



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Propiedades ópticas de material híbrido
 $SiO_2:2,4\text{-DStP}$

Tesis Presentada al

Colegio de Física

como requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física

por

Pablo Marco Trejo García

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino,
Dr José Eduardo Espinosa Rosales

Puebla, Pue.
Septiembre 2014

**Esta investigación fue realizada con apoyo del
Consejo de Ciencia y Tecnología del
Estado de Puebla**

Propiedades ópticas de material híbrido $SiO_2 : 2,4 - DStP$

Tesis

Pablo Marco Trejo García,

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino,
Dr. José Eduardo Espinosa Rosales



Dedicada a :

*Mis padres Margarita y Pablo,
y a mi querida hermana Rebeca.*

Agradecimientos

*A todos mis Amigos que cuando
creí caer me brindaron su apoyo.*

*Al Lic. Roberto Álvarez Zavala.
A los M.C. Ricardo Agustín Serrano,
Pedro Tolentino Eslava.*

*A los Doctores
José Eduardo Espinosa Rosales,
Martha Alicia Palomino Ovando,
Martín Rodolfo Palomino Merino,
Raúl Aceves Torres.*

*Maria Judith Percino Zacarias
Victor Manuel Chapela Castañales
Efrain Rubio Rojas*

Y al CONCYTEP

*Por su atención, apoyo, paciencia,
enseñanza y confianza para la
realización de este trabajo
y toda mi licenciatura.*

Título: Propiedades ópticas de material híbrido
SiO₂:2,4-DStP.

Estudiante: Pablo Marco Trejo García

COMITÉ

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Presidente

Dr. Benito Flores Desirena
Secretario

M.C. Pedro Tolentino Eslava
Vocal

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino
Asesor

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales
Asesor

Índice general

1. Método SOL-GEL	1
1.1. Introducción	1
1.2. Fundamentos teóricos	2
1.2.1. Proceso SOL-GEL	3
2. Precursores y Reactivos	9
2.1. Alcóxidos	9
2.2. Solvente	11
2.3. Dopante	12
2.4. Catalizador	13
3. Caracterización de Muestras	15
3.1. Absorción	15
3.2. Emisión	18
3.3. Excitación	19
3.4. Rayos X	19
4. SiO_2 Dopado con 2,4 DStP	21
4.1. Síntesis	21
5. Caracterización y Resultados	25
5.1. DRX	25

ÍNDICE GENERAL
ÍNDICE GENERAL

5.2. Absorción	26
5.3. Emisión y Excitación	30
5.4. Conclusiones	35

Resumen

El desarrollo de nuevas tecnologías ha demandado cada vez con mayor frecuencia la síntesis de materiales que posean ciertas propiedades, esto ha generado una búsqueda intensiva de métodos para crearlos; entre ellos está el método químico sol-gel. Éste permite sintetizar de manera menos complicada nanopartículas, materiales híbridos, vidrios con polímeros, materiales fotocatalíticos y electrocrómicos; así como también la funcionalización de moléculas.

A partir del proceso Sol-Gel se sintetiza una matriz de SiO_2 logrando la incorporación de la molécula orgánica 2,4-Distirilpiridina o 2.4-DStP, así, se formaron monolitos del material híbrido $SiO_2 : 2,4 - DStP$; éstos se caracterizaron mediante el estudio de las propiedades ópticas (Absorción, fluorescencia y fotoluminiscencia), Rayos X.

Así mismo, está dividido en cinco capítulos. El primer capítulo está conformado por un tratamiento conceptual sobre el proceso SOL-GEL; en el segundo capítulo se presenta la información relacionada con los materiales usados para la realización de este trabajo (molécula 2,4 DStP y SiO_2); en el tercer capítulo se explica lo referente a la caracterización; en el cuarto se tratara la síntesis del material; en el quinto capítulo se muestra la caracterización y resultados del material obtenidos.

ÍNDICE GENERAL
ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1

Método SOL-GEL

1.1. Introducción

Existen distintos métodos para sintetizar materiales, en particular para los materiales cerámicos hay dos; el método cerámico y el método químico. En el primero se mezclan mecánicamente los compuestos en estado sólido y en el segundo, que es el que nos interesa para este trabajo, los reactivos se encuentran en solución y la mezcla se hace a nivel molecular, esto, da como resultado una mezcla homogénea. De esta mezcla, usando alguno de los distintos métodos existentes, obtendremos un sólido al que posteriormente le realizaremos un tratamiento térmico [1].

En el área de ciencia de materiales, el método SOL-GEL es uno de los más importantes para la producción de materiales sólidos a partir de pequeñas moléculas; éste, ayudó a solucionar problemas de sintetizar materiales que tuvieran características inorgánicas y orgánicas. Desde su descubrimiento ha generado nuevos materiales con nuevas propiedades ópticas, eléctricas, estructurales y optoelectrónicas. A partir de los llamados alcóxidos se forman óxidos dopados con diferentes propiedades físicas.

El primer metal alcóxido fue de $SiCl_4$ y alcohol, fue hecho a mediados de la primera mitad del siglo XIX por Jacques-Joseph Ebelmen. Este tipo de material, solo era interesante en un inicio para químicos. A finales de 1930 éstos alcóxidos se usaron para la formación de películas delgadas, para preparar éstas, la compañía Schott desarrolló el método [2] .

Los geles inorgánicos de sales acuosas han sido estudiados por mucho tiempo. Thomas Graham mostró que el agua en silica gel se puede cambiar por solventes orgánicos, este argumento estuvo a favor de la teoría de que el gel consistía en una red de porosidades. Las teorías competidoras de la

estructura gel consideraban el gel como un sol coagulado. La estructura de la red de geles de sílice fue ampliamente aceptada en el 1930, en gran parte gracias al trabajo de Hurd C.B., quien mostró que estos debían consistir en un esqueleto polimérico de ácido silícico que encierra una fase líquida continua. El proceso de secado supercrítico para producir aerogeles fue inventado por Samuel Stephens Kistler en 1932, que estaba interesado en la demostración de la existencia del esqueleto sólido del gel y en el estudio de la estructura [2]. Al mismo tiempo, mineralogistas se interesaron en el uso de los soles y geles para la preparación de polvos homogéneos para su uso en estudios de equilibrio de fases. Este método fue más tarde popularizado en la comunidad de la cerámica por Roy R. para la preparación de polvos homogéneos. Aquel trabajo, sin embargo, no estaba dirigido hacia una comprensión de los mecanismos de reacción o gelificación, ni la preparación de formas.

Un trabajo mucho más sofisticado, tanto científica como tecnológicamente, estaba pasando en la industria de los combustibles nucleares, pero no se publicó hasta después. El éxito de éstos, fue preparar pequeñas esferas radioactivas de óxidos que se empaquetaron en pilas de combustible para los reactores nucleares. La ventaja de un proceso de sol-gel fue que evita la generación de polvo peligroso, como sería en el procesamiento de cerámica convencional y facilitó la formación de esferas. Este último se llevó a cabo mediante la dispersión del sol acuoso en un líquido orgánico hidrófobo, de modo que el sol se formaría en pequeñas gotas, cada una de las cuales harían posteriormente el gel [2].

1.2. Fundamentos teóricos

Como se ha mencionado, usaremos el método químico para sintetizar el material, en particular usaremos el proceso sol-gel; éste ha sido muy utilizado en la preparación de materiales avanzados tales como componentes activos para la elaboración de cerámicas, la obtención de cuarzo con propiedades específicas a bajas temperaturas, fibras ópticas, algunos tipos de superconductores electrónicos, vidrios, etc.

El proceso sol-gel tiene muchas ventajas y algunas desventajas sobre otros métodos, entre las ventajas podemos mencionar :

- 1) Se puede dopar con moléculas orgánicas sin alterar a estas.
- 2) Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- 3) El costo de producción de un material es relativamente bajo comparado con otros.
- 4) Los materiales obtenidos son muy homogéneos, pues la solución de la cual

CAPÍTULO 1 MÉTODO SOL-GEL

1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

partimos es homogénea.

- 5) Hacer que el GEL se convierta en sólido se hace a bajas temperaturas.
- 6) El material es altamente puro.
- 7) El área específica del material puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción varía desde $30 \frac{m^2}{g}$ hasta $1200 \frac{m^2}{g}$.
- 8) La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como su estructura, pueden ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.

En relación a las desventajas del proceso sol-gel, podemos asegurar que cuenta con muy pocas de ellas; las principales desventajas están relacionados con el tamaño y tiempo para la obtención del material, así como también por el costo de los precursores. Ésta última limita la producción a gran escala de aplicaciones especializadas tales como los recubrimientos ópticos [3].

1.2.1. Proceso SOL-GEL

El proceso sol-gel consiste básicamente en construir redes compuestas por materiales inorgánicos partiendo de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis. Esta solución se conoce como *SOL*. Una característica importante es que, en el sol se forman micelas suspendidas en el líquido que, con el transcurso del tiempo crecerán hasta formar el *GEL*.

