasses; structure

Se presenta un estudio de la estructura local de  $SiO_2$  preparado por la técnica sol-gel, utilizando espectroscopía infrarroja. Muestras de sílica gel fueron preparadas utilizando como precursor ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Las muestras analizadas corresponden a composiciones con una relación molar constante de etanol ( $Et-OH$ )/TEOS de 4 y de  $H_2O/TEOS$  de 11.66. Las mediciones de infrarrojo fueron efectuadas para tiempos de gelación intermedios en los cuales las muestras aún se encuentran húmedas. Se presentan espectros infrarrojos en función del tiempo de gelación y se discute la evolución estructural de las muestras para las etapas finales del proceso de gelación; estas mediciones confirman que la estructura final de la sílica gel está determinada por la estructura que presentan en estas etapas del proceso.

*Descriptores:* Sol-gel; espectroscopía infrarroja; vidrios; estructura

PACS: 81.20.Fw; 63.50.+x; 61.43.Fs

## 1. Introduction

Because of their excellent properties, silica glasses have been receiving considerable attention. The sol-gel process is particularly suitable for the preparation of oxide glasses and in recent years has gained scientific and technological importance [1, 2]. The sol-gel route is recognized as a good technique for forming thin films, coating and for the preparation of fibers and catalysts [3-5].

It is still difficult to prepare massive glasses, using the sol-gel route, with desirable shapes because of both fracture and bloating during firing. It is therefore of scientific and technological interest to study the structural developments occurring at various stages of the entire sol-gel to glass process and investigate the factors influencing structure and hence properties [6].

The rheological data demonstrate that there is a major evolution of structure during the sol-gel transition [7]. The system evolves from a sol, where there are individual particles more or less weakly interacting with each other, to a gel, which basically becomes a continuous molecule occupying the entire volume. Consequently, it is important to characterize the evolution of the structure of the sol during the gelation process.

According to Iler [8], the final structure occurs in three stages: 1) Polymerization of monomers to form particles; 2) Growth of particles; and 3) Linking of particles into chains, then networks that extend throughout the liquid medium, thickening it to a gel. During the development of these stages, the structure of silica gel goes from monomers that include isolated tetrahedral units, passing through molecules chains that are occasionally cross-linked and finally these molecules

chains entangle and form additional branches resulting in gelation; that is, a three-dimensional interconnection of the  $\text{SiO}_4$  tetrahedral units. In this process the final structure is in relationship with the sample preparation conditions, mainly the water contents [3,9]. The average value of the Si-O-Si angles in the fundamental structural units, determines very important features in the main structure of the silica gel, features such as: the presence of a predominant linear structure (linear chain of molecules) [9] or the presence of three- and four-members rings structure [10–13].

The IR spectroscopy has proven to be a very successful technique to follow the gelation process in silica and silicate systems [14] and in a general way the IR technique helps to understand the evolution and conformation of the  $\text{SiO}_2$  structure [6–13].

Several authors have reported detailed studies of the  $\text{SiO}_2$  structure, using mathematical deconvolutions of the IR absorption main bands. Some of them have reported that the shoulder of main stretching  $\text{SiO}_2$  band can be composed of a set of sub-bands. Kirk and Lange [15, 16], for example, have reported vibrational modes at 1254, 1170, and 1200  $\text{cm}^{-1}$ . These additional bands have been related to disorder-induced modes in amorphous  $\text{SiO}_2$  films. Seifert *et al.* [17] have suggested that the presence of two or more sets of  $\text{SiO}_2$  stretching bands that could be associated with the presence of two or more structure types present in the fully-polymerized glass, they found two component at 1157–1160  $\text{cm}^{-1}$  and 1209–1215  $\text{cm}^{-1}$  for the main stretching band shoulder at 1254  $\text{cm}^{-1}$ . Vukcetic has proposed a two-state model [18] for the  $\text{SiO}_2$  glass structure, in which there are at least two distinct populations of Si-O-Si angles within the tetrahedral network, with values near  $138^\circ$  and  $145^\circ$ . The relative proportion of Si-O-Si angles with this values can be inferred with the position and band intensities of the IR spectra. The position of the band in the IR spectra is in relationship with the  $\theta$  angle bond. The changes of frequency can be explained in terms of changes in the bond angle at the oxygen atom site, agree with Lucovsky [19], and the width of the bond-stretching band derives from a sum over a distribution of narrow modes, each associated with a particular Si-O-Si bond angle in the statistical distribution, and centered around the average value.

Other authors found that the central frequency of the mean stretching band 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$  scale monotonically with the oxygen atom concentration with values of 1075  $\text{cm}^{-1}$  in stoichiometry site to 940  $\text{cm}^{-1}$  in O doped amorphous silicon [20]. Boyd [21] reported a deconvolution of the main stretching band consistently in two distinct separate Gaussian profiles at 1050 and 1085  $\text{cm}^{-1}$ . He related this sub-bands to the existence of two different structure models of amorphous  $\text{SiO}_2$  disclaiming the generally accepted continuous random network arrangement (CRN).

In the present paper we study by IR spectroscopy the evolution of the local structure of  $\text{SiO}_2$  in the late stages of the gelation process, prepared with the sol-gel method. In this contribution, the kinetics studies have been conducted in the wet state, *i.e.*, before gelation or after gelation while

the gel was still impregnated by pore liquor. The purpose of the present study is: 1) to follow the structural evolution of the silica-gel during the gel-glass transition and 2) using a detailed deconvolution of the IR absorption bands, to give a qualitative interpretation of this structural evolution, on the base of variation of the position and relative intensities of founded sub-bands, that correspond to the coexistence of populations of different Si-O-Si angles, that determine the structural features of the silica gels.

## 2. Experimental procedure

The starting solutions were prepared by mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS), with distilled water and ethanol. We use a constant molar ratio of ethanol to TEOS of 4:1 and also a constant molar ratio of water to TEOS of 11.66. This last quantity corresponds to a percentage of water of 70 percent. These quantities correspond to the compositions used for coatings [22]. The solution was prepared mixing the TEOS and the ethanol separately, a homogenous solution of all the components was obtained mixing them, together with water, for about 15 minutes using magnetic stirrer. The process of gelation was carried out at room temperature. When the viscosity that accompanies the gelation reached a specific value the solid phase starts to appear (for these preparation conditions this point was reached 72 hours later). Pieces were dried at room conditions to form a powder. Various samples were prepared under the same conditions at different times of gelation. The time in which the samples and IR spectrum were obtained corresponds to the order of days between one to other. The first sample ( $T_1$ ) was taken 72 hours after the solution was prepared; the second one ( $T_2$ ) 36 hours later, the third one ( $T_3$ ) 36 hours after the second one, and so on with the rest of the samples: Two additional samples were taken: one of them ( $T_L$ ), one month later of the  $T_5$  and the last one ( $T_T$ ) two months later of  $T_5$ ; The  $T_T$  sample was annealed at 350°C for 30 minutes in order to remove organic residues and liquor of pores.

The infrared (IR) spectra were carried out in a Nicolet IR spectrometer model 205 FT-IR using the KBr pellet technique. We prepared the samples for IR measurements grounding the solid samples and the KBr finely, after that sample and KBr were mixed and grounded as little as possible to achieve good mixing in order to minimize the KBr contribution on the IR spectrum. The sample concentration in the mixture that we used was 0.4%. The disc was prepared under pressure using a hand operated press.

## 3. Experimental results and discussion

The infrared absorption spectra of gels in the range 400 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  obtained at different gelation times are presented in Fig. 1. From this figure is possible to observe well defined absorption bands. In these spectra, the band in the range 2500 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  (indicated by the number 1) corresponds to the

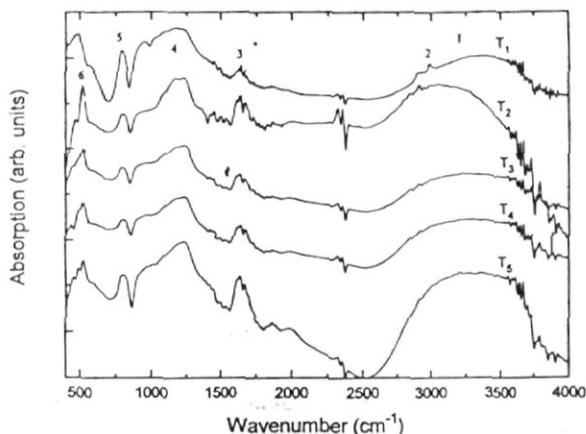


FIGURE 1. IR absorption spectra for samples at gelation times of  $T_1$  to  $T_5$ .

fundamental stretching vibrations of different hydroxyl groups [14]. It is composed of a superposition of Si-O-H stretching vibrations and very small contribution from the hydration of the KBr. The weak bands observed at around  $3000\text{ cm}^{-1}$  (indicated by the number 2) correspond to C-H stretching vibrations as evident from the TEOS [23]. The relative amplitude of these bands decreases with the increase of the gelation time, indicating the evolution of chemical reactions. It is possible to observe, from this figure, a small residual features near  $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  due to organic residues (ethanol or TEOS).

In the interval between  $3600$  and  $4000\text{ cm}^{-1}$  the bands are mainly due to overtones or combinations of vibrations of Si-OH or  $\text{H}_2\text{O}$ . The broad absorption band between  $3000$  and  $3600\text{ cm}^{-1}$  correspond to fundamental stretching vibrations of different hydroxyl groups. It is generally composed of a superposition of the following stretching modes:  $3400$  to  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspond to absorbed water;  $3540\text{ cm}^{-1}$  correspond to silanol groups linked to molecular water through hydrogen bonds;  $3660\text{ cm}^{-1}$  correspond to pair of surface Si and OH mutually linked by a hydrogen bond and internal Si-OH;  $3750\text{ cm}^{-1}$  correspond to free Si-OH on the surface of the gel.

The band at  $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  (indicating by the number 3) is assigned to the deformation of molecular water  $1620\text{ cm}^{-1}$  [14], the presence of this band indicates that very little molecular water, if any, remained in the gels at this stage; besides the KBr hydration contributes to this band [24]. An additional and very weak band near  $1650\text{ cm}^{-1}$  is observed, which could be due to residual ethanol [14].

In all the IR spectra of the gels studied in this work show two absorption bands at around  $450$  and  $850\text{ cm}^{-1}$  (indicated by number 5 and 6, respectively), which are characteristic of silicon oxides [25]. The lowest frequency vibration at  $450\text{ cm}^{-1}$  is a rocking mode in which the oxygen atom motion is out of the plane of the Si-O-Si bond; the band absorption at  $800\text{ cm}^{-1}$  is a bending vibration in which the oxygen is in the plane of the Si-O-Si bond and along the direction of the bisector of the Si-O-Si angle [26].

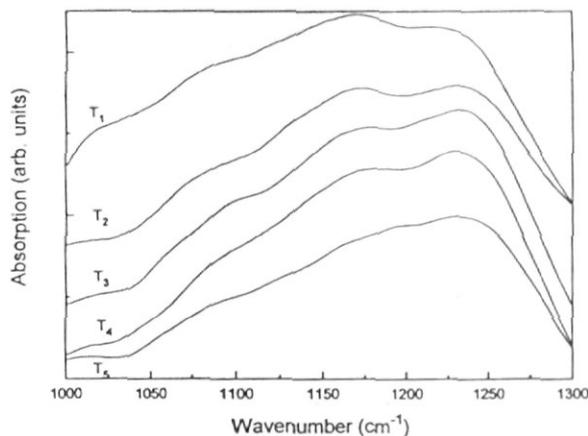


FIGURE 2. IR absorption spectra at  $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ , for samples at gelation times of  $T_1$  to  $T_5$ .

During the formation of a gel from the reaction of tetraethylorthosilicate (TEOS) and  $\text{H}_2\text{O}$  in alcoholic medium, a broad IR band appear from  $950$  to  $1350\text{ cm}^{-1}$  (indicated by the number 4) composed for two shoulders. The left shoulder at  $950\text{ cm}^{-1}$  is assigned to the vibration of Si-OH [27] and the right shoulder from  $1000$  to  $1350\text{ cm}^{-1}$  corresponds to asymmetric Si-O-Si stretching motions [26]. The right shoulder or band is more intense and is named the main band. This band indicates the formation of the  $\text{SiO}_2$  network, their intensity increase very rapidly according to the increase of connectivity of the  $\text{SiO}_2$  network (polymerization) produced by condensation reactions [14]. From the Fig. 1 is not evident to observe that this band could be composed of a combination of various sub-bands with a dominant peak or sub-band at  $1070\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ ; this band is a distinctive of the  $\text{SiO}_2$  IR spectra [15].

In Fig. 2 we show the spectra of the main IR band for samples  $T_1$  to  $T_5$ . In this figure we can observe that the shape of main IR band is changing according to the evolution of the gelation process, there is noticeable decrement at the left and central part of the band. The behavior of the main band, at  $1000$  to  $1350\text{ cm}^{-1}$ , reflects that at these stages of the gelation process, the chemical reaction is still present and the structural conformation is carrying out derived of the polymerization of monomers; forming and growing of particles; and linking of particles into chains.

In Fig. 3 a deconvolution on the IR spectra was carried out, for samples  $T_2$ ,  $T_5$  and  $T_L$  at the range corresponding to the main band. The spectra were decomposed in five absorption bands, which gave the best fitting to the experimental data. The dashed curves correspond to the measured absorption and the solid ones are the sum of the five absorption bands (dotted ones) obtained from the decomposition. As can be seen from these figures, the position of the bands are at about  $1010$ ,  $1075$ ,  $1160$ ,  $1200$ , and  $1240\text{ cm}^{-1}$  (indicated by sub-band 1 to 5 respectively); with variation of the order of  $25\text{ cm}^{-1}$ . We can observe that the relative amplitude of the bands strongly depends of the gelation time, indicating a structural evolution.

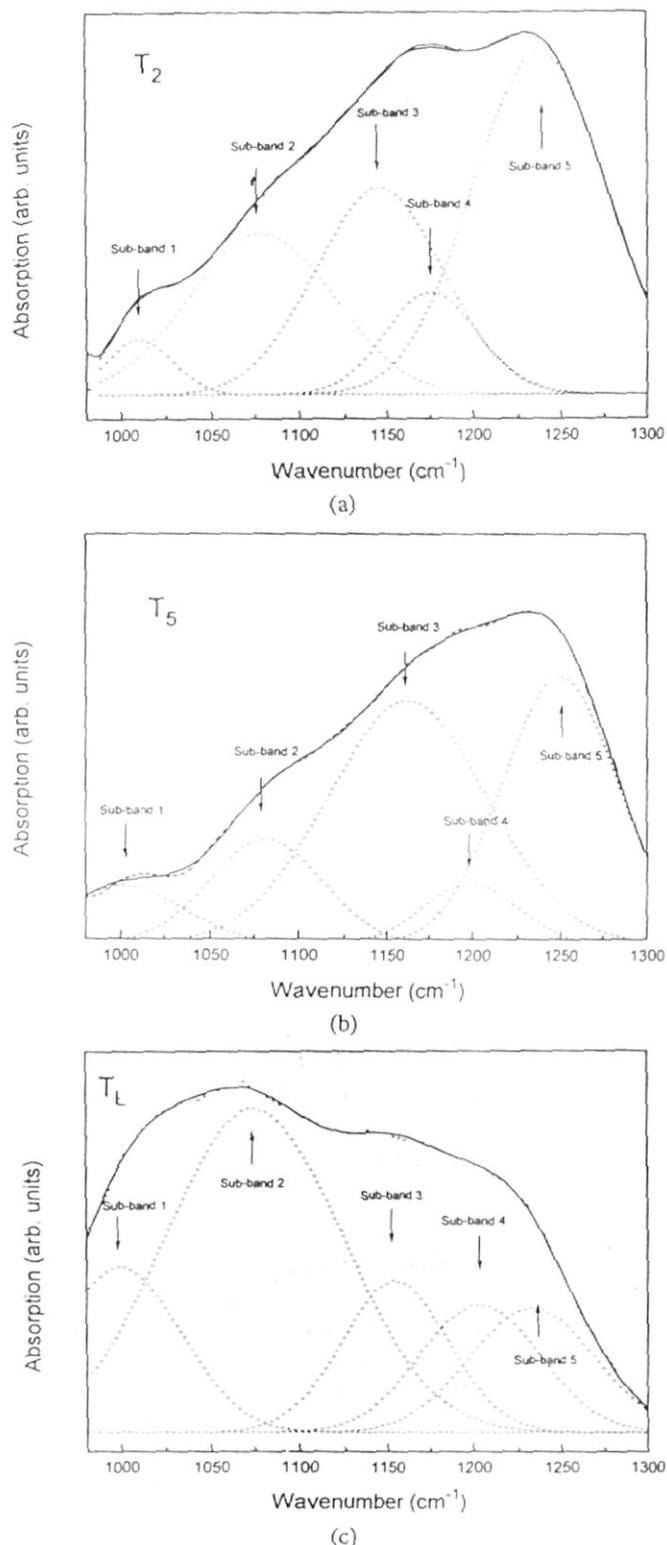


FIGURE 3. Deconvolution of the main IR absorption band at 970–1300  $\text{cm}^{-1}$  for: a) samples at gelation time of  $T_2$ , b) samples at gelation time of  $T_5$ , and c) sample at gelation time of  $T_L$ .

The band at about 1075  $\text{cm}^{-1}$ , sub-band 2, is the well-known stretching Si-O-Si band assigned to a optically active oxygen asymmetric stretch TO mode (in-phase motion of adjacent oxygen atoms) [19]. The 1010  $\text{cm}^{-1}$ , sub-band 1,

can be reflecting the existence of  $\text{SiO}_x$  species [20], the existence of these non-stoichiometric  $\text{SiO}_2$  species is very probable during the processes of hydrolysis and condensation.

The bands at 1160, 1200, and 1240  $\text{cm}^{-1}$ , indicated by sub-band 3 to 5, are very similar to the bands reported previously for thermally prepared  $\text{SiO}_2$  samples and have been assigned to: 1) disorder-induced modes coupling in amorphous  $\text{SiO}_2$  [15, 16]; 2) the presence of two or more structure types present in the fully-polymerized glass [17]; and 3) distinct populations of Si-O-Si angles within the tetrahedral network [18].

For the first stages in the gelation process (samples  $T_2$  and  $T_5$ , in Fig. 3) the sub-band at about 1240  $\text{cm}^{-1}$  is predominant over the band at about 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$ , whereas for very much higher times of gelation (sample  $T_L$ ), the situation is inverted and the band at about 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$  start to be dominant. Assuming that, the relative intensity of sub-band in the our IR spectra is in relationship with the numbers of sites with a particular Si-O-Si bond angle, we associate for the band at 1240  $\text{cm}^{-1}$  a near 180° Si-O-Si angle. This assignment is in agreement with Olsen *et al.* for the case of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  interface [28] and is also consistent with the simple force constant model [25, 29] that predicts an increase in frequency with increasing bond angle.

The variation in the relative intensities of the band at 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$  is in relationship with the formation of Si-O-Si angles of about 144° [9] and with existence of a CRN structure. At  $T_2$  and  $T_5$  the band at 1240  $\text{cm}^{-1}$  is large respect to the band at 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$ , at  $T_L$  this fact is inverted and the intensity of the band at 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$  start to be predominant. It is possible to observe, from the Fig. 3, how the relative intensity of the sub-band at 1160  $\text{cm}^{-1}$  (sub-band 3) decrease according to the increasing of the gelation time. This fact can be associated to evolution of the chemical reaction still present at this stages of gelation, also is associated to the increment of sites with Si-O-Si angles near to 180° and O-Si-O bonds angles greater that 110°. On the contrary, the sub-band 4 has an increment of its relative intensity according to the gelation time.

The bands, 1160 and 1240  $\text{cm}^{-1}$ , have been associated to the presence of populations of sites with angles of Si-O-Si greater than 144°, and are interpreted as due to the formation of a linear or chain-like structure which is obviously a highly disordered structure. These conditions obviously results in a more open structure [9] very different to the well accepted CRN structure of  $\text{SiO}_2$  prepared by thermal methods.

Figure 4 shows a deconvolution of the main IR absorption band for the sample  $T_T$  (the annealed sample), in this figure it is possible to appreciate the great similarity of this band with the IR reported for silicon oxides prepared by thermal methods [19], for this figure we can observe that the dominant feature of this band is the sub-band at 1070–1080  $\text{cm}^{-1}$ , the bands at 1160, 1200, and 1240  $\text{cm}^{-1}$  are still present, but their intensities have diminished respect to the intensities that we observed at  $T_2$ ,  $T_5$ , and  $T_L$ . This indicates that the final

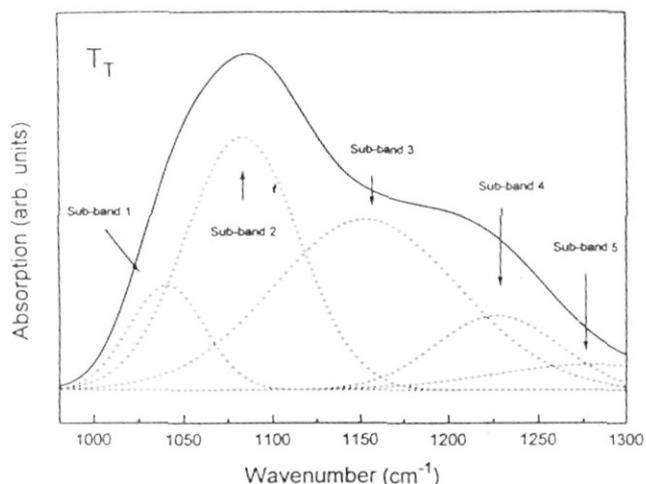


FIGURA 4. Deconvolution of the main IR absorption band at 970–1300  $\text{cm}^{-1}$  for the sample at gelation time of  $T_T$  and annealed at 350°C for 30 minutes.

structure for this sample is like a CRN structure, and the  $144^\circ$  Si-O-Si bond angle are majority favoring the three-dimensional interconnection of tetrahedral  $\text{SiO}_2$  units.

