



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACION EN POLIMEROS Y MATERIALES

**ESTUDIO OPTICO Y ESTRUCTURAL DE VIDRIOS
DEL SISTEMA $ZnO-CdO-TeO_2$ DOPADOS CON
IONES DE TIERRAS RARAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

CARLOS RUVALCABA CORNEJO

HERMOSILLO, SONORA.

ENERO DE 2009.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Los miembros del jurado para revisar la tesis de doctorado de **Carlos Ruvalcaba Cornejo** la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Doctor en Ciencia de Materiales** en el Programa de **Doctorado en Ciencia de Materiales**.


Dra. María Elena Zayas Saucedo
Presidenta


Dra. Judith Celina Tánori Córdova
Secretaria


Dr. Santos Jesús Castillo
Vocal


Dr. Sergio Barrera Félix
Vocal


Dr. César Díaz Trujillo
Vocal Externo


Dr. Mario Flores Acosta
Vocal

5 de Enero del 2009

Dirección de Tesis

Director: Dra. Ma. Elena Zayas Saucedo

Codirector: Dr. Santos Jesús Castillo

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Ma. Elena Zayas Saucedo, por su valiosa participación durante el desarrollo de mi Tesis Doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme apoyado con una Beca para poder sufragar gastos durante mis estudios en el Programa de Doctorado.

Al Departamento de Matemáticas por haberme concedido una licencia con goce de salario.

A la Dirección de Desarrollo Académico por el apoyo proporcionado durante el tiempo de licencia, en el cual pude atender mis actividades requeridas en el Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales.

A la División de Ingeniería por el financiamiento otorgado para asistir a Congresos Internacionales y Estancias de Investigación.

Al Dr. Manuel Pérez Tello, del Laboratorio de Análisis Térmico del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora.

A Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega, Laboratorio de Espectroscopia Óptica del Departamento de Polímeros y Materiales.

A Jorge Alberto Meza Rojas y René Betancourt por su apoyo técnico.

A Ing. Israel Gradilla, encargado del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido del CCMC de la UNAM unidad Ensenada, B.C.

A Ing. José Eleazar Urbina Alvarez, encargado del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido del CINVESTAV unidad Querétaro.

A Ing. Javier Dávalos Gutiérrez, Dr. David Salazar Miranda y Dr. Heriberto Márquez por sus valiosas participaciones en la preparación de los materiales de la presente investigación (Depto. de Óptica del CICESE).

DEDICATORIA

A mi hija, SAYRA GUADALUPE RUVALCABA MANZO.

A mis hermanos.

A mi Padre, LUIS RUVALCABA MERCADO.

A mis amigos verdaderos.

Y en Especial a la memoria de mi Madre, ELVIRA CORNEJO MEJIA, quien siempre estará presente en mi corazón y en mi recuerdo.

Carlos Ruvalcaba Cornejo

CONTENIDO

	PAGINA
CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO 1: LOS VIDRIOS. GENERALIDADES	
1.1 CLASIFICACION GENERAL DE LOS VIDRIOS	4
1.2 CARACTERISTICAS DEL ESTADO VITREO	5
1.3 MATERIAS PRIMAS PARA LA ELABORACION DEL VIDRIO	7
1.4 VIDRIOS OPTICOS	9
CAPITULO 2: ANTECEDENTES DE VIDRIOS CON ALTO CONTENIDO DE TeO₂	
2.1 UNIDADES ESTRUCTURALES DE VIDRIOS CON TeO ₂	11
2.2 CARACTERISTICAS Y APLICACIONES DE VIDRIOS CON TeO ₂	13
2.3 ANTECEDENTES EN VIDRIOS DEL SISTEMA ZnO-CdO-TeO ₂	13
2.4 ESPECTROSCOPIA OPTICA DE IONES TR ³⁺ (TR =Nd, Eu, Tb, Yb)	14
CAPITULO 3: OBTENCION DEL VIDRIO Y TECNICAS DE CARACTERIZACION	

3.1 OBTENCION DE LOS VIDRIOS	17
3.2 METODOLOGIA	19
3.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X	19
3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	20
3.2.3 ANALISIS TERMICO	22
3.2.4 INDICE DE REFRACCION	23
3.2.5 ABSORCION OPTICA	24
3.2.6 FOTOLUMINISCENCIA	25
3.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA	26
3.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	28
CAPITULO 4: DISCUSION DE RESULTADOS	
4.1 DIFRACCION DE RAYOS X	30
4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	34
4.3 ANALISIS TERMICO	41
4.4 INDICE DE REFRACCION	44
4.5 ABSORCION OPTICA	46
4.6 FOTOLUMINISCENCIA	49
4.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA	52
4.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	56
CONCLUSIONES	61
APLICACIONES POSIBLES DE LOS VIDRIOS INVESTIGADOS	63
BIBLIOGRAFIA	64
ANEXOS	

1. ARTICULOS DE REVISTA DE CIRCULACION INTERNACIONAL INDEXADA RELACIONADOS CON EL TRABAJO DE TESIS	68
2. PARTICIPACION EN CONGRESOS RELACIONADA CON EL TRABAJO DE TESIS	90

LISTA DE FIGURAS

1.1(a)	Curvas de volumen específico contra temperatura de una sustancia que puede vitrificar (línea ABEF) o cristalizar (línea ABCD).	6
(b)	Curvas de volumen específico contra temperatura de un mismo vidrio obtenidas a tres diferentes velocidades de enfriamiento $3 > 2 > 1$.	6
1.2	Clasificación de algunos compuestos de acuerdo con el papel que desempeñan en la formación de vidrios.	8
1.3	Diagrama $n_D - \nu_D$: regiones de vidrios ópticos conocidos clasificados por su índice de refracción y su número de Abbe.	10
2.1(a)	Modelo estructural para la unidad TeO_4 en TeO_2 cristalino: el Te presenta coordinación cuatro con los primeros vecinos los cuales están ocupando cuatro de los vértices de la bipirámide trigonal.	11
(b)	Proyección de la red de TeO_2 cristalino sobre el plano XY.	11
2.2	En la estructura de vidrios con alto contenido de TeO_2 predominan las unidades: (a) TeO_4 y (b) TeO_3 .	12
2.3	Diagrama de Gibbs del sistema ZnO-CdO- TeO_2 . La región en blanco formada con el vértice inferior izquierdo corresponde a la zona de formación de vidrio, y en ésta se señalan tres composiciones diferentes del sistema ZnO-CdO- TeO_2 : A(10,10,80), B(10,20,70) y C(10,30,60).	14
2.4	Diagrama de niveles de energía de los iones de tierras raras: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Yb^{3+} .	16
3.1	Ciclo térmico de fusión, calentamiento y enfriamiento de la mezcla que contiene como materias primas ZnO, CdO, TeO_2 y un compuesto de tierra rara, para la producción de vidrios.	18
3.2(a)	Difractómetro de rayos X marca D8 Brucker modelo Advance.	20
(b)	Diagrama de un difractómetro mostrando la muestra y los haces de rayos X incidente y difractado.	20
3.3	Diagrama esquemático de los principales señales que resultan en un microscopio electrónico de barrido (MEB).	21
3.4	Diagrama esquemático de un MEB.	21

3.5	Equipo para Análisis Térmico: Diferencial (ATD) y Gravimétrico (ATG).	23
3.6	Refractómetro Digital utilizado para medir el Índice de Refracción de las muestras.	24
3.7	Montaje experimental para el estudio de Absorción Óptica de los vidrios.	25
3.8	Montaje experimental de un espectrofluorímetro marca SPEX Fluorolog para obtener los espectros de Excitación-Emisión de los vidrios.	26
3.9	Diagrama esquemático de un espectrómetro fotoacústico.	27
3.10	Diagrama esquemático de un espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer modelo GX.	29
4.1.1	Difractogramas de rayos X de los vidrios V1, V2 y V3.	31
4.1.2	Difractogramas de rayos X de los vidrios V4, V5 y V6.	32
4.1.3	Difractogramas de rayos X de los de vidrios V7, V8 y V9.	33
4.1.4	Difractogramas de rayos X de los de vidrios V10, 11 y V12.	34
4.2.1	Micrografías por MEB de los vidrios V1, V2 y V3.	36
4.2.2	Micrografías por MEB de los vidrios V4, V5 y V6.	38
4.2.3	Micrografías por MEB de los vidrios V7, V8 y V9.	39
4.2.4	Micrografías por MEB de los vidrios V10, V11 y V12.	40
4.3.1	Termogramas de ATD y ATG de los vidrios V1, V2 y V3.	41
4.3.2	Termogramas de ATD y ATG de los vidrios V4, V5 y V6.	42
4.3.3	Termogramas de ATD y ATG de los vidrios V7, V8 y V9.	43
4.3.4	Termogramas de ATD y ATG de los vidrios V10, V11 y V12.	44
4.4.1	Variación del índice de refracción con el contenido de CdO presente en los vidrios dopados con: (a) Eu, (b) Yb, (c) Nd y (d) Tb.	45

4.5.1	Espectros de absorción óptica de los vidrios V1, V2 y V3.	46
4.5.2	Espectros de absorción óptica de los vidrios V4, V5 y V6.	47
4.5.3	Espectros de absorción óptica de los vidrios V7, V8 y V9.	48
4.5.4	Espectros de absorción óptica de los vidrios V10, V11 Y V12.	48
4.6.1	Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V1, V2 y V3.	49
4.6.2	Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V4,V5 y V6.	50
4.6.3	Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V7, V8 y V9.	51
4.6.4	Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V10, V11 y V12.	52
4.7.1	Espectros de absorción óptica de los vidrios V1, V2 y V3 medidos por Espectroscopia Fotoacústica	53
4.7.2	Espectros de absorción óptica de los vidrios V4, V5 y V6 medidos por Espectroscopia Fotoacústica	54
4.7.3	Espectros de absorción óptica de los vidrios V7, V8 y V9 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.	55
4.7.4	Espectros de absorción óptica de los vidrios V10, V11 y V12 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.	56
4.8.1	Espectros de transmisión de IR de los vidrios V1, V2 y V3.	57
4.8.2	Espectros de transmisión de IR de los vidrios V4, V5 y V6.	58
4.8.3	Espectros de transmisión de IR de los vidrios V7, V8 y V9.	59
4.8.4	Espectros de transmisión de IR de los vidrios V10, V11 y V12.	60

LISTA DE TABLAS

1.1	Los diferentes grupos de vidrios orgánicos e inorgánicos.	4
2.1	Niveles de energía de la configuración electrónica (4f) ^q	15
2.2	Configuración electrónica Nd ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ y Yb ³⁺ en su estado base.	16
3.1	Formulación teórica en % en peso de cada uno de los compuestos utilizados en la fabricación de los vidrios.	17
4.2.1(a)	Análisis EDS de los vidrios V1, V2 y V3.	35
(b)	Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO ₂ y Eu ₂ O ₃ a partir de EDS.	35
4.2.2(a)	Análisis EDS de los vidrios V4, V5 y V6.	38
(b)	Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO ₂ y Yb ₂ O ₃ a partir de EDS.	38
4.2.3(a)	Análisis EDS de los vidrios V7, V8 y V9.	39
(b)	Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO ₂ y Nd ₂ O ₃ a partir de EDS.	39
4.2.4(a)	Análisis EDS de los vidrios V10, V11 y V12	40
(b)	Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO ₂ y Tb ₂ O ₃ a partir de EDS	40
-		
4.4.1	Índice de refracción de vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO ₂	44

RESUMEN

En la última década se ha determinado la zona de formación de vidrio de varias familias de vidrio con el objeto de tener una gama de materiales con diferentes usos y aplicaciones potenciales [1,2].

En la actualidad diferentes grupos de investigación de varios países tales como Japón, Alemania, Inglaterra y muchos más entre ellos México han dirigido su atención a los vidrios que contienen TeO_2 para aplicaciones prácticas tales: como moduladores ópticos y memorias en la forma de bulto o bien en la forma de fibras de guías de onda [3]. La preparación de vidrios conteniendo TeO_2 requiere de mucha investigación previa porque la introducción de éste es un asunto complicado debido a que el Te posee un par de electrones que no permite una vitrificación adecuada [4]. Aun sin embargo, las interesantes propiedades son más fuertes que las dificultades experimentales que se presentan.

A partir del año 2000 se inicia el estudio del sistema ZnO-CdO-TeO_2 para determinar su zona de formación de vidrio y hacer una caracterización de los vidrios motivada por las interesantes propiedades que aporta el TeO_2 en la óptica lineal y no lineal, y además por su bajo intervalo de temperaturas de fusión en comparación con los vidrios de silicato que va de 1400°C a 1500°C .

Hoy en día se han tomado composiciones específicas de la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-TeO_2 [5,6] para impurificarlo con diferentes compuestos de tierras raras (EuCl_3 , YbBr_3 , NdCl_3 y Tb_4O_7). Como todo material requiere de diversas técnicas de caracterización con el objeto de conocer las propiedades de éstos, el estudio óptico y estructural que estamos haciendo es mediante el uso de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Térmico Diferencial y Gravimétrico, medidas del Índice de Refracción, Absorción Óptica, Fotoluminiscencia, Espectroscopia Fotoacústica y Espectroscopia de Infrarrojo.

ABSTRACT

The last decade, the zone of glass formation of several glass families has been determined with the goal of having a range of materials with different uses and potential applications.