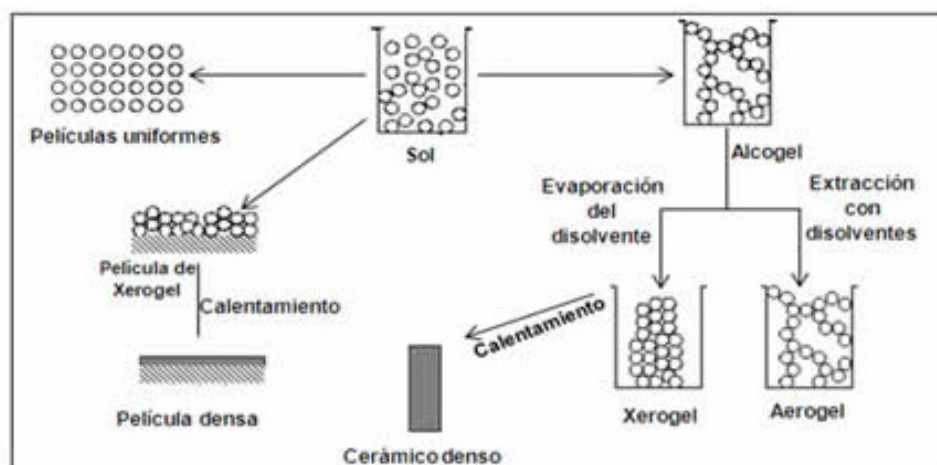


Figura 1.1: Proceso sol-gel de manera esquemática [4]

El GEL es una sustancia que presenta una estructura sólida polimérica que tiene la apariencia de una gelatina opaca. Cuando esta sustancia se seca pueden ocurrir dos cosas; la primera es que si se seca a 70°C se obtendrá un

CAPÍTULO 1 MÉTODO SOL-GEL

1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

polvo con las características y propiedades del SOL; la segunda es que si se seca a una temperatura mayor a 300°C habrá una concentración considerable de la red dando como lugar una red más estable.

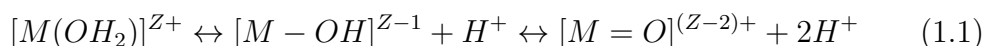
El proceso SOL-GEL, de manera general, se divide en dos etapas: ETAPA DE PREPARACIÓN DEL GEL (primera etapa). En ésta, los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el gel. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados. Cuando ocurre la polimerización, se determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades. La condensación tiene gran influencia en la gelificación, ya que, de acuerdo a las condiciones de reacción, se puede llegar a la precipitación y formación del gel por lados distintos. El agua y el etanol obtenidos como subproductos de la reacción, quedan ocluidos dentro del gel es decir, quedan atrapados dentro de éste. Es por eso que el producto debe secarse a 70°C y posteriormente darle un tratamiento térmico.

ETAPA DE POSTGELACIÓN(segunda etapa). Es la etapa consecutiva a la gelificación y abarca todos los fenómenos durante el secado y calcinación del gel (evaporación de agua y disolventes, deshidroxilación y cambios (estructurales y microestructurales). El sólido obtenido en el secado (XERO-GEL), se somete a un tratamiento térmico a $T > 200^\circ\text{C}$; en este tratamiento el gel se hace más denso hasta convertirse en un vidrio [5].

A continuación se tratan algunos conceptos que nos permitirán comprender de manera más clara el proceso sol-gel.

Hidrólisis

La sal inorgánica se disuelve en agua para ser hidrolizada. El metal es solvatado ocurriendo una transferencia de electrones hacia los orbitales d del metal originando el siguiente equilibrio:



La ecuación 1.1 muestra los tres tipos de complejos que pueden originarse durante la hidrólisis, el ligando que queda unido al metal depende de la carga del metal (z), el número de coordinación (N), la electronegatividad y el pH de la solución. Así, cuando el metal posee una carga menor que 4 ($z < 4$) se forman ligandos acuo (OH_2) o hidroxilo (OH^-) coordinados al metal. Si $z > 5$ el equilibrio se desplaza hacia la derecha favoreciendo la formación oxo (O^{2-}) u oxohidroxilo complejos. Por último, si $z = 4$, la posición del equilibrio dependerá del pH de la solución [6].

CAPÍTULO 1 MÉTODO SOL-GEL

1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6); básico (pH 8-12) o neutro (pH 7). En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoníaco) tienen un diámetro aproximado de 1 Amstrong y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el GEL, se obtienen materiales macroporosos con un área superficial entre $400 - 500 \frac{m^2}{g}$.

Si la reacción se lleva a cabo a pH 7, el tamaño de la partícula en el SOL es variable y existen partículas desde 25 hasta 200 Amstrongs; cuando esto pasa, se dice que la distribución de poro no es uniforme. Pero si el medio es ácido, el tamaño de la partícula tanto en el SOL como en el GEL será muy uniforme y únicamente variará entre 10 y 30 Amstrongs; en este caso diremos que el material obtenido es microporoso y con muy alta área específica ($950 m^2/g$) [5] .

El tipo de complejos obtenido como resultado de la hidrólisis determinará el mecanismo de reacción que se llevará a cabo durante la condensación.

Coloide

Un coloide es una suspensión en la cual la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones dominantes son tales como la atracción de Van der Waals. En ésta suspensión, la inercia de la fase dispersa es suficientemente pequeña para poder notar el movimiento Browniano, en el cual se mueven las partículas aleatoriamente debido a las colisiones que tienen entre ellas [2]. El sol (solución) es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido; estas partículas se encuentran en una pequeña proporción con respecto al líquido, de manera que se debe retirar una gran cantidad de este líquido (donde se encuentran disueltas) para que se reconozcan las propiedades de un gel. Para retirar este líquido, se puede hacer de distintas maneras entre ellas la sedimentación y la centrifugación.

Condensación

Al combinarse dos o más moléculas, éstas dan lugar a una molécula de mayor tamaño, otra menor y son liberadas otras de agua. La condensación es el efecto de atracción ejercida por uno de los ligandos que actúa como grupo atractor, los otros ligandos pueden actuar como grupo entrante o saliente. Pueden ocurrir dos procesos de condensación: Olación y Oxolación [7].

Olación. Iones mixtos hidrox-oxo e hidrox-acuo promueven de manera apropiada las reacciones de condensación. La olación ocurre con la formación

CAPÍTULO 1 MÉTODO SOL-GEL

1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

de puentes hidroxí entre dos centros metálicos, en esta reacción, el agua es el grupo saliente. Las reacciones de sustitución nucleofílica ocurren únicamente cuando el átomo metálico posee un número de enlaces igual a su número de coordinación mas estable. A continuación se presentan los cuatro posibles procesos de olación. [6].

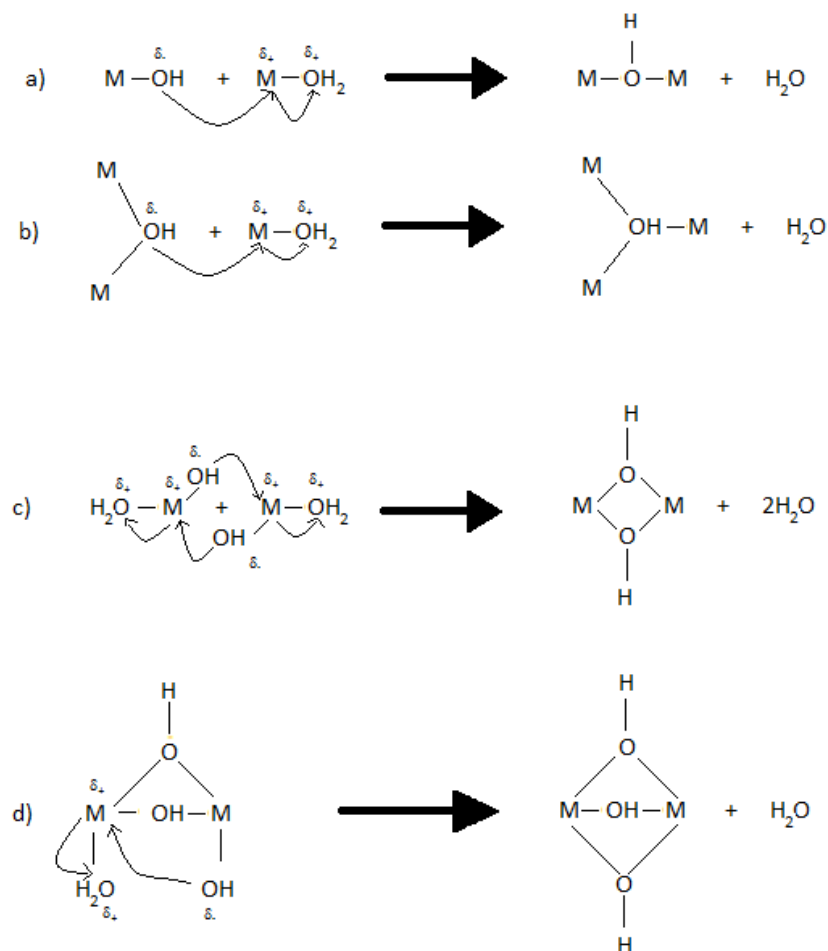


Figura 1.2: Mecanismos de olación en la condensación [6].

Oxolación. Los metales se enlazan mediante puentes constituidos por un grupo oxo. La atracción nucleofílica es promovida por catalizadores básicos que remueven un protón del grupo OH. Una segunda etapa es catalizada por ácidos que transfieren un protón al grupo saliente OH, haciendo al proceso dependiente del pH [7].