The results, we show, indicate that the material for the stages with times of gelation between  $T_1$  and  $T_L$ , it is not fully hydrolyzed, presents a structure deviate from  $\text{SiO}_2$  stoichiometry, and the sites with Si-O-Si bond angle greater than  $144^\circ$  are majority. For these sample the spectra reflect the co-existence of different structures and presence of out of

stoichiometry  $\text{SiO}_x$  species. For samples with a large time of gelation and annealed, the dominant structure is the CRN structure and the dominant specie is the  $\text{SiO}_2$ .

## 4. Conclusion

The IR spectra can be a useful tool to follow the structural changes which occur when the gelation is in course. The results presented in this work indicate that when the gelation process occurs an evolution in the structure takes place, in which the number of sites with Si-O-Si bonds angles greater than  $144^\circ$  and O-Si-O bond angles greater that  $110^\circ$  are increased with the gelation time, becoming to a linear chain structure in the late stage of gelation.

The results indicate us that the presence of the bands at 1160, 1200, and 1240  $\text{cm}^{-1}$  are very similar to the bands due to a disorder-induced mode coupling in amorphous  $\text{SiO}_2$  and to the presence of two or more structure types consequence of distinct populations of Si-O-Si angles within the tetrahedral network.

We conclude that, during the gelation process: the structure presents a polymeric character and a predominant linear chain structure.

## Acknowledgments

This work was partial supported by the FAI-UASLP under grants nrs. C96-FAI-1-3.3 and C97-FAI-01.6.6

1. H. Dislich, *Angew Chem.* **10** (1971) 363.
2. S. Sakka, *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 22. Glass III, (Academic Press, New York, 1982)
3. C.J. Brinker and G.W. Cherer, *In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, Inc., 1990)
4. A.H. Boonstra and C.A.M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids* **105** (1988) 201
5. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1988) 51.
6. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 57.
7. L.L. Hench and J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
8. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, (Wiley, New York, 1979).
9. J.R. Martínez *et al.*, *J. Chem Phys.*, (accepted, 1998).
10. S.V. King, *Nature* (London) **213** (1967) 1112.
11. P. Dean, *Nature* (London) **210** (1966) 257.
12. F.L. Galeener, *Solid State Commun.* **44** (1982) 1037.
13. F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49** (1982) 53.
14. G. Orcel, J. Phalippou, and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986) 114.
15. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1255.
16. P. Lange, *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 3532.
17. F.A. Seifert, B.O. Mysen, and D. Virgo, *Am. Mineral* **67** (1982) 696.
18. M.R. Vukcetic, *J. Non-Cryst. Solids* **11** (1972) 25.
19. G. Lucovsky, M.J. Mantini, J.K. Srivastava, and E.A. Irene, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5** (1987) 530.
20. P.G. Pai, S.S. Chao, Ytakagi, and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 689.
21. I. W. Boyd, *App. Phys. Lett.* **5** (1987) 418.
22. L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 227.
23. A. Bertoluzza *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **48** (1982) 117.
24. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, third Edition, (Academic Press, USA, 1990).
25. F.L. Galeener, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 4292.
26. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev.* **B15** (1979) 4030.
27. A. Durán, J.M. Fernández-Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 69.
28. J.E. Olsen and F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 1353.
29. F.L. Galeener and P.N. Sen, *Phys. Rev.* **B17** (1978) 1928.



ELSEVIER

January 2000

Materials Letters 42 (2000) 25–32

**MATERIALS  
LETTERS**

www.elsevier.com/locate/matlet

# The effect of ball milling dispersion on the optical properties of organic dyes trapped in silica films by the sol–gel method

L.L. Díaz-Flores <sup>a</sup>, J.J. Pérez-Bueno <sup>b</sup>, Y.V. Vorobiev <sup>c</sup>, J.R. Martínez <sup>d</sup>, F. Ruíz <sup>e</sup>,  
F. Pérez-Robles <sup>c</sup>, J. González-Hernández <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Tecnológico de Saltillo, V. Carranza 2400, Saltillo, Coahuila, Mexico

<sup>b</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Centro Universitario, C.P. 76010, Querétaro, Qro., Mexico

<sup>c</sup> Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, Facultad de Química, Cerro de las Campanas s/n, Centro Universitario, C.P. 76010, Querétaro, Qro., Mexico

<sup>d</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

<sup>e</sup> Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

Received 2 February 1999; received in revised form 29 June 1999; accepted 30 June 1999

## Abstract

Silicon dioxide coatings containing different types of dyes were prepared using the sol–gel method. It is found that the optical density of the coatings depends on both the dye concentration and on the degree of dye agglomeration. Coatings in which the dye forms aggregates show lower optical density than those in which the dye is better dispersed in the glass matrix. Dispersion of the dye in the starting material is achieved by a ball milling process. A simple model is used to explain the dependence of the optical density on the size of the dye aggregates. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Dye; Agglomeration; Optical density; Ball milling; Dispersion; Sol–gel coatings

## 1. Introduction

It has been previously shown that the sol–gel method [1] has the ability to incorporate dyes in inorganic metal oxide matrices at low temperature [2–4]. The doped materials can be prepared in the form of monolithic glasses or in thin coatings. The classic sol–gel process of preparing metal oxide glasses, for instance, SiO<sub>2</sub>, involves hydrolysis and polycondensation of alkoxides, e.g., tetraethyl or-

thosilicate (TEOS). This process leads to a gel that can be dried and sintered into a solid glass. The incorporation of the organic dye is done in the starting material, before it gels. In some cases, organic dyes are superior to inorganic dyes from the point of view of light absorption which is usually much higher, and also because there is a wide diversity (many thousands) of available organic dyes. It has been shown that the fluorescence efficiency of a dye is enhanced when it is trapped in an inorganic host matrix and that it is suppressed when it is trapped in an organic media such as polymethylmethacrylates [5]. Due to these facts, organic laser dyes have been reported as materials that have desir-

\* Corresponding author.

able properties in applications requiring optical gain [6–8].

Of special interest is to ensure that the incorporated dye is well-dispersed and homogeneously distributed in the inorganic host matrix. Nevertheless, some of the dyes tested tend to form aggregates at moderate concentrations. The presence of these aggregates strongly affects the shape and intensity of the optical absorption spectra of the coatings. For example, two bands have been observed in the absorption spectra of rhodamine B 6G and oxazine 4. For these cases, the longer-wavelength band is ascribed to a monomer molecule and the shorter one to a dimer [6]. Similarly, thermally evaporated organic dye-metal oxide composites show absorption spectra, which intensity and shape depend on the dye concentration [9]. For instance, it has been found that the band at about 600 nm in the absorption spectra of copper-phthalocyanine embedded in a  $\text{SiO}_2$  matrix, disappears at low dye concentration. This observation is interpreted as due to dye agglomeration [9].

In the present work, we have used the sol-gel method to prepare  $\text{SiO}_2$ -based coatings containing different types of dyes at various concentrations.

Using optical absorption, micro-fluorescence and atomic force microscopy (AFM) measurements, we found that the dispersion of the dye, in the  $\text{SiO}_2$  matrix, can be strongly improved by ball milling of the starting material. Milling produces an important increase in the intensity of the bands in the absorption spectra of the doped coatings. A phenomenological approach, which takes into account the size of the dye particles and the degree of agglomeration, is used to model the optical density of the coatings.

## 2. Experimental methods

Two dyes were used to exemplify the effect of ball milling on the dispersion of the dye in the coating. The common names of these dyes are: FD&C Yellow No. 5 (Tartrazine) and 41000 C.I. Basic Yellow 2 (bright yellow or macrilon yellow), hereafter they will be denoted as Y5 and MY, respectively. The molecular structure of the two dyes is shown as inserts in Figs. 1 and 2, respectively.

In order to obtain the colored glass coatings, a precursor material composed of TEOS, water, ethanol

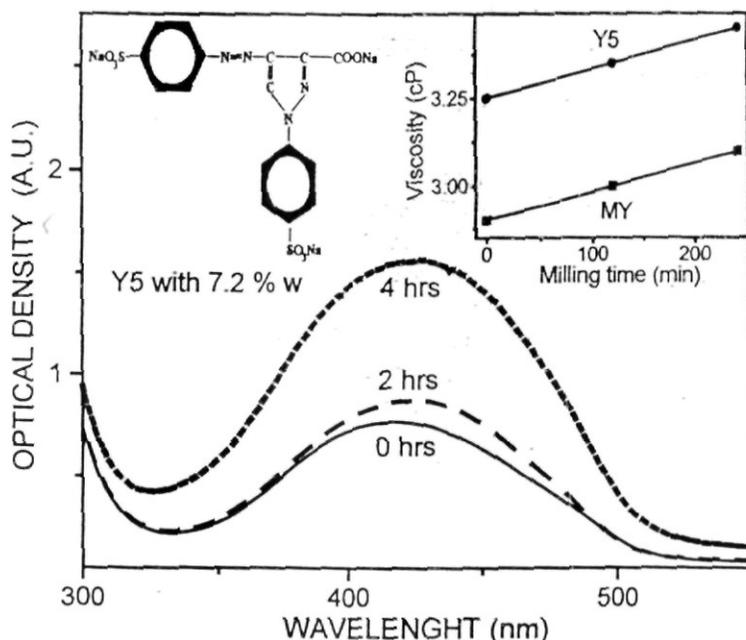


Fig. 1. Typical optical density vs. wavelength for the  $\text{SiO}_2$  coatings that contain 7.2 wt.% of the Y5 dye. The milling time is indicated in the figure. The chemical structure of the Y5 molecule and the dependence of the viscosity on milling time are also shown.

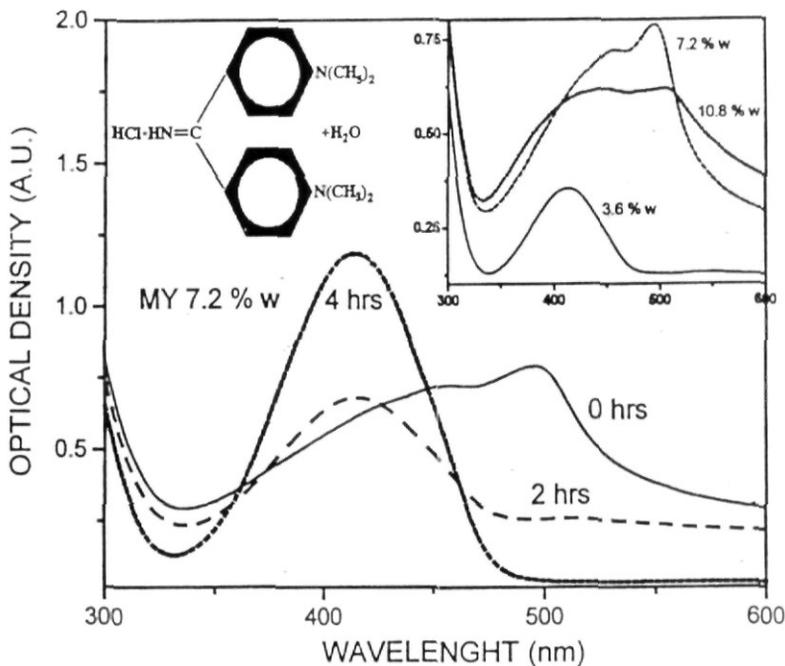


Fig. 2. Typical optical density vs. wavelength for the  $\text{SiO}_2$  coatings that contain 7.2 wt.% of the MY dye. The milling time is indicated in the figure. The dependence of the optical density on the dye concentration and the chemical structure of the MY are also shown.

and dye was prepared. The ethanol to TEOS and water to TEOS molar ratios were 4:1 and 11:1, respectively. This composition has proven to give good quality  $\text{SiO}_2$  coatings [10]. The TEOS was dissolved in the ethanol using magnetic stirring for 15 min. The suspension of dye in water was added to the ethanol-TEOS solution to form the starting material. To catalyze the gelation/condensation reaction,  $3.4 \times 10^{-4}$  mol of *o*-phosphoric acid were added for each mole of TEOS. Coatings with estimated amounts of 3.6, 7.2 and 10.8 wt.% of the dye were prepared. The colored coating on microscope slide glass substrates were obtained using a dip coating apparatus. The glass substrate was immersed in the starting material, when its viscosity was of about 3 centipoises, and then removed at a constant speed of 8 mm/s. Under these conditions, the film thickness was approximately 870 nm. Before the coating was prepared, the starting material in some cases was subjected to the ball milling process. For that, a plastic container with diameter 3.15 in. was used operating at 55 rpm (0.39 of  $V_c$ ,  $V_c$  being the critical velocity [11]) with a mixture of ceramic balls

1 and 2 mm in diameter. The balls-to-suspension volume ratio was about 2:1. The milling times were 2 and 4 h. After 4 h of milling, no appreciable changes in the coating properties were detected.

The optical density measurements were carried out in a UV-VIS Perkin-Elmer spectrophotometer Lambda 2, the AFM analysis was done using a nanoscope IIIa from Digital Instruments and the micro-fluorescence measurements were taken with a home made apparatus. In this latter experiment, the sample is placed in the bench of an optical microscope and illuminated with blue light for excitation. The room temperature fluorescence is collected by a video camera and registered with a TV monitor.

### 3. Experimental results

Fig. 1 shows the optical density, in the range from 300 to 600 nm, for coatings that contain 7.2 wt.% of the Y5 dye, obtained from starting materials with and without milling. The continuous curve corresponds to the coatings for which the starting materi-

als were not milled and the broken and dotted curves were obtained for coatings whose starting materials were milled 2 and 4 h, respectively. The spectra show an absorption characteristic of the Y5 dye with a band at about 420 nm, the intensity of this band increases with the amount of the dye (not shown) and with the milling time. The shape of the optical density curve for these coatings does not depend on the concentration or aggregation of the dye in the range investigated. At the upper-right corner of this figure, the viscosity of the starting materials, containing both the MY (square dots) and the Y5 (circular dots) dyes, before and after the milling process for 2 and 4 h is shown. The viscosity before milling is 2.9 and 3.25 centipoises for the starting materials containing the MY and Y5 dye, respectively. After the milling process, the viscosity increased monotonically with the milling time, however, the total increase after 4 h of milling was less than 10%. Despite the slight increase in viscosity, no difference in thickness of coatings was detected from the scanning electron microscopy cross-section analysis. It was important to check the thickness dependence on the milling because the optical density of the coatings depends on it. In the same figure, the molecular structure of the incorporated dye is also shown.

Fig. 2 shows the optical density, in the range from 300 to 600 nm, for coatings containing 7.2 wt.% of the MY dye, obtained from starting materials with and without milling. The continuous curve corresponds to the coating for which the starting material was not milled and the broken and dotted curves to coatings with milling for 2 and 4 h, respectively. For this case, the milling process not only enhanced the amplitude of the absorption spectra, but also changed its shape. The continuous curve has two bands which, according to a Gaussian deconvolution, are at about 420 and 480 nm. The higher wavelength band vanished and the intensity of the lower wavelength band increased with the milling time. After 4 h of milling, the amplitude of the latter band has increased more than twice. The dependence of the spectral shape on the MY dye concentration, for samples obtained from starting materials without milling, is shown as an insert at the upper-right corner of Fig. 2. The absorption spectra for samples with 3.6, 7.2 and 10.8 wt.% of the MY dye are presented. As can be seen, a decrease in the dye concentration reduces the spec-

trum to one band with lower amplitude located at the same position as that observed in the coatings prepared with starting materials that were milled. Results similar to this, in which the multiple bands in the absorption spectra of different dyes trapped in inorganic matrices have been observed, were re-

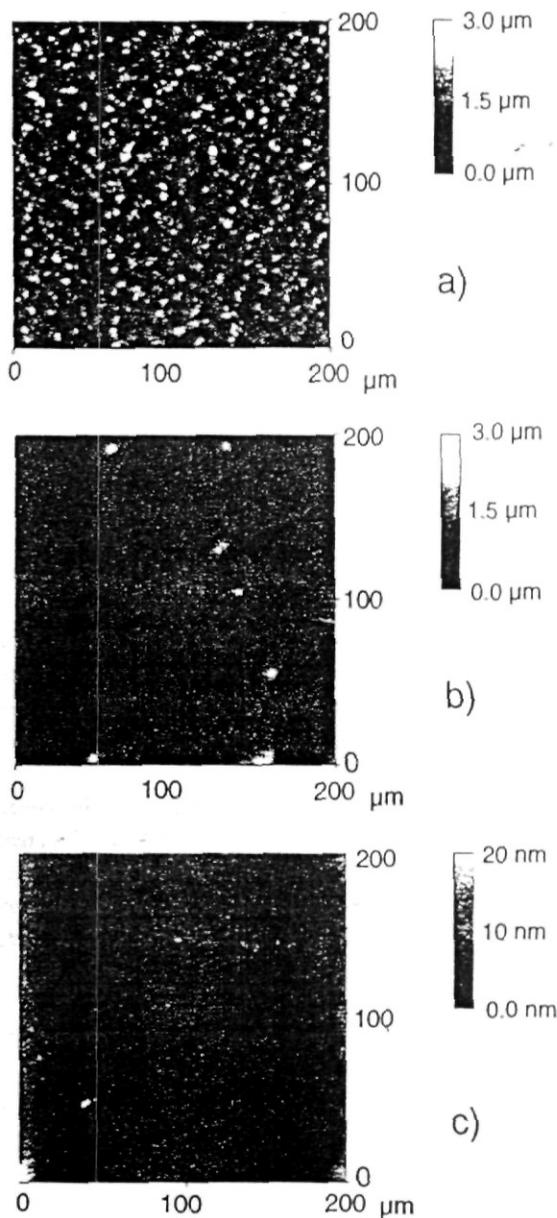


Fig. 3. Atomic force images for a pure  $\text{SiO}_2$  coating (c) and for  $\text{SiO}_2$  coatings that contain 7.2 wt.% of the Y5 (b) and the MY (a) dyes. Coatings containing a dye were prepared from starting materials without milling.

ported and interpreted as due to dye aggregation in Refs. [6,9].

Fig. 3 shows typical AFM images of the surface morphology, in the area of  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ , for coatings containing: (a) the MY dye, (b) the Y5 dye and (c) without any dye. This latter coating was prepared using the same conditions and the same TEOS/water/ethanol composition, and is included as a reference. The coatings, containing the dyes, were prepared from starting materials without milling. The vertical scale is indicated by the shaded bars at the right side of the micrographs, the white spots in the surface micrographs indicate elevated regions. The two samples that contain dyes show surface features with height of about  $1 \mu\text{m}$  and lateral dimensions of about the same size, although it is clear that the samples containing the Y5 dye only exhibit few of these features. The glass coating with no dye shows a much smoother surface with features in the nanometer size range. Notice that in this latter case, the vertical scale is of only 10 nm per division. As will be shown later in the text, the features in the surface micrographs of the samples with the YM dye are associated with dye aggregation into particles with size of about  $1 \mu\text{m}$ .

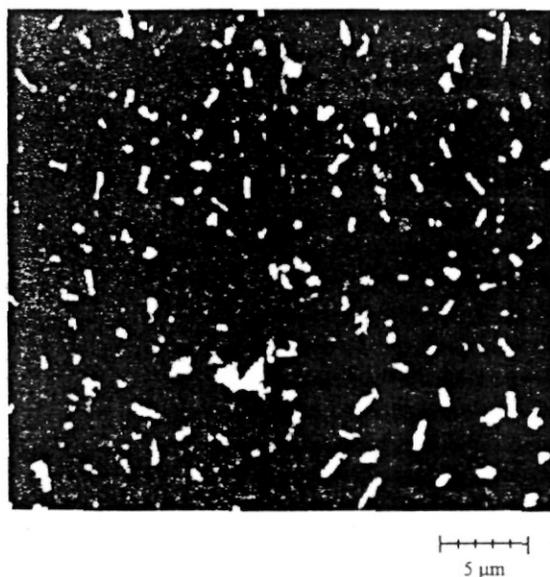


Fig. 4. Fluorescence surface map for a  $\text{SiO}_2$  coating that contains 7.2 wt% of MY dye. The coating was prepared from starting materials without milling. The bright spots correspond to dye aggregates.