Nowadays different investigation groups of many countries such as Japan, Germany, England and more including Mexico have been interested in the glasses that contain TeO_2 for practical applications just like optical modulators and memories in bulk form or optic fiber in waveguides [1]. The glass preparation containing TeO_2 requires so much previous research because the introduction of this one is complicated due the tellurium has a pair of electrons which does not allow a suitable vitrification [2]. Nevertheless, the interesting properties are stronger than the experimental difficulties found.

In the beginning of year 2000 starts the study of ZnO-CdO-TeO_2 system to determine its zone of glass formation and to do characterization of glasses motivated by the interesting properties that the TeO_2 in the optics linear and nonlinear contributes, and in addition by his under interval of melting temperatures in comparison with silicate glasses that go of 1400°C to 1500°C .

Nowadays specific compositions have been taken from the zone of glass formation of the ZnO-CdO-TeO_2 system [5,6] to doped it with different compound rare earths (EuCl_3 , YbBr_3 , NdCl_3 and Tb_4O_7) and to study their optical and structural properties. As all material requires of diverse characterization techniques with the intention of knowing these properties we are going this study by means of the use of X-rays Diffraction, Scanning Electronic Microscopy, Differential Thermal and Gravimetric Analysis, measured of the Refractive Index, Optical Absorption, Photoluminescence, Sound Spectroscopy and Infrared Spectroscopy.

INTRODUCCION

Sin duda, uno de los materiales que ha acompañado al hombre desde sus inicios es el vidrio. En la época prehistórica la obsidiana fue usada para hacer puntas de flechas del vidrio natural que se originó en Europa, principalmente en las islas de Melos y Thera en Grecia. Los objetos de vidrio más antiguos hechos por el hombre se descubrieron en Egipto y datan 3000 años a.C. Sin embargo, los métodos de manufacturar vidrio se descubrieron en Mesopotamia alrededor de los 4500 años a.C.

En la edad media el vidrio sufrió una etapa oscura porque no hubo innovación en cuanto a fabricación, y las técnicas de decoración desaparecieron dado que los vidrieros se refugiaron en los bosques por la carencia de materia prima que no llegaba a sus manos debido a las guerras originadas en esa época. El siglo XVII tuvo una enorme trascendencia científica que es cuando se inicia el pensamiento moderno y comienzan a germinar nuevas y avanzadas ideas precursoras de la ciencia de nuestros días. El vidrio no podía permanecer al margen de estas ideas, ni las nuevas ciencias ser ajenas a los problemas de éste, debido a la gran necesidad de ir mejorándolo y del perfeccionamiento de sus procesos tecnológicos. Pero el gran avance de la ciencia y la técnica del vidrio que había de conducirle hasta el elevado nivel de su conocimiento actual no se produjo hasta mediados del siglo XIX. Las conquistas del vidrio resultan cada vez más espectaculares en sus diferentes campos de aplicación, y la interdependencia de su tecnología con el avance de otras ramas del saber humano hace difícil el establecimiento riguroso de su apretada cronología que en la mitad del siglo pasado supera en intensidad y en diversidad a las realizaciones de los cinco mil años anteriores.

En la última década se ha determinado la zona de formación de vidrio de varios sistemas binarios, ternarios, etc. con el objeto de tener una gama de materiales con diferentes usos y aplicaciones potenciales como las anteriormente mencionadas [1,2]. En la actualidad diferentes grupos de investigación de varios países tales como Japón, Alemania, Inglaterra y muchos más entre ellos México han dirigido su atención a los vidrios especiales que contienen TeO_2 , V_2O_5 , y Bi_2O_3 entre otros para aplicaciones prácticas. En particular, TeO_2 (dióxido de telurio) amorfo es un material óptico interesante, atractivo para diferentes aplicaciones tales como moduladores ópticos y memorias en la forma de bulto o bien en la forma de fibras de guías de onda [3]. Sin embargo, se presentan dificultades para obtener vidrios de TeO_2 puro de

buena calidad amorfa utilizando un método convencional. Dichas dificultades son superadas al mezclar dióxido de telurio con un óxido modificador [4].

El presente trabajo, tiene como objetivo general el estudio de composiciones específicas de la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-TeO₂ [5,6] dopadas con un compuesto de tierra rara (EuCl₃, YbBr₃, NdCl₃ y Tb₄O₇) mediante sus propiedades estructurales y ópticas, particularmente de la óptica lineal. que nos permitirán conocer qué aplicaciones potenciales poseen estos vidrios.

Este trabajo se ha dividido en cuatro capítulos. El capítulo 1, se refiere al estudio teórico de los materiales vítreos de una forma general. Posteriormente, el capítulo 2 aborda los antecedentes acerca de vidrios que contienen TeO₂.

En el capítulo 3 se describen la forma de obtención del vidrio y las técnicas de caracterización utilizadas: Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Térmico (Diferencial y Gravimétrico), Índice de Refracción, Absorción Óptica, Fotoluminiscencia, Fotoacústica y Espectroscopia de Infrarrojo. Por último, en el capítulo 4 se hace una Discusión de los Resultados obtenidos mediante las técnicas antes mencionadas.

Finalmente, se dan las Conclusiones más relevantes acerca de estos vidrios y se proponen posibles aplicaciones potenciales.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Obtener vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO₂ conteniendo uno de los siguientes compuestos de tierra rara: cloruro de europio (EuCl₃), bromuro de iterbio (YbBr₃), cloruro de neodimio (NdCl₃) y peróxido de terbio (Tb₄O₇); estudiar sus propiedades estructurales y ópticas lineales.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- 1) Formular muestras en tres composiciones diferentes del sistema ZnO-CdO-TeO₂, cada una conteniendo un compuesto de tierra rara.
- 2) Caracterizar estos materiales mediante técnicas ópticas (Índice de Refracción, Absorción Óptica, Fotoluminiscencia y Fotoacústica).
- 3) Estudiar las propiedades estructurales (Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Análisis Térmico y Espectroscopía de Infrarrojo).
- 4) Analizar la correlación de las propiedades ópticas y estructurales.

CAPITULO 1

LOS VIDRIOS. GENERALIDADES

1.1 CLASIFICACION GENERAL DE LOS VIDRIOS

Los vidrios que tan familiares nos resultan tienen un aspecto macroscópico que se corresponde con el de un sólido típico; de hecho el vidrio es uno de los materiales aparentemente de aspecto duro que conocemos. Es su estado físico lo que les da un parecido con los sólidos cristalinos pero, desde el punto de vista molecular la estructura del vidrio es muy similar a la de un líquido. Lo que ocurre es que se trata de un material muy viscoso de manera tal que la velocidad con la que fluye es lo suficientemente lenta que tardaría cientos de años en lograr fluir a temperatura ambiente.

Según la composición química del vidrio, se acostumbra hacer una clasificación general de sus diferentes tipos en la forma que se indica en la Tabla 1.1 [7], y de acuerdo a esta Tabla, hay vidrios inorgánicos constituido de un tipo de elemento químico no metálico o una aleación de metales (vidrios de elementos), de un óxido o más de uno (vidrios óxidos), de sulfuro, selenuro o telururo (vidrios de calcogenuros), etc. ; por otro lado, está el grupo de los vidrios orgánicos basados en compuestos orgánicos simples y polímeros orgánicos entre otros.

Tabla 1.1 Los diferentes grupos de vidrios orgánicos e inorgánicos.

Tipo	de vidrio	Ejemplos
Inorgánicos	Elementos	No metálicos S, Se, P
		Aleaciones metálicas Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au
	Oxidos	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , SiO ₂ -Na ₂ O, TeO ₂ -V ₂ O ₅ , B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -CaO, TeO ₂ -GeO ₂ -ZnO, PbO-P ₂ O ₅ .TeO ₂ ,
	Calcogenuros	As ₂ S ₃ , As ₂ Se ₃ , GeS ₃ , GeSe ₂ , P ₂ S ₃ , etc.
	Halogenuros	BeF ₂ , PbCl ₂ AgI
	Oxisales	HKSO ₄ , Na ₂ S ₂ O ₃ , 5H ₂ O, Ca(NH ₃) ₂
Oxinitruros	Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , AlN-Y ₂ O ₃ -SiO ₂	
Orgánicos		Glicoles, azúcares, polímeros (polietileno, poliestireno, poliamidas, etc.)

Sin duda, el grupo más importante de compuestos que dan lugar a vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de él quedan comprendidos los principales formadores de vidrio de interés técnico e industrial. Los óxidos SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , V_2O_5 , SeO_2 , MoO_3 , TiO_2 y Bi_2O_3 , conocidos como *óxidos formadores de vidrio*, constituyen sistemas binarios, ternarios, cuaternarios y multicomponentes; otros compuestos del sistema reciben el nombre de *modificadores de red, intermediarios*, etc. En particular, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 y GeO_2 por sí solos tienen la habilidad de formar vidrios, y cuando se mezclan con otros óxidos tal como los óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos, de transición y la alúmina forman vidrios que pertenecen a un sistema multicomponente; estos son los vidrios convencionales que están referidos en la literatura como vidrios de silicato, borato, fosfato, germanato, etc. Por otra parte, los óxidos TeO_2 , V_2O_5 , SeO_2 , MoO_3 , TiO_2 y Bi_2O_3 son formadores de vidrio *condicionales*, no capaces de vitrificar por sí solos al utilizarse un método de vitrificación estándar [2], que al mezclarse con otros óxidos forman los llamados vidrios no convencionales.

1.2 CARACTERISTICAS DEL ESTADO VITREO

La mayoría de los vidrios se obtienen enfriando rápidamente un líquido, que generalmente es el producto de la fusión de una mezcla de compuestos inorgánicos en forma de polvo, de tal forma que se logre evitar la cristalización; este método se conoce como *método de fusión de polvos*. La Figura 1.1(a) es una gráfica de volumen específico contra temperatura, y representa el comportamiento de un material en forma de polvo que ha sido fundido a una temperatura elevada (punto A). En particular, si este líquido fundido es enfriado de forma gradualmente rápida se obtiene un vidrio (curva AB-BE-EF). Una primera característica de los vidrios es que carecen de un verdadero punto de fusión, o temperatura de *liquidus* (T_L) que sólo presentan los sólidos cristalinos, debido a que funden entre límites de temperaturas más o menos amplios. Durante el enfriamiento del líquido, tiene lugar una continua contracción de su volumen (zona AB). Si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales se puede rebasar la temperatura de fusión, sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un *líquido subenfriado* (zona BE). Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta que al llegar a una temperatura determinada aparece un codo (E), donde se observa un cambio de pendiente (zona EF) llamado el *estado vítreo* de la sustancia. A diferencia del material que se enfría con lentitud a la

temperatura T_L (zona BC), la discontinuidad entre el estado de líquido subenfriado y el estado vítreo no ocurre de forma brusca ya que entre ellos hay una zona más o menos amplia de temperatura que se conoce con el nombre de amplitud del intervalo de transición, también llamado de congelación o relajación. No obstante, se acostumbra a definir la temperatura de transición vítrea T_g por el punto de intersección de las prolongaciones de los dos tramos rectilíneos de la curva AB-BE-EF, y entonces el estado vítreo corresponde a temperaturas inferiores a T_g .

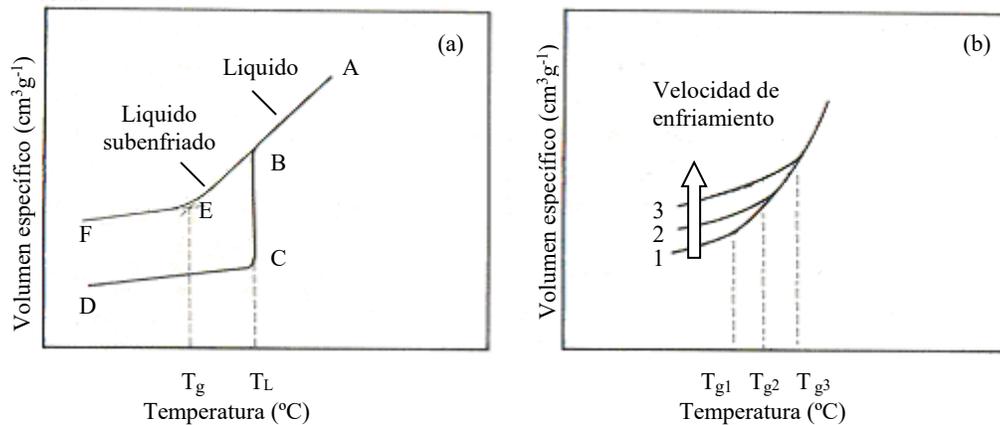


Figura 1.1 Curvas de volumen específico contra temperatura: (a) de una sustancia que puede vitrificar (línea AB-EF) o cristalizar (línea ABCD); (b) de un mismo vidrio obtenido a tres diferentes velocidades de enfriamiento, $3 > 2 > 1$.