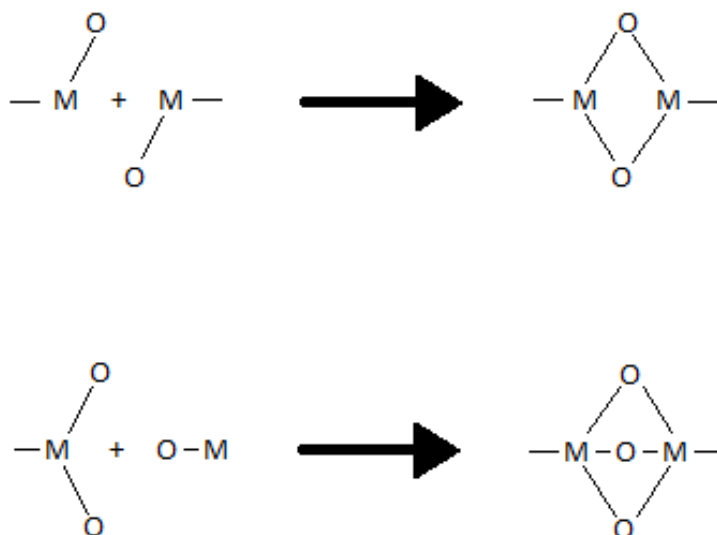


Figura 1.3: Proceso de oxolación en la condensación [6].

Gelación y Secado

El proceso de gelación puede ocurrir dentro de un recipiente, con lo cual se pueden obtener materiales de variadas formas; ó puede ocurrir debido a una evaporación rápida del solvente, tal es es el caso de la formación de películas. En la gelación la viscosidad de la solución aumenta y como consecuencia se da lugar a la formación de un gel.

Posterior a la gelación se encuentra el secado, en ésta etapa, la fase líquida constituida mayoritariamente por solvente, debe ser removida. El secado consta de varias etapas; en la primera, el volumen del material que al inicio de ésta etapa es flexible, se encoge proporcionalmente a la cantidad de líquido evaporado; en la segunda, el material se endurece lo suficiente para no continuar encogiéndose, por esta razón cuando el solvente se evapora forma poros en éste; finalmente, el líquido es expulsado del material. Debido a que se genera una tensión en el material durante el encogimiento, éste tiende a fracturarse [6].

CAPÍTULO 1 MÉTODO SOL-GEL
1.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Capítulo 2

Precursores y Reactivos

En este capítulo, abordaremos de manera conceptual a través de subtemas los precursores y reactivos, así como también, en cada uno de éstos describiremos específicamente los materiales relacionados al subtema en cuestión.

Los reactivos son sustancias que al interactuar con otras mediante una reacción química dan como resultado una nueva sustancia con características distintas. Los precursores son compuestos iniciadores para la preparación del coloide. Consisten en un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. En el proceso sol-gel se emplean precursores inorgánicos como percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros; y, precursores orgánicos como acetatos, acetilacetatonatos y alcóxidos(etóxidos, propóxidos, butóxidos, isobutóxidos, terbutóxidos).

2.1. Alcóxidos

Los Alcóxidos corresponden a un grupo de compuestos orgánicos que se constituyen por un átomo metálico unido a uno o varios grupos alcoxi ($-OR^2$), poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían, ya que están directamente relacionadas con el carácter iónico del enlace M-O en el alcóxido y, además, el efecto electrónico del grupo alquilo, unido al átomo de oxígeno, modifica la polaridad intrínseca del enlace M-O cuya función es establecer al metal en su mayor número de oxidación ya que son altamente electronegativos.

CAPÍTULO 2 PRECURSORES Y REACTIVOS

2.1. ALCÓXIDOS

Los alcóxidos de metales de transición son muy usados como precursores para el proceso sol-gel pues debido a su baja electronegatividad se convierten en muy buenos electrófilos (carentes de electrones), de manera que son aptos para sufrir las reacciones que conlleva el proceso [8]. Las propiedades físicas y químicas más importantes son:

Grado de polimerización. La formación de oligómeros es debida a la expansión de la esfera de coordinación del metal, por medio de enlaces intermoleculares con átomos donadores de grupos alcóxidos vecinos. La oligomerización de alcóxidos, por poseer la tendencia de maximizar su número de coordinación, puede ser llevada a cabo usando los orbitales metálicos vacíos que aceptan el par electrónico del oxígeno proveniente de los ligandos alcóxidos. El grado de asociación depende de la naturaleza del átomo metálico central y del grupo alquilo. Se puede decir de manera general que la complejidad molecular es proporcional al tamaño del átomo central.

Volatilidad. Está relacionada con el tamaño molecular y la estructura del grupo alquilo. Desde un punto de vista de fuerzas intermoleculares, el tamaño y forma del alcóxido afectan la volatilidad, la cual será menor cuando la cadena del grupo alquilo sea más grande; además de que, si el grado de polimerización es alto, la volatilidad será menor.

Viscosidad. Si la polimerización es alta, entonces, habrá una alta viscosidad. En el método Sol-Gel, los alcóxidos son disueltos en alcoholes, de manera que, la viscosidad será función de la concentración, de la solubilidad del alcóxido y de las posibles interacciones de las moléculas disueltas.

Reacciones con alcoholes Cuando un alcóxido se disuelve en su alcohol correspondiente, generalmente, se considera que el disolvente es un medio inerte y no interviene en el proceso químico; sin embargo, si se disuelve en un alcohol con diferente radical, el alcohol interactúa con el alcóxido haciendo que cambien las propiedades de éste; dicho proceso se conoce como *reacción de alcoholisis*.

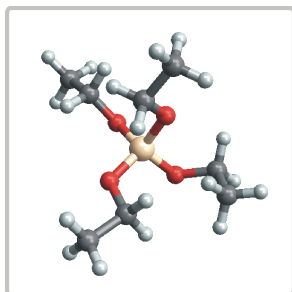
Las *reacciones de alcoholisis* son muy aprovechadas en el método para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, además de que con estas reacciones se puede variar la velocidad de hidrólisis y la reactividad de los precursores.

Asociación molecular. Se considera como la primera etapa de la síntesis de óxidos multicomponentes; la reacción entre alcóxidos de elementos con diferentes electronegatividades es posible cuando éstos son capaces de ampliar su número de coordinación y formar complejos.

Reacciones con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos son muy usados como catalizadores de hidrólisis; Doeuff, et. al., mostraron que el ácido ataca, en primer lugar, a los ligandos alcóxido, uniéndose a la molécula. Si se calienta el gel a 200°C los ligandos del ácido orgánico se desprenden y queda el gel

libre de ellos [5].

TEOS

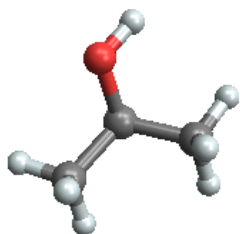


Tetraetil Ortosilicato: con fórmula química $Si(OC_2H_5)_4$, es un alcóxido listo para establecer lazos coordinados, es utilizado como precursor del SiO_2

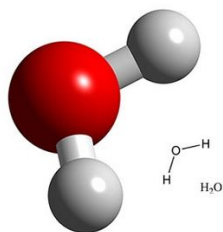
El SiO_2 es un material muy usado en el método de sol-gel. Ebelman y Graham en el siglo XIX iniciaron el estudio de geles de sílica mediante la hidrólisis de Tetraetil Ortosilicato (TEOS), produciendo SiO_2 en la forma de un material vítreo. Sin embargo tuvieron problemas relacionados con la estabilidad de la estructura y el tiempo de secado. A mediados del siglo XX se descubre que utilizando un catalizador de reacción de hidrólisis del TEOS se podía controlar la morfología y tamaño de la partícula [7].

2.2. Solvente

El solvente es el compuesto que se añade para evitar la separación de fases líquidas. La disponibilidad de protones lábiles en el solvente determina si los aniones o cationes serán solvatados más fuertemente por puentes de hidrógeno; las moléculas de solvente unidas a átomos de hidrógeno de los iones reducen la actividad catalítica bajo condiciones ácidas o básicas, y de esta manera pueden favorecerse ya sea las reacciones de hidrólisis o las de condensación [2].



Isopropanol: es un alcohol, con fórmula química $(CH_3)_2COH$, sirve como solvente para el TEOS.



Agua: Promotor de la hidrólisis, su fórmula es H_2O

2.3. Dopante

Los dopantes son sustancias que se añaden en pequeñas proporciones al material con la finalidad de crear un cambio en sus propiedades. Mediante el método sol-gel se puede introducir fácilmente iones mezclando una solución que contenga éstos con el precursor durante el proceso de hidrólisis; así, los iones quedarán homogéneamente distribuidos en el material al momento del gelado. En particular se usó DStP.

Molécula 2,4 DStP

La molécula 2,4-DStP mejor conocida como distyrylpyridine ($C_{21}H_{17}N$), fue hecha en el laboratorio de Polímeros del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Para conocer más detalle sobre la fabricación de la molécula refiérase a [9], [10].

2,4-DISTYRYLPYRIDINE

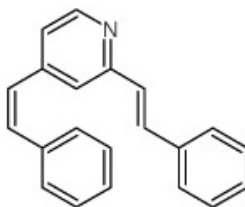


Figura 2.1: Molécula distyrylpyridine

2.4. Catalizador

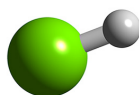
Algunas sustancias se aceleran bajo la influencia ejercida por algunas sustancias que, al término del proceso, resultan inalteradas. Éstas sustancias se denominan catalizadores y el efecto que producen, catálisis.