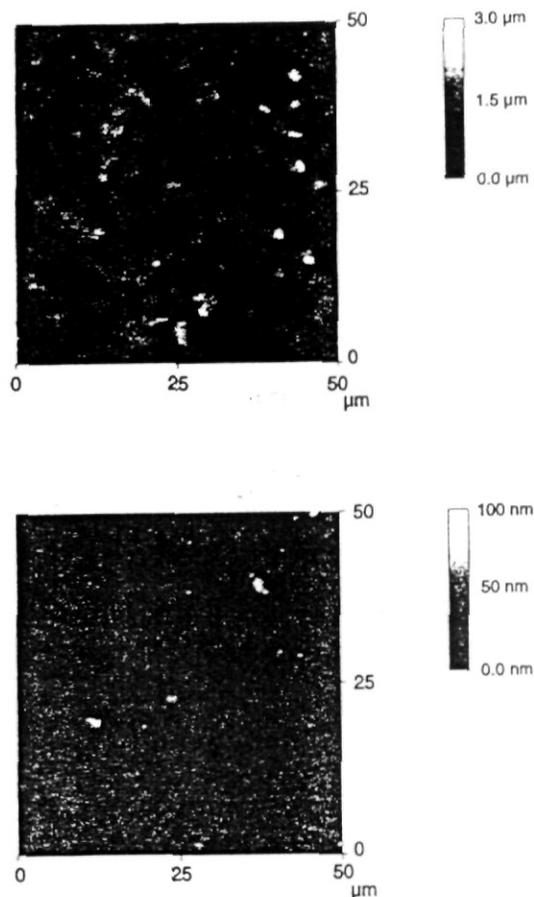


Fig. 5. Atomic force surface images for the  $\text{SiO}_2$  coatings that contain MY dye. The coatings were prepared from starting materials before (top) and after (bottom) the milling process.

Fig. 4 shows a typical fluorescence surface map for the sample prepared from starting materials containing the MY dye without milling. The bright spots, of about  $1 \mu\text{m}$  in size, correspond to the fluorescent dye particles. Samples containing the same dye and prepared from starting materials that were milled for 4 h show a uniform fluorescence map in the whole illuminated area. This result indicates that the dye has a much better dispersion through the coating volume, impossible to resolve with the optical microscope. The fluorescence measurements were also done in coatings containing the Y5 dye, and again, the results show a uniform fluorescence map without detectable bright spots.

Fig. 5 shows typical AFM images, in an area of  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , of the surface morphology for a coat-

ing prepared from a starting material containing 7.2 wt.% of the MY dye, without (top) and with milling for 4 h (bottom). Notice that the vertical scales are different, for the top image it is in micrometers whereas for the bottom one it is in nanometers. From this result, it can be deduced that milling process reduces the size of the dye aggregates.

Fig. 6 shows typical AFM images, in an area of  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ , of the surface morphology for a coating prepared from a starting material containing 7.2 wt.% of the Y5 dye, without (a) and with milling for 4 h (b). These micrographs were taken in regions that did not show the big dye particles observed in larger areas as those observed in Fig. 3(b). Again, the effect of milling is clear: in the image that corresponds to coating obtained from starting materi-

als without milling, the size of the agglomerates is less than  $1 \mu\text{m}$ , and it is clearly reduced by the milling.

#### 4. Discussion

It has been shown that under the same preparation conditions, organic molecules embedded in  $\text{SiO}_2$  glass coating can have different degrees of agglomeration. We have noticed that the dye agglomeration occurs in the starting materials, which form a suspension of dye particles. According to our results, a better dispersion, which can be achieved by ball milling, produces a larger optical density of the coatings. A simple model is used to explain the increase in the optical density in the inhomogeneous coatings of thickness  $L$ . We assume that each aggregate has a cubic shape with  $N_0$  dye molecules also cubic with a lateral dimension  $a$ , thus, the dimension of the aggregate is  $a(N_0)^{1/3}$ . From the structure of the molecules studied,  $a$  has a value of about 1 nm. Let  $n$  and  $N$  be the number of aggregates and the number of dye molecules in  $1 \text{ cm}^3$ , respectively, then  $N = (N_0)n$ .

We will denote with  $S_\Sigma$  the total area of the aggregates and  $S$  the illuminated area of the film. Then,  $LS$  is the volume of the illuminated film and

$$S_\Sigma = a^2 (N_0)^{2/3} nLS. \quad (1)$$

We define

$$N_\Xi \equiv S_\Sigma/S = a^2 (N_0)^{2/3} nL = a^2 nL (N_0)^{-1/3}. \quad (2)$$

If we take  $\psi$  as the absorption probability for one of the dye molecules placed in a light beam with the cross-section not exceeding its area, then, the attenuation of the incident light beam will be  $e^{-\psi}$ , and the corresponding absorption probability for an aggregate will be  $\psi(N_0)^{1/3}$ . The total optical density  $\Psi$  of the doped layer is  $N_\Xi$  times larger (here we assume that  $N_\Xi$  is larger than 1; the different options are analyzed below):

$$\begin{aligned} \Psi &= N_\Xi \psi (N_0)^{1/3} = a^2 (N_0)^{2/3} nL \psi (N_0)^{1/3} \\ &= \psi a^2 nL. \end{aligned} \quad (3)$$

The last expression can be used to estimate the value of  $\psi$ . For this purpose, we use the experimen-

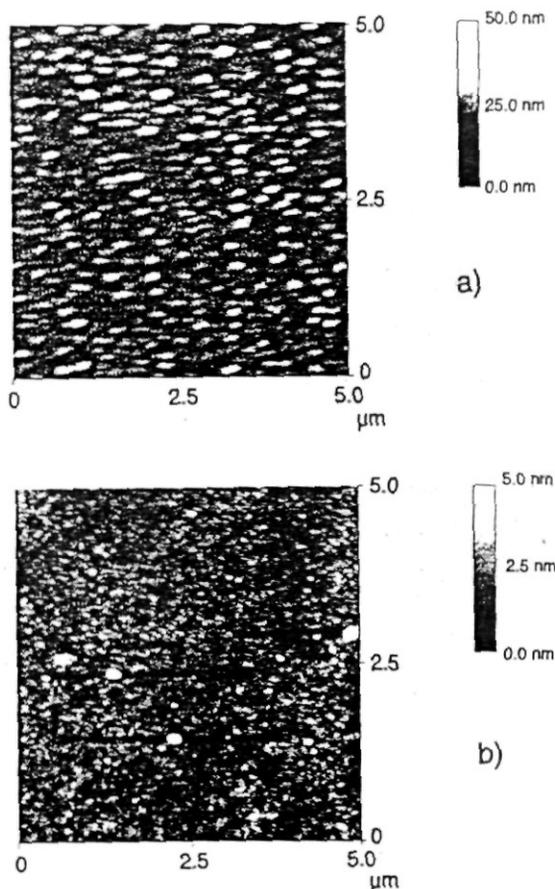


Fig. 6. Atomic force surface images for the  $\text{SiO}_2$  coatings that contain the Y5 dye. The coatings were prepared from starting materials before (a) and after (b) the milling process.

tal optical density, at the maximum of the main absorption band, as  $\Psi = 1$  for a coating prepared from the starting material after 4 h of milling. Knowing that  $L = 0.8 \mu\text{m}$  and that  $N$  has an approximate value of  $7.2 \times 10^{20} \text{ mol/cm}^3$ , we obtain:

$$\psi = 1/a^2LN = 1/576 = 0.001736.$$

Depending on the degree of aggregation and the thickness of the layer,  $L$ , two cases for the total optical density can be analyzed.

(I) When the degree of aggregation is high,  $N_0$  is large and  $N_{\Xi} \ll 1$ . In this case, only the fraction  $N_{\Xi}$  of the total illuminated area of the coating will be absorbing.

The light intensity passing through the coating will be:

$$I = I_0 N_{\Xi} e^{-\Psi'} + I_0(1 - N_{\Xi}) = I_0 e^{-\Psi^*}, \quad (4)$$

where  $\Psi' = \psi(N_0)^{1/3}$  and  $\Psi^*$  is the effective optical density of the coating. This gives:

$$e^{-\Psi^*} = 1 - N_{\Xi}(1 - e^{-\Psi'}). \quad (5)$$

In the particular case where  $N_{\Xi} \ll 1$ , the quantity  $N_{\Xi}(1 - e^{-\Psi'})$  in Eq. (5) is much less than 1, therefore, taking the logarithm in both sides of Eq. (5), and expanding the exponent at the right-hand side in

a Taylor series, we obtain, taking only the first term of the series,

$$\Psi^* = N_{\Xi}(1 - e^{-\Psi'}) \quad (6)$$

or

$$\Psi^* = a^2(N_0)^{-1/3}NL\left(1 - \exp\left[-\psi(N_0)^{1/3}\right]\right). \quad (7)$$

Since we are assuming large agglomerates, the exponential term can be neglected and the effective optical density written as:

$$\Psi^* = a^2NL(N_0)^{-1/3} \quad (8)$$

For instance, taking the value of  $\psi$  calculated above and  $N_0 = 10^9$ , for which the aggregate size,  $\alpha(N_0)^{1/3}$ , is about  $1 \mu\text{m}$ , we obtain for the quantity  $\psi(N_0)^{1/3}$  the value of 17.36, and therefore, the exponential term is much less than 1. Dye aggregates with an average size of  $1 \mu\text{m}$  are observed by AFM in coatings prepared from suspensions containing the MY dye without milling.

According to Eq. (8), the effective optical density decreases with the increase of the degree of aggregation (i.e., with  $N_0$ ), and does not depend on the individual optical characteristics of the molecule  $\psi$ .

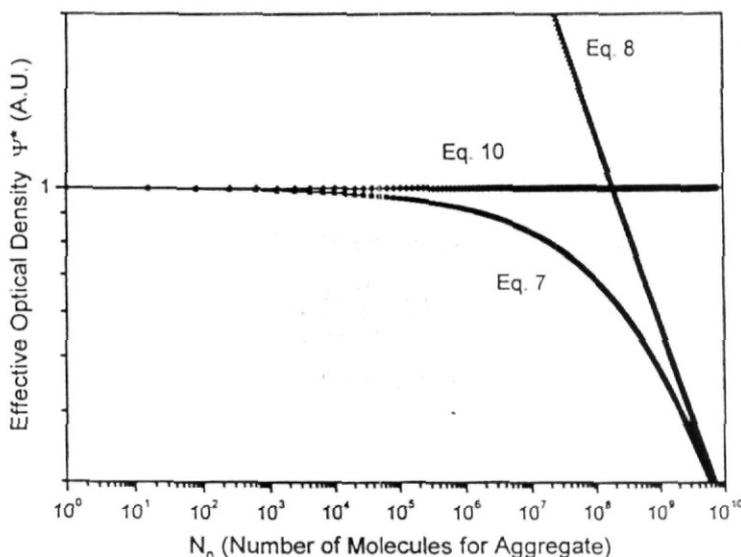


Fig. 7. The effective optical density vs. the number of molecules for each aggregate. The curves that correspond to the Eqs. 8 and 10 give the extreme cases of large and small aggregates, respectively. The general case is shown by the curve of Eq. 7.

(II) The percentage of the colorant is rather high with a small degree of agglomeration. In this case, it can be assumed that the total area of the dye particles is larger than the illuminated coating area and therefore, the light passing through the coating is absorbed by more than one agglomerate. In other words,  $S_x$  exceeds  $S$  ( $S_x > S$ ), and since  $S_x = N_{\Xi} S$ , it is concluded that  $N_{\Xi} > 1$ .

For these well-dispersed solutions with relatively small aggregates, the power of the exponential function in Eqs. 6 and 7 (if we could assume that they are still valid), is less than 1 and the effective optical density, to a first approximation, takes the form:

$$\Psi^* = N_{\Xi} \Psi' = \psi N_{\Xi} (N_0)^{1/3}. \quad (9)$$

The above expression is valid for aggregates not larger than few hundred ångströms.

Using Eq. (2), the effective optical density in Eq. (9) can be written in terms of  $N$  and with no explicit dependence in  $N_0$ , that is:

$$\Psi^* = \psi a^2 LN, \quad (10)$$

which, quite naturally, coincides with Eq. (3).

Fig. 7 shows a plot of  $\Psi^*$  vs.  $N_0$ , the curve labeled with the number 7 corresponds to the general expression for the optical density, given by Eq. (7). The lines labeled by the numbers 8 and 10 correspond to the extreme cases of large (Eq. (8)) and small (Eq. (10)) aggregates. From the AFM analysis in the coatings with the YM dye without the milling process, the size of the dye particles are of about 1  $\mu\text{m}$  and they are reduced to about 0.1  $\mu\text{m}$  in samples which starting material was milled for about 4 h. The size of such aggregates corresponds to  $N_0$  values of  $10^9$  and  $10^6$ , respectively. From curve 7 in Fig. 7, it is seen that the increase in the effective optical density due to milling is of about the factor of two, which agrees with the experimental observations. For coatings containing the Y5 dye, the aggregates are smaller, probably below 100 nm for samples prepared from suspension without milling, and their size is reduced by the milling process to values which are difficult to estimate with the AFM measurements. In this case from Eq. (8), the increase in the effective optical density due to the milling process is about 1.3 times, which is of the same order of magnitude than the experimentally observed.

## 5. Conclusions

Different types of dyes have been incorporated in sol-gel made coatings. The dye agglomeration has been studied in samples prepared from starting materials with and without milling. It is found that the milling process reduces the degree of dye agglomeration which, in turn, results in an increase in the optical density of the coatings. We have used a phenomenological model to relate the increase in the optical density with the size of the dye aggregates. The calculated optical density, as a function of the size of the aggregates, agrees well with the size measured using AFM and micro-fluorescence measurements.

## Acknowledgements

This work was partially supported by CONACyT and COSNET, Mexico.

## References

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of the Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
- [2] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Chem. Phys.* 88 (1984) 5956.
- [3] D. Avnir, V.R. Kaufman, R. Reisfeld, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 395.
- [4] C. Whitehurst, D.J. Shaw, T.A. King, *SPIE Proc. (Sol-gel Optics)* 1328 (1990) 183.
- [5] F. Salin, G. Le Saux, P. Georges, A. Brun, C. Bagnall, J. Zarzycki, *Opt. Lett.* 14 (1989) 785.
- [6] Y. Kobayashi, Y. Imai, Y. Kurokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1988) 198.
- [7] G.B. Alstshuler, V.A. Bakhanov, E.G. Dulneva, A.V. Erofeev, O.V. Mazurin, G.P. Roskova, T.S. Tschkhonskaya, *Opt. Spectrosc. (USSR)* 62 (1987) 709.
- [8] B. Dunn, J.D. Mackenzie, J.I. Zink, O.M. Stafsudd, *SPIE Proc. (Sol-gel Optics)* 1328 (1990) 174.
- [9] S. Jager, *Thin Solid Films* 286 (1996) 154.
- [10] J.R. Martínez, F. Ruíz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.* 109 (17) (1998) 7611.
- [11] B.A. Wills, in: *Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, 2nd edn., Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 176.

# DESIGN OF A DIP COATING APPARATUS FOR SOLUTIONS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

J. A. de la Cruz<sup>2</sup>, J. R. Martínez<sup>1</sup>, E. Vázquez<sup>2</sup>, F. Ruiz<sup>1</sup>

## ABSTRACT

*A simple design of a dip-coating apparatus, for preparing thin films and coatings by the sol-gel method is presented. Basically, The dip coating apparatus consists of a controlled speed withdrawal mechanical system and a small control unit. The main functions of the control unit are: 1) to keep the withdrawal speed regulated and 2) to control the motion of the withdrawal direction. The control unit uses the pulse width modulation (PWM) scheme, in open loop mode, to control the speed of a small dc motor. The system is able to keep the withdrawal speed constant in an approximate range of 1 mm/s to 3.5 mm/s. The microstructure characteristics of the films, fabricated by dip-coating apparatus, were monitored using atomic force microscopy. The samples were prepared from alcoholic solutions of the tetraethylortosilicate (TEOS).*

## 1. INTRODUCTION

Optical, electronic, abrasion, barrier and protective coatings are extensively used in modern technology. This kind of thin film can be formed from solutions using dipping, draining or spinning methods [1]. Sol-gel processing is now well accepted as a technology for forming thin films and coatings. In the sol-gel process a solution is gelled through hydrolysis-polymerization and converted to an oxide glass by heating at relatively low temperature [2]. Glasses and glass-ceramic in the form of bulk, fiber, sheet and coating film can be prepared by this method. The sol-gel process has been suggested as an alternative to some of these methods for applying coatings [3,4]. Currently, the majority of sol-gel coatings are applied by dipping. This is a simple approach that allows the properties of the solution to control the deposition. In this technique a substrate is lowered into a vessel containing the solution, then a meniscus develops at the contact of the liquid and the substrate. As the substrate is withdrawn, the meniscus behaves according to the physical properties of solutions (viscosity, surface tension, and time sol-gel) generating a continuous film on the substrate. The process is frequently a batch operation, certainly on the laboratory scale. However, the batch process can be scaled up; a schematic of this process based on the process at Schott Glaswerk [5] is shown in Fig. 1. The batch dip-coating process divided into five stages: immersion, start-up, deposition, drainage, and

evaporation [6]. In this contribution we present the design of a dip coating apparatus using the immersion technique. In the coating immersion system we can make coatings in which the films are typically thinner than one-micron, uniform over large areas, and adherent. The substrate is withdrawn at constant speed.

## 2. APPARATUS

In the dip coating system, films were applied to microslide substrates by the dip-withdrawal method in which the substrate is immersed into a vessel containing the solution. A meniscus develops at the contact of the liquid and the substrate. When the substrate is withdrawn, the meniscus generates a continuous film on the substrate, Fig. 1. In order to get uniform and homogeneous films, the withdrawal speed must be constant in an approximate range of 1 mm/s to 3 mm/s.

The system for preparing coating films consists of a withdrawal mechanical system of controlled speed. In this paper we report the design of the mechanical and control systems.

The dip coating apparatus is an electromechanical system. The electric part consists of a servomotor with an electronic control.

Figure 2 shows the mechanical system; basically it consists of a couple of gears, a ribbon band, and a sample

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias, UASLP

<sup>2</sup> Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta" Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S. L. P.  
e-mail: flash@dec1.ifisica.uaslp.mx

Received: May 7, 1998 Accepted: January 20, 1999

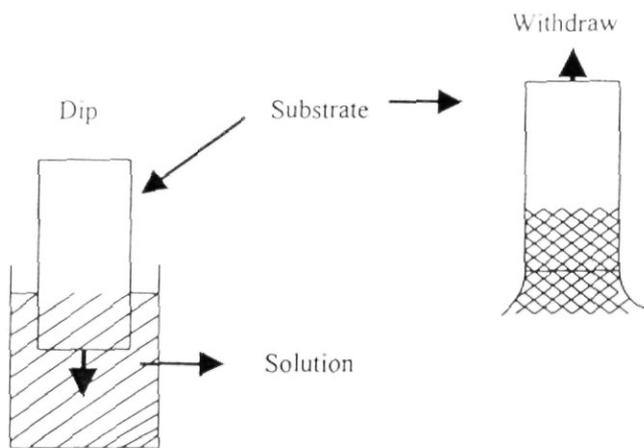


Figure 1. Schematic representation of the dipping process.

support. We used a small transmission box in order to deliver enough power to the gears.

Servomotor speed is controlled using the PWM technique [7], as is depicted in Fig. 3. Two LM555 IC were utilized to generate the sawtooth signal at constant frequency (10 kHz). The first LM555 generates a voltage ramp between 0 and 5 volts, the second one is used for triggering and resetting the ramp. We added a constant current supply, represented by T1, this current supply minimizes the exponential load effect in the rise edge of the ramp. The sawtooth signal is compared, using a LM311 operational amplifier, with a reference dc level between 0 and 5 volts. The motor is biased through the driver T2, the function of this driver is to reinforce the comparator output. The reference dc level determines the width of the pulse, this dc value is set in digital form; via a digital-to-analog device (DAC-08); the DAC device is programmed using a couple of binary counters. The push button (SW1) stops and starts the counters running in order to select the digital number corresponding to the dc reference value.

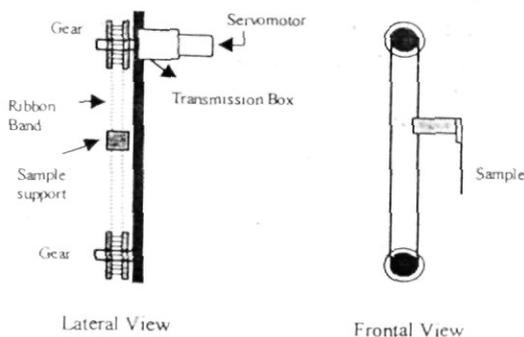


Figure 2. Mechanical system of the dip coating apparatus.

We have included two hexadecimal displays to show the reference dc level value (not shown in the figure). The circuit includes three more pushbuttons (SW2-SW4), the functions of these buttons are: SW2 and SW3 control the direction of the motion (up or down), and finally SW4 enables or disables the motion.

Figure 4 shows the PWM modulation scheme; sawtooth reference dc level, and the modulated pulse. According to the PWM technique, the comparison of the reference dc level and sawtooth signal defines the percentage or fraction of the ON part of the pulse with respect to the wave period. The power delivered by the comparator output, through T2, depends on this percentage and this fact defines the motor speed, which is frequency independent.