Por otro lado, un vidrio al no hallarse en equilibrio térmico a temperaturas inferiores a la de liquidus, sus propiedades no están determinadas únicamente por la temperatura, sino que dependen además de la velocidad con la que se haya llevado a cabo su enfriamiento. Este efecto es especialmente notable en el intervalo de transición, en donde dependiendo de si el enfriamiento transcurre con rapidez o se lleva a cabo lentamente el vidrio alcanza su rigidez con una estructura más abierta o bien en una forma más compacta y cerrada que conduce a una mayor contracción, respectivamente. Este proceso de estabilización es una consecuencia del fenómeno de relajación estructural y constituye otra característica propia del estado vítreo. El tiempo de relajación de un vidrio depende de la temperatura a la que se lleve a cabo y es tanto mayor cuanto más baja sea ésta. Como consecuencia de ello se comprende que la temperatura de transición no se mantenga constante, sino que, dependiendo del tiempo de que haya dispuesto el vidrio para su relajación, se desplace hacia valores superiores o inferiores cuanto

mayor o menor sea la velocidad de enfriamiento; esta situación es mostrada en la gráfica que aparece en la Figura 1.1(b) [7,8].

I.3 MATERIAS PRIMAS PARA LA ELABORACION DEL VIDRIO

Las materias primas empleadas para la fabricación de vidrios pueden clasificarse, según el papel que desempeñan durante el proceso de fusión [7], en cuatro grupos principales: vitrificantes, fundentes, estabilizantes y componentes secundarios.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a todas las sustancias que son *formadores de vidrio*, y principalmente son óxidos; los fundentes, a las sustancias *modificadores* de la red vítrea, y además favorecen la formación de vidrio rebajando su temperatura de fusión y facilitando su elaboración; y los estabilizantes que actúan con un carácter *intermedio* entre el de los verdaderos formadores de red y de los modificadores.

En el grupo de los componentes secundarios, se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, y cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere; tales componentes pueden ser afinantes (eliminan burbujas en vidrios fundidos), opacificantes (reducen o eliminan la transparencia del vidrio), colorantes, decolorantes del vidrio (por ejemplo, óxidos de tierras raras de los cuales son más utilizados con esta finalidad el de neodimio, cerio y erbio) etc.

Según la propuesta más reciente, Plumat [9] hace una clasificación de las materias primas basada en la relación del radio del anión (R_a) al radio del catión (R_c), por una parte, y en la relación entre la valencia del catión y la del anión, por otra. Esta representación (véase Figura 1.2), permite clasificar simultáneamente halogenuros, sulfuros y otros compuestos junto a los óxidos. En ella quedan diferenciadas varias familias de óxidos típicos formadores de vidrio y algunos cloruros, fluoruros y sulfuros; las zonas de compuestos intermedios con coordinación variable, que en casi todos los casos pueden ser de índice 4; y por debajo se hayan los modificadores, los que son inmiscibles como (óxidos alcalinotérreos y otros óxidos divalentes) y los que son miscibles tales como óxidos de potasio, rubidio y cesio.

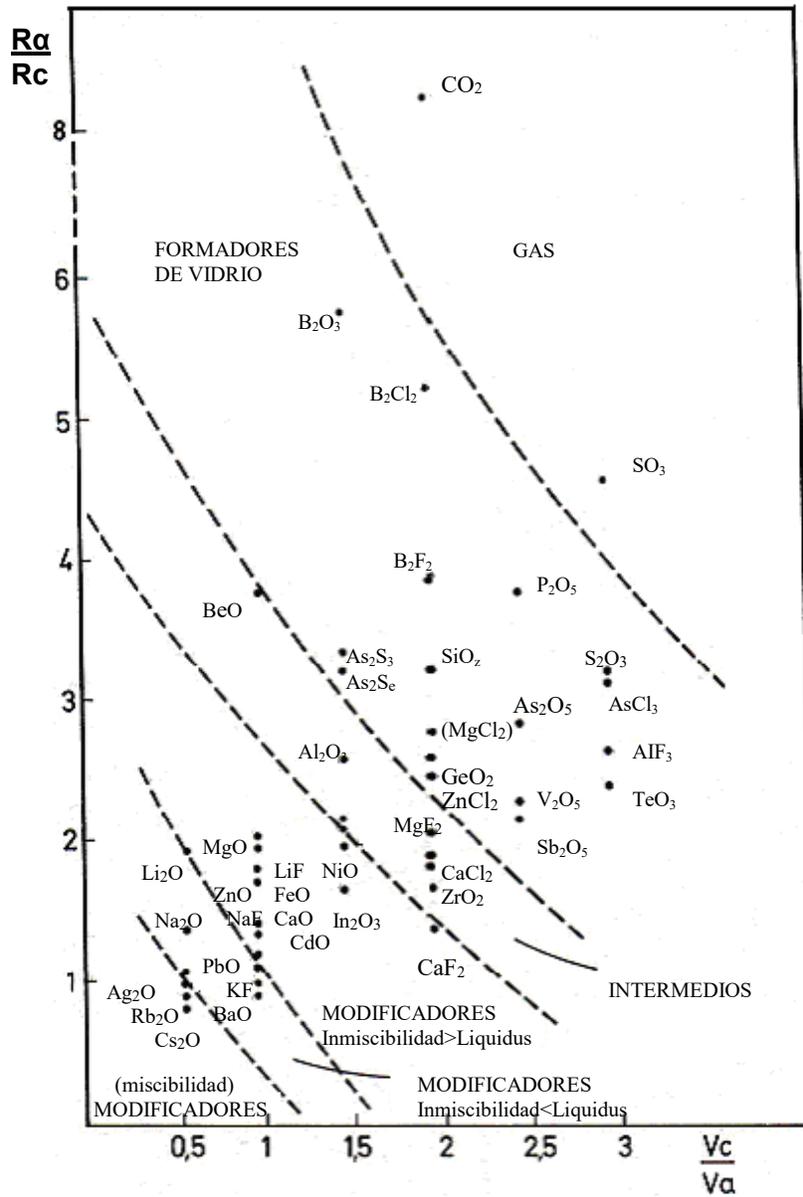


Figura 1.2 Clasificación de algunos compuestos de acuerdo con el papel que desempeñan en la formación de vidrio.

1.4 VIDRIOS OPTICOS

El gran avance de la Ciencia y de la Técnica del Vidrio se produjo hasta mediados del siglo XIX con la innovación de instrumentos tales como refractómetros, interferómetros, polarímetros, espectroscopios, etc. que precisaban nuevos vidrios ópticos y conocimientos más rigurosos de sus propiedades. En este sentido la contribución más valiosa se debió a Otto Schott, con quien puede decirse que empieza en Alemania la moderna era científica del vidrio óptico.

En la práctica, un vidrio óptico es identificado por un valor n_D el cual es el índice de refracción para la longitud de onda de la línea espectral del sodio ($\lambda_D = 589.3$ nm) y la dispersión es caracterizada por el número de Abbe (ν). La manera acostumbrada de definir el número de Abbe en los vidrios ópticos es a partir de los índices de refracción correspondientes a las longitudes de onda convencionales mediante la siguiente ecuación [7,10]:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Siendo n_F y n_C , los índices de refracción correspondientes a las líneas espectrales F y C del H, respectivamente ($\lambda_F = 486.1$ nm y $\lambda_C = 656.3$ nm).

El valor ν en los vidrios ópticos varía entre 20 y 110, tal como puede verse en el diagrama de la Figura 1.3, diagrama $n - \nu$ obtenido por Sun y Sheppard [11] que permite clasificar a los vidrios ópticos en vidrios Crown y vidrios Flint. En los vidrios Crown n_D es bajo y presentan dispersiones elevadas ($\nu > 50$) en tanto que en los Flint n_D es alto y ocurren dispersiones bajas ($\nu < 50$). Así pues, cualquier estudio sobre nuevos vidrios ópticos debe permitir situarlos sobre este diagrama, de manera que puedan proponerse aplicaciones potenciales en comparación con los materiales ya existentes en el mercado.

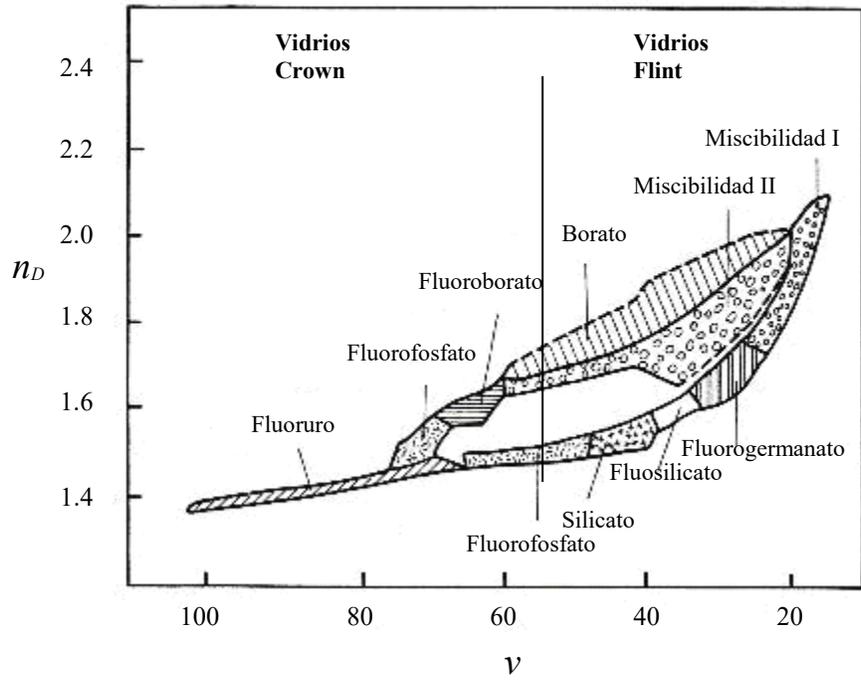


Figura 1.3 Diagrama n_D - v regiones de vidrios ópticos conocidos clasificados por su índice de refracción y su número de Abbe.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES DE VIDRIOS CON ALTO CONTENIDO DE TeO_2

2.1 UNIDADES ESTRUCTURALES DE VIDRIOS CON TeO_2

El dióxido de telurio (TeO_2) amorfo es un material óptico interesante, atractivo para muchas diferentes aplicaciones. Es un formador de vidrio condicional debido a las dificultades que se presentan para obtener vidrios de TeO_2 puro de buena calidad amorfa al utilizar el método convencional de fusión de polvos, lo cual deriva de la tendencia de TeO_2 a una rápida cristalización durante el proceso de enfriamiento. Estas dificultades son superadas al mezclarse con un óxido modificador compatible, en los cuales la composición sea adecuada para igualar aplicación-características requeridas en los vidrios de TeO_2 [4].

La estructura de TeO_2 cristalino, consiste de bipirámides trigonales (bpt) TeO_4 , tal como puede verse en la Figura 2.1. En cada bpt, el plano ecuatorial está ocupado por el par de electrones solitario (electrones $5s^2$) del átomo de telurio y dos átomos de oxígeno $\text{O}_{ec}\text{-Te-O}_{ec}$, y en las posiciones axiales están ocupadas por dos átomos de oxígeno $\text{O}_{ax}\text{-Te-O}_{ax}$. Las bpt forman una red tridimensional interconectada a través de un oxígeno ecuatorial y uno axial [12].

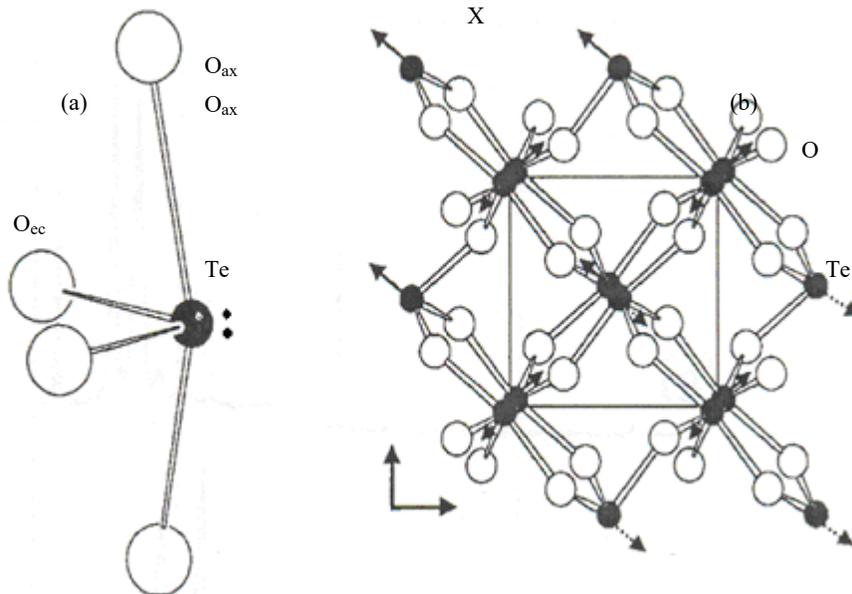


Figura 2.1. (a) Modelo estructural para la unidad TeO_4 en TeO_2 cristalino: el Te presenta coordinación cuatro con los primeros vecinos los cuales están ocupando cuatro de los vértices de la bpt. (b) Proyección de la red de TeO_2 cristalino sobre el plano XY.