El mecanismo de la catálisis no es bien conocido. Toda reacción química requiere para que se inicie que los cuerpos reaccionantes posean un nivel mínimo de energía de activación. La presencia del catalizador hace que este nivel se alcance antes .

Algunas características de los catalizadores son:

1. No se altera la composición de los catalizadores en las reacciones químicas en que intervienen.
2. Pequeñas cantidades de catalizador son suficientes para acelerar el proceso de grandes cantidades de reactantes.
3. Los catalizadores únicamente pueden modificar, aumentar o disminuir la velocidad de reacción, pero no pueden provocar la reacción.
4. Son específicos dependiendo la reacción a tratar [11].

Ácido clorhídrico



Ácido clorhídrico: Es un catalizador en el proceso de sol-gel, su fórmula química es HCL.

CAPÍTULO 2 PRECURSORES Y REACTIVOS

2.4. CATALIZADOR

Capítulo 3

Caracterización de Muestras

Los espectroscopistas usan la interacción de la radiación con la materia para obtener información de una muestra. Muchos de los elementos químicos han sido descubiertos por espectroscopía. Generalmente, la muestra es estimulada aplicando calor, energía eléctrica, luz, una reacción química, etc [12]. Cabe mencionar, que generalmente antes de estimular la muestra, ésta, debe estar en su estado base, así, el estímulo hace que el material esté bajo una transición de energía que lo llevará a un estado excitado. Es aquí donde se captura la información del material midiendo la radiación emitida, la radiación absorbida o la radiación dispersada como resultado de la excitación.

A continuación trataremos los medios por los cuales se caracterizó el material en el presente trabajo.

3.1. Absorción

La absorción es un proceso en el que la radiación electromagnética es captada por la muestra. Para conocer la absorción de un material, se hace uso de la ley de Beer-Lambert, ésta relaciona la intensidad de luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que ha atravesado el material. La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción α :

$$A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} = \alpha l c \quad (3.1)$$

En la ecuación, A es la absorbancia, I_1 es la intensidad al salir del material, I_0 es la intensidad de la radiación incidente, l es la distancia que la radiación atraviesa dentro del material y c es la concentración de la sustancia

CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

3.1. ABSORCIÓN

que absorbe la radiación. La importancia de la absorción se debe a que nos permite conocer el coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida óptica (E_g) tanto directa como indirecta. En el proceso de absorción pueden participar electrones de enlace entre átomos así como electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos de oxígeno, halógenos, azufre y nitrógenos; un fotón con energía conocida se absorbe llevando a un electrón dentro del material a un estado excitado.

En este proceso pueden ocurrir transiciones fundamentales e intrínsecas, entre sub-bandas, entre impurezas y bandas. La absorción fundamental se lleva a cabo cuando un semiconductor absorbe un cuanto de energía $\hbar\omega$ y los electrones de la banda de valencia adquieren una energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida de modo que se pasan a la banda conducción; en este proceso por cada electrón excitado se tiene un hueco generado. La absorción fundamental da lugar a dos formas de transición, las transiciones directas que suceden cuando la estructura de bandas del semiconductor es tal que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados en el mismo punto del vector k de la zona de Brillouin ($k = 0$). La transición indirecta es tal que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin ($k \neq k'$). En las transiciones directas existe conservación de energía y del momentum ($k = k'$), esto no sucede en las transiciones indirectas donde la conservación del momentum se lleva a cabo solo a través de la interacción adicional de los electrones con la red, es decir, con los fonones [8].

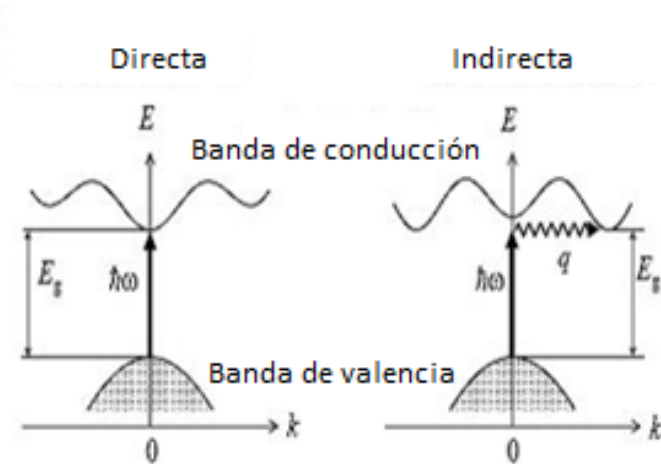


Figura 3.1: Transiciones electrónicas directa e indirecta

CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

3.1. ABSORCIÓN

Experimentalmente, para obtener un espectro de absorción, se incide un haz sobre la muestra y a través de un arreglo óptico se separa éste en dos, uno de éstos llega directamente a un fotodetector y el otro atraviesa la muestra para finalmente llegar a un segundo detector. Es aquí cuando las dos señales se comparan computacionalmente y el espectro es conformado. Los espectros de emisión fueron hechos en el Espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19.

La relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor de banda indirecta está dada por la fórmula de Tauc:

$$(\alpha\hbar\nu)^{1/2} = (\hbar\nu - E_g) \quad (3.2)$$

La relación del coeficiente de absorción con la energía de la banda prohibida para un semiconductor de banda directa al igual que en el caso anterior, la podemos determinar a partir de la fórmula de Tauc:

$$(\alpha\hbar\nu)^2 = (\hbar\nu - E_g) \quad (3.3)$$

Donde $\hbar$ es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fotón, E_g es la energía de banda prohibida; las dos ecuaciones anteriores son válidas en un intervalo limitado de $(\hbar\nu - E_g)$, además, dependen linealmente en ese intervalo. Para determinar el gap, lo que se hace es graficar $\hbar\nu$ VS. $(\alpha\hbar\nu)^2$ o $\hbar\nu$ VS $(\alpha\hbar\nu)^{1/2}$, hecho esto, se prolonga la línea recta del intervalo antes mencionado hasta cortar el eje de las abscisas. Un ejemplo de este procedimiento para el caso indirecto se muestra en la figura 3.2.

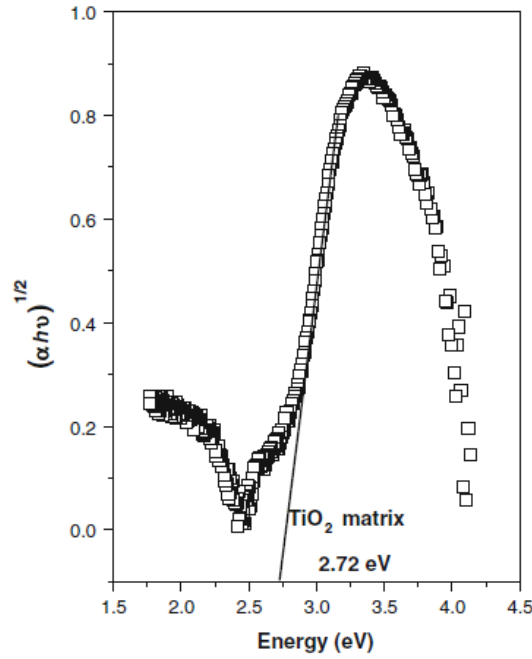


Figura 3.2: Determinación del gap indirecto de una muestra de TiO_2

3.2. Emisión

Es un proceso no evidente a primera vista en el cual los estados electrónicos son excitados por una radiación externa, ésta radiación después de ser absorbida es liberada como luz. Dependiendo de la duración de la emisión, podemos dividir el proceso en dos, la fluorescencia ($< 10^{-5}$ segundos) y la fosforescencia ($> 10^{-5}$ s.) Este proceso da información acerca de la identidad de los átomos, así como también de su concentración en el material. Para interpretar dicha información, se recurre a un espectro de emisión; éste se genera cuando la radiación con la cual se excita el material tiene una energía fija y se mide la respuesta (fluorescencia) del material en un intervalo de longitudes de onda mayores a la que se usó para excitar al material [12].

Para obtener los espectros de emisión se usó un Espectrofluorómetro Fluorolog-3 (Jobin-Yvon, Horiba) equipado con una lámpara de Xe de 450 W y doble rejilla en los monocromadores de emisión y excitación.

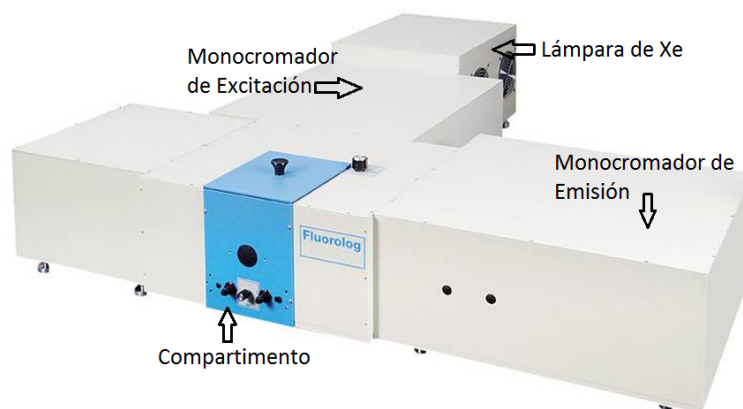


Figura 3.3: Espectrofluorómetro Fluorolog-3 (Jobin-Yvon, Horiba)

3.3. Excitacion

Al igual que la emisión, es un proceso no evidente a primera vista. En este caso se excita (poner a los átomos del material en un estado distinto del estado base) al material con distintas longitudes de onda y por separado, a su vez, se registra la respuesta del material para una longitud de onda en particular.