Figure 5 shows the withdrawal speed versus the width of pulse, for two different voltage values of  $V_{cc}$ . The maximum  $V_{cc}$  voltage tolerated for this particular servomotor is 6 V. Using this voltage value the maximum withdrawal speed delivered by the system is 3.5 mm/s. In some applications, such as in our case, the operation range is about 1.6 mm/s. In these cases it is convenient to work with a PWM pulse height of 5 V, (Fig. 5), because the withdrawal speed changes more smoothly as a function of the PWM fraction.

### 3. APPLICATION

$\text{SiO}_2$  films were deposited by the sol-gel process, using a solution of TEOS, ethanol, distilled water and HF as the catalyst. The molar ratios of ethanol to TEOS and water to TEOS were 4:1 and 11.67:1, respectively. These quantities correspond to the Klein line used for coatings [8]. The solution was catalyzed with HF in order to reduce the gelation time. The ratio molar HF to TEOS was 0.015. The HF was mixed with water and separately the TEOS and the ethanol were also mixed, a homogenous solution of all components was obtained mixing them for about 15 minutes using a magnetic stirrer. To obtain the coatings the glass substrates were dipped into the solution when its viscosity was in the range of 5-10 centipoises, the substrate were maintained in the solution for about 30 seconds and then removed at constant speed. It has been reported that to obtain uniform films, without cracks, it is necessary to make them at viscosity values lower than 10 centipoises [9].

The solution was deposited on microslide substrates. Substrates were cleaned and immediately coated using the dip coating apparatus, using a constant withdrawal speed of 1.6 mm/s. Immersion was carried out after 40 minutes of gelation time. After deposition, films were dried at room temperature

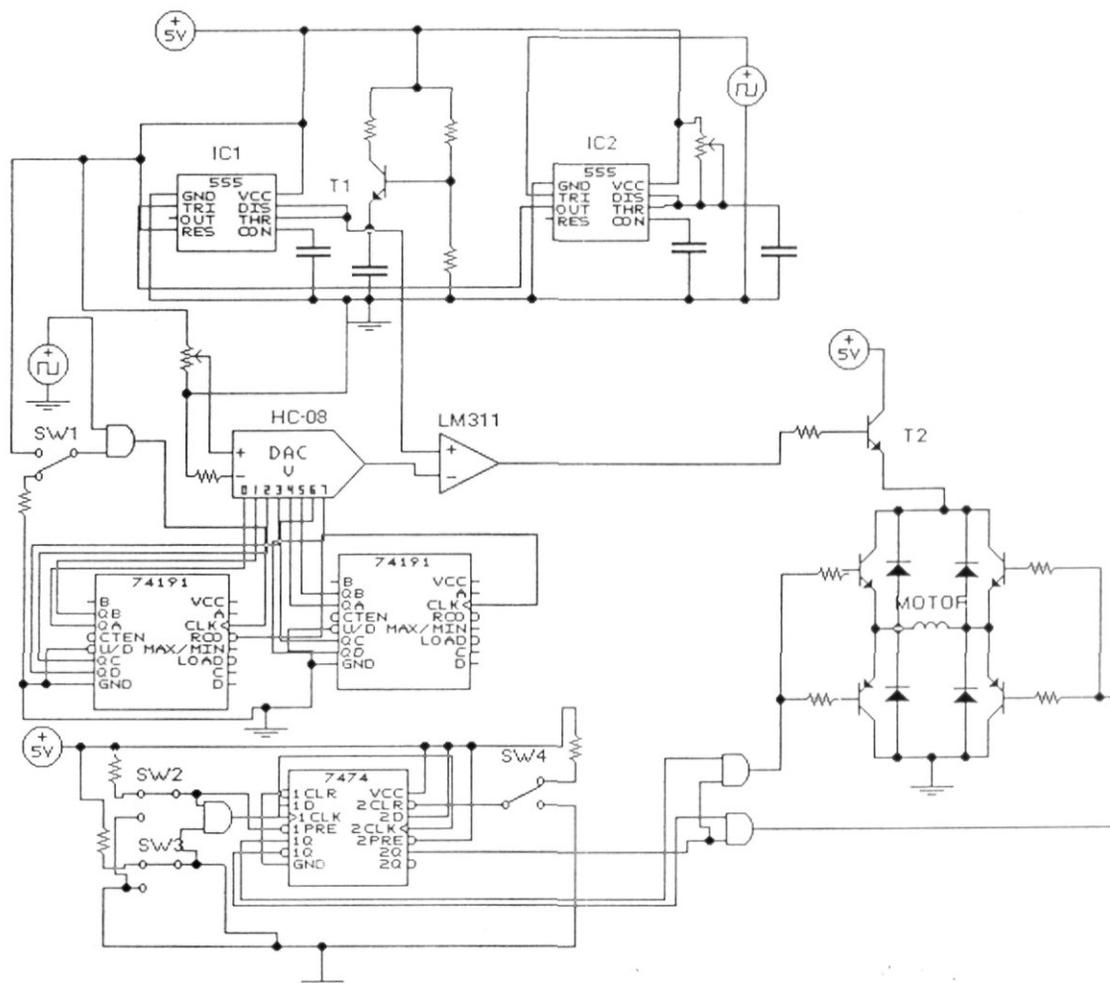


Figure 3. Control unit electronic schematic.

For the characterization of the film surface, a Nanoscope IIIa atomic force microscopy (AFM) from Digital Instruments was used. The AFM gives us information about the superficial topography and allows us to infer the homogeneity, uniformity and adherence of the coating film. The film surface was characterized five days after the deposition.

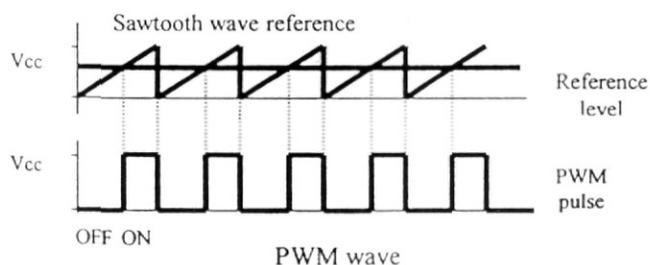


Figure 4. PWM scheme.

Figure 6 shows a three-dimensional image of the film surface obtained with the dip-coating apparatus. The rastered area of the image was  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ . In general, we observed a smooth surface for the sample. In the figure, it is possible to observe particles that stand up the surface, the maximum height of these particles is of the order of 472 nm. These particles correspond to residual organics and they are randomly distributed over the surface. The RMS roughness was 15.867 nm, whereas for a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  region with few residuals organic, the RMS roughness was 5.43 nm and the maximum height of the particles was 34.37 nm. Five months later the films presented the same superficial topography, homogeneous and without cracks.

From these images we can conclude that the coating films formed with our dip-coating apparatus are homogeneous and exhibit good stoichiometry, a smooth surface, without cracks and good adherence.

The appropriate control of the withdrawal velocity is an important parameter to obtain films with good characteristics, as we indicated above. Changes in velocity values gives films with different thickness. The film thickness increase linear with increases linearly with increasing withdrawal rate.

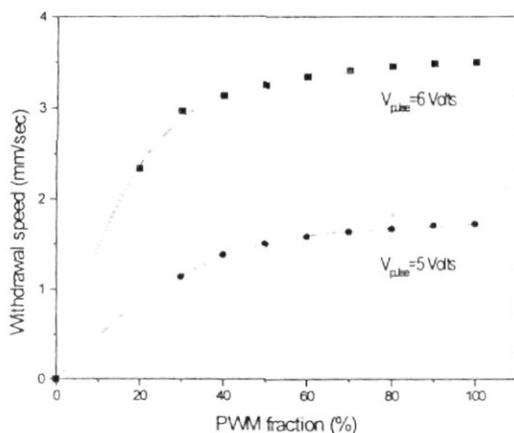


Figure 5. Withdrawal speed versus pulse width, for two different voltage values of PWM pulse.

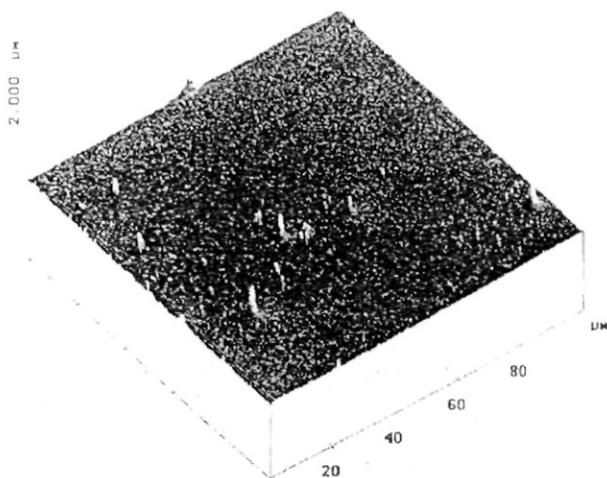


Figure 6. Three-dimensional AFM image of the film surface obtained with the dip-coating apparatus.

#### 4. CONCLUSIONS

As shown by the characterization carried out on the dip-coating apparatus we can generate a withdrawal speed constant in a range from 1.0 to 3.5 mm/s. With these values we can use the apparatus for preparing thin films

and coatings by the sol-gel method. The coating film formed with our dip-coating apparatus is homogeneous and exhibits good stoichiometry, a smooth surface, without cracks and good adherence.

We are trying to enhance this system, using a 68HC11 microcontroller in order to substitute all the electronic control. This fact will permit us an easy implementation of a PWM by software and improve the functions of the apparatus.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by FAI-UASLP, ant Nr. C98-FAI-01.1.1 and the CONACYT under grant Nr. F666-E9407.

#### REFERENCES

1. L. C. Klein, *Sol-gel coatings*, in *Thin film processes II*, 501, (Academic Press, 1991).
2. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Crystalline Solids* **42**, 403, (1980).
3. C. J. Brinker, R. Sehgal, N. K. Raman, S. S. Prakash and L. Delattre: *Sol-gel strategies for controlled porosity ceramic materials: thin film and bulk*, in *Synthesis and properties of advanced catalytic materials*; (edited by E. Iglesia et al, Pittsburg: Materials Research Society; 329-343, MRS Symposium series No. 368, (1995).
4. T. Ishiwatari, I. Shimizul and M. Mitsuishi, *Chem. Lett.*, **1**, 33, (1996).
5. H. Dislich, In *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, (L.C. Klein ed., Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 50, (1988).
6. C.J. Brinker and G.W. Scherer, In *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, 1990).
7. J.G. Kassakian, M.F. Schlecht and G.C. Verghese, *Principles of Power Electronics*, (Addison-Wesley Pub. Co., New York, 1991).
8. L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227, (1985).
9. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita and Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 223, (1983).

# Structural and magnetic characterization of (Ba,Sr)-hexaferrite powders <sup>(\*)</sup>

S. Palomares-Sánchez<sup>(\*)</sup>, S. Ponce-Castañeda<sup>(\*)</sup>, F. Ruiz<sup>(\*)</sup>,  
M. Mirabal-García<sup>(\*)</sup>, J. R. Martínez<sup>(\*\*)</sup> and S. Díaz-Castañón<sup>(\*\*\*)</sup>

**Abstract** Results on magnetic and structural characterization of ferrimagnetic compounds of  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.0$ ) prepared by the conventional ceramic method are reported. The samples were systematically examined using atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction and vibrating sample magnetometer. Structural and magnetic differences among the specimens were observed. The relations between structural features and magnetic properties are discussed. The presintering temperatures of the samples were  $800^\circ\text{C}$  and  $1,000^\circ\text{C}$ . The specimens were sintered at  $1,200^\circ\text{C}$  for one hour.

**Keywords:** Ferrites. Ceramics. Magnetic properties. Atomic force microscopy.

## Caracterización magnética y estructural de hexaferritas de (Ba,Sr)

**Resumen** Se presentan resultados de la caracterización estructural y magnética de compuestos ferrimagnéticos  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  ( $x=0,0, 0,25, 0,50, 0,75$  y  $1,0$ ) preparados por el método cerámico convencional. Las muestras fueron examinadas por microscopía de fuerza atómica, difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante. Se observaron diferencias tanto estructurales como magnéticas en las muestras analizadas. Se discuten las relaciones entre los aspectos estructurales y los parámetros magnéticos medidos. Las temperaturas de presinterización de las muestras fueron de  $800^\circ\text{C}$  y  $1.000^\circ\text{C}$  y fueron sinterizadas a  $1.200^\circ\text{C}$  durante una hora.

**Palabras clave:** Ferritas. Cerámicos. Propiedades magnéticas. Microscopía de fuerza atómica.

## 1. INTRODUCTION

A group of iron oxide materials named Ferrites with the formula  $MO \cdot 6Fe_2O_3$ , where M is one or more of the divalent metals Ba, Sr and Pb, is one of the most commercial magnetic materials produced. Substitution ferrites, where Co-Ti or Co-Sn substitutes some iron, have received much attention due to their potential application as high-density magnetic storage systems (1). Also they have been

extensively used as permanent magnets and microwave devices because of their large intrinsic uniaxial anisotropy and their high coercivity (2).

This kind of materials can be prepared using various techniques (3-10). The technique of preparation determines the magnetic properties of the samples and therefore discrepancies have been observed in the values of the magnetic parameters when different preparation techniques are used (11). Also, several studies were made on samples with the composition  $(BaO)_{0.75}(SrO)_{0.25}Fe_2O_3$  with addition of group III oxides (12), on single crystal of mixed Ba-Sr ferrites as single crystal (13) and on samples prepared with the self propagating high temperature synthesis method (SHS) (14). To optimize hard ferrites for permanent magnet applications, a compromise is usually assumed between a high value of remanence or a high coercivity. The remanence is a strong function of density, chemistry, and orientation, while the coercive force is dependent on microstructural features, and thus related with the grain size (15).

(\*) Trabajo recibido el día 20 de abril de 1998. Nueva versión enviada por los autores el día 20 de septiembre de 1998 y aceptado en su forma final el día 20 de abril de 1999.

(\*) Instituto de Física, "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78 000 San Luis Potosí, S.L.P. (México).

(\*\*) Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí 78 000 San Luis Potosí, S.L.P. (México).

(\*\*\*) Lab. de Magnetismo, Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, La Habana (Cuba).

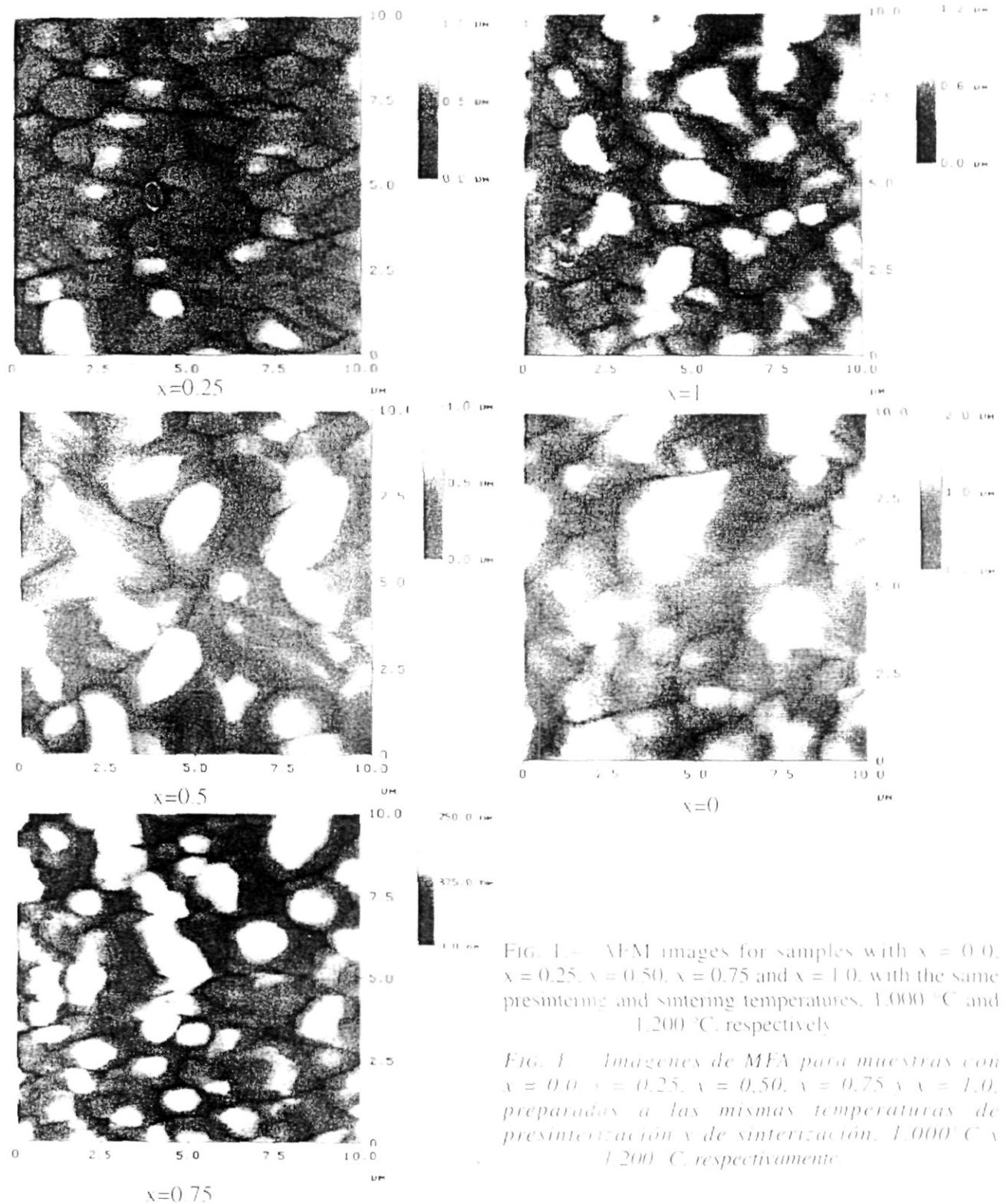


FIG. 1.— AFM images for samples with  $x = 0.0$ ,  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$ ,  $x = 0.75$  and  $x = 1.0$ , with the same presintering and sintering temperatures, 1,000 °C and 1,200 °C, respectively.

FIG. 1.— Imágenes de MFA para muestras con  $x = 0.0$ ,  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$ ,  $x = 0.75$  y  $x = 1.0$ , preparados a las mismas temperaturas de presinterización y de sinterización, 1,000 °C y 1,200 °C, respectivamente.

In this work the influence of the microstructural features of the grain for different concentration of Ba and Sr in samples of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  over the coercive force is studied. Results of surface characterization in samples prepared by the conventional ceramic method with different concentrations of Ba and Sr using an atomic force microscope, AFM (16) are presented. AFM is able to

provide information about microstructural characteristics of the surface that might be correlated with the formation or growing parameters of the researched materials. These results are complemented with X-ray patterns of the samples. Magnetic characterization was performed using a vibrating sample magnetometer (VSM) in order to obtain coercivity (Hc) and saturation magnetization ( $\sigma_s$ ).

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

(Ba,Sr)-M type ferrites were prepared by the ceramic method. In order to produce ferrites by this method the basic powders  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{CO}_3$  were mixed stoichiometrically to obtain  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ , ( $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.0$ ). High purity powders from Strem Chemicals were used. In the preparation of the specimens, all the constituent oxide powders were mixed homogeneously by ball milling in ethanol for two hours. After this, the resulting mixture was ground in air using also a silicon nitride mortar in order to reduce the particle size. Powders were presintered at  $800^\circ\text{C}$  or  $1,000^\circ\text{C}$  during 2.75 h. A heating rate of  $550^\circ\text{C}/\text{h}$  was used. Polyvinyl alcohol was used as a binder and samples of different sizes were pressed as discs by applying a pressure of 35 MPa. For the sintering process the samples were heated at  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ , hold at  $600^\circ\text{C}$  during one hour and finally heated at  $300^\circ\text{C}/\text{h}$  up to  $1,200^\circ\text{C}$ . A sintering time of one hour was used. The topographic surface images were obtained using an atomic force microscope (Nanoscope IIIa from Digital Instruments). AFM provides high resolution surface profiles. By AFM we estimate the root mean square (RMS) roughness, from a representative grain; the mean grain size, MGS, and the shape topography. The grain size was estimated from a representative area of  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  using a specialized software that takes as height threshold the height of larger frequency in the height spectral distribution. These spectra have a Gaussian shape in all cases. Thus, we selected the medium height to measure the grain size and we use boundary grain criteria to define the grains. In this case, grains are the zones closed and disconnected by boundaries from other regions.