Los vidrios de telurito pertenecen al grupo de los óxidos en sistemas: binarios y ternarios y se forman cuando un alto contenido de TeO_2 está combinado con otros óxidos (tales como modificadores de red o intermediarios) de átomos metálicos mono, bi y algunos trivalentes tales óxidos alcalinotérreos, óxidos de metales pesados y B_2O_3 , respectivamente; por ejemplo, $\text{TeO}_2 - \text{Li}_2\text{O}$, $\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$, etc. [13]. Las unidades estructurales básicas de tales materiales son asumidas para ser TeO_4 y pirámides trigonales (TeO_3), ésta última con tres distancias de enlace Te-O más cortas respecto a las de TeO_4 , donde se ha observado que un cambio de TeO_4 en TeO_3 sucede a medida que se incrementa el contenido de óxido modificador a expensas de que el alto contenido de TeO_2 vaya decreciendo [14,15]. La Figura 2.2 representa la transformación parcial de unidades TeO_4 a TeO_3 debido a la incorporación de un modificador de la red en un vidrio de TeO_2 .

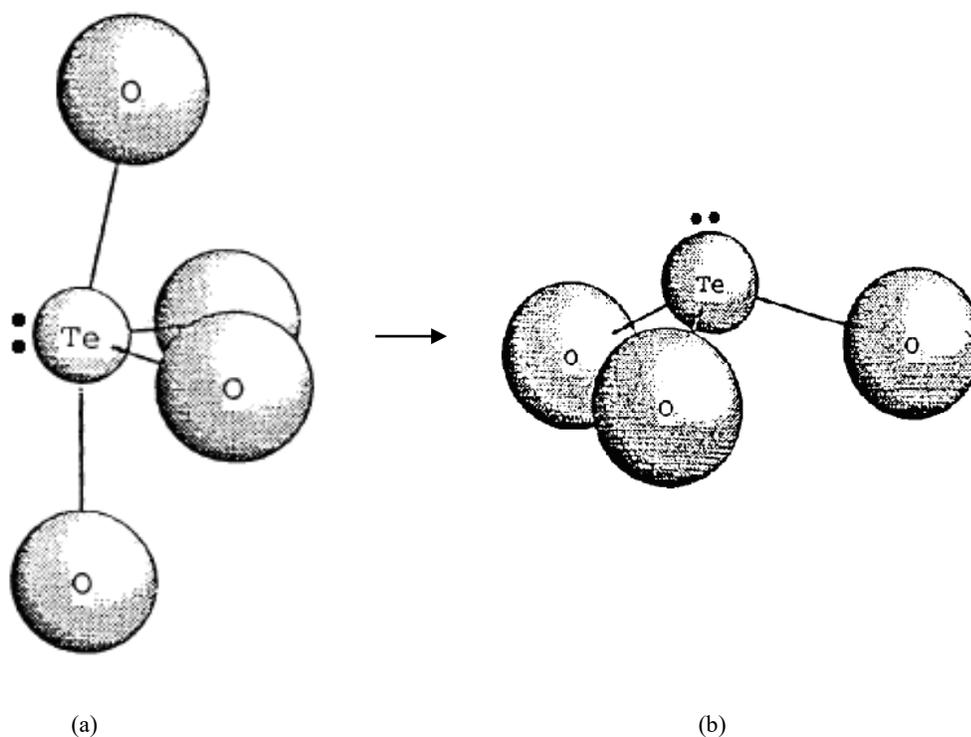


Figura 2.2 En la estructura de vidrios con alto contenido de TeO_2 predominan las unidades: (a) TeO_4 y (b) TeO_3 .

2.2 CARACTERISTICAS Y APLICACIONES DE VIDRIOS CON TeO₂

Estos vidrios son de interés científico y tecnológico debido a sus altos índices de refracción (~ 2), y en consecuencia altas constantes dieléctricas (~ 11), bajas temperaturas de fusión ($\sim 800^\circ\text{C}$), larga transparencia desde el UV cercano a la región del IR medio (entre 0.35 y 5 μm) comparado con los vidrios de silicato, altas densidades y bajas temperaturas de transición, T_g [16,17]. Tienen buena estabilidad vítrea y resistencia a la corrosión superior al caso de los vidrios de fluoruro. Estos vidrios no son higroscópicos lo cual les da una aplicación práctica muy útil, y además, ellos exhiben la más baja energía fonónica (energías de 600 a 850 cm^{-1}) entre los óxidos formadores de vidrio, haciéndolos candidatos potenciales a matrices laser y justificando el interés en estos vidrios [18].

Los vidrios de telurito dopados con iones de tierra rara han sido objeto de recientes investigaciones como nuevos materiales para aplicaciones potenciales en fotónica. Por ejemplo, cuando son dopados con Er^{3+} y Tm^{3+} puede ser constituido como el amplificador de fibra óptica y lasers. Los iones de tierra rara exhiben alta solubilidad en estos materiales, y se puede decir que una muestra vítrea que contiene una alta concentración de un ion de tierra rara ha sido preparada exitosamente. Por estas razones, los vidrios de telurito muestran el potencial como amplificadores ópticos para ventanas de telecomunicación segunda y tercero en 1.3 y 1.5 μm , respectivamente, como frecuencia up-conversion, pantallas a color, lector y almacenamiento de datos ópticos de alta densidad, etc. [19].

Los vidrios basados en TeO₂ son materiales promisorios para aplicaciones ópticas no lineales ya que sus índices de refracción, tanto lineales como no lineales, son altos. Estudios recientes acerca de estos vidrios han mostrado que sus índices de refracción no lineal son hasta 100 veces más alto que en vidrios de SiO₂ [20,21]. Por otra parte, el almacenamiento de memoria óptica, switcheo y diversos fenómenos de comunicación óptica se basan sobre las propiedades ópticas no lineales de los vidrios de telurito, entre otros materiales [22].

2.3 ANTECEDENTES EN VIDRIOS DEL SISTEMA ZnO-CdO-TeO₂

Los vidrios de telurito que contienen óxidos de metales de transición son de gran interés científico debido a sus propiedades semiconductoras [23]. En particular, recientemente se han hecho estudios sobre vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO₂, trabajos que se publicaron en los años 2001 y 2005 por Ma. Elena Zayas *et al* [5,6].

La presente investigación tiene su origen cuando se determina la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-TeO₂. El sistema binario TeO₂-ZnO presenta una amplia zona de formación de vidrio, pero la formación de vidrio en este sistema depende fuertemente sobre la razón de enfriamiento, especialmente en la región rica en TeO₂ [24].

La Figura 2.3 muestra el triángulo de Gibbs del sistema ZnO-CdO-TeO₂, en donde cada composición está formulada en % en peso. Como puede observarse, la zona de formación de vidrio corresponde a un área bastante reducida en este diagrama.

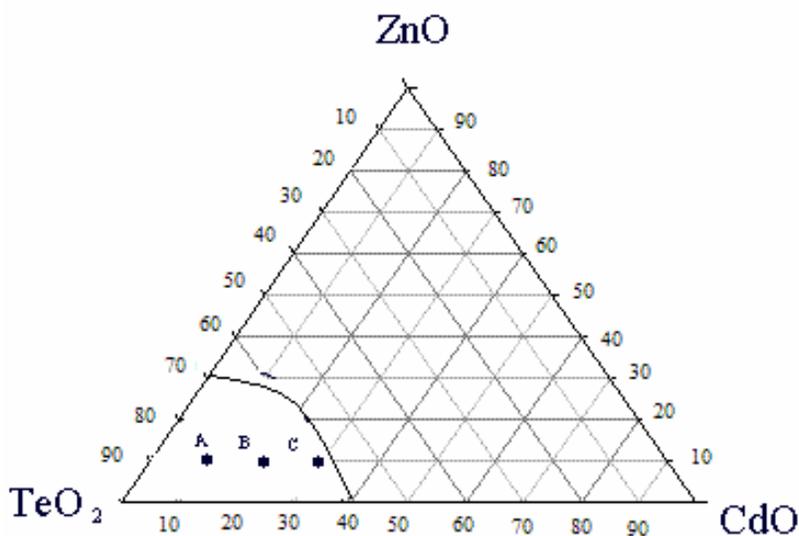


Figura 2.3 Diagrama de Gibbs del sistema ZnO-CdO-TeO₂. La región en blanco formada con el vértice inferior izquierdo corresponde a la zona de formación de vidrio, y en ésta se señalan tres composiciones diferentes del sistema ZnO-CdO-TeO₂: A(10,10,80), B(10,20,70) y C(10,30,60).

Actualmente se pretende trabajar con esta familia de vidrios con el fin de estudiar las propiedades ópticas, en particular las de la óptica lineal, y estructurales de la matriz vítrea ZnO-CdO-TeO₂, cuando contiene iones de tierra rara: Nd, Eu, Tb o Yb.

2.4 ESPECTROSCOPIA OPTICA DE IONES TR³⁺ (TR = Nd, Eu, Tb y Yb)

Esta última sección del capítulo está dedicada a la revisión de la notación espectroscópica utilizada en el estudio de las transiciones electrónicas de un ion de tierra rara trivalente en una matriz dada. En particular, será utilizada en los resultados de absorción óptica y fotoluminiscencia presentados en el capítulo 4.

Los elementos del grupo de las tierras raras (Ce, Pr, Nd,...,Tm, Yb) tienen en común una capa 4f parcialmente llena. Cuando estos elementos están en su estado iónico trivalente, TR^{3+} , la configuración electrónica es del tipo $[Pd]4f^q 5s^2 5p^6$ o $[Xe]4f^q$, siendo $q(=1,2,3,\dots, 13)$ el número de electrones que hay en la capa 4f. Para iones de este tipo (al igual que para iones de metales de transición), la espectroscopía óptica define una nomenclatura de acuerdo al número cuántico orbital total (L) en forma muy similar al caso de átomos hidrogenoides, pero ahora se denota con letras mayúsculas como se indica a continuación:

$$\begin{array}{l} L: \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6, \dots \\ \text{Denominación del estado: } \quad S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I, \dots \end{array}$$

Los diferentes niveles de energía del ion en su estado fundamental ($S, P, D, F,$ etc.) se denotan como $^{(2S+1)}L$, en donde S es el número cuántico de spin total y $(2S+1)$ indica la multiplicidad. En varios tratados sobre espectroscopia, se pueden encontrar tablas de los términos $^{(2S+1)}L$ que corresponden a la configuración electrónica $4f^q$; en la Tabla 2.1, se muestra esta situación [25,26].

Tabla 2.1 Niveles de energía de la configuración electrónica $(4f)^q$.

f, f^{13}	2F		
f^2, f^{12}	$^1S, ^1D, ^1G, ^1I$	$^3P, ^3F, ^3H$	
f^3, f^{11}	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L$	$^4S, ^4D, ^4F, ^4G, ^4I$	
f^4, f^{10}	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1N$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3I, ^3J, ^3K, ^3L,$ 3M	$^5S, ^5D, ^5F, ^5G, ^5I$
f^5, f^9	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L, ^2M, ^2N, ^2O$	$^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4H, ^4I, ^4K,$ $^4L, ^4M$	$^6P, ^6F, ^6H$
f^6, f^8	$^1S, ^1P, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H, ^1I, ^1K, ^1L, ^1M, ^1N, ^1Q$	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H, ^3I, ^3K, ^3L,$ $^3M, ^3N, ^3O$	$^5S, ^5P, ^5D, ^5F, ^5G,$ $^5H, ^5I, ^5K, ^5L$ 7F
f^7	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L, ^2M, ^2N, ^2O, ^2Q$	$^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^4H, ^4I, ^4K,$ $^4L, ^4M, ^4N$	$^6P, ^6D, ^6F, ^6G$ 8S $^6H, ^6I$

Cuando los iones $[Xe]4f^q$ están alojados en una matriz (cristalina o vítrea), sus niveles $^{(2S+1)}L$ se desdoblán en varios niveles $^{(2S+1)}L_J$, siendo $J = |L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|$ el valor del número cuántico de momento angular total. En particular, estamos interesados en los términos $^{(2S+1)}L_J$ correspondientes a la configuración electrónica de los iones Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}

y Yb^{3+} , respectivamente. En la Tabla 2.2 se presenta el caso para el estado base de cada ion obtenido a partir de las reglas de Hund [27].

Tabla 2.2 Configuración electrónica de Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Yb^{3+} en su estado base.

Número Atómico	Iones	Configuración electrónica	Valores permitidos de los números cuánticos			Nivel de menor energía
			S	L	J	
60	Nd^{3+}	$[\text{Xe}]4f^3$	3/2	6	9/2	$^4I_{9/2}$
63	Eu^{3+}	$[\text{Xe}]4f^6$	3	3	0	7F_0
65	Tb^{3+}	$[\text{Xe}]4f^8$	3	3	6	7F_6
70	Yb^{3+}	$[\text{Xe}]4f^{13}$	3/2	3	7/2	$^2F_{7/2}$

La Figura 2.4 es un diagrama de niveles de energía de estos iones. Las transiciones electrónicas en cada ion ocurren entre un nivel de su estado base y un estado excitado. Como ejemplo podemos mencionar al Eu^{3+} , cuyas emisiones características consisten usualmente de líneas en el área espectral del color rojo las cuales corresponden a transiciones electrónicas desde el nivel excitado 5D_0 a los niveles 7F_J ($J=0,1,2,3,4,5,6$) de la configuración de su estado base, $4f^6$.