Para obtener los espectros de excitación se usó un Espectrofluorómetro Fluorolog-3 (Jobin-Yvon, Horiba) equipado con una lámpara de Xe de 450 W y doble rejilla en los monocromadores de emisión y excitación.

3.4. Rayos X

Cuando un haz de rayos-x interactúa con un material, los átomos se dispersan en todas las direcciones. En un sólido cristalino, los átomos se ubican en un arreglo periódico, esto, impone fuertes restricciones acerca del patrón de difracción. Para entender mejor la difracción de rayos x, asumiremos que la temperatura es suficientemente baja para hacer que los átomos de la estructura permanezcan fijos. En la descripción de Bragg, la difracción de los rayos x se produce por la interferencia constructiva de ondas dispersadas por la sucesión de redes planas en el cristal. De acuerdo a la imagen 3.4, si el vector de onda k choca con un conjunto de planos, los rayos harán un ángulo θ con respecto a estos; si el ángulo de la desviación entre el haz incidente y el reflejado es $\pi = 2\theta$ y, la separación entre dos planos es d , entonces, de acuerdo a la ley de Bragg tendremos $n\lambda = 2d\sin\theta$ [13].

CAPÍTULO 3 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

3.4. RAYOS X

Los espectros de difracción de rayos X se hicieron en un equipo de Difracción de rayos x, marca BRUKER modelo D8 DISCOVER, las muestras se corrieron por el método de polvos.

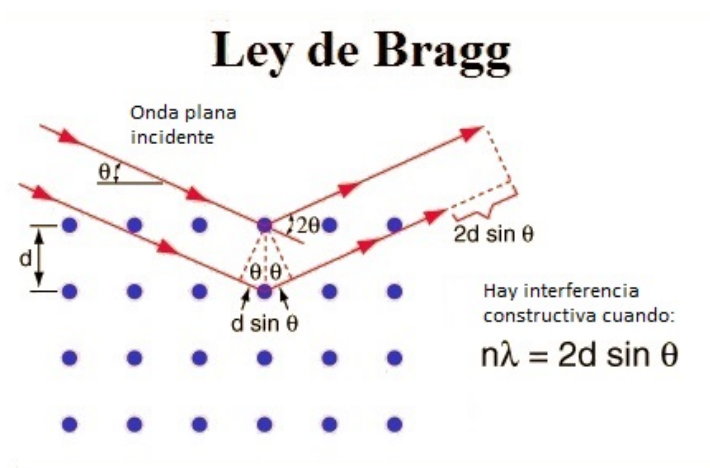


Figura 3.4: ley de Bragg para el caso cuando la radiación se superpone constructivamente [14].



Figura 3.5: Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Discover

Capítulo 4

SiO_2 Dopado con 2,4 DStP

4.1. Síntesis

Mediante los procesos llevados a cabo en el método sol-gel (Hidrólisis, condensación, gelación y secado) obtendremos monolitos con distintos porcentajes de impurezas, éstos tienen distintas y variadas aplicaciones en el área de electrónica. Cabe mencionar que el SiO_2 permite la incorporación de la molécula 2,4-DStP de manera adecuada además de no reaccionar con la molécula; mientras que la titania (TiO_2) cumple la función de manera adecuada para la molécula 2,6-DStP. [15] El SiO_2 2,4 – DStP tiene como principal aplicación ser usado para la fabricación de OLEDs (Organic LEDs) que posteriormente sirven para la fabricación de pantallas.

Se hacen cinco muestras de material de SiO_2 : 2,4 – DStP , dopadas al 0 %,0.1 %,0.2 %,0.4 %,0.8 % respectivamente. El siguiente cuadro muestra los reactivos y cantidades a usar:

Reactivo	Masa molar	Densidad	Vaso 1	Vaso 2
TEOS	208.33	0.93		0.7 ml
Agua	18	1.0	0.567 ml	
Propanol	60.1	0.785	9.865 ml	9.865 ml
HCl	30.46	1.18	1.47ml	1.47 ml
2,4 DStP	283.36		0 %,0.1 %,0.2 %,0.4 %,0.8 %	

Cuadro 4.1: Reactivos usados para la preparación de SiO_2 : 2,4 – DStP

Para preparar los monolitos de SiO_2 : 2,4DStP, en un vaso de precipitado se mezclan: la molécula de 2,4 DStP con agua isopropanol y ácido clorhídrico (Fig 4.1). Separadamente se mezclan TEOS, ácido clorhídrico e

CAPÍTULO 4 SiO_2 DOPADO CON 2,4 DSTP

4.1. SÍNTESIS

isopropanol (Fig 4.2). Después ambas soluciones son mezcladas para producir un sol de sílice dopado con 2,4-DStP en los porcentajes antes mencionados. El tiempo para que se haga el monolito es de aproximadamente seis meses.



Figura 4.1: Vaso de precipitado con los reactivos para preparar el Vaso 1, éstos son agregados en el orden que se muestra en la figura.

CAPÍTULO 4 SiO_2 DOPADO CON 2,4 DSTP

4.1. SÍNTESIS

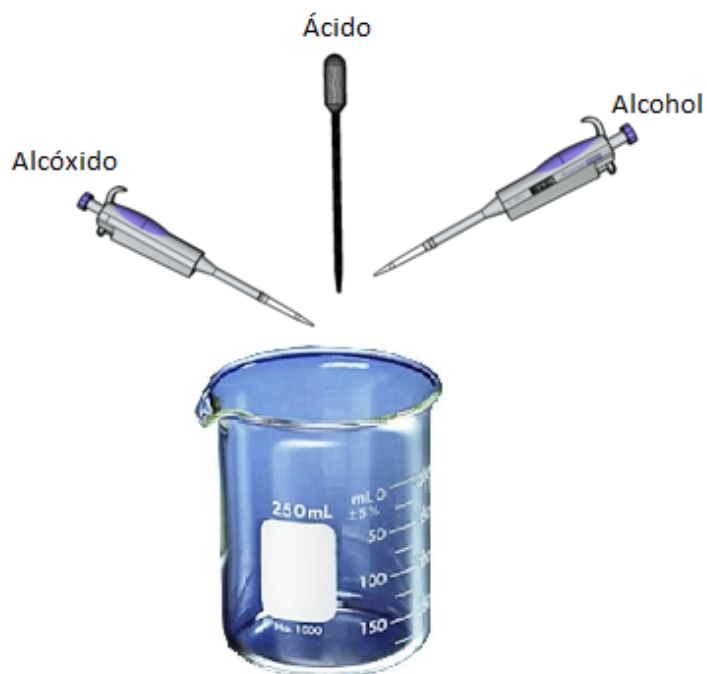


Figura 4.2: Vaso de precipitado con los reactivos usados para preparar el Vaso 2; los reactivos se agregan en el orden mostrado en la figura.



Figura 4.3: Muestra de SiO_2 : 2,4 – *DStP*.

CAPÍTULO 4 SiO_2 DOPADO CON 2,4 DSTP

4.1. SÍNTESIS

Capítulo 5

Caracterización y Resultados

La caracterización del material se hace con la finalidad de determinar las características de una material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, etcetera. La caracterización se hizo en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica (CUV y TT) y en el laboratorio de estado sólido de la Universidad de Sonora.

En las siguientes secciones se detalla el procedimiento experimental para la caracterización del material.

5.1. DRX

La difracción de rayos X se hizo usando el equipo BRUKER modelo D8 DISCOVER. Para preparar las muestras, éstas se muelen por separado en un mortero de agata hasta obtener un polvo fino, hecho ésto se colocan el polvo en un portamuestras y se comprime dentro de la hendidura con ayuda de una espátula. Finalmente se coloca la muestra dentro del equipo.

A partir de los espectros que se muestran en la Fig. 5.1 ; se puede notar que no hay ningún pico bien definido que nos de señal de algún plano cristalino, así podemos concluir a partir de estos 5 espectros que el SiO_2 , 4-*DStP* es amorfo. Cabe mencionar que en la figura 5.1 se debe hacer caso omiso a la intensidad relativa pues esta figura es únicamente con fines comparativos respecto al eje 2θ .

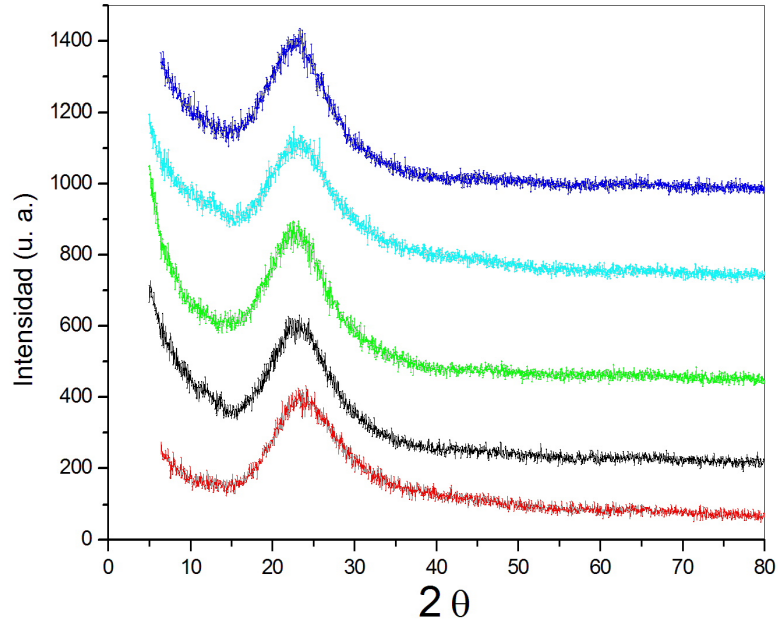


Figura 5.1: Difracción de rayos X que muestra al material como amorfo.