X-ray analysis of the samples was carried out with a diffractometer Rigaku 2200. Magnetic characterization was performed with a model 3001 Oxford vibrating sample magnetometer, at room temperature, in spherical samples. Corrections due to the demagnetizing field were done according to the shape of the samples. The weight percentage of Ba and Sr in several grains was estimated using an energy dispersive X-ray spectrometer, EDX, in a JEOL scanning electron microscope, SEM.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

AFM images for the whole set of samples  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  are shown in figure 1. These images show hexagonal shape in most of the grains, that is a consequence of the hexagonal structure of ferrites. Results of grain size quantification from these figures are presented in table 1. This table allows to distinguish

TABLE I.— Grain size average, RMS roughness and RMS grain roughness values for  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrites with  $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  and  $1.0$

Tabla I.— Valores para el tamaño de grano promedio, rugosidad y rugosidad de grano, para hexaferritas de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  con concentraciones de  $x=0.0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1.0$

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	Grain size ( $\mu\text{m}$ )	RMS Roughness (nm)	RMS Grain roughness (nm)
$x = 0.0$	1.5	155.56	-----
$x = 0.25$	1.04	83.093	9.219
$x = 0.5$	1.46	132.86	-----
$x = 0.75$	1.03	83.781	11.398
$x = 1.0$	1.29	92.253	-----

two kinds of grain size distribution, one narrow for the samples with  $x = 0.25, 0.50$ , and  $0.75$ , and one wide for the samples with just one component, barium ( $x = 1$ ) or strontium ( $x = 0$ ). On the other hand, only small differences in the main grain size was measured among the different samples. These differences consists of a bit larger main grain size for the samples with  $x = 0.0, 0.50$ , and  $1.0$ . Thus, the table I shows a narrow grain size with the smallest mean grain size for the samples with  $x = 0.25$  and  $0.75$ .

As presented in table I, the RMS roughness values for these samples can be related with the GSM measured. Samples with large MGS; i.e. those for

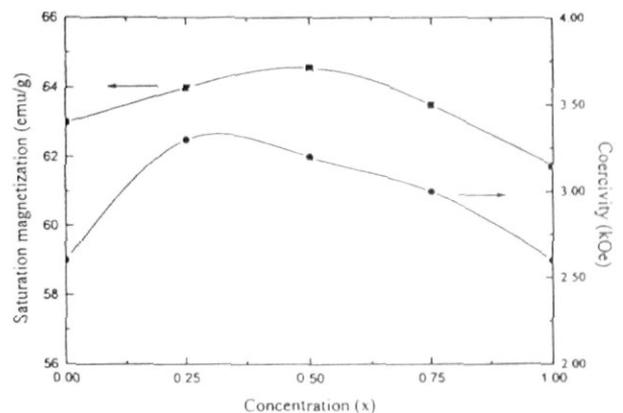


FIG. 2.— Magnetic behavior of  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrites powders presintered at  $1,000^\circ\text{C}$  and sintered at  $1,200^\circ\text{C}$ .

FIG. 2.— Comportamiento magnético de hexaferritas de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ , presinterizadas a  $1,000^\circ\text{C}$  y sinterizadas a  $1,200^\circ\text{C}$ .

$x = 0.5$  and  $x = 0$  have a RMS roughness greater than samples with MGS smaller; i.e. those for  $x = 1$ ,  $x = 0.25$  and  $x = 0.75$ .

Figure 2 shows for this set of samples the coercivity and saturation magnetization values as a function of concentration. This figure shows that the magnetic properties are improved in the samples with two components. Therefore, for samples with  $x = 0$  and  $x = 1$ , we found poorest magnetic properties than samples with  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$  and  $x = 0.75$ . Better values of magnetic properties exhibited by samples with  $x = 0.25$  and  $x = 0.5$  were related with a more regular grain shape and a narrow grain size distribution. For  $x = 0.75$  the values of magnetic properties diminish although their values are greater than those of pure samples. We can observe in AFM pictures that samples with  $x = 0.75$  show an irregular grain shape and a larger grain roughness than the samples with  $x = 0.25$  and  $0.50$ . This fact might be related with the lower coercivity and saturation magnetization observed. The irregular shape and grain roughness is related with the presintered temperature.

Figure 3 shows three-dimensional AFM images for the samples with  $x = 0.75$  for presintered temperature of  $800^\circ\text{C}$  and  $1,000^\circ\text{C}$ . From the figure, we can observe that the grain roughness for the sample presintered at  $1,000^\circ\text{C}$  is smoother than the grain roughness for the sample presintered at  $800^\circ\text{C}$ . The measured RMS roughness values are  $17.769\text{ nm}$  and  $11.398\text{ nm}$  for the samples presintered at  $800$  and  $1,000^\circ\text{C}$ , respectively. This fact has a correspondence with the coercivity values measured in both samples of  $3,250$  and  $3,300\text{ Oe}$ , respectively. The difference in these values is within the resolution of the magnetometer, which it is about  $0.5\%$ . On the other hand, the sample with  $x = 0.25$  (sample with the best magnetic values) has a RMS roughness of  $9.219\text{ nm}$ . From this we can conclude that it is possible a qualitative estimation of the growing grain stage using as parameters the roughness and the shape of the grain.

Grain size and homogeneity have been reported as important parameters for magnetic properties in hexaferrites (13 and 15). However, we assume that there is a strong relationship of magnetic properties with other parameter like the dispersion of the grain size distribution and the grain roughness. It has been reported that the M phase in barium ferrites is reached for smaller temperatures (8) than the presintering and sintering temperatures we used. The samples have a quite homogeneous chemical composition. Little deviation from the expected stoichiometry was determined by microanalysis with EDX. In five random selected grains these differences in strontium and barium content consisted of about  $0.5$  and  $0.2\%$  wt for the samples with  $x = 0.25$  and  $0.6$  and  $0.5\%$  wt for the sample with  $x = 0.75$ .

Figure 4 shows X-ray diffraction (XRD) patterns of samples with  $x = 0.25$ ,  $x = 0.50$ , and  $x = 0.75$ . This figure shows in all samples only the reflection corresponding to

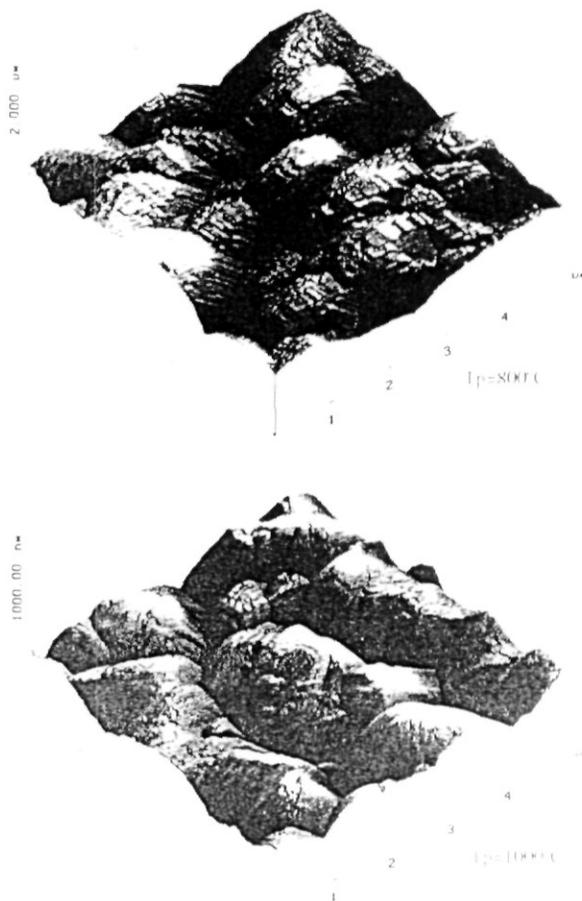


FIG. 3.— Three-dimensional AFM images of samples with  $x = 0.75$  presintered at  $800^\circ\text{C}$  and  $1,000^\circ\text{C}$  and sintered at  $1,200^\circ\text{C}$ .

FIG. 3.— Imágenes tridimensionales de MFA para muestras con una concentración de  $x=0.75$  y presinterizadas a  $800^\circ\text{C}$  y  $1,000^\circ\text{C}$  y ambas sinterizadas a  $1,200^\circ\text{C}$ .

the  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  phase (17). Although we do not show XRD patterns obtained at each step of samples preparation, it was found that the main phase of the M-type ferrites is obtained even at the presintering stage.

From the result we can conclude, that the principal factors determining the magnetic properties for this set of samples are the grain size distribution, the shape of the grains and the grain roughness, which are controlled by the grade mixture of Ba-Sr and the presintered temperature. Other aspects as mean grain size and homogeneity have small changes in this case and his contribution to the magnetic values are minimum.

#### 4. CONCLUSIONS

AFM is a useful technique to characterize morphological features of the grains. Three-

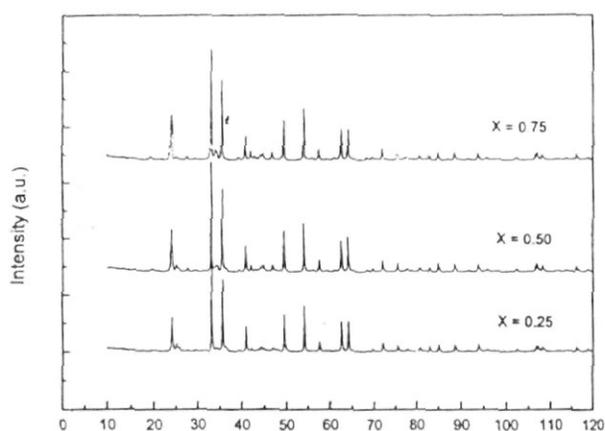


FIG. 4.— X ray diffraction (XRD) patterns for samples with mixture of Ba-Sr for  $x = 0.25, 0.50$  and  $0.75$ .

FIG. 4.— Patrones de rayos X para muestras con mezcla de Ba-Sr de  $x = 0,25, 0,50$  y  $0,75$ .

dimensional images of the surface microtopography of the samples allow to obtain information about the structural detail of the grain, which may be an important parameter related with the magnetic properties. It was observed that there is a strong relationship between the uniformity of the grain size distribution and the magnetic properties, besides of the grain size, as it has been reported.

The structural characterization of hexaferrites of Ba-Sr by means of AFM technique have shown that the shape and the grain size distribution of the samples have a strong dependence on the concentration of Ba-Sr. Furthermore, the presintering temperature regulates the shape and the structure of the grains. We conclude that the mixture (Ba-Sr) diminishes the range of particles size and the irregularity in the particles shapes of mechanically alloyed Ba- and Sr-hexaferrite powders (3). Therefore the magnetic parameter values were improved in  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  ferrites. Samples with  $x = 0.50$  have good magnetic properties related with a narrow size distribution of large grains with uniform shape. Samples with  $x = 0.25$  have the best magnetical properties for application as permanent magnet. These samples present regular shape grains with the smallest size. The grain size distribution is narrow and uniform. Samples with  $x = 0.75$  present poorer magnetic properties due to a more irregular grain shape.

Another important conclusion we found was that the roughness of the grain can indicate, at least in qualitative form, the grain growing stage. This fact permits us to relate the grain shape with concentration and presintering temperature.

Furthermore an appropriate presintered temperature (about  $1,000^\circ\text{C}$ ) and a low concentration of Ba, improve the magnetic properties of the Ba-Sr hexaferrites prepared by the ceramic method. The resulting ferrites have better magnetic parameters than commercial ferrites prepared by conventional ceramic routes or mixed ferrites prepared by alternative methods, as the SHS method.

## Acknowledgments

The authors are indebted to Lilia Narváez. This project was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) under grants Nrs. F666-E9407 and 485100-5-2232P and FAI-UASLP, Mexico.

## REFERENCES

1. O. KUBO, T. IDO and H. YOKOYAMA, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18, 1982: 1122.
2. E. C. STONER and E. P. WOHLFARTH, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 240, 1948: 599.
3. J. DING, R. STREET and H. NISHIO, *J. Magn. Magn. Mater.*, 164, 1996: 385.
4. K. HANEDA, C. MIYAKAWA, and H. KOJIMA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 1974: 354.
5. R. F. CHUNG-KOOK, G. W. D. SPEYER, J. SPRATT, *Appl. Phys.*, 73, 1993: 6266.
6. S. CASTRO, M. GAYOSO, C. RODRIGUEZ, J. MIRA, J. RIVAS, S. PAZ, J. M. GRENECHE, *J. Magn. Magn. Mater.*, 140, 1995: 2097.
7. J. LIPKA, A. GRUSKOVA, M. MICHALIKOVA, M. MIGLIERINI, J. SLAMA, I. TOTH, *J. Magn. Magn. Mater.*, 140, 1995: 2209.
8. J. DING, D. MAURICE, W. F. MIAO, P. G. MCCORMICK, R. STREET, *J. Magn. Magn. Mater.* 150, 1995: 417.
9. M. EL-HILO, H. PFEIFFER, K. O'GRADY, W. SCHÜPPEL, E. SINN, P. GÖRNERT, M. RÖSLER, D. P. E. DICKSON and R. W. CHANTRELL, *J. Magn. Magn. Mater.*, 129, 1994: 339.
10. M. MATSUOKA, Y. HOSHI, M. NAOE and S. YAMANAKA, *IEEE Trans. Magn.*, MAG-18, 1982: 1119.
11. F. LECCABUE, R. PANIZZIERI, G. SALVIATI, G. ALBANESE, J.L. SANCHEZ L., *J. Appl. Phys.*, 59, 1986: 2114.
12. W. WOLSKI and J. KOWALEWSKA, *Jap. J. Appl. Phys.*, 9, 1970: 711.
13. X. BATLLE, X. OBRADORS, M. MEDARDE, J. RODRIGUEZ-CARBAJAL, M. PERNET and M. VALLET-REGI, *J. Magn. Magn. Mater.*, 124, 1993: 228.
14. I.P. PARKIN, G. ELWIN, L. FERNANDEZ, Q.T. BUI, Q.A. PANKHURST, A.V. KOMAROV and Y.G. MOROZOV, *Adv. Mater.*, 9, 1997: 643.
15. Y.J. OH, I.B. SHIM, H.J. JUNG, J.Y. PARK, S.L. PARK, Y.R. UM, Y.J. LEE, S.W. LEE and CH.S. KIM, *J. Appl. Phys.*, 76, 1994: 6877.
16. S. PALOMARES-SANCHEZ, S. PONCE-CASTAÑEDA, F. RUIZ, M. MIRABAL-GARCIA and J.R. MARTINEZ, *Scr. Mater.*, 34, 1996: 1195.
17. V. ADELSKÖLD, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 12A, 1938: 1.

# Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel

J.R. Martínez

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

F. Ruiz, J.A. de la Cruz-Mendoza y P. Villaseñor-González

*Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

Recibido el 4 de febrero de 1998; aceptado el 10 de septiembre de 1999

Se presenta un proceso completo, desde la preparación hasta la caracterización de sílica-gel, que pretende servir como referencia a los estudiantes interesados en ciencia de materiales y física aplicada, y que puede ser implementado fácilmente en laboratorios de enseñanza. Se prepararon muestras de sílica gel, y se efectuaron recubrimientos sobre sustratos de vidrio, que fueron caracterizados utilizando espectroscopía infrarroja, Raman y microscopía de fuerza atómica. Las espectroscopías Raman y de absorción infrarroja fueron utilizadas para analizar la estructura local de las muestras. La microestructura de las películas, obtenidas mediante recubrimiento por la técnica de inmersión, fue estudiada con un microscopio de fuerza atómica. Las muestras fueron preparadas a partir de soluciones alcohólicas de tetraetilortosilicato (TEOS) para una relación molar constante de  $H_2O/TEOS$  de 11.66 y una relación molar de  $Et-OH/TEOS$  de 4.

*Descriptores:* Sol-gel; vidrios; estructura; caracterización

A full process of preparation and characterization of silica gel, which can be implemented in a experimental course for undergraduate laboratories is presented. Samples of silica gel and sol-gel derived  $SiO_2$  films on glass substrates were fabricated and characterized using atomic force microscopy, Raman and infrared absorption techniques. Raman and infrared spectroscopy were used to analyze the local structure. The microstructure characteristics of the films, fabricated by dip-coating, were monitored using atomic force microscopy. The samples were prepared from alcoholic solutions of tetraethylortosilicate (TEOS) keeping the  $H_2O/TEOS$  and  $Et-OH/TEOS$  molar ratios constant and equal to 11.66 and 4 respectively.

*Keywords:* Sol-gel; glasses; structure; characterization

PACS: 01.50.Pa; 81.20.Fw; 61.43.Fs

## 1. Introducción

Las películas delgadas y recubrimientos de varios tipos han venido incrementando su aplicación y demanda en la tecnología moderna. Aunque hasta hace poco tiempo la aplicación más importante de las películas delgadas se había dado en el campo de la microelectrónica, a la fecha existen numerosas y crecientes aplicaciones dependiendo de sus propiedades [1-13].

El estudio y caracterización de la microestructura superficial y volumétrica de las películas delgadas, proporciona información que permite establecer relaciones entre las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas y ópticas de un material con su composición y su microestructura. Dentro de las razones de por qué es importante conocer la microestructura de las películas delgadas y poder relacionarlas con sus propiedades, está la posibilidad de diseñar el material en vez de seleccionar el material entre uno de los ya existentes. Este hecho ha introducido una diferencia fundamental en el campo de los materiales.

El trabajo que se presenta es referente al estudio, formación y caracterización de vidrios complejos preparados mediante la técnica conocida como sol-gel y, pretende servir

como referencia para los estudiantes interesados en la física aplicada y en la ciencia de materiales. La preparación de materiales sol-gel, puede ser un experimento apropiado en cursos de laboratorio de materiales, física y química debido al incremento en su importancia tecnológica y a la simplicidad en su proceso de preparación.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros ( $10^{-9}$  m). Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ( $< 10^{-6}$  m), que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro [14].

Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición sol-gel [15-17]. En esta transición, la solución se convierte en una masa rígida y porosa mediante desestabilización, precipitación o supersaturación. En el proceso la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos. Los precursores

más comúnmente utilizados en los procesos sol-gel son los alcóxidos metálicos. La mayoría de los alcóxidos metálicos pueden reaccionar con agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta conducir a un oxi-hidróxido metálico amorfo, el alcohol producido por la hidrólisis es fácilmente removido durante el proceso. Un ejemplo particular de un proceso sol-gel involucra el sistema tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , etanol y agua. Esta es una solución de una fase que se somete a una transición sol-gel para formar un sistema rígido de dos fases: sílica sólida ( $\text{SiO}_2$ ) y solvente contenido en los poros de la sílica.

El proceso sol-gel suministra una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. En el proceso se obtiene una red de un oxihidróxido del metal base del compuesto metalorgánico, mediante una serie de reacciones de polimerización. Las reacciones mencionadas ocurren en solución y el término "sol-gel" se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional [15–18]. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios cerámicos a partir de polvos. Algunas de las ventajas son las siguientes:

- Se obtienen sistemas homogéneos multicomponentes con solo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- La temperatura requerida para el procesamiento posterior de los materiales (calcinación y sinterización) puede ser notablemente disminuida.
- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por técnicas tales como: el centrifugado, inmersión o impregnación.

Las anteriores ventajas explican porque el proceso sol-gel ha recibido tanta atención científica y tecnológica durante las últimas décadas. Una propiedad única del proceso sol-gel es la habilidad para ir desde el precursor molecular al producto, permitiendo un mejor control del proceso entero y la síntesis de una gran diversidad de materiales. Por tanto, el control real del proceso sol-gel requiere relacionar la reactividad química para la formación del gel y la morfología del producto obtenido.

El sólido amorfo resultado del proceso sol-gel puede ser moldeado de la forma deseada, solidificado y curado para obtener un producto final. La solidificación puede involucrar deshidratación, gelación y entrecruzamiento. El paso de curado podría ser mediante calcinación o simple secado o inclusive curado ultravioleta. En la mayoría de los procesos sol-gel la hidrólisis, condensación y algunos casos de oxidación, son usados para obtener óxidos a partir de precursores químicos.

El producto de las transiciones sol-gel es llamado un alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente es eliminada de los poros de la red interconectada. Si ésta es eliminada por secado convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel. Si es eliminada a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel.

La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Estas reacciones han sido extensivamente estudiadas en el caso de la sílica [14, 16, 17]. En la literatura se describen dos rutas dependiendo de si el precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica o un compuesto metalorgánico. En nuestro caso nos abocaremos a la síntesis de la sílica partiendo de alcóxidos de silicio.

Los alcóxidos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligante orgánico unido a un átomo de metal o metaloide. El ejemplo más completamente estudiado es el tetraóxido de silicio o tetraetoxisilano o tetraetil ortosilicato, TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Estos compuestos son muy versátiles para la síntesis de óxidos por el proceso sol-gel. Además, son reactivos frente a los compuestos nucleofílicos, tales como el agua [18].

Manejando apropiadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales para ser usados como recubrimientos, sintetizar ciertos materiales de granulometría superfina u obtener membranas porosas para ciertas aplicaciones [17–20].

En el caso de recubrimientos, la obtención de éstos, con características específicas para ciertas aplicaciones, se ha intensificado en los últimos años. Muchos de los recubrimientos utilizados actualmente son depositados bajo condiciones de alto vacío o de atmósferas controladas. Las técnicas que normalmente se utilizan para lograr este tipo de recubrimiento son la evaporación térmica y la pulverización catódica (sputtering), las cuales de modo general son caras y de difícil aplicación a grandes áreas. Además, la preparación de recubrimientos dieléctricos, químicamente estables, presenta algunas desventajas cuando se aplican utilizando las técnicas tradicionales. Entre estas desventajas se encuentran sus altos puntos de fusión o bajas eficiencias de decaimiento, lo cual resulta en tasas de crecimiento muy bajas. La tendencia actual está dirigida al desarrollo de tecnologías que permitan resolver los problemas citados arriba. El proceso sol-gel es una tecnología recientemente reactivada que ha probado ser en muchos casos una técnica alternativa viable y económica para conseguir este tipo de recubrimientos. Por este proceso se pueden recubrir interior o exteriormente formas complejas. Además las películas aplicadas son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden ser aplicados a diversos tipos de materiales tales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden ser preparados con estructura cristalina o amorfa.