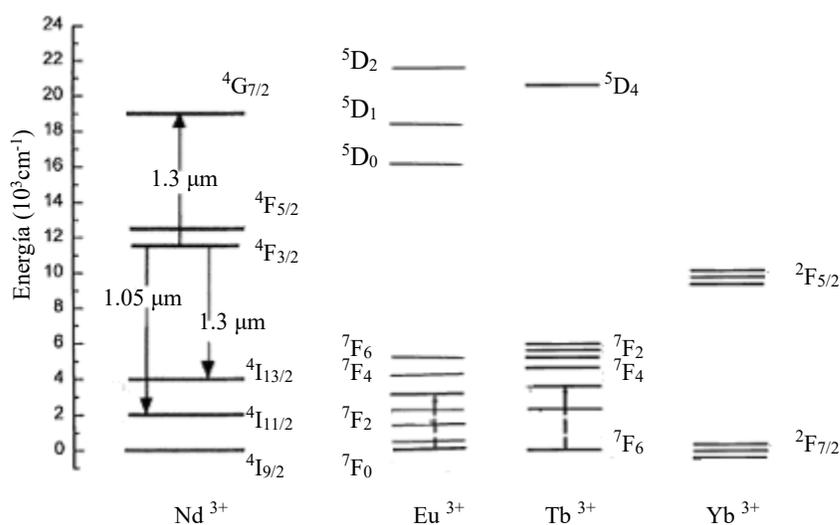


Figura 2.4 Diagrama de niveles de energía de los iones de tierras raras: Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} y Yb^{3+} .

CAPITULO 3

OBTENCION DEL VIDRIO Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.1 OBTENCION DE LOS VIDRIOS

En el Laboratorio de Vidrios que pertenece a la Academia de Estado Sólido del DIF-US, se formularon tres composiciones diferentes (A, B y C) de la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-TeO₂, las cuales son señaladas mediante círculos en la Figura 2.3. A cada composición se le ha agregado 5% en peso de uno de los compuestos de tierra rara siguientes: EuCl₃, YbBr₃, NdCl₃ y Tb₄O₇. Haciendo una normalización al peso final de cada composición formulada, entonces el % en peso que corresponderá a ZnO, CdO, TeO₂ y al compuesto de tierra rara es el que está indicado en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Formulación teórica en % en peso de cada uno de los compuestos utilizados en la fabricación de los vidrios.

Vidrio	ZnO	CdO	TeO ₂	Compuesto de Tierra rara
V1	9.52	9.52	76.20	4.76
V2	9.52	19.04	66.68	4.76
V3	9.52	28.56	57.16	4.76
V4	9.52	9.52	76.20	4.76
V5	9.52	19.04	66.68	4.76
V6	9.52	28.56	57.16	4.76
V7	9.52	9.52	76.20	4.76
V8	9.52	19.04	66.68	4.76
V9	9.52	28.56	57.16	4.76
V10	9.52	9.52	76.20	4.76
V11	9.52	19.04	66.68	4.76
V12	9.52	28.56	57.16	4.76

El proceso que se ha utilizado para obtener los vidrios es el *Método de fusión de polvos*. Las materias primas (ZnO, CdO, TeO₂ y compuesto de tierra rara) que hemos mezclado son compuestos de alta pureza (grado reactivo). Las cantidades de cada uno de los compuestos que forman la mezcla de materias primas se han pesado en una balanza analítica marca Alnsworth, modelo M-120 que tiene una precisión de 0.0001g. Para la fabricación de cada una de las muestras, la mezcla de materias primas es colocada en un crisol de platino, y éste a su vez se lleva a un horno cuyas características son: horno Thermolyne modelo 48000 para alta temperatura (1200 °C), equipado con un controlador de temperatura. La Figura 3.1 muestra las etapas, que de modo general comprende un aumento progresivo de la temperatura hasta llegar a 1200 °C. Inicialmente el horno está a temperatura ambiente, y a partir de aquí se programa el horno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. hasta llegar a una temperatura de 750 °C, la cual corresponde a la fusión del TeO₂; en la segunda etapa se queda 30 min, para conseguir una buena homogenización y afinado del fundido a esta temperatura; y después, la tercera etapa, elevamos la temperatura hasta 1200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Al llegar a la cuarta etapa, se queda una hora a dicha temperatura, que es el tiempo en el que ocurre el acondicionamiento térmico de la mezcla vítrea. Al alcanzar la temperatura a la que fue programado el horno, la mezcla fundida se saca rápidamente del horno y es vaciada a un molde de bronce para que vitrifique, hasta que alcance la temperatura ambiente [7].

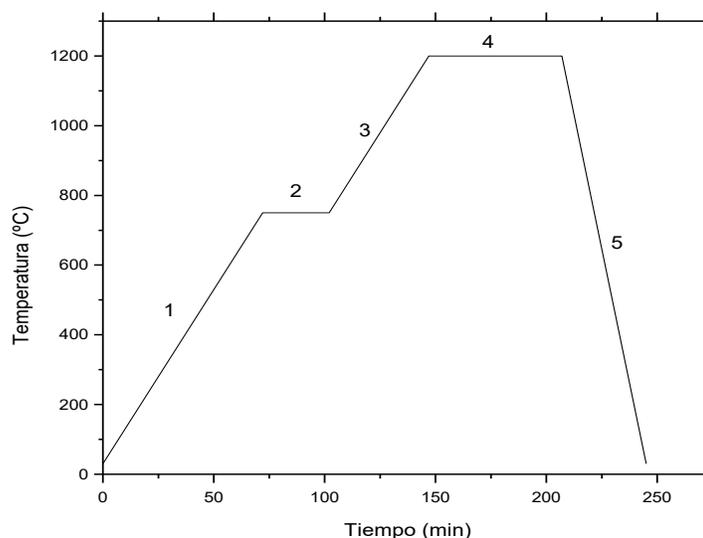


Figura 3.1 Ciclo térmico de fusión, calentamiento y enfriamiento de la mezcla que contiene como materias primas ZnO, CdO, TeO₂ y un compuesto de tierra rara, para la producción de vidrios.

3.2 METODOLOGIA

La caracterización de todo material requiere de diversas técnicas experimentales con el objeto de conocer sus propiedades. En el caso de los vidrios bajo estudio, describiremos las técnicas utilizadas en las mediciones, el método de preparación de muestras y el equipo correspondientes. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente con las técnicas siguientes.

3.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X

Descripción general

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza principalmente para identificar compuestos o fases cristalinas a través de sus patrones de difracción. La ecuación fundamental para estudiar la difracción de rayos X en un material es la ley de Bragg:

$$2d_{hkl}\text{sen}\theta = \lambda \quad \text{Ec. 3.1}$$

siendo d_{hkl} la distancia entre planos (hkl) de la red cristalina, θ es el ángulo de Bragg y λ la longitud de onda de los rayos X. En un material (policristalino o en forma de polvo) irradiado con rayos X, el ángulo formado entre el haz difractado y el haz incidente es 2θ . Su difractograma consiste de una serie de picos, donde cada pico corresponde a los rayos X difractados por una familia específica de planos (hkl) en el espécimen. En un difractómetro, Figura 3.2, un detector de rayos X registra los ángulos 2θ a los cuales el haz es difractado, dando un patrón de difracción característico.

Por otra parte, esta técnica, cuyas aplicaciones al estado vítreo han sido recopiladas por Krömer [28], fue utilizada en las primeras investigaciones sistemáticas sobre la estructura del vidrio, llevadas a cabo por Warren y su escuela [29]. Mayor aplicación ha encontrado la difracción de rayos X bajo pequeño ángulo (Small Angle X-ray Scattering) empleada muy eficazmente en los fenómenos de separación de fases en vidrios. La aparición de bandas anchas en los difractogramas de rayos X obtenidos en los vidrios es consecuencia de que éstos no cuentan con una ordenación reticular; sus iones constituyentes se hallan irregularmente dispuestos formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que bajo las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal.

Mediciones en el equipo de Difracción de Rayos X

La preparación de las muestras consistió en pulverizar a punto de talco un trozo pequeño de cada uno de los vidrios utilizando un mortero de ágata, para hacer el estudio de los rayos X por el método de polvos de Debye-Scherrer [30]. El equipo utilizado para obtener los difractogramas de las muestras es un difractómetro Brucker D8 Advance, trabajando con la línea del cobre (CuK_α , $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

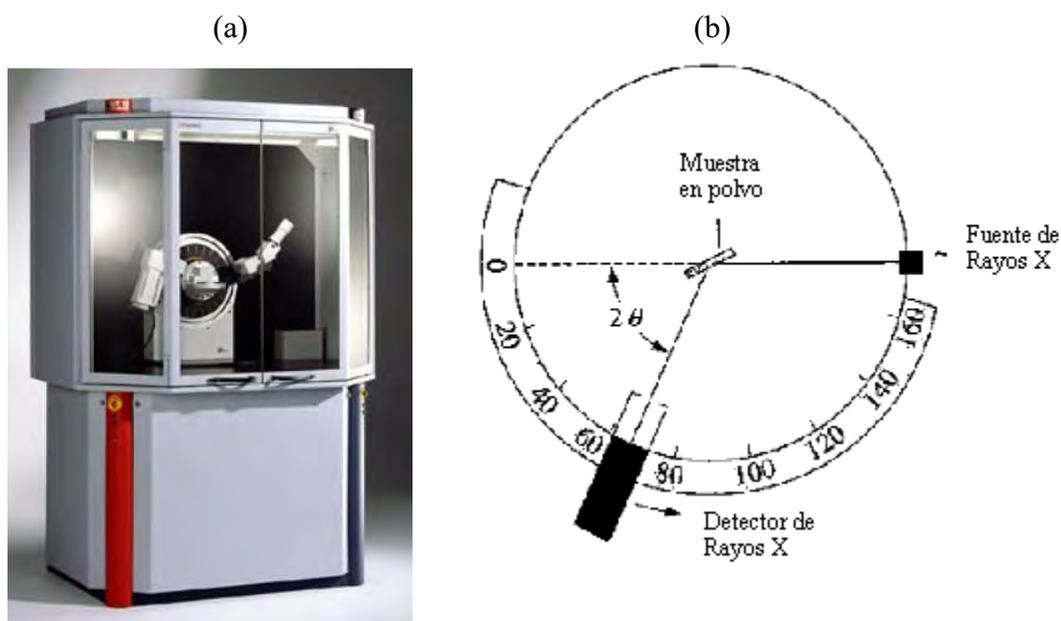


Figura 3.2 (a) Difractómetro de Rayos X marca D8 Brucker modelo Advance. (b) Diagrama de un difractómetro, mostrando la muestra, los haces de rayos X incidente y difractado.

3.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Descripción general

Actualmente existe toda una familia de microscopios electrónicos (ME) surgidos tras las numerosas investigaciones llevadas a cabo en los últimos veinte años. Estos aparatos combinan la posibilidad de obtener imágenes de gran resolución con el análisis químico de pequeñas áreas del material, por ello se ha incrementado notablemente el campo de aplicación de esta técnica. La interacción del haz de electrones incidente con la muestra produce diversos tipos de señales, tal como puede observarse en el diagrama de la Figura 3.3 [31].

La utilización de una u otra señal nos permite obtener distinta información sobre la muestra. En particular, en un microscopio electrónico de barrido (MEB), mediante un rastreo programado se barre la superficie de una muestra con un haz de electrones de alta energía desde unos cientos de eV hasta unas decenas de KeV. La Figura 3.4 muestra un diagrama esquemático de un MEB, presentando los componentes que lo constituyen.

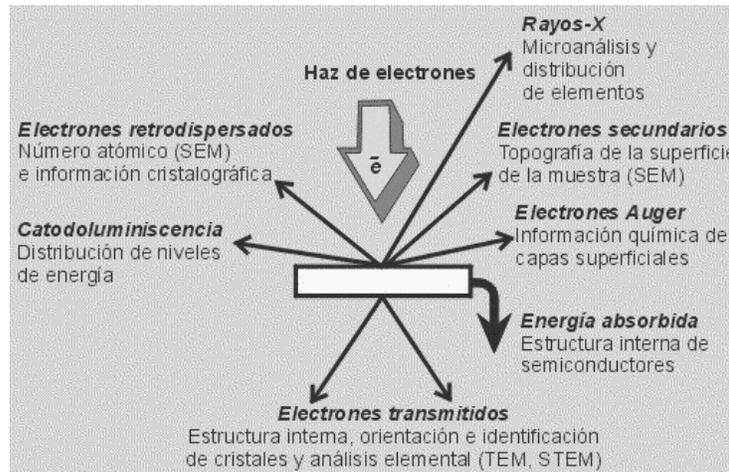


Figura 3.3 Diagrama esquemático de las principales señales que resultan en un ME.

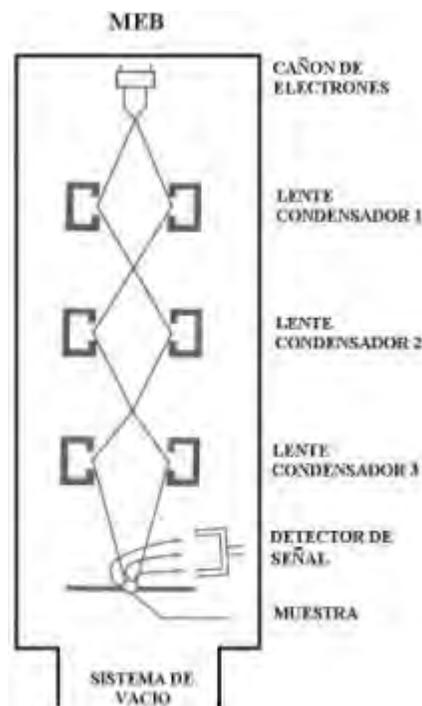


Figura 3.4. Diagrama esquemático de un MEB

Mediciones con el MEB

Las muestras para su observación al MEB fueron recubiertas con una fina capa de oro. Se usó un MEB modelo Voyager II - 1100/110 EDX, un sistema de Noran Instruments, que combina un detector de electrones secundarios (que produce la imagen topográfica muy ampliada de la muestra) con una microsonda EDX (o también referido como EDS por sus siglas en inglés de *Energy Dispersive Spectroscopy*) que nos permite hacer un análisis semicuantitativo de la composición química de la muestra analizada. El voltaje de aceleración del haz de electrones utilizado fue de 15 kV, que de acuerdo a la Ec. 3.2

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}} \quad (\text{nm}) \quad \text{Ec. 3.2}$$

corresponde a una longitud de onda de los electrones de $\lambda = 10^{-11}$ m.