5.2. Absorción

Para obtener los espectros de absorción de las muestras lo que se hace es lo siguiente:

El material se coloca y centra en un soporte metálico, posteriormente se introduce en el compartimento del equipo y se ubica frente al haz de tal manera que el soporte no sea interceptado por el haz.

De los espectros de absorción (Fig 5.2) podemos observar una fuerte absorción para longitudes de onda menores a 360 nm. Su posterior conversión a coeficiente de absorción versus energía en eV se calculó a partir de los datos de absorción y usando las fórmulas de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2} \propto (h\nu - Eg)$ para el cálculo de gap indirecto y $(\alpha h\nu)^2$ para el caso directo; donde $h\nu$ es la energía del fotón (Fig. 5.3, Fig. 5.4).

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.2. ABSORCIÓN

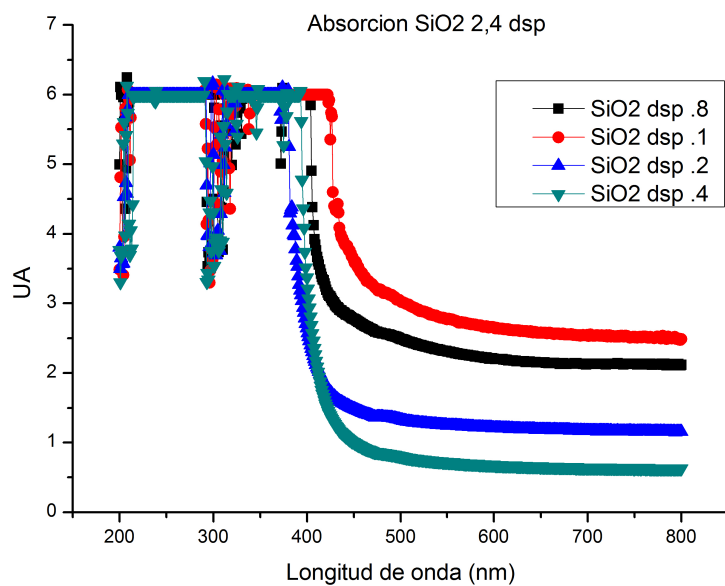


Figura 5.2: Absorción de las muestras.

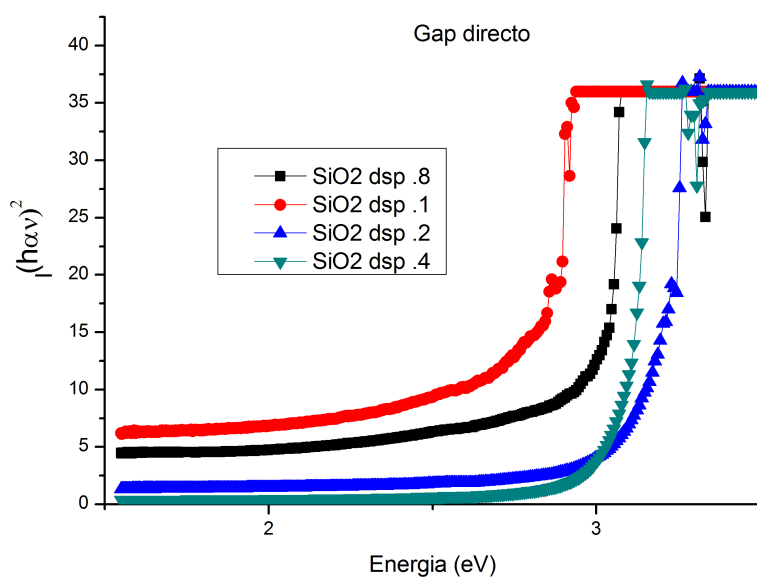


Figura 5.3: Energía de gap directo de las muestras dopadas.

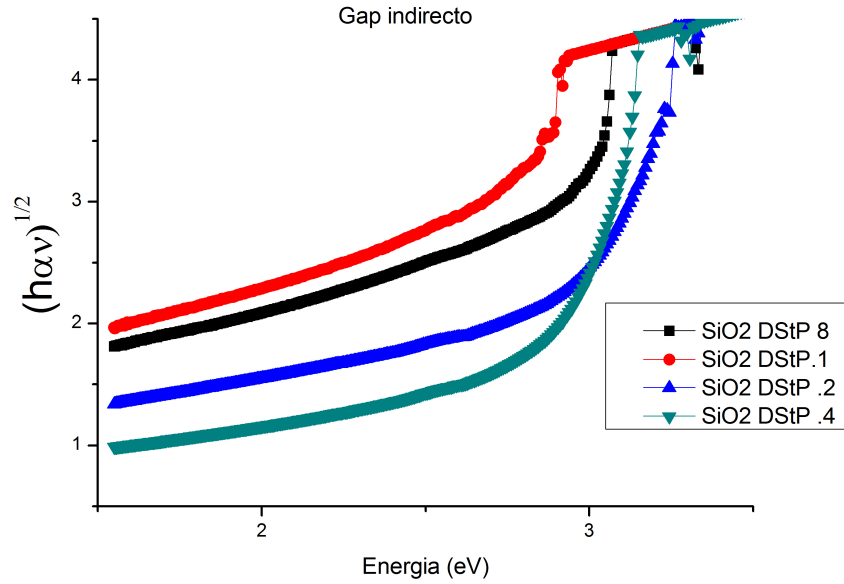


Figura 5.4: Energía de gap indirecto de las muestras dopadas.

Ademas de lo visto anteriormente, en las siguientes figuras podemos observar que no hay una relación lineal entre la cantidad de dopante y la el gap del material, así como también, que el ancho de banda prohibido esta en alrededor de 3 eV Fig. 5.5, Fig. 5.6 .

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.2. ABSORCIÓN

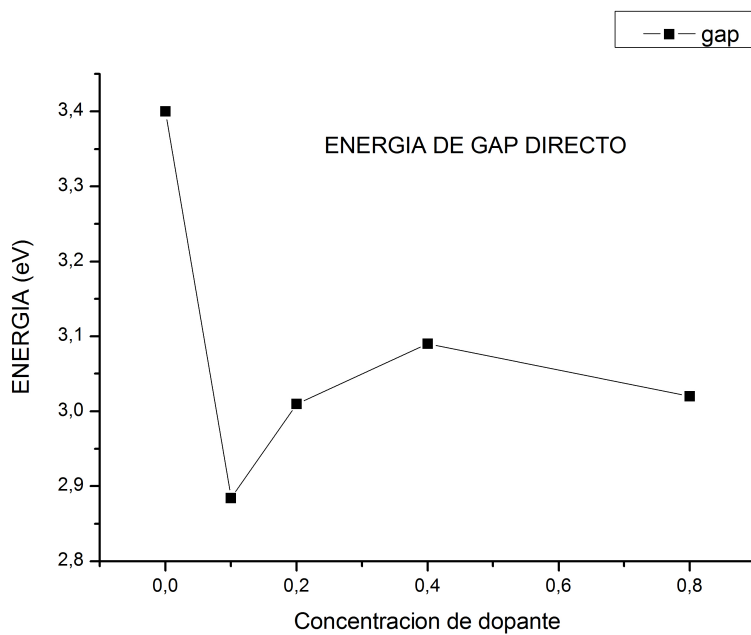


Figura 5.5: Porcentaje de dopante vs energía de gap directo.

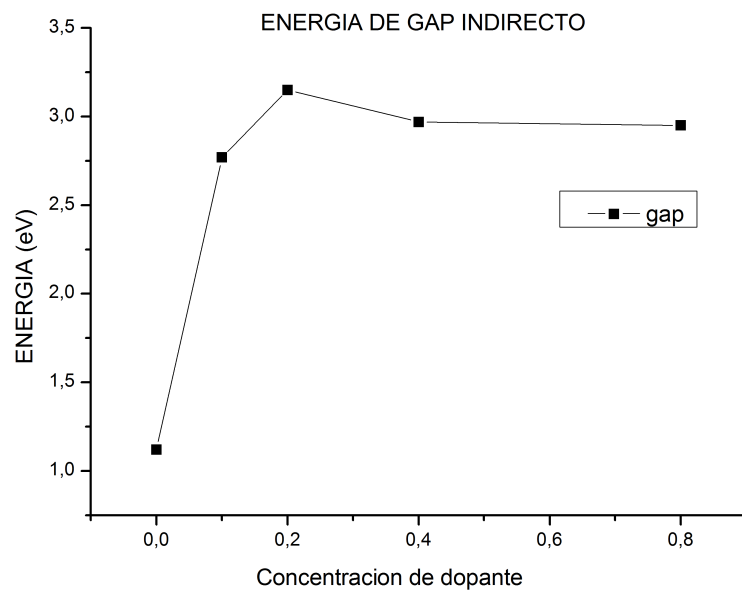


Figura 5.6: Porcentaje de dopante vs energía de gap indirecto.