Los espectros Raman e infrarrojo son las más directas pruebas estructurales de sólidos no cristalinos [21]. Sin embargo, no hay manera de calcular directamente la estructura de los espectros observados [22], en parte debido a que el número de parámetros estructurales es muy grande. Esto es particularmente cierto para vidrios.

Las espectroscopías Raman e infrarroja han probado ser técnicas muy útiles para seguir el proceso de gelación en sistemas de silicatos, así como en la sílica [23, 24]. En general estas espectroscopías nos permiten entender la conformación de la estructura  $\text{SiO}_2$  [25–29].

La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro  $\text{SiO}_4$  en la cual un átomo de silicio está interconectado a cuatro átomos de oxígeno. La estructura  $\text{SiO}_2$  vítreo consiste de una red continua tridimensional de unidades tetraedrales  $\text{SiO}_4$  conectadas por sus vértices en forma desordenada. Ha quedado demostrado que las espectroscopías Raman e infrarroja proveen información acerca de las propiedades estructurales y composicionales de esos óxidos de silicio [23–29].

Los materiales que analizaremos evolucionan a una red tridimensional de unidades tetraedrales interconectadas. Durante este proceso los ángulos de enlace entre tetraedros Si–O–Si exhiben un intervalo de valores que va de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Los cambios en estos ángulos conducen a cambios en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos Si–O [24, 29]. Por tanto, la posición de las bandas en el espectro de IR está en relación con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos angostos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si–O–Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.

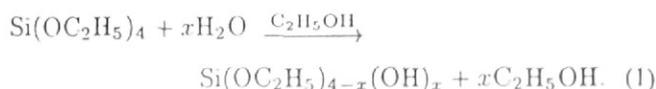
Las espectroscopías Raman e infrarroja son espectroscopías complementarias que nos permiten, de acuerdo a la

posición y ancho de las bandas, poder interpretar la estructura del material así como su composición. En el caso del  $\text{SiO}_2$  vítreo, que tiene una estructura similar a los materiales que estudiaremos, los modos vibracionales correspondientes a enlaces de Si–O han quedado bien establecidos.

## 2. Preparación de sílica gel

La sílica-gel puede ser descrita como una red tridimensional coherente y rígida de partículas contiguas de sílica coloidal, esto es, especies altamente polimerizadas o partículas más grandes que  $50 \text{ \AA}$ .

La sílica-gel puede ser preparada a partir de una polimerización sol-gel de alcóxidos de silicio, por ejemplo,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetraetilortosilicato (TEOS). La hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol.



El producto intermedio de reacción, que existe como resultado de una hidrólisis parcial, incluye grupos Si–OH, los cuales son llamados silanoles. La hidrólisis completa de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  a  $\text{Si}(\text{OH})_4$  daría ácido silícico, pero esto no ocurre. En su lugar la condensación puede ocurrir entre cualquiera de los dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano Si–O–Si. En este proceso se elimina agua o una molécula de etanol. Un ejemplo de una condensación entre dos silanoles con la eliminación de agua es el siguiente:

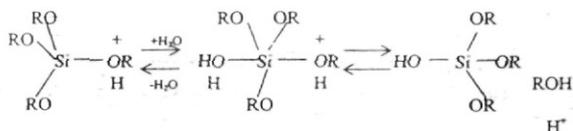


Las reacciones de hidrólisis y policondensación inician en numerosos sitios dentro de la solución de TEOS y  $\text{H}_2\text{O}$  cuando la mezcla ocurre. Ambas, hidrólisis y condensación, pueden ocurrir mediante ácidos o bases que catalizan reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. El mecanismo de catalización ácida está precedido por una rápida protonación de –OR o sustituyentes –OH enlazados a Si, mientras que bajo condiciones básicas, aniones hidroxilo o silonalatos atacan directamente al Si.

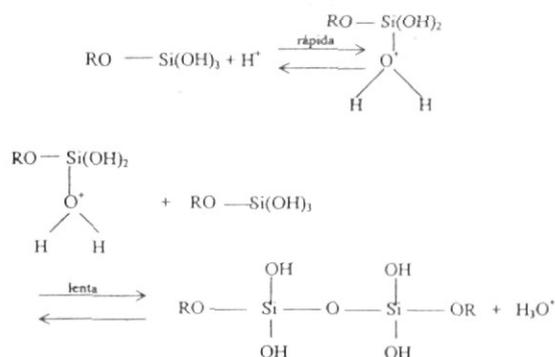
Los ácidos minerales y el amoníaco son los más generalmente usados en procesos sol-gel. Los mecanismos son descritos a continuación.

### 2.1. Mecanismos

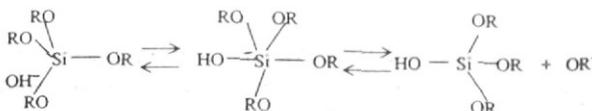
#### Hidrólisis catálisis ácida



#### Condensación catálisis ácida



#### Hidrólisis catálisis básica



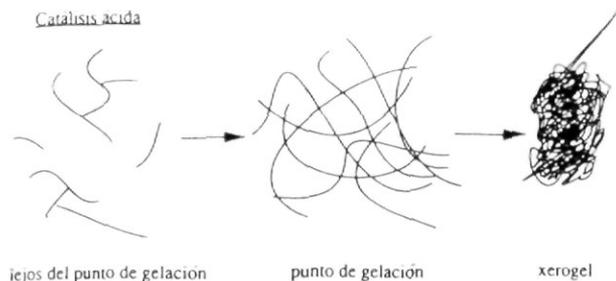


FIGURA 1. Hidrólisis, catálisis ácida.

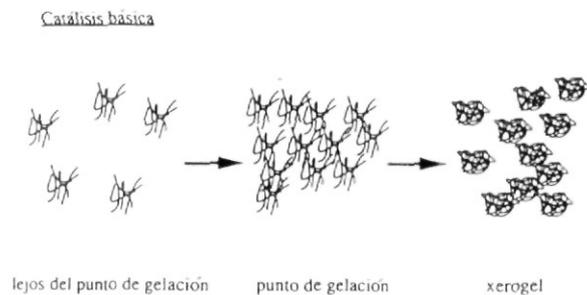
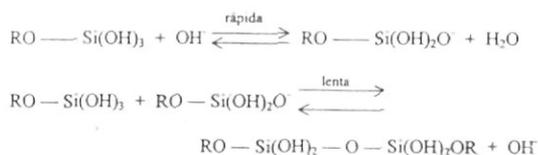


FIGURA 2. Hidrólisis, catálisis básica.

Condensación catálisis básica



2.2. Formación de partículas coloidales y sílica condensada

Para bajos niveles de pH, esto es, condiciones ácidas (hidrólisis lenta), la sílica tiende a formar moléculas lineales que ocasionalmente se entrelazan, Fig. 1. Estas cadenas de moléculas se enredan y forman ramificaciones adicionales resultantes que llevan a una gelación. Bajo condiciones básicas (hidrólisis rápida) se forman rápidamente cúmulos de ramificaciones que no son interpenetrables antes del secado y entonces se comportan como especies discretas. La gelación ocurre por el acoplamiento de los cúmulos, Fig. 2.

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, responden cooperativamente como si fueran partículas coloidales o un sol. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílica condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelación la viscosidad se incrementa vertiginosamente y el resultado es un sólido con la forma del molde. El producto de este proceso y de las transiciones sol-gel es llamado un alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente es eliminada de los poros de la red interconectada. Si ésta es eliminada por seca-

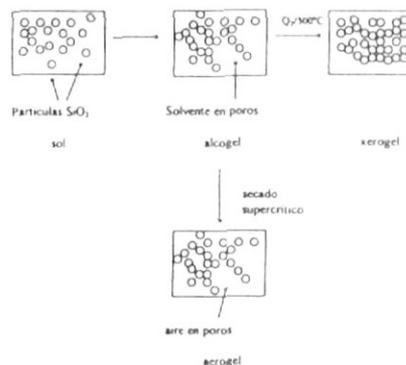


FIGURA 3. El proceso sol-gel.

do convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel. Si es eliminada a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel [30]. Estos procesos son ilustrados esquemáticamente en la Fig. 3.

Consideremos ahora qué pasa cuando eliminamos el solvente por evaporación para formar xerogeles. Para un gel polimérico, al eliminar el solvente, se espera que colapse a una red, obtenida gradualmente con enlaces entrecruzados adicionales, tantos como grupos no reactivos -OR y -OH entren en contacto. Al ir eliminando el solvente las diferentes estructuras de los geles hidrolizados, lentamente (catálisis ácida) y rápidamente (catálisis básica), responden de manera diferente a la forma de eliminar el solvente durante el secado.

Geles de alta densidad y bajo volumen de poro, son formados en sistemas con ligeros enlaces entrecruzados (geles de catálisis ácida). Cuando los polímeros entran en contacto se deforman fácilmente y forman una estructura de gel densa. Cuando la hidrólisis es más rápida (geles de catálisis básica), los polímeros son largos y con muchos más enlaces entrecruzados. Al entrar en contacto, los polímeros no se deforman tan fácilmente debido a la eliminación del solvente del polímero. El gel seca en un arreglo más o menos de compactación aleatoria, de partículas identificables alrededor de las cuales existen grandes huecos.

El método de eliminación del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del gel seco. Los aerogeles tienen una muy baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos, cuando son vaciados y puestos entre placas de vidrio [31, 32]. Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen una área superficial grande y son a menudo microporosos. Pueden ser usados como soporte de catalizador [33], conductores iónicos [34] (cuando son impurificados apropiadamente), y precursores para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos, películas, y fibras, dependiendo del método de preparación.

Existen, también, algunos procedimientos comerciales de tecnología sol-gel, y se ha incrementado notablemente la cantidad de investigaciones llevadas a cabo en este campo. Rápidamente se han desarrollado aplicaciones avanzadas que, incluyen síntesis de superconductores, recubrimientos en memorias de disco óptico, entre otros [35].

### 3. Procedimiento experimental

#### 3.1. Preparación de muestras

Las soluciones fueron preparadas utilizando  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , tetrailortosilicato (TEOS) como precursor, y disolviéndolo con etanol ( $\text{Et}-\text{OH}$ ) y agua destilada. Se usó una relación molar constante para  $\text{Et}-\text{OH}/\text{TEOS}$  de 4 y una razón molar de  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  de 11.66, que corresponde a un porcentaje de agua de 70%. Estas cantidades corresponden a la línea sugerida por Klein [15] para obtener recubrimientos. Para minimizar los tiempos de gelación se usó HF como catalizador en una razón de  $\text{HF}/\text{TEOS}$  de 0.015.

El procedimiento para la preparación de las muestras, para efectuar recubrimientos, fue el siguiente: se mezcló durante 10 minutos, en un agitador magnético,  $\text{Et}-\text{OH}$  y TEOS, se adicionó  $\text{H}_2\text{O}$  y HF y se mezcló durante 5 minutos. Después de la mezcla la solución se colocó en un baño de temperatura constante a  $35^\circ\text{C}$ .

Después de efectuar recubrimientos y una vez que la solución geló completamente se molió el producto para obtener polvos finos y realizar las mediciones de IR y Raman. La muestra obtenida fue secada en un horno a  $350^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

En la solución de alcohol el alcóxido es hidrolizado mediante la adición de agua causando el remplazo de grupo alcóxido (OR) con grupos hidroxilo (OH). Los recubrimientos sobre sustratos de vidrio fueron efectuados en un aparato de inmersión construido en la Facultad de Ciencias/Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí [36]. Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrómetro Nicolet IR modelo 205 FT-IR, con transformada de Fourier, usando la técnica KBr como celda para sostener la muestra; el KBr es transparente a la radiación infrarroja para números de onda superiores a los  $350\text{ cm}^{-1}$ , región que para el caso de la sílica gel nos interesa observar; la única absorción infrarroja por la matriz de bromuro de potasio es debida a pequeñas cantidades de agua absorbida en el polvo, lo cual puede confundirse con la presencia de grupos OH en la muestra para números de onda de  $3440$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ .

En la técnica KBr una pequeña cantidad de muestra sólida molida finamente es mezclada con polvo de bromuro de potasio y prensada bajo presión, en nuestro caso las muestras para las mediciones de IR fueron preparadas moliendo las muestras sólidas y el KBr finamente, posteriormente la muestra y el KBr fueron mezclados y molidos lo más finamente posible para lograr una buena mezcla a fin de obtener una pastilla con la mayor transparencia posible. La concentración de la muestra en la mezcla fue de 0.4%. El disco fue preparado bajo presión usando una prensa de operación manual.

Los espectros Raman se realizaron en un sistema Micro Raman Labram-Dilor. La microtopografía estructural fue analizada en un microscopio de fuerza atómica marca Nanoscope IIIa de Digital Instruments.

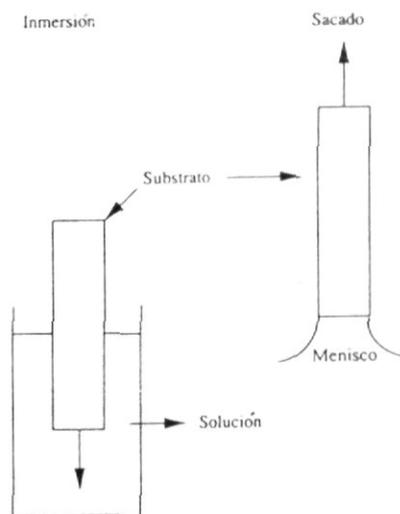


FIGURA 4. Proceso de recubrimiento por inmersión.

#### 3.2. Obtención de recubrimientos

Los recubrimientos fueron obtenidos usando la solución preparada con los porcentajes indicados anteriormente. La solución fue depositada en sustratos de vidrio del tipo de portamuestras comerciales. Los portamuestras fueron limpiados con acetona y alcohol e inmediatamente fueron recubiertos usando un aparato de recubrimiento por inmersión, con una velocidad constante de sacado de  $1.6\text{ mm/seg}$ . La inmersión fue realizada manteniendo la solución a una temperatura constante de  $35^\circ\text{C}$  y los recubrimientos fueron realizados para un tiempo de gelación de 40 minutos y dejados secar a la intemperie.

El aparato de recubrimiento por inmersión permite, de acuerdo a las propiedades de la solución, controlar la deposición. Un sustrato es inmerso en un vaso que contiene la solución. Un menisco crece en la superficie de contacto entre el líquido y el sustrato. Cuando el sustrato es sacado, el menisco que se comporta de acuerdo a las propiedades físicas de la solución (viscosidad, tensión superficial, y tiempo de gelación), genera una película continua sobre el sustrato. La Fig. 4 muestra un esquema de este proceso basado en el proceso de Schott Glaswerk [37]. El proceso de recubrimiento por inmersión se divide en cinco etapas: inmersión, retiro, deposición, escurrimiento y evaporación [17].

Con este sistema de inmersión se pueden obtener recubrimientos en los cuales la película es típicamente del orden de una micra de espesor, uniforme sobre grandes áreas y adherente. El sustrato es sacado a una velocidad constante mientras la solución se encuentra en un baño a temperatura constante.

#### 3.3. Espectroscopía infrarroja

Se realizaron mediciones de absorción infrarroja, utilizando la técnica KBr. La Fig. 5 muestra el espectro de absorción in-

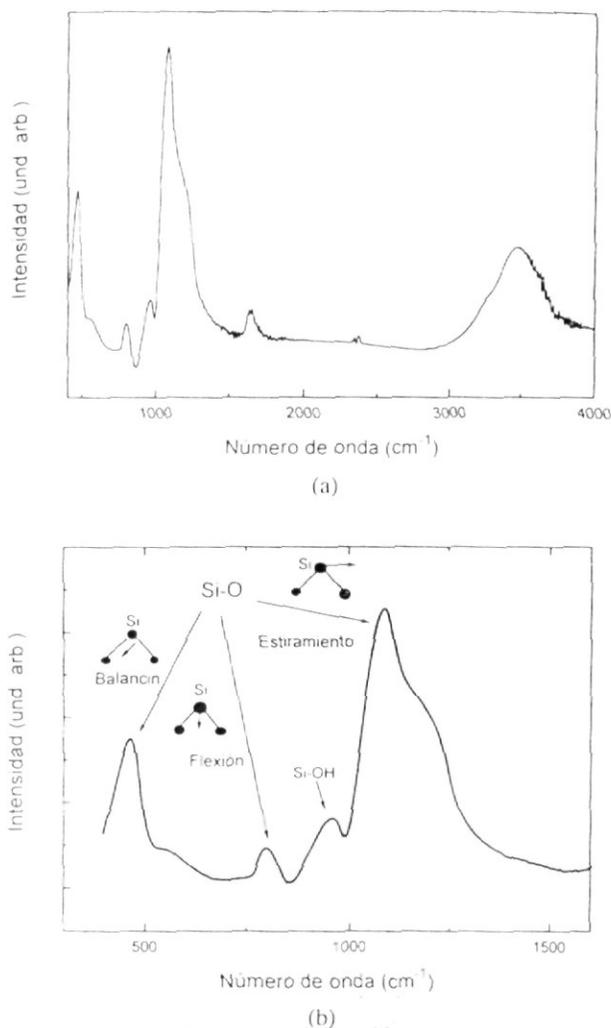


FIGURA 5. Espectro infrarrojo de las muestras, a) en el rango de 450 a  $4000\text{ cm}^{-1}$  y b) donde se muestran los modos de vibración y su relación con las bandas de absorción infrarroja.

frarroja. El espectro de absorción infrarroja permite obtener información del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del  $\text{SiO}_2$ . De la Fig. 5 es posible apreciar bandas de absorción bien definidas. Tres de estas bandas localizadas en  $450$ ,  $900$  y  $1080\text{ cm}^{-1}$ , Fig. 5b, corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno (grupo de  $\text{Si-O-Si}$ ) y pueden ser clasificados por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno; la banda de  $450\text{ cm}^{-1}$  corresponde al movimiento de deformación tipo balancín fuera del plano de los grupos  $\text{Si-O-Si}$  [38]; la de  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponde al movimiento de flexión en el plano de los mismos grupos [38]; estas dos bandas están asociadas con deformaciones angulares de la estructura básica del  $\text{SiO}_2$ . Finalmente la banda de  $1080\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la elongación o estiramiento de enlace  $\text{Si-O}$  [38]. Se observan dos bandas adicionales, alrededor de  $3100\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  y  $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ . La banda de absorción en el rango  $3100$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos [23]. Dicha banda está compuesta de

una superposición de los siguientes modos de estiramiento:  $3400$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde a agua adsorbida, alrededor de  $3540\text{ cm}^{-1}$  corresponde a grupos silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno;  $3660\text{ cm}^{-1}$  corresponde a pares de  $\text{Si}$  y  $\text{OH}$  superficiales mutuamente ligados por enlace de hidrógeno;  $3750\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\text{Si-OH}$  libres sobre la superficie del gel.

La banda en  $1620\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la deformación de agua molecular  $1620\text{ cm}^{-1}$  [23] y resulta de las deformaciones angulares de  $\text{O-H}$  en  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H-O-H}$ ). Se observa una pequeña banda adicional cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$  la cual puede ser debida a etanol residual [23]. La presencia de la banda de absorción en  $1620\text{ cm}^{-1}$  y la banda ancha centrada entre  $3400$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ , la cual incluye también las vibraciones de los grupos  $\text{OH}$  del  $\text{H}_2\text{O}$  que se encuentra libre dentro del material, indican que la sílica-gel resultante contiene una alta cantidad de agua molecular, aunque no puede olvidarse la contribución a esta banda por parte del  $\text{H}_2\text{O}$  absorbida por el  $\text{KBr}$  durante el proceso de preparación de la pastilla.

La banda principal centrada cerca de  $1075\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$  es una vibración de estiramiento en la cual el movimiento del átomo de oxígeno es en el plano de los enlaces  $\text{Si-O-Si}$  y en la dirección de la línea que une los dos átomos y es distintiva del espectro IR del  $\text{SiO}_2$  [38]. Esta banda, cuyo ancho va de  $950$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , se compone de dos hombros, el hombro izquierdo centrado en  $950\text{ cm}^{-1}$  es asignado a la vibración de  $\text{Si-OH}$  (silanoles) [39] y el hombro situado a la derecha centrado alrededor de  $1150\text{ cm}^{-1}$  corresponde a movimientos de estiramiento  $\text{Si-O-Si}$  asimétricos [40]. Esta banda indica la formación de una red de  $\text{SiO}_2$ , cuya intensidad se incrementa de acuerdo con el incremento en la conectividad de la red producida por las reacciones de condensación [23]. Se pueden cuantificar las características de esta banda definiendo una razón de intensidad de absorción entre el hombro (situado en  $1150\text{ cm}^{-1}$ ) y el pico principal [29].