3.2.3 ANALISIS TERMICO

Descripción general

Las técnicas de Análisis Térmico que se utilizaron son: Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Análisis Termogravimétrico (TG o ATG).

Los resultados del ATD se recogen en un diagrama en el que se registra diferencialmente, por comparación con una muestra inerte de referencia (consistente en α -alúmina calcinada), la diferencia de temperatura entre la muestra estudiada y la de referencia en función de la temperatura de la muestra que se manifiesta por la aparición de efectos endotérmicos (evaporaciones, disociaciones gaseosas, descomposiciones, etc.) y exotérmicos (oxidaciones, devitrificaciones, algunas transformaciones cristalinas, etc.). En el caso del análisis TG se detectan las pérdidas de peso en función de la temperatura que, como consecuencia de volatilizaciones, desprendimientos gaseosos, oxidaciones, etc. experimenta la muestra durante su calentamiento. Ambos termogramas, ATD y TG, constituyen una valiosa información complementaria entre sí y de la relación entre éstos se extraen conclusiones más precisas sobre el tipo de transformaciones producidas [7,32].

Mediciones en el Análisis Térmico

Las mediciones mediante estas dos técnicas se llevaron a cabo con el mismo equipo instrumental de análisis térmico simultáneo, un TA Instruments SDT 2960 (Véase Figura 3.5). Para este análisis se han empleado crisoles de cerámica, en uno se depositó polvo de Al_2O_3 y en el otro un polvo de la muestra vítrea a analizar. El horno fue programado a una razón de calentamiento de $10^\circ C/min$ desde temperatura ambiente hasta alcanzar los $1100^\circ C$.



Figura 3.5. Equipo para Análisis Térmico: ATD y ATG.

3.2.4 INDICE DE REFRACCION

Descripción general

Desde el punto de vista óptico, se acostumbra a caracterizar los vidrios por su *índice de refracción* a diferentes longitudes de onda con el fin de definir también su dispersión. Convencionalmente se han tomado como referencia las longitudes de onda $\lambda_F = 486.1 \text{ nm}$, $\lambda_D = 589.3 \text{ nm}$ y $\lambda_C = 656.3 \text{ nm}$ de las líneas espectrales F, D y C, respectivamente, tal como fue mencionado anteriormente en la sección 1.4.

Mediciones del Índice de Refracción

De acuerdo al diagrama $n_D - \nu$ (véase Figura 1.3) los vidrios del sistema ZnO-CdO- TeO_2 , vidrios con alto contenido de TeO_2 , pertenecen al grupo de los vidrios Flint. La preparación de las muestras vítreas consistió en hacerles un corte plano paralelo y pulirlas, y el equipo que se utilizó para medirles su índice de refracción es un Refractómetro Metricon

Prism # 200-P-2. La Figura 3.6 muestra un dispositivo para medir el índice de refracción, usando un monocromador que selecciona la línea correspondiente a 589.3 nm.

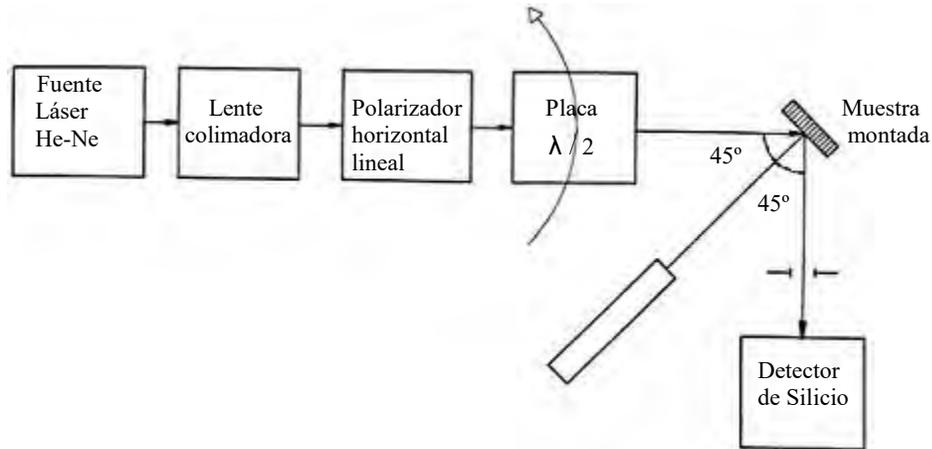


Figura 3.6 Refractómetro Digital utilizado para medir el Índice de Refracción de las muestras.

3.2.5 ABSORCION OPTICA

Descripción general

Sea I_0 la intensidad de la luz que incide sobre una muestra de espesor x , parcialmente transparente. Tras la interacción entre el haz y la muestra, parte de la radiación incidente se habrá absorbido en la misma, por lo que, en general, la intensidad del haz emergente, $I(x)$, será menor a la del haz incidente. Cuando la reflectividad de la muestra es baja, la relación entre ambas intensidades viene dada por la expresión de Lambert-Beer [33].

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x} \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde α recibe el nombre de *coeficiente de absorción*, y se mide en cm^{-1} . La absorbancia, A , de una muestra de espesor x se define como:

$$A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Ec. 3.4}$$

siendo \ln el logaritmo natural.

Mediciones de Absorción Óptica

Para hacer las medidas de absorción óptica, después de una preparación previa de los vidrios que consistió en obtener un corte plano paralelo, se ha utilizado un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis-NIR marca Perkin Elmer λ 19 que consiste en lo siguiente. El espectro de longitudes de onda en que trabaja éste es cubierto por dos fuentes de radiación, una lámpara de deuterio (DL) para el UV cercano y una lámpara de halógeno (HL) para los rangos VIS e IR cercano. La Figura 3.7 es un esquema del equipo de absorción óptica.

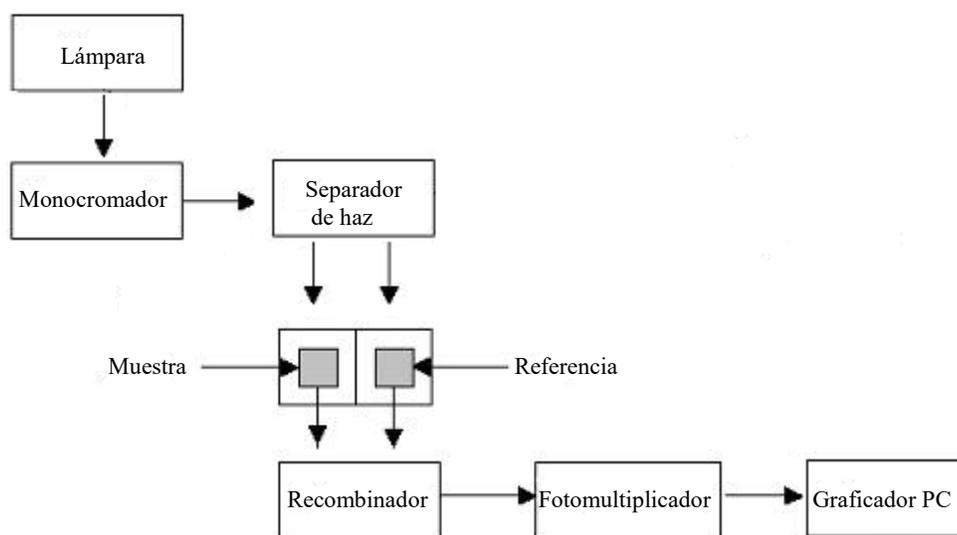


Figura 3.7 Montaje experimental para el estudio de la Absorción Óptica de los vidrios.

3.2.6 FOTOLUMINISCENCIA

Descripción general

La *luminiscencia* puede ser definida como la capacidad de un material para emitir luz cuando ha sido expuesto a la radiación electromagnética. En particular, cuando la fuente de excitación es luz, típicamente UV, emite luz de más baja energía que aquella; este proceso de excitación-emisión se denomina *fotoluminiscencia*. En este proceso, las bandas de los espectros de emisión aparecen a mayores longitudes de onda que las de los espectros de excitación. Esta variación de energía se produce por efecto de la transformación en energía mecánica de parte de la radiación que incide sobre el material [34].

Mediciones de la Fotoluminiscencia

El arreglo experimental de fotoluminiscencia que fue utilizado se muestra en forma esquemática en la Figura 3.8, utilizando como fuente de excitación una lámpara de Xenón de 150 watts, conectada a una PC que permite la obtención, corrección y almacenamiento automático de los datos.

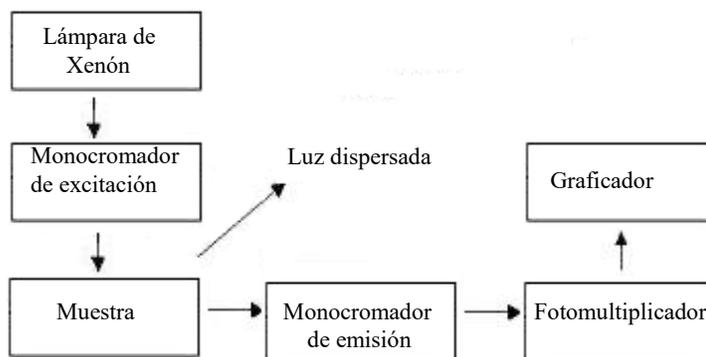


Figura 3.8 Montaje experimental de un espectrofluorímetro marca SPEX Fluorolog para obtener los espectros de Excitación-Emisión de los vidrios.

3.2.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA

Descripción general

La Fotoacústica fue descubierta primero por A.G. Bell y otros en el año 1880 y generó un interés considerable en aquel tiempo. La Espectroscopia Fotoacústica (EFA) de materiales sólidos fue revivida alrededor del año 1970, y es ampliamente utilizada en la investigación de películas amorfas para investigar fenómenos físicos y químicos en un número de campos incluyendo biología y medicina [35]. El modo de detección fotoacústica de uso más frecuente incluye una celda de micrófono de gas, y es único ya que hace un monitoreo directo del canal de relajación no radiativa y, de ahí que complementa las técnicas espectroscópicas de absorción óptica y fotoluminiscencia. Esta complementariedad, se debe a que el espectro FA es un espectro de excitación el cual está relacionado con la cantidad de calor generado por muchos procesos no radiativos [36].

Mediciones de los espectros fotoacústicos

El principio de operación de un EFA es mostrado en la Figura 3.9. En particular, usamos un espectrómetro marca Oriel modelo 77250 para obtener un espectro de absorción más definido alrededor del borde de absorción. Este espectrómetro consiste de una lámpara de Xenón estabilizada a 1000 watts y de una rejilla monocromador a (1/8) m. La intensidad del haz monocromático de salida fue modulado a 17 Hz con un interruptor mecánico. La señal FA fue registrada por un micrófono electret y un lock-in amplifier

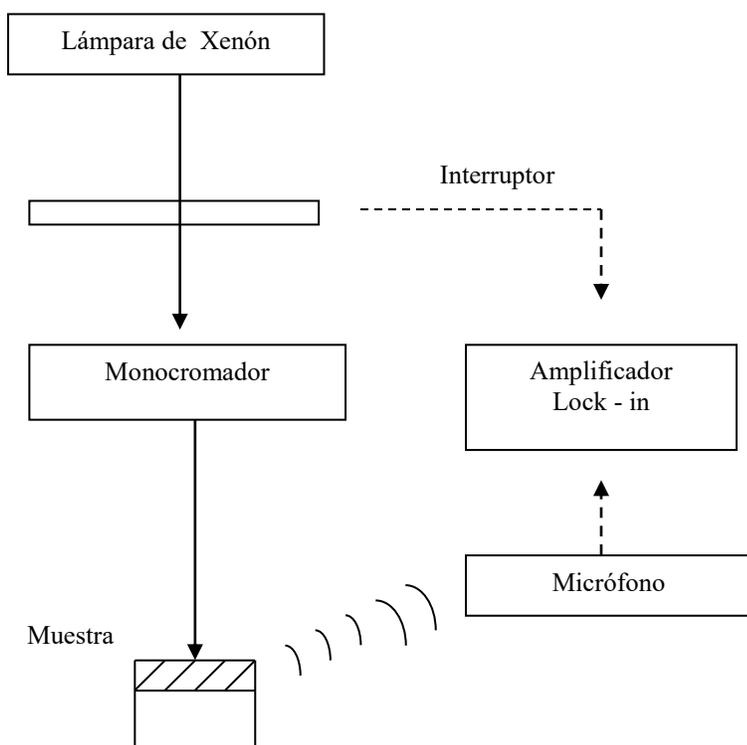


Figura 3.9. Diagrama esquemático de un espectrómetro fotoacústico.