5.3. Emisión y Excitación

Los espectros de emisión y excitación del material se obtuvieron de un espectrómetro de doble rejilla de excitación y de emisión Fluorolog FL3-22 (Jobin-Yvon, Horiba) en modo de emisión de cara frontal y equipado con una lámpara de Xe de 450 Watts. Para obtener los espectros de excitación se posiciona el monocromador de emisión en una longitud de onda determinada y se *barre* el monocromador de excitación en un rango de longitudes de onda menor al de emisión, evitando pasar por la emisión directa y el armónico correspondiente. Los espectros de excitación se denotarán con x , y el número que les sucede indica la longitud de onda en la cual captaremos la emisión. Se repite el procedimiento para cada longitud de onda deseada. Para los espectros de emisión, se fija el monocromador de excitación en una longitud de onda determinada y se barre el monocromador de emisión en un rango de longitudes mayor al de excitación; para este caso denotaremos con m al espectro de emisión y el número que le sucede representará la longitud de onda de excitación.

El procedimiento general para la obtención de los distintos espectros de cada muestra es el siguiente:

1. Se estudia el espectro de absorción de la muestra y se elige una longitud de onda que se encuentre en la zona donde hay una mayor absorción (en nuestro caso se eligió 380 nm), posteriormente se realiza un espectro de emisión con la longitud de onda señalada.
2. Se estudia el espectro de emisión obtenido y se proponen con base a la forma del espectro un conjunto de máximos de bandas tales que al traslapar las bandas nos den el espectro original.
3. Se realizan los espectros de excitación usando como longitud de onda de emisión las propuestas en el paso 2.
4. Se eligen de cada uno de los espectros de excitación las bandas que posiblemente conforman cada uno de los mismos.
5. Se realizan los espectros de emisión usando para cada uno de éstos una de las longitudes de onda de excitación elegidas en el paso 4.
6. Se repiten los pasos 2, 3, 4 y 5 hasta que no se obtienen nuevas bandas.

En la figura 5.7 se muestra el procedimiento para la muestra con 0.2 % de dopante.

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.3. EMISIÓN Y EXCITACIÓN

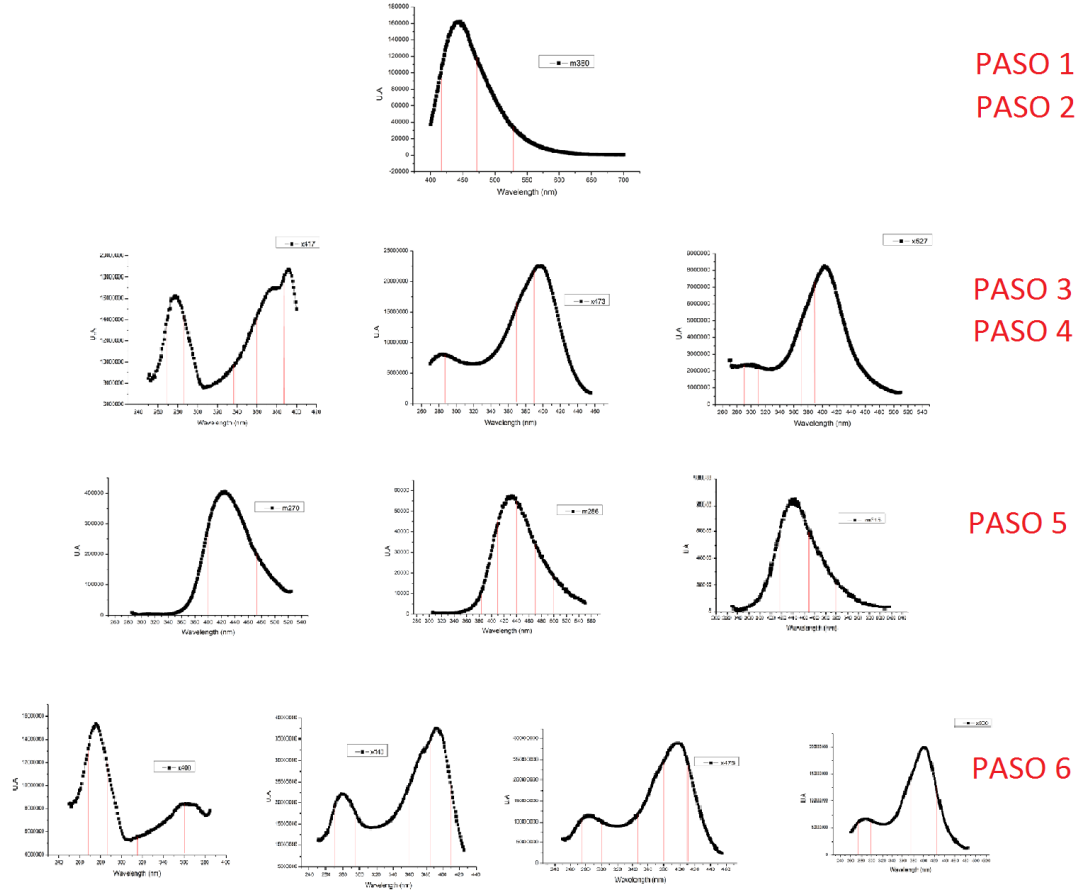


Figura 5.7: Procedimiento usado para la búsqueda de bandas de emisión y excitación en $\text{SiO}_2:2,4\text{-DStP}$.

Emisión

En la emisión de las distintas muestras, se presentan un comportamiento similar para cualquier longitud de onda de excitación, también se puede observar que no existe un corrimiento notorio de las bandas de emisión respecto al porcentaje de dopaje. Con base a los máximos de emisión, tenemos un promedio de la longitud de onda de emisión de 446 nm.

Otro aspecto importante a notar, es que en las muestras con 0.1 %, 0.4 %, 0.8 % (Figuras 5.8, 5.10, 5.11) la longitud de onda que genera una mayor emisión es $\lambda = 400\text{nm}$, así como también que los máximos en emisión son estables, es decir, a distintas longitudes de onda de excitación, la emisión de cada uno de estos está dentro del mismo intervalo; siendo contrario al comportamiento de la muestra dopada con 0.2 %. En la muestra con 0.2 %

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.3. EMISIÓN Y EXCITACIÓN

las emisiones están dispersas en un rango que va de 425 nm a 449 nm (Fig. 5.9), este defecto en las emisiones es desconocido y sería necesario realizar posteriormente un análisis mas exhaustivo.

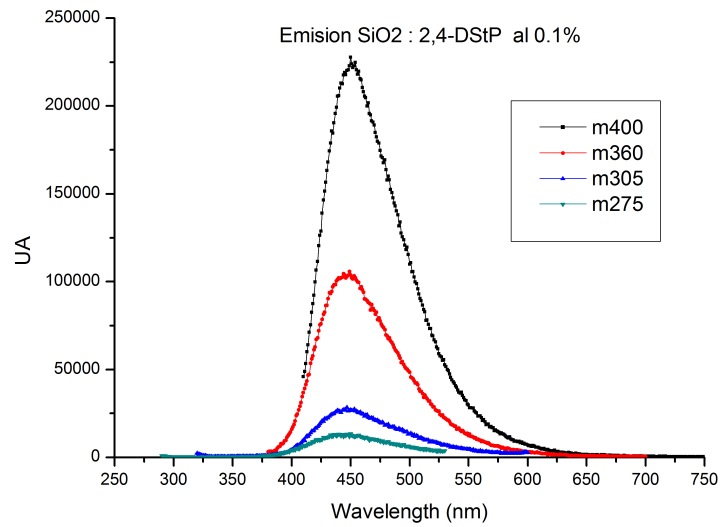


Figura 5.8: Emisión con distintas longitudes de onda de la muestra con 0.1 % de dopante.

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.3. EMISIÓN Y EXCITACIÓN

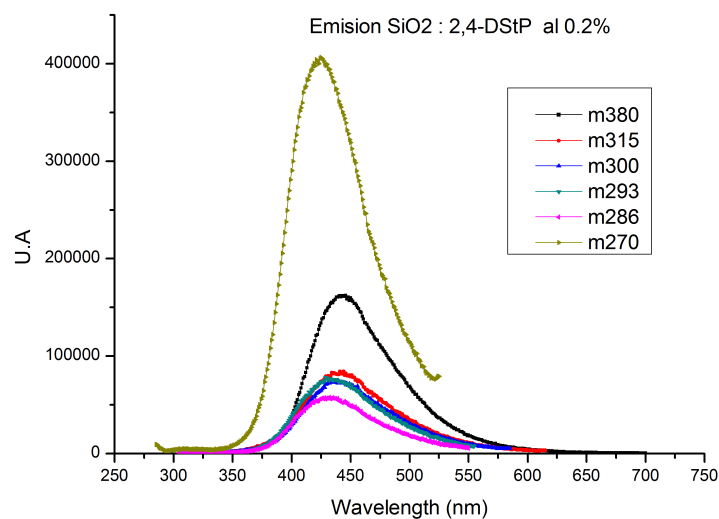


Figura 5.9: Emisión de la muestra con distintas longitudes de onda y 0.2 % de dopante.