### 3.4. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un sistema Micro Raman Labram-Dilor, en el cual la muestra fue excitada con un láser He-Ne y la señal analizada con un detector CCD de bajo ruido para checar los posibles cambios en la muestra inducidos por el láser. El diámetro del haz del láser fue variado en un rango de  $1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$  y la potencia cambia usando filtros de densidad neutra.

La Fig. 6 muestra un espectro Raman típico en el rango de  $200$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . El pico observado en  $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ , asociado con modos de estiramiento de los grupos silanoles  $\text{Si-OH}$  [41] revela la presencia de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  con dos iones de oxígeno puente (oxígeno de enlace entre tetraedros) [42]. Los dos oxígenos no puentes forman grupos  $\text{OH}$ . En el caso del cuarzo fundido este pico está ausente, Fig. 6, lo cual es una evidencia que los cuatro oxígenos, en este último caso, son usados como puente.

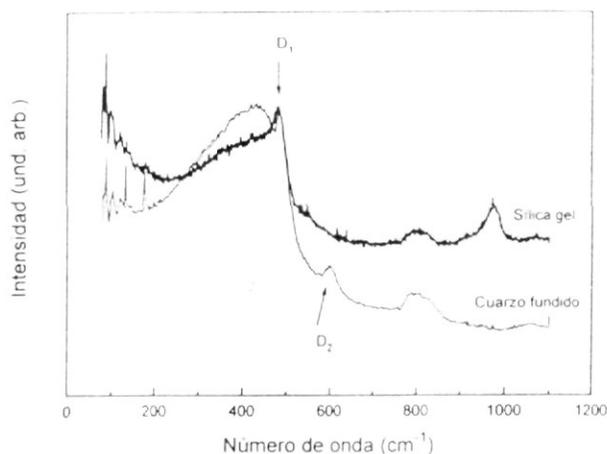


FIGURA 6. Espectro Raman para las muestras, línea gruesa, en el rango de  $200$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , comparado con el espectro Raman correspondiente al cuarzo fundido, línea delgada

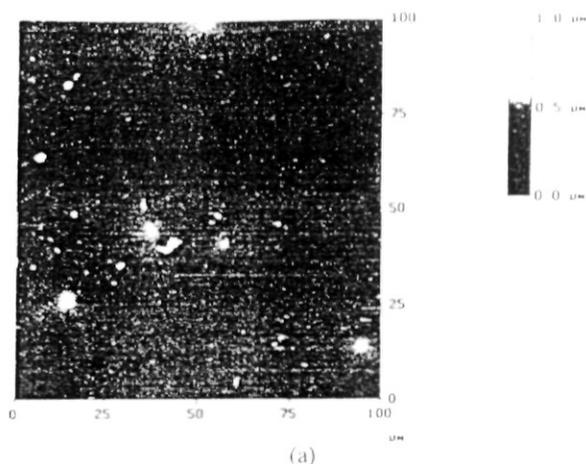
Las bandas en  $490$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_1$  y  $D_2$  respectivamente, son asociadas en algunos reportes a defectos. Sin embargo, en varias mediciones Raman se asegura que ambas bandas están asociadas a propiedades estructurales no aleatorias y se asocian a modos vibracionales localizados en anillos de varios tamaños o a enlaces Si-O elongados [28, 43].

De los resultados podemos observar que existe una relación entre las bandas situadas en  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ . La ausencia (presencia) de la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  está asociada a la presencia (ausencia) de la banda situada en  $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de la sílica gel podemos observar que la ausencia de la banda en  $600\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  con dos iones de oxígeno puente y dos oxígenos no puentes en forma de grupos OH.

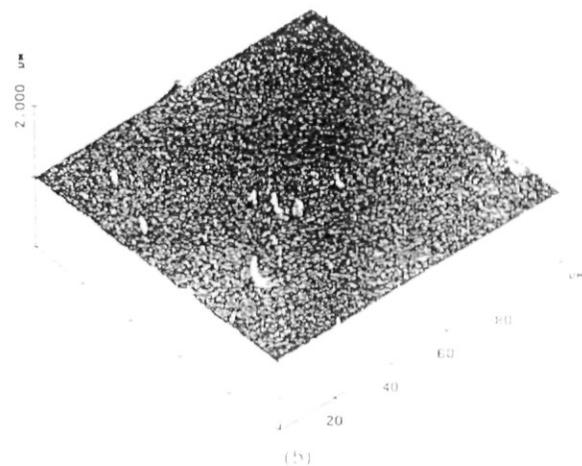
### 3.5. Caracterización microestructural de los recubrimientos

Los recubrimientos fueron realizados sobre sustratos de vidrio, mediante la técnica de inmersión. La velocidad de sacado de las muestras fue de  $1.6\text{ mm/seg}$ . Los recubrimientos se efectuaron a un tiempo de gelación de 40 minutos. La caracterización de la microestructura fue llevada a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIa de Digital Instruments. El MFA proporciona información sobre la topografía superficial permitiéndonos inferir la homogeneidad y calidad de los recubrimientos. La Fig. 7 muestra imágenes en dos y tres dimensiones de la superficie de una de las películas obtenidas. Para estas imágenes, el área rastreada fue de  $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ . En general se observó una superficie uniforme y homogénea.

En la Fig. 7 es posible notar partículas que sobresalen a la superficie, la altura máxima de estas partículas es del orden de  $472\text{ nm}$ ; la distribución de estas partículas sobre la superficie es aleatoria. Creemos que estas partículas corresponden a residuos orgánicos debido a que estas muestras no se sometieron a tratamiento térmico. La rugosidad RMS de la



(a)



(b)

FIGURA 7. Imágenes MFA de recubrimiento de  $\text{SiO}_2$  obtenido por el proceso sol-gel, a) en dos dimensiones y b) en tres dimensiones

muestra fue de  $15.867\text{ nm}$ , mientras que para una región de  $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$ , en donde no aparecen muchos residuos, la rugosidad RMS fue de  $5.43\text{ nm}$ . En este rango la altura máxima de las partículas es de  $34.37\text{ nm}$ .

Los valores rms de rugosidad para las muestras de sol-gel son similares a los valores obtenidos en películas de óxidos térmicos, sin embargo, los detalles de la topografía superficial de las películas de sol-gel son completamente diferentes de los detalles de las películas de óxidos térmicos y de aquellas producidas por otras técnicas como deposición química, deposición por medio de haz de electrones y de plasma [44].

## 4. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un proceso completo, desde la preparación hasta la caracterización de polvos y recubrimientos de  $\text{SiO}_2$ , preparados por la técnica sol-gel, este método puede servir como referencia para estudiantes interesados en la ciencia de materiales y en la física aplicada. Debido a su importancia tecnológica y a la simplicidad en su proceso de preparación, la formación de estos materiales

usando la técnica sol-gel, puede ser un experimento apropiado en cursos de laboratorios de materiales, física y química.

Además permite al estudiante familiarizarse con técnicas espectroscópicas como: las de dispersión Raman y absorción infrarroja, las cuales son técnicas que nos permiten estudiar la estructura local de materiales. De los espectros obtenidos mediante estas espectroscopías podemos inferir que las muestras preparadas forman una estructura típica de SiO<sub>2</sub> con ciertos contenidos de grupos OH estructurales que alteran la red tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub> interconectados, incorporando algunos enlaces a grupos OH y H<sub>2</sub>O, principalmente

en la superficie del material. Las razones H<sub>2</sub>O/TEOS y Et-OH/TEOS utilizadas permiten obtener recubrimientos con buena homogeneidad de acuerdo a los resultados de MFA.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado parcialmente por el Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, FAI-UASLP, por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) convenio No. F666-E9407 y por FOMES convenio P/FOMES 98-24-24.

1. E.A. Irene, E. Tierney, and J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2594.
2. J. Valli, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 3007.
3. T.C. Arnoldussen, *Proc. IEEE* **74** (1986) 1528.
4. G.L. Olsen and J.A. Roth, *Mat. Sci. Repts.* **3** (1988) 1.
5. D. Holleck and H. Sculz, *Thin Solid Films* **153** (1987) 11.
6. R. Simon, *Solid State Tech.* **32** (1989) 141.
7. J.S. Gau, *Mat. Sci. Eng. B* **3** (1989) 371.
8. R.B. Laibowitz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 686.
9. M.A. Tamor and W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3823.
10. M. Rubin, C.B. Hopper, N.H. Cho, and B. Bhushan, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2538.
11. H.C. Tsai and D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 3287.
12. J.M. Yañez-Limón *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3443.
13. J.M. Yañez-Limón *et al.*, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 875.
14. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, (Wiley, New York, 1979).
15. L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 227.
16. L.L. Hench and J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
17. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, Inc., New York, 1990).
18. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alcoxides*, (Academic Press, London, 1978).
19. A.H. Boonstra and C.A.M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids* **105** (1988) 201.
20. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1988) 51.
21. A.S. Barker and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 51.
22. T. Furukawa and W.B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) 87.
23. G. Orceel, J. Phalippou, and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986) 114.
24. J.R. Martínez *et al.*, *Rev. Mex. Fis.* **44** (1998) 575.
25. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 57.
26. S.V. King, *Nature (London)* **213** (1967) 1112.
27. F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49** (1982) 53.
28. F.L. Galeener, *Solid State Commun.* **44** (1982) 1037.
29. J.R. Martínez *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7511.
30. S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, and G.E.E. Gardes, *Adv. Coll. Int.* **5** (1976) 245.
31. B.E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **54** (1975) 286.
32. P.H. Tewari, A.J. Hund, and K.D. Lofftus, in *Proc. 1st Int. Symp. On Aerogels*, (Springer, Heidelberg, 1986) Vol. 6, p. 31.
33. B. Pommier and S.J. Teichner, *Proc. Int. Congr. On Catalysis 2* (1988) 610.
34. L.C. Klein, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 639.
35. R.W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, (Institute of Metals, London, 1989).
36. J.A. de la Cruz-Mendoza, J.R. Martínez, E.A. Vázquez-Martínez y F. Ruiz, por aparecer en *Instrumentation & Development* (1999).
37. H. Dislich, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, edited by L.C. Klein, (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1988) p. 50.
38. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1255.
39. A. Durán, J.M. Fernández-Navarro, P. Casariego, and A. Joglar, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 69.
40. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15** (1979) 4030.
41. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 71.
42. W.L. Kontjendtkj and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 447.
43. D.M. Krol and J.G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 131.
44. A. Zuñiga *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 2572.

# Formation of silicate structures in Cu-containing silica xerogels

F. Ruíz

*Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta," Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

J.R. Martínez

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

J. González-Hernández

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, Apdo. Postal 1-1010, C.P. 76010, Querétaro, Qro., Mexico*

(Received 21 March 2000; accepted 22 September 2000)

Using infrared absorption and Raman spectroscopy, the structure of SiO<sub>2</sub> sol-gel samples containing copper were analyzed as a function of air heat treatments. The weight composition of the samples was 70(SiO<sub>2</sub>)-30(CuO) and the thermal treatments were carried out in air at various temperatures in the range of 100–600 °C. It was found that the Cu might be incorporated into the SiO<sub>2</sub> matrix at least in two ways: forming oxide particles and forming metasilicate-like structures. The copper metasilicate found had the chemical formula, Cu<sub>6</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 6H<sub>2</sub>O, which is known as diopside with a thermal stability at temperatures up to 600 °C.

## I. INTRODUCTION

The sol-gel method is a versatile technique for the preparation of glass coatings and powdered samples that allows the incorporation of metals and other materials in their matrices. The modifications to the glass structure that results from the incorporations of different elements depend on the type of the incorporated elements, post-deposition treatments, and the interactions of the elements with the host matrix.<sup>1</sup> The introduction of transition metals in a SiO<sub>2</sub> glass matrix has a strong influence on the optical visible absorption spectrum.<sup>2</sup> Nano- and micro-sized particles of various materials embedded in the glass matrix produce quantum and non-linear optical effects when the particles have some critical size.<sup>3</sup>

Several authors have reported studies of sol-gel prepared SiO<sub>2</sub> samples containing copper.<sup>4–8</sup> To our knowledge none of the previous studies observed the formation of metastable copper silicates; instead, they report the formation of oxides or metallic particles, depending on whether the samples are subjected to heat treatments in oxidizing or reducing atmospheres, respectively.<sup>9–11</sup>

In the present work, we prepared sol-gel SiO<sub>2</sub> glasses containing copper, and the structural evolutions, due to heat treatments in air, have been analyzed using Raman spectroscopy, infrared (IR) absorption, and x-ray diffraction. From these measurements we can conclude that most of the copper precipitates into oxide particles

smaller than 50 nm, and that a small amount of the copper atoms form copper silicate structures. According to our results, the copper silicate formed is probably the diopside, which is a metasilicate with the chemical formula Cu<sub>6</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] · 6H<sub>2</sub>O.<sup>12</sup> Its chemical structure is formed with sixfold beryl-like rings of the form [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12</sup>. According to Belov *et al.*,<sup>13</sup> the Cu cations with the O atoms and the OH groups form octahedral columns oriented along a threefold screw axis with sixfold silicon-oxygen rings at three levels, while sixfold rings consisting of H<sub>2</sub>O molecules are distributed between the columns. The Cu atoms, in diopside, have (4 + 2)-fold coordination; their four nearest atoms are 4 oxygen of three different Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> ring surrounding the copper atom in an almost perfect square. The coordination of the Cu atom is raised to 6 by the two O atoms from the water molecules. Our results indicate that, among the two known stable copper silicates, the heat treatments promote the formation of small diopside structural units, because one of the distinct features of the silica xerogel structures is the presence of the sixfold rings (six oxygen and six silicon atoms).<sup>14</sup>

## II. EXPERIMENTAL METHODS

The starting solutions were prepared by mixing tetraethyl orthosilicate (TEOS), water, ethanol, and copper nitrate. The molar ratios of ethanol to TEOS and water to TEOS were 4:1 and 11.67:1, respectively. The concentration of Cu nitrates were calculated to obtain 30 wt% of

cupric oxide. The nitrate used for the incorporation of copper was the  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  and the amount added was such that the sample weight composition was  $70(\text{SiO}_2)-30(\text{CuO})$ , assuming that all the copper forms the cupric oxide. To catalyze the hydrolysis/condensation reactions small amounts of nitric acid were added. The metal nitrate was dissolved in the water, and the TEOS and the ethanol were also separately mixed. A homogeneous solution of all components was obtained mixing them for about 15 min using a magnetic stirrer to form the starting solution. This solution was placed in a constant bath temperature of  $35^\circ\text{C}$ . Soft pieces of the glass were obtained after about 48 h. Previously, the bath temperature was fixed at  $50^\circ\text{C}$  during 2 h. For subsequent annealing the samples were introduced in the oven at the desired temperature for 15 min at atmospheric air conditions. Those pieces were ground to form a fine powder.

The Raman spectra were obtained at room temperature using a Labram-Dilor micro-Raman system in which the sample was excited with a He-Ne laser and the signal analyzed with a low-noise charge-coupled device detector. To check for possible changes in the sample induced by laser heating, the laser spot diameter was varied in the 1–10  $\mu\text{m}$  range and the power density changed using neutral density filters.

The IR spectra were measured in a Fourier Transform infrared spectrometer Perkin Elmer System Model 2000 using the diffuse reflectance mode: For that, 0.05 g of powder sample was mixed with 0.3 g of KBr.

### III. RESULTS

Figure 1 shows the IR absorption spectra in the range of 400 and  $2200\text{ cm}^{-1}$  for a sample with copper after heat treatments in air at the indicated temperatures. The strong absorption band, at about  $1400\text{ cm}^{-1}$  in the sample heat treated at  $100^\circ\text{C}$ , is associated with vibrations of the nitrate radical  $\text{NO}_3^-$ . This band has less intensity in the sample treated at  $200^\circ\text{C}$  and it does not appear in samples treated at  $400$  and  $600^\circ\text{C}$ . The latter is because the copper nitrate thermally decomposes, and the nitrogen evolves to the atmosphere in the form of nitrogen oxides.<sup>15</sup> The three features identified with the letters R, B, and S are absorption bands related with particular vibrational modes of the oxygen (O) atom with respect to the silicon (Si) atom that they bridge. The rocking (R) of the O atom along an axis through the two Si atoms is associated with the lowest-frequency band centered at about  $457\text{ cm}^{-1}$ . The bending (B) of the O atom along a line bisecting the axis formed by the two Si atoms corresponds to the band centered at about  $800\text{ cm}^{-1}$ . The band at about  $1078\text{ cm}^{-1}$  is associated with the asymmetrical stretch (S) motion, in which the O atom moves back and forth along a line parallel to the axis along the two Si atoms.<sup>16,17</sup> This mode has a strong absorption

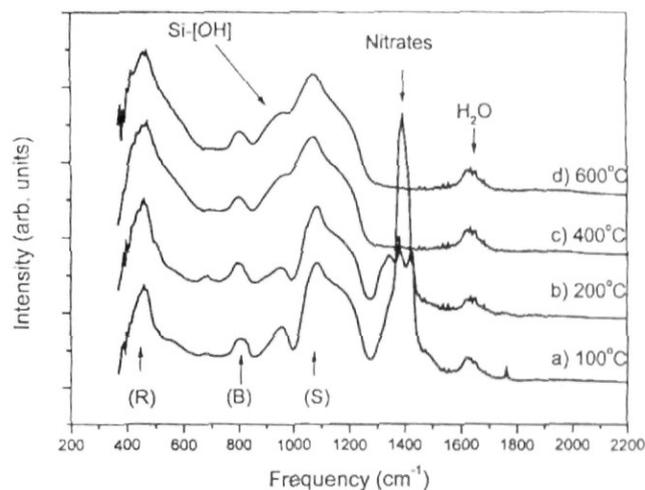


Fig. 1. IR absorption spectra in the range of 400 to  $2200\text{ cm}^{-1}$  for the  $70(\text{SiO}_2)-30(\text{CuO})$  powdered samples.

shoulder at its high-energy side. The absorption band at about  $950\text{ cm}^{-1}$ , which intensity increases with the annealing temperature, is due to vibrations of the silanol (Si-OH) groups.<sup>18</sup> The absorption band at about  $1650\text{ cm}^{-1}$  has been previously assigned to vibrations of free molecular water.<sup>19</sup>

Several reports have been published concerning the high-energy shoulder of the stretching band, in the frequency range of  $1150-1300\text{ cm}^{-1}$ ; however, its origin is not yet clear. For instance, in previous work IR spectra have been reported in which these subbands can have an amplitude comparable or larger than the main stretching band at  $1078\text{ cm}^{-1}$ .<sup>20,21</sup> This has been achieved in vitreous  $\text{SiO}_2$  samples prepared by the sol-gel method from solutions with a large water/TEOS ratio. The enhanced intensity of these subbands has been interpreted as due to the formation of a chain- or ringlike structure. Lange<sup>22</sup> has also observed that the intensity of these subbands increases when vitreous  $\text{SiO}_2$  thin films are subjected to ion bombardment. He has proposed that the relative increase in the intensity of the subband is due to an increase in the structural disorder.

From Fig. 1 it can be seen that the relative intensity of the bending (B) and rocking (R) bands basically does not change for the former and increases for the latter with the increase in the annealing temperature. This could be due to some absorption from cupric oxide, whose vibrational modes has been reported at 420, 425, and  $528\text{ cm}^{-1}$ .<sup>23</sup> The Si-O stretching (S) band at approximately  $1078\text{ cm}^{-1}$  suffers significant modification with the increase in the annealing temperature. An explanation of this will be proposed in next parts of this section.

Several authors have deconvoluted the high-energy shoulder of the stretching band into several bands, which according to them are associated with specific vibrations related to some detail in the  $\text{SiO}_2$  structure. Lange and

Kirk,<sup>22,24</sup> for example, have reported vibrational modes at 1254, 1170, and 1200  $\text{cm}^{-1}$ , and related them with disorder-induced modes in amorphous  $\text{SiO}_2$  films. Seifert *et al.*<sup>25</sup> suggested that the presence of these subbands could be related to two or more structure types present in the fully polymerized glass. Vuckcetch has proposed a two-state model<sup>26</sup> for the  $\text{SiO}_2$  glass structure, in which there are at least two distinct populations of Si–O–Si angles within the tetrahedral network with value near  $138^\circ$  and  $145^\circ$ . We have assigned these bands to the presence of ringlike structures.<sup>20,21</sup>

Figure 2 shows the deconvoluted IR spectra in the range of 700–1300  $\text{cm}^{-1}$  for the  $\text{SiO}_2$  with copper. The spectra were decomposed in six absorption bands, which gave the best fitting to the experimental data. The dotted curve denotes the measured spectra and the solid curve, traced along the data points, is the sum of the six bands (thin lines) obtained from the decomposition. As can be seen from these figures, the positions of the subbands are about 800, 930, 964, 1078, 1168, and 1220  $\text{cm}^{-1}$ , labeled with B, 1, 2, 3, 4, and 5, respectively. It is observed that the band assigned to the Si–OH vibration is composed of two bands. This has been explained as due to the existence of at least two different configurations for the Si–OH groups.<sup>18</sup> For annealing temperatures above 200  $^\circ\text{C}$  the relative intensity and width of these last two bands increase. This result differs from the observations in other  $\text{SiO}_2$  sol-gel samples, including those without cop-

per, in which the relative intensity of these bands clearly decreases with the annealing temperature, as a consequence of the glass densification.<sup>1,15,20,27</sup>

From the results in Fig. 2, one can see that the relative intensity and broadness of subbands 3, 4, and 5 change with the annealing temperature. For instance, subband 3 becomes broader and its relative intensity, with respect to the higher energy bands, increases with the increase in the annealing temperature. The linewidth of this band has been directly related with the Si–O–Si bond angle distribution, indicating the degree of structural relaxation of the  $\text{SiO}_2$  network.<sup>28</sup> The relative intensity and linewidth of subbands 4 and 5 also change; however, to our knowledge, the reason for these changes has not yet been fully understood. In previous publications we proposed that these subbands can be associated with vibrations of rings with a different number of members (Si–O–Si). Thus, the change in the intensity of any of these subbands reflects the change in the statistical population of the particular ring involved.<sup>20</sup> According to our observations<sup>20</sup> and other investigations,<sup>14,29–32</sup> the structure of samples annealed at low temperatures are basically formed by four-, five-, and mainly sixfold rings. For higher annealing temperatures the amount of larger rings is decreased and so are the intensities of the corresponding subbands.