3.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Descripción general

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es un método de estudio de sustancias en el estado gaseoso, líquido o sólido (tanto cristalinas como amorfas) a base de su espectro de absorción o reflexión en el rango IR del espectro electromagnético. Se basa en las distintas absorciones del espectro de IR de determinados grupos funcionales que puede presentar una molécula: con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (grupo OH, grupo amina, grupo TeO_4 , TeO_3 , etc.), y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula. Del mismo modo que el vidrio es objeto de muy distintos requerimientos ópticos con respecto a la radiación UV, en el caso de la radiación IR es necesario poder disponer de diferentes tipos de vidrios que se comporten, unos como absorbentes de dicha radiación y otros que, opuestamente, sean altamente transparentes a ella [37].

El intervalo de mayor interés dentro de esta amplia región espectral es el que queda comprendido entre los 780 nm que marcan la frontera con la zona visible y los 25000 nm que fijan el límite superior del infrarrojo próximo.

Mediciones de los espectros de Infrarrojo

De cada uno de los vidrios, se tomó una porción pequeña (aprox. 0.20g) para ser pulverizada a punto de talco y mezclarla con KBr (aprox. 300mg); esta mezcla se transfiere a un troquel con cámara de vacío que permite eliminar el aire ocluido entre granos y obtener una pastilla comprimida entre 500-1000 kg/cm². Los espectros de IR fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer modelo GX en el intervalo (1500 , 350) cm⁻¹. La Figura 3.10 es la forma esquemática del espectrofotómetro de IR que se utilizó.

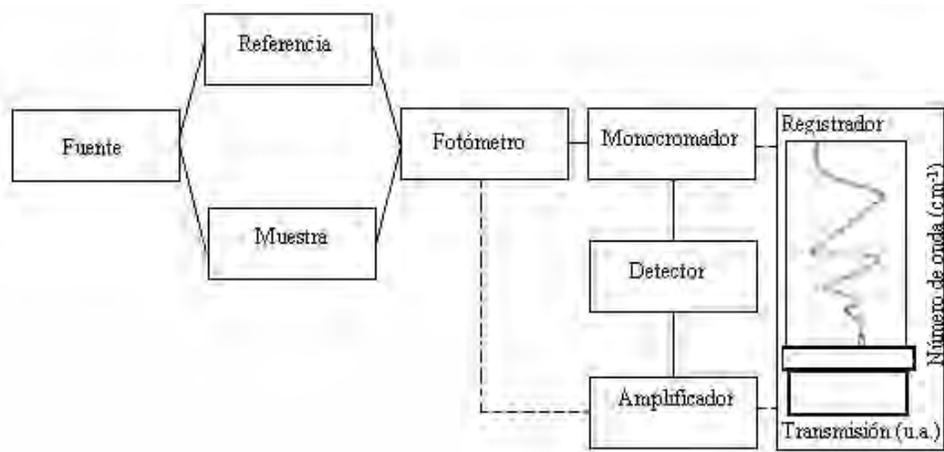


Figura 3.10 Diagrama esquemático de un espectrofotómetro FT-IR Marca Perkin Elmer Modelo GX.

CAPITULO 4

DISCUSION DE RESULTADOS

En este capítulo vamos a hacer la discusión de resultados de los vidrios que han sido caracterizados mediante las técnicas descritas en el capítulo 3. Por cada técnica, son cuatro conjuntos de resultados que serán discutidos en el orden siguiente: el primer resultado corresponde a los vidrios que contienen EuCl_3 (V1, V2 y V3); el segundo, a los que contienen YbBr_3 (V4, V5 y V6), etc. (Véase la Tabla 3.1).

4.1 DIFRACCION DE RAYOS X

La Figura 4.1.1 muestra los difractogramas de rayos X de los vidrios que contienen EuCl_3 en el intervalo $2\theta:(5^\circ,70^\circ)$, y para mayor claridad, los difractogramas se han desplazado arbitrariamente en dirección vertical de tal modo que el orden ascendente de éstos corresponde al aumento de la proporción de CdO contenido en cada vidrio. El difractograma que corresponde al vidrio V1 es una banda ancha la cual es típica de un material con estructura amorfa; el de V2, presenta una banda de mayor intensidad respecto de V1, cuya anchura tiende a reducirse y aparece un pequeño pico superpuesto en $2\theta=28.9^\circ$; y para V3 resulta una banda aún más angosta que tiene un pico más intenso que el de V2 alrededor de $2\theta=21^\circ$, y otro más intenso que se observa alrededor de $2\theta=31.8^\circ$. En el trabajo de M.E. Zayas *et al* [5], se encontró que los difractogramas de estas matrices libres de iones de tierra rara presentan bandas anchas; sin embargo, cuando éstas contienen europio, los difractogramas muestran que su ensanchamiento comienza a disminuir y aumenta su intensidad marcando una tendencia a la formación de fases cristalinas. Esto pone de manifiesto que el ion europio está influyendo sobre la matriz vítrea.

Los picos que aparecen en los difractogramas V2 y V3, fueron identificados por el compuesto CdTeO_3 al comparar sus posiciones e intensidades con aquellos de la base de datos JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standard). CdTeO_3 es un óxido semiconductor bien conocido, el cual ha sido obtenido como películas delgadas en fase cúbica al efectuar un tratamiento de recocido del compuesto CdTe:O [38,39] o por ablación laser [40]; en un trabajo de Ushino T. *et al* sobre vidrios de telurito está reportado que este compuesto cristaliza en una fase monoclinica [41]. En nuestro caso, de acuerdo a la base de datos JCPDS, corresponde a la fase cúbica.

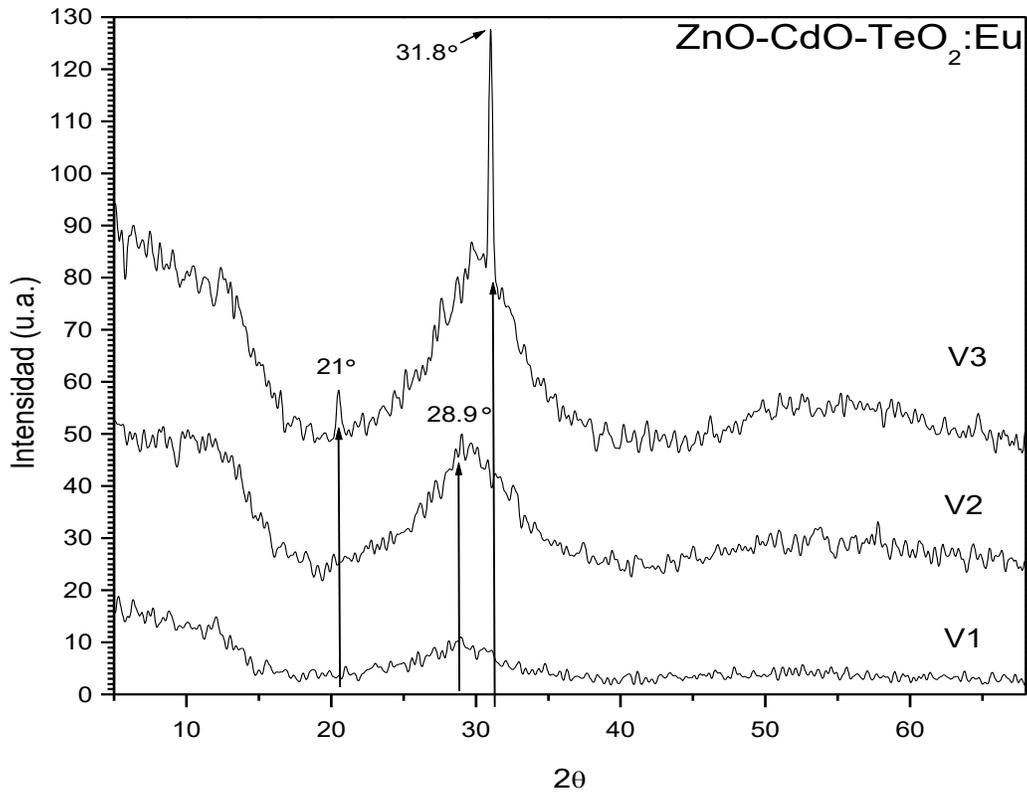


Figura 4.1.1 Difractogramas de rayos X de los vidrios V1, V2 y V3.

En los difractogramas de los vidrios que contienen YbBr_3 , Figura 4.1.2, se observa que a medida que se incrementa la proporción de CdO la anchura de las bandas se va reduciendo y la intensidad tiende a aumentar, y a diferencia de la Figura 4.1.1, el pico que aparece en $2\theta = 30.5^\circ$ y 30.7° es de intensidad muy baja. Nuevamente fue encontrado en la base de datos que estos picos se atribuyen a la fase cristalina CdTeO_3 .

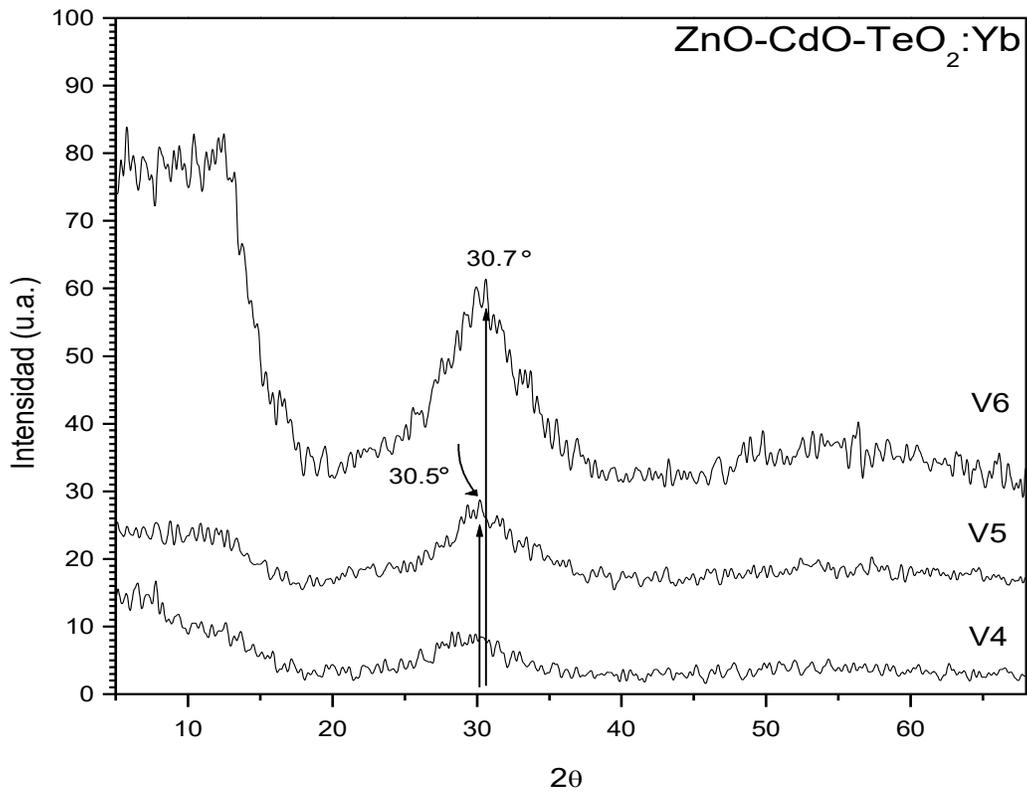


Figura 4.1.2 Difractogramas de rayos X de los vidrios V4, V5 y V6.

Por otra parte, los difractogramas de los vidrios V7, V8 y V9 muestran un comportamiento similar a los vidrios dopados con las otras tierras raras en cuanto a la posición de la banda ancha que se observa en la figura. Sin embargo, presentan en general un comportamiento amorfo, excepto por el pico de muy baja intensidad localizado en $2\theta = 30^\circ$ que aparece en el de V9. Esto pone de manifiesto que el ion Nd no influyó grandemente en la estructura de la matriz vítrea conforme se fue aumentando el contenido de óxido de cadmio.