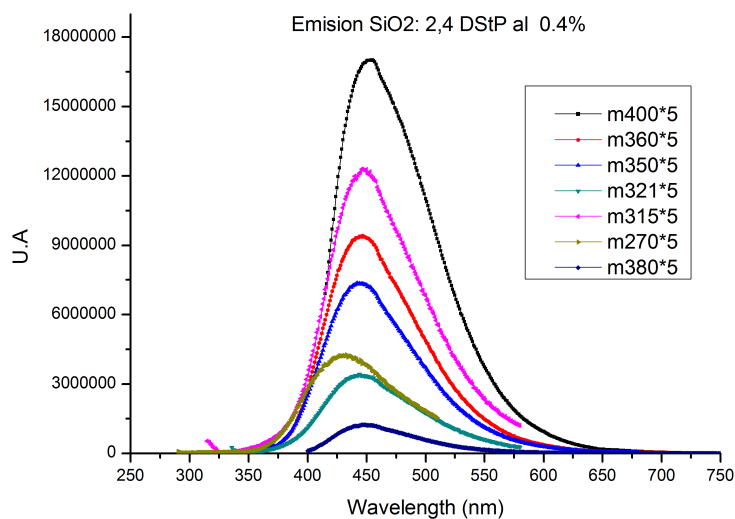


Figura 5.10: Emisión de la muestra con distintas longitudes de onda y 0.4 % de dopante.

Excitación

El espectro de excitación (Figura 5.12) consiste de dos bandas anchas en las regiones 260-325 y 350-450 nm, que a su vez se componen de varias ban-

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.3. EMISIÓN Y EXCITACIÓN

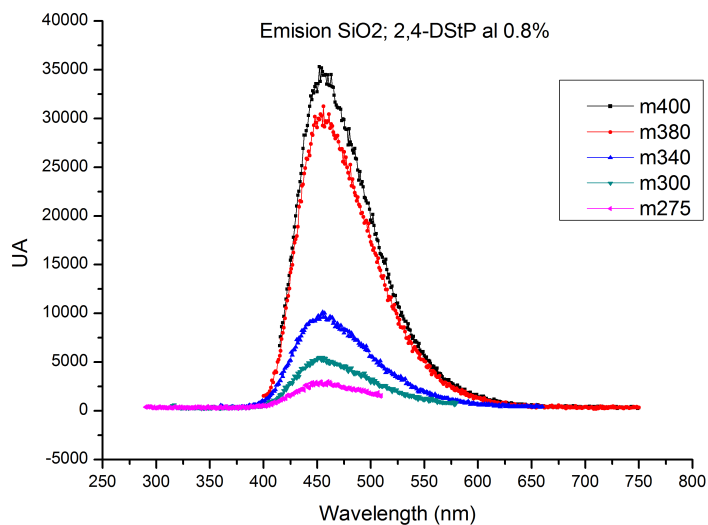


Figura 5.11: Emisión de la muestra con distintas longitudes de onda y 0.8 % de dopante.

das traslapadas con máximos en 280 y 393 nm respectivamente, en particular para x440 se puede observar de manera mas clara la aparición de una estas bandas; ésta aparece como un hombro en aproximadamente en 365 nm.

Se puede observar también que $\lambda = 279, 374, 395$ son las longitudes de onda que nos generan una mayor emisión en el material, este hecho es comprobable a partir de la observación de los espectros de emisión.

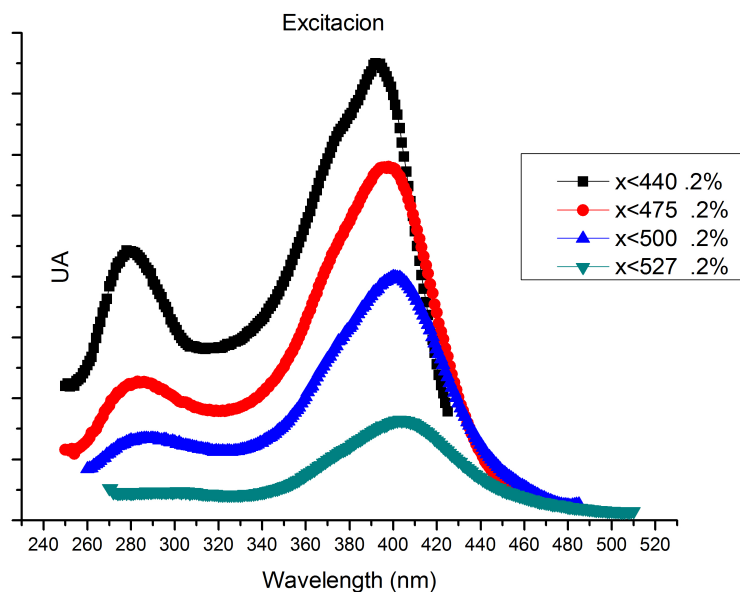


Figura 5.12: Excitación de la muestra con distintas longitudes de onda y 0.2 % de dopante.

5.4. Conclusiones

EL presente trabajo llevó consigo las etapas de síntesis de nuevo material y la caracterización del mismo determinando principalmente las propiedades ópticas para proponer alguna aplicación. El proceso Sol-Gel respondió a las expectativas de sintetizar un material híbrido orgánico-inorgánico donde una molécula orgánica mantiene sus propiedades al colocarla dentro de la matriz de Dióxido de Silicio. El proponer una matriz que sirva como un medio que no interfiera en las propiedades de la molécula dio como resultado que este trabajo se pueda proponer como un método basado en la inmersión de moléculas dentro de Dióxido de Silicio. El mismo método encontrado permite formar sólidos en forma de películas delgadas o monolitos manipulables para formar dispositivos tales como Diodos Orgánicos que en este caso tienen emisión en la región azul, particularmente en el intervalo (434 nm - 454 nm). El material sintetizado resultó ser amorfo manteniendo una emisión con el ancho de banda mencionado anteriormente pero que resulta de un costo mucho mas modesto que formar un cristal; es decir, es mas barato formar materiales amorfos que cristales. Aunque el tiempo para la formación de monolitos resulto de 6 meses, el tiempo para formar cristales del tamaño de estos monolitos seguramente seria mucho mas largo. Desde el punto de vista

CAPÍTULO 5 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

5.4. CONCLUSIONES

de preparación en técnicas de caracterización se aprendió la metodología que debe de seguirse para determinar las emisiones de materiales desconocidos, dicha metodología es la que deben conocer los estudiantes que tengan que analizar fluorescencia y fotoluminiscencia de materiales.

Perspectivas

Analizar las propiedades no lineales de la molécula 2,4-DStP en su fase líquida, en su solvente y después hacer lo mismo dentro de la matriz de SiO_2 para determinar si la matriz interfiere en la medida de estas propiedades.

Bibliografía

- [1] V.H. Ortiz-Iturbide, A. Ibarra-Palos, E. Chavira. (2010). *Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilaminda. Materiales Avanzados* , 41-44.
- [2] C. Jeffrey Brinker, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- [3] John D. Wright and Nico A.J.M. Sommerdijk (2001). *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. Taylor and Francis.
- [4] Q. Elsa Gpe. Álvarez Coronado, D. A. (s.f.). CIENCIACIERTA revista de divulgación científica. Recuperado el 2014 de julio de 2, de [http :
//www.postgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC28/1.html](http://www.postgradoeinvestigacion.uadec.mx/CienciaCierta/CC28/1.html)
- [5] T. López, A. R. (1992). *El proceso sol-gel*. Contactos , 69-75. V.H. Ortiz-Iturbide, A. Ibarra-Palos, E. Chavira. (2010). *Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilaminda. Materiales Avanzados* , 41-44.
- [6] Camacho-Bragado, G. A. *Crecimiento de Películas de TiO₂:Co Mediante el Método Sol-Gel*. Tesis de licenciatura. Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla.
- [7] Alvarez-Zavala, R. (2010). *Síntesis y Caracterización de matrices Titania-Silica con Dopamiento de la Molécula Fluorescente Azul de Bromofenol*. Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [8] Carrasco Angeles, Y. A. (2009). *Propiedades Ópticas de Monolitos de TiO₂:R6G Crecido Mediante el Proceso SOL-GEL*. Propiedades Ópticas de Monolitos de TiO₂:R6G Crecido Mediante el Proceso SOL-GEL .
- [9] V.M Chapela, M.J. Percino, and C. Rodríguez-Barbarín, J.Chem. Crystallgr. 33,77 (2003)
- [10] L.Giglio, U. Mazzucato, G. Musumarra, and A. Spalletti, Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 4005(2000)

BIBLIOGRAFÍA

- [11] Reacciones Químicas, Presencia de catalizadores. (1993). México, Planeta Internacional. p. 202. Ed. Planeta
- [12] Douglas A. Skoog, F. J. (2006). *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson.
- [13] Joel I. Gerstgen, Frederick W. Smith. (s.f.). THE PHYSICS AND CHEMISTRY OF MATERIALS. *ftp* :
//ftp.wiley.com/public/sci_tech_ed/materials
- [14] hyperphysics. (s.f.). hyperphysics. *http* : *//hyperphysics.phy – astr.gsu.edu/hbasees/quantum/bragg.html*
- [15] R. Palomino-Merino, M. Judith Percino, Victor M. Chapela, R. Lozada-Morales, J. Martínez-Júarez, G. Juárez-Díaz, G. Beltrán-Pérez, S.A. Tomas y V.M Castaño, J. Electronic Materials. 2388,2391 (2011)