Figure 3 shows the IR spectra for a  $\text{SiO}_2$  film grown on a silicon wafer by thermal oxidation<sup>33</sup> and for a silica xerogel sample with Cu and annealed at 600  $^\circ\text{C}$  for

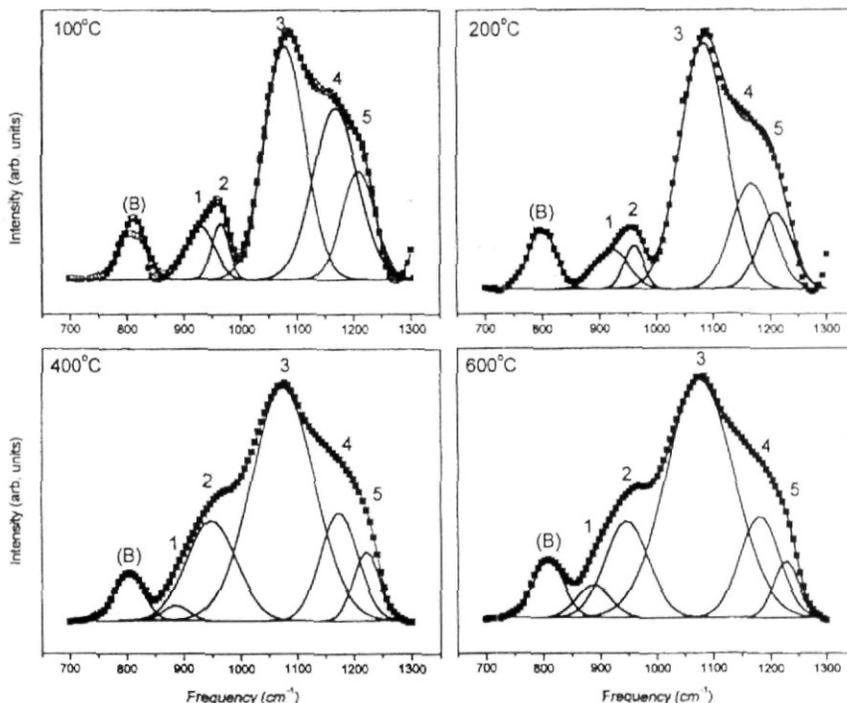


Fig. 2. Deconvoluted IR spectra of 70( $\text{SiO}_2$ )-30( $\text{CuO}$ ) in the 700–1300  $\text{cm}^{-1}$  range. The spectra were decomposed in six absorption bands at: approximately 800  $\text{cm}^{-1}$  (B), approximately 930  $\text{cm}^{-1}$  (1), approximately 964  $\text{cm}^{-1}$  (2), approximately 1078  $\text{cm}^{-1}$  (3), approximately 1068  $\text{cm}^{-1}$  (4), and approximately 1220  $\text{cm}^{-1}$  (5).

15 min. There are several differences between the two spectra: the relative intensity of the stretching band, in the region of  $1100\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ , as well as that of the Si-OH vibration band is more pronounced in the xerogel sample, and the rocking mode appears broader, which, at least, in part is due to the absorption of the copper oxides, in the region of  $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ . Obviously, the two preparation processes are different. In the sol-gel process, a wet process, the presence of water at high concentrations promotes a high degree of hydrolyzation, which in turn produces samples with longer Si-O-Si chains or rings with a larger number of members.<sup>1,18,20</sup> It is known that thermally grown SiO<sub>2</sub> on silicon wafers has a dense structure, formed by a statistical distribution of *n*-fold rings predicted by previous theoretical calculations.<sup>14,29-32</sup>

Figure 4 shows the Raman spectra in the range of  $200\text{ to }1100\text{ cm}^{-1}$  for the same set of samples shown in Fig. 1. For comparison a spectrum is included (top) for a pure, that is, without copper, sol-gel-made SiO<sub>2</sub> sample annealed at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . For this sample, four major features are observed, characterizing the amorphous SiO<sub>2</sub> Raman spectrum.<sup>16</sup> The position of these bands is at about  $430, 495, 850,$  and  $980\text{ cm}^{-1}$ . The sharp band at approximately  $495\text{ cm}^{-1}$ , known as D1 band, along with a band at about  $606\text{ cm}^{-1}$ , known as the D2 band, have received considerable attention and several interpretations have been proposed<sup>29,34-36</sup>; the most accepted was made by Galeener.<sup>29</sup> He has suggested that the D1 and D2 bands correspond to decoupled modes of in-phase breathing motions of oxygen atoms in planar three- and four-member rings, respectively. In agreement with other Raman results in sol-gel-made samples, our data do not

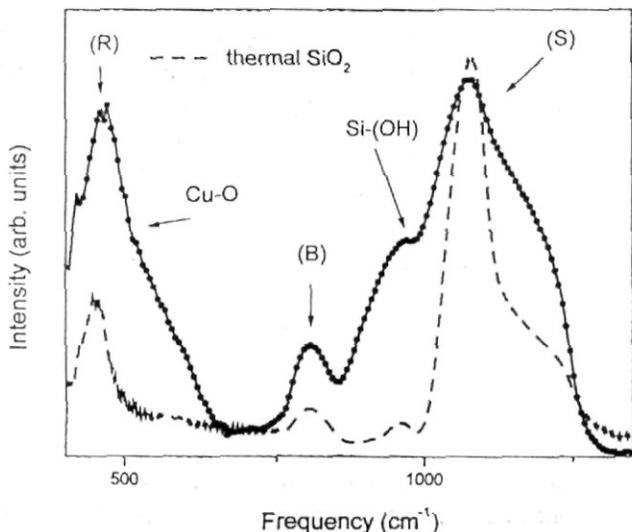


Fig. 3. IR spectra for a thermal-growth SiO<sub>2</sub> sample and for silica xerogel sample with composition  $70(\text{SiO}_2)\text{-}30(\text{CuO})$ , annealed at  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 15 min.

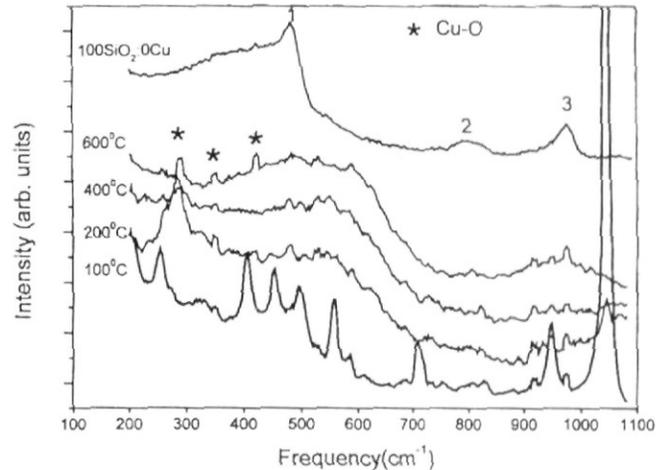


Fig. 4. Raman spectra in the range of  $200\text{ to }1100\text{ cm}^{-1}$  for the same set of samples of Fig. 1. For comparison a spectrum of a nondoped xerogel sample annealed at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 15 min is included.

show the D2 mode.<sup>37,38</sup> According to Riegel *et al.*,<sup>37</sup> in SiO<sub>2</sub> samples prepared using a wet method, the chemisorbed water beaks up the siloxane bridges, especially those under mechanical stress, as in threefold rings, transforming those in rings with a larger number of members with a free hydroxyl group. The Raman band at  $980\text{ cm}^{-1}$  supports this interpretation, because it has been previously related with vibrations of SiO<sub>4</sub> units with two nonbridging oxygen, in which these oxygen are bound to OH groups<sup>39</sup>; this band,  $980\text{ cm}^{-1}$ , is absent in the Raman spectrum of fused quartz, because in this material, the four oxygen are bridging atoms. For sol-gel-made samples annealed at higher temperatures the D1 band appears due to the dehydroxylation process. This process transforms some sixfold rings onto three- and fourfold rings.<sup>37,38</sup>

In Fig. 4 it can be observed that the Raman spectra of the sol-gel sample with copper is quite different from the corresponding fused quartz sample. The spectrum of the  $100\text{-}^{\circ}\text{C}$ -treated sample has as the main Raman feature an intense and sharp peak at about  $1050\text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to vibrations of the  $\text{NO}_3^-$  ions or forming nitrates. The other peaks in the range of  $250$  and  $949\text{ cm}^{-1}$  have the same origin. Notice that, in agreement with the IR results, the intensity of this band is strongly reduced after the annealing at  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  and it disappears for annealings above  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Also, in the Raman spectrum of the  $200\text{-}^{\circ}\text{C}$ -treated sample appears a band at approximately  $288\text{ cm}^{-1}$ , and weak peaks at approximately  $350$  and at approximately  $430\text{ cm}^{-1}$ . These features are ascribed to vibrations of Cu-O bonds in cupric oxide.<sup>40</sup> In the same spectrum, two broad bands appear, one in the region of  $400\text{ to }700\text{ cm}^{-1}$  and the other above  $850\text{ cm}^{-1}$ . On top of this latter band, weak peaks at  $918, 949,$  and  $973\text{ cm}^{-1}$  can be resolved. The Raman spectra of the samples

annealed at 400 and 600 °C show basically the same features, but the broad bands are better defined, particularly in the 600-°C-annealed sample.

Figure 5 shows the x-ray pattern of the samples annealed at 200, 400, and 600 °C. In the sample annealed at 200 °C, the sharp lines have been identified with the partially hydrolyzed  $\text{Cu}_2(\text{OH}) \cdot 3(\text{NO}_3)$  copper nitrate phase. For the 400- and 600 °C-annealed samples, the nitrate phase disappears and the CuO phase appears.<sup>41</sup>

#### IV. DISCUSSION

The main features in the IR and Raman spectra of Cu-doped samples annealed at 100 and 200 °C are the nitrate band. For samples annealed to 400 and 600 °C the nitrates bands disappear and most of the copper segregates to form CuO particles embedded in the glass matrix. In the IR spectra of samples containing copper (Fig. 1), it is clear that the relative intensities of the Si-(OH) bands at 940–970  $\text{cm}^{-1}$  and of the Cu-O band at around 530  $\text{cm}^{-1}$  increase with the increase in the annealing temperature. The presence of the Si-(OH) groups even after the treatment at 600 °C is contrary to the annealing behavior of similar samples without copper. In these latter samples, the Si-(OH) groups gradually disappear with the increase in the annealing temperature, being basically removed for temperatures around 600 °C.

Several previous reports have pointed out that most Raman spectra of silicates have major bands near 600 and 1000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>42,43</sup> The spectra of crystalline silicates are similar to that of the corresponding glasses, but with narrower lines.<sup>42,44,45</sup> The Raman results, in Fig. 4 for samples treated at 200, 400, and 600 °C, show two weak but well-defined bands in the ranges of 400–700  $\text{cm}^{-1}$  and 850–1050  $\text{cm}^{-1}$ , which may be associated with the

presence of the Cu incorporated into the glass matrix. The latter band is centered at about 950–980  $\text{cm}^{-1}$ . Raman vibrations in this frequency range have been associated with  $\text{SiO}_4$  units with two nonbridged oxygens (NBOs).<sup>39</sup>  $\text{SiO}_4$  units with two NBOs may form different kinds of cyclosiloxanes, with structures formed basically by rings with three and six members.<sup>12</sup> Because threefold rings do not exist in the presence of large amounts of OH groups, the main contribution for the 850–1050  $\text{cm}^{-1}$  band could come from  $\text{SiO}_4$  units with two NBOs forming rings of six members. The  $\text{SiO}_4$  units with two NBOs are the only constant factor in the structure of most silicates. The high-frequency Raman line in crystalline and glass silicates has been related to symmetric silicate stretching motions involving the nonbridged oxygens, and the low frequency to vibrations of the bridged oxygens.<sup>42,43</sup>

To our knowledge, there are only two stable copper silicates, one the diopside and the other the shattuckite with the composition  $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3) \cdot 4(\text{OH})$ , which is a single-width unbranched inosilicate with the structural formula  $(\text{SiO}_x)^{3+}$ . According to previous work,<sup>42</sup> silicate molecular groups of the form  $(\text{SiO}_x)^{3+}$  should give an additional Raman line at about 700  $\text{cm}^{-1}$ , which we do not observe in our Raman results. Therefore, comparing our Raman and IR results with previous reports, it is quite possible that in the samples studied in this work there exists the formation of small units that have the structure of diopside, because one of the essential features in the structure of this silicate is that the sixfold rings are present in the structure of silica xerogel.<sup>14,37</sup>

As has been mentioned above, six member rings are the basic structural units of the metasilicate known as diopside. These rings can trap the water molecules that are observed in the IR spectra, being stable to heat treatments at elevated temperatures.

The fact that the two Raman lines related to the formation of structural units of silicates are weak and broad means that in our samples the silicate formation, perhaps around the oxide particles, is still incipient, and therefore without any long-range structural order, the reason why they do not show the characteristic x-ray and/or IR signals of micro- or nanocrystalline diopside. The broadness of these two Raman lines also agrees with the calculations by Rino *et al.*<sup>14</sup> They have shown that the Si-O-Si bond angle distribution for nonplanar six-member rings is wide, and therefore, wide bands should be expected in the Raman spectra. The situation is different for the planar threefold and quasi-planar fourfold rings. In these cases, their vibrations are decoupled and the bond angle distributions are narrower, producing sharp peaks in the Raman spectrum at frequencies of about 606 and 490  $\text{cm}^{-1}$ , for the three- and fourfold rings, respectively.<sup>29,34–36</sup>

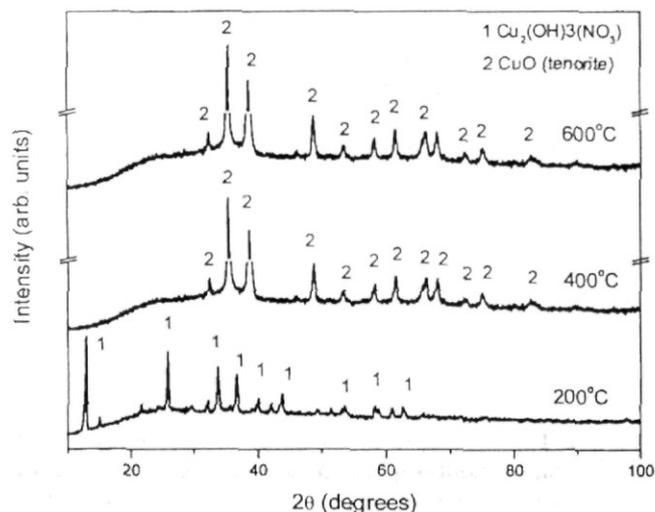


Fig. 5. X-ray pattern for the 70( $\text{SiO}_2$ )-30(CuO) sample annealed at 200 °C, 400 °C, and 600 °C.

## V. CONCLUSIONS

It is well known that silica xerogels have an open structure formed basically by regular  $n$ -fold rings with  $n = 4, 5,$  and  $6$ . When these glasses are heated for densification, the ring statistics change, forming rings with a low number of members including threefold rings. In samples containing copper, the metal avoids the dehydroxylation process preserving the open (polymeric) structure and allowing the formation of metal silicates. From our analysis, we propose that upon thermal annealing at temperatures above  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , there is the formation of small silicate structures corresponding to the diopase.

## REFERENCES

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing* (Academic Press, New York, 1990).
2. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82**, 390 (1986).
3. M. Nogami, in *Sol-Gel Optics, Processing and Applications*, edited by L.C. Klein (Kluwer Academic, Hingham, MA, 1994), p. 329.
4. J.-H. Gwak, S.-J. Kim, and M. Lee, *J. Phys. Chem. B* **102**, 7699 (1998).
5. M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **54**, 121 (1990).
6. M. Shimokawage, N. Takezawa, and H. Kobayashi, *Appl. Catal.* **2**, 379 (1982).
7. J. Yan, A.M. Buckley, and M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids* **180**, 180 (1995).
8. M.G.F. da Silva and J.M. Fernandez Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 447 (1988).
9. J.F. Pérez-Robles, F.J. García-Rodríguez, J.M. Yáñez-Limón, F.J. Espinoza-Beltrán, Y.V. Vorobiev, and J. González-Hernández, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 1729 (1999).
10. S.B. Ogale, P.G. Bilukar, N. Mate, S.M. Kanetkar, N. Parikh, and B. Patnaik, *J. Appl. Phys.* **72**, 3765 (1992).
11. G. Cordoba, R. Arroyo, J.L.G. Fierro, and M. Viniegra, *J. Solid State Chem.* **123**, 93 (1994).
12. A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1978).
13. N.V. Belov, B.A. Maksimov, Yu. Z. Noskik, and L.A. Muradyan, *Sov. Phys. Dokl.* **23**, 215 (1978).
14. J.P. Rino, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakana, and P. Vashishta, *Phys. Rev. B* **47**, 3053 (1993).
15. J.F. Pérez-Robles, L.A. García-Cerda, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Yáñez-Limón, J. González-Hernández, Y.V. Vorobiev, and J.R. Parga-Torres, F. Ruiz, and J. Méndez-Nonell, *Phys. Status Solidi* **172**, 49 (1999).
16. P. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15**, 4030 (1979).
17. F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* **15**, 4292 (1979).
18. A. Duran, C. Serna, V. Fornes, and J.M. Fernández-Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 45 (1984).
19. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1975).
20. J.R. Martínez, F. Ruiz, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, and J. González-Hernández, *J. Chem. Phys.* **109**, 7511 (1998).
21. J.R. Martínez, F. Ruiz, J.A. de la Cruz-Mendoza, P. Villaseñor-González, J. González-Hernández, M.M. González-Chávez, and L. Valle-Aguilera, *Rev. Mex. Fís.* **44**, 575 (1998).
22. P. Lange, *J. Appl. Phys.* **66**, 201 (1989).
23. S.B. Ogale, P.G. Bilukar, N. Mate, S.M. Kanetkar, N. Parikh, and B. Patnaik, *J. Appl. Phys.* **72**, 3765 (1992).
24. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38**, 1255 (1988).
25. F.A. Seifert, B.O. Mysen, and D. Virgo, *Am. Mineral.* **67**, 696 (1982).
26. M.R. Vukcetic, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 31 (1982).
27. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica* (Wiley, New York, 1979).
28. G. Lucovsky and M.J. Manitini, *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 530 (1987).
29. F.L. Galeener, *Solid State Commun.* **44**, 1037 (1982).
30. Pasquarello and R. Car, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5145 (1998).
31. P. Dean, *Nature*, **210**, 257 (1966).
32. F. Galeener, R.A. Barrio, E. Martínez, and R.J. Elliot, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2429 (1984).
33. A. Zuñiga, F. Ruiz, C. Vázquez, J. González-Hernández, G. Torres, and D.V. Tsu, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1445 (1994).
34. D.M. Krol and J.G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **63**, 131 (1984).
35. D.A. Armitage, *Inorganic Rings and Cages* (Edward Arnold, London, 1972).
36. R.A. Barrio, F.L. Galeener, E. Martínez, and R.J. Elliott, *Phys. Rev. B* **48**, 15672 (1993).
37. B. Riegel, I. Hartmann, W. Kiefer, J. Groß, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 294 (1997).
38. F. Pérez-Robles, F.J. García-Rodríguez, S. Jimenez-Sandoval, and J. González-Hernández, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 1099 (1999).
39. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed. (John Wiley, New York, 1997).
40. J. Chrzanowski and J.C. Irwin, *Solid State Phys.* **70**, 11 (1989).
41. International Center for Diffraction Data, *Inorganic Phases* (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1995), Powder Diffraction File, Card No. 41-0254.
42. P. McMillan and B. Piriou, *Bull. Mineral.* **106**, 57 (1983).
43. T. Furukawa, T. Fox, and W.B. White, *J. Chem. Phys.* **75**, 3226 (1981).
44. P. McMillan and B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**, 279 (1982).
45. D. Virgo, O.B. Mysen, and I. Kushiro, *Science* **208**, 1371 (1980).