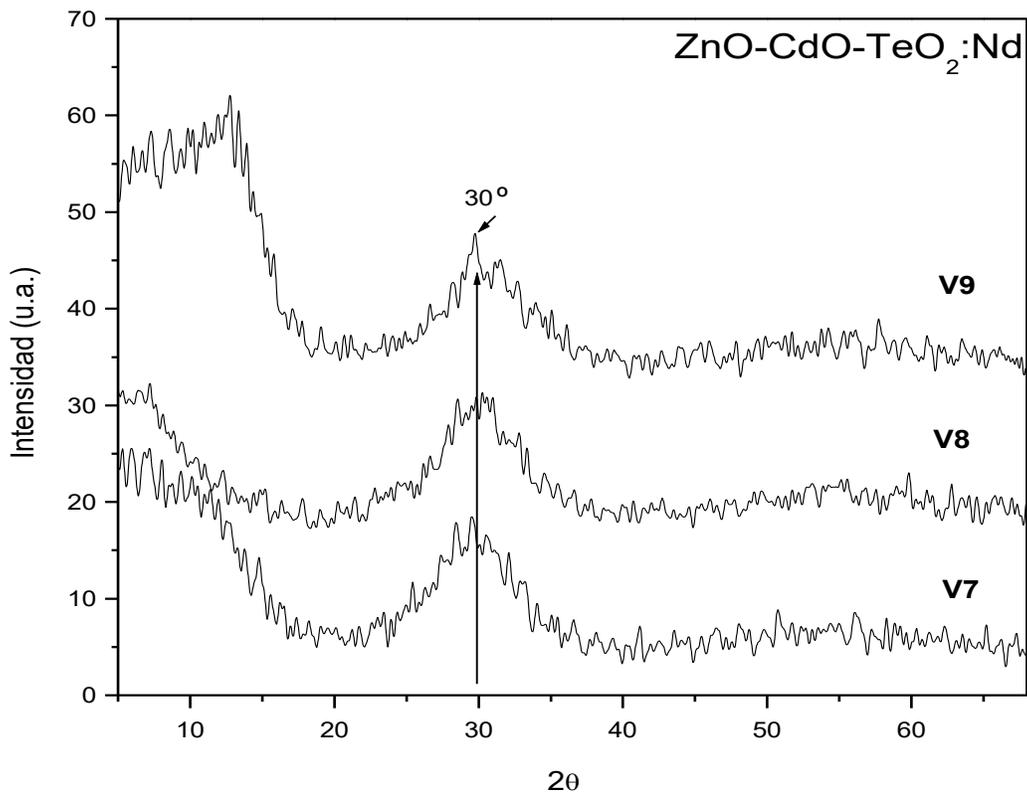


Figura 4.1.3 Difractogramas de Rayos X de los de vidrios V7, V8 y V9.

Por último, en los difractogramas de los vidrios que contienen Tb_4O_7 , Figura 4.1.4, se ve claramente un efecto particular en el vidrio V11 y podría decirse que el comportamiento es anómalo. Esta anomalía a la que nos referimos se debe a que no podemos observar un incremento en la intensidad de la banda ancha conforme el contenido de óxido de cadmio se eleva, ya que la tendencia a formar la fase cristalina $CdTeO_3$ se ve más favorecida para el vidrio V11 que para el vidrio V12 en el que la red vítrea es más desordenada.

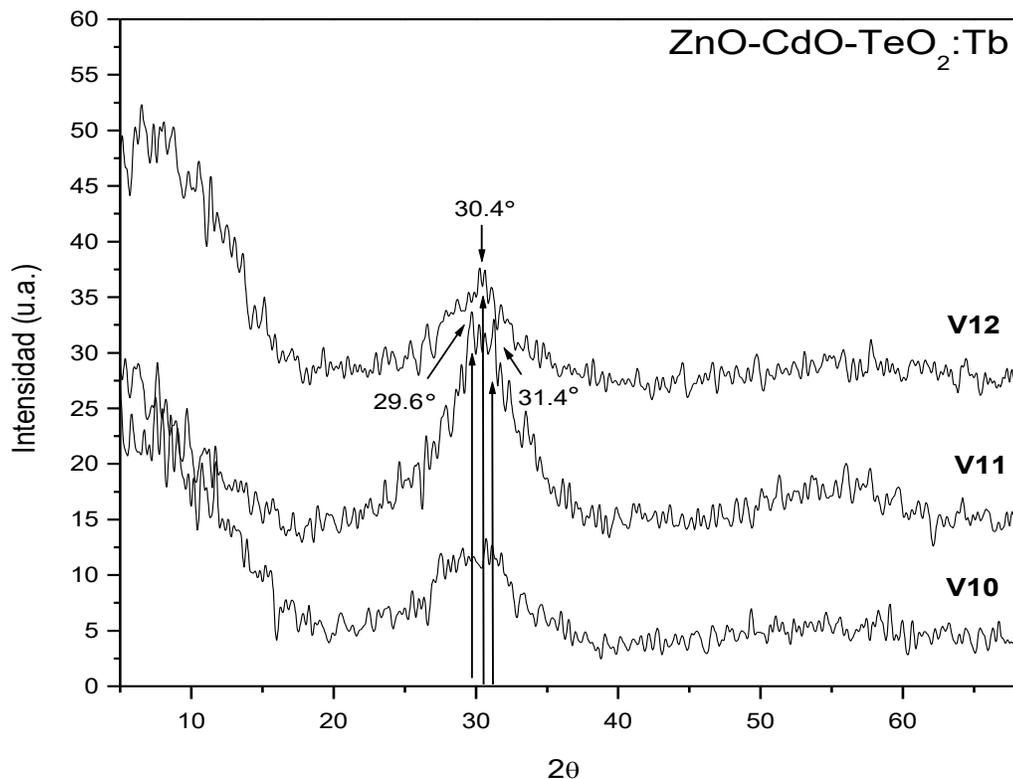


Figura 4.1.4 Difractogramas de Rayos X de los de vidrios V10, 11 y V12.

4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Los numerosos estudios realizados por microscopia electrónica ponen de manifiesto que vidrios de dos o más componentes presentan un fenómeno conocido como *separación de fases*, el cual ocurre como consecuencia de un proceso de inmiscibilidad entre líquidos de diferente composición que se produce en el vidrio durante su enfriamiento entre límites definidos de composición y temperatura. La existencia de fases vítreas separadas, de distinta composición, ofrece un nuevo aspecto estructural de los vidrios, al que en los últimos años se han consagrado numerosos trabajos de investigación. Amplias e interesantes revisiones sobre este tema son las de James [42] y Rincón-Durán [43]

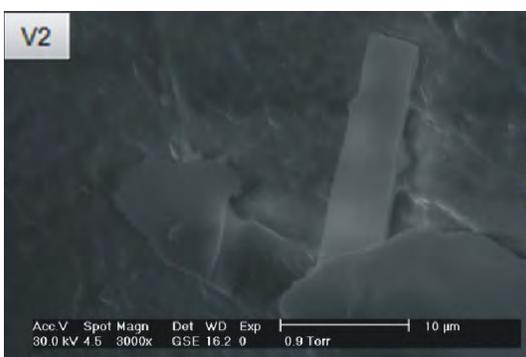
En la Figura 4.2.1 presentamos las micrografías de los vidrios V1, V2 y V3 a 5000, 3000 y 3000 aumentos, respectivamente. Como puede observarse, en la morfología de V1 aparecen pequeñas gotas inmiscibles dispersas, inmersas en la matriz amorfa; el caso de V2, muestra una separación de fases donde puede notarse una región de cristalización sobre la matriz vítrea. En la de V3 aparece una separación de fases en la que se observa también una región de cristalización abundante que en el caso de V2. Por otro lado, las Tablas 4.2.1(a) muestran un análisis general promedio EDS de estos vidrios, indicando que el porcentaje en peso elemental de Zn es $\sim 10\%$, en Cd se incrementó de 11.57 a 25.33 % y en el Te decreció de 50.48 a 34.82 %. A partir de estos datos se obtuvo una estimación del porcentaje en peso de cada uno de los compuestos primarios presentes, Tabla 4.2.1(b). Comparando estos porcentajes con los que se utilizaron inicialmente en los vidrios V1, V2 y V3, véase Tabla 3.1, resulta que el de ZnO se incrementó en promedio hasta 13%; el de CdO aumentó a 14.06, 24.85 y 30.1%; y el de TeO₂ se ha reducido notablemente a 67.25, 57.05 y 45.26 %, respectivamente. Esta reducción en el contenido de óxido de telurio se debe a que éste tiende a volatilizarse. El contenido de EuCl₃ que entró en cada composición vítrea fue de 4.76 % en peso, y éste se descompone en Eu₂O₃ al liberar O₂. Se observa que el contenido de Eu₂O₃ es bastante elevado en el vidrio V3 en comparación con V1 y V2.

Una correlación de los resultados de MEB con los de DRX es en base a la estructura de estos vidrios. Por DRX se ha corroborado que en su estructura hay una tendencia a formar la fase cristalina CdTeO₃ que va siendo más notable a medida que el contenido de CdO se incrementa y entonces uno esperaría identificar dicha fase en la estructura que se observa en las micrografías de V1, V2 y V3. En efecto, esto se ha observado en las micrografías de V2 y V3 las cuales mostraron clusters cristalinos en la separación de fases.

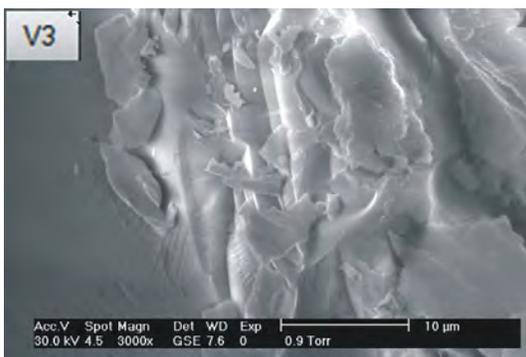


Tablas 4.2.1(a) Análisis general promedio EDS de los vidrios V1, V2 y V3.

Elemento /línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	68.30	23.62
Cd-L	4.76	11.57
Te-L	18.30	50.48
Zn-K	7.50	10.60
Eu-L	1.13	3.72
Total	100.00	100.00



Elemento /línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	67.69	24.21
Cd-L	7.98	20.05
Te-L	14.63	41.74
Zn-K	6.50	9.50
Eu-L	3.20	4.50
Total	100.00	100.00



Elemento /línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	63.86	20.12
Cd-L	11.44	25.33
Te-L	13.85	34.82
Zn-K	7.46	9.61
Eu-L	3.38	10.12
Total	100.00	100.00

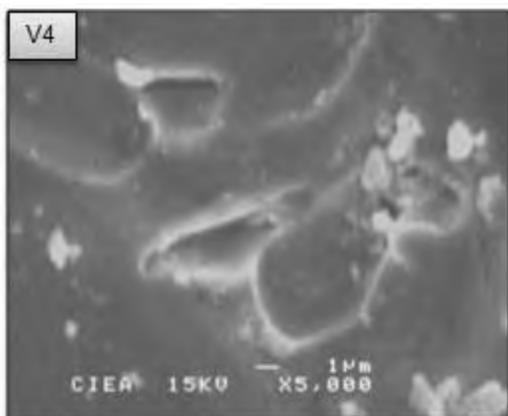
Figura 4.2.1 Micrografías por MEB de los vidrios V1, V2 y V3.

Tabla 4.2.1(b) Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO₂ y Eu₂O₃ a partir de EDS.

Vidrio	ZnO	CdO	TeO ₂	Eu ₂ O ₃
V1	14.06	14.09	67.25	4.59
V2	12.84	24.85	57.05	5.26
V3	12.44	30.1	45.26	12.18

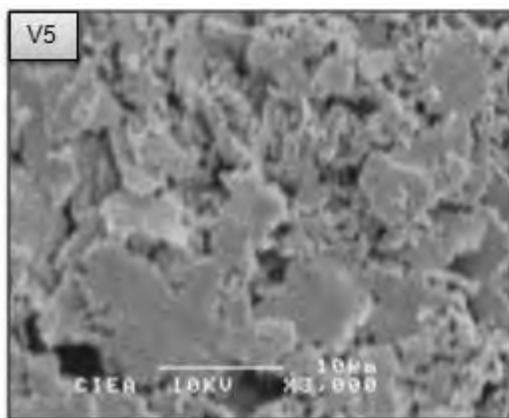
En la Figura 4.2.2, se muestran las micrografías de los vidrios V4, V5 y V6 a 5000, 3000 y 5000 aumentos, respectivamente. La estructura referente a V4 muestra una escasa separación de fase goticular distribuida aisladamente lo cual no causa efecto en la estructura vítrea que se ha corroborado por difracción de rayos X en cuyo caso el difractograma corresponde a una estructura amorfa; estas gotículas aisladas típicamente se observan en vidrios con alto contenido de TeO_2 [44]. En el caso de la muestra V5 la separación de fases muestra una región con una estructura muy porosa, y además se observa que se ha favorecido la tendencia a la cristalización en este vidrio en comparación con V4 en donde la cantidad de CdO es menor; en tanto la micrografía de V6 muestra una separación de fase abundante tipo mosaico, mostrando más tendencia a la cristalización y siendo favorecido por la presencia de grupos TeO_3 , los cuales promueven la formación de microcristales en la matriz vítrea, debido a la proporción mayoritaria de CdO en éste vidrio. Por otro lado, el análisis EDS de estos vidrios, Tablas 4.2.2(a), indica que el porcentaje en peso elemental de Zn es $\sim 15\%$, y en Cd y Te cambió entre 12.9-18.95 % y 61.7-57.27 %, respectivamente. La Tabla 4.2.2(b) muestra el porcentaje en peso de cada uno de los compuestos primarios presentes, resultando que el de ZnO se ha incrementado $\sim 16\%$, el de CdO se ha reducido notablemente en el vidrio V6; y el de TeO_2 se ha reducido bastante en V4. Estas volatilizaciones de CdO y TeO_2 que ocurrieron durante la obtención de los vidrios V6 y V4, respectivamente, se puede atribuir a las presiones parciales de cada uno de los óxidos [45]; en el vidrio V4 el contenido de ZnO es más alto que el de CdO debido a la alta volatilización de CdO, lo cual es usual cuando CdO es adicionado en la formulación de vidrios [46].

La Figura 4.2.3 muestra las micrografías de los vidrios V7, V8 y V9. La estructura de V7 muestra una separación de fases bien clara, sobre la que aparecen algunos cristales depositados sobre la matriz vítrea que podrían ser micro heterogeneidades de composición muy parecida a ésta; la de V8, presenta una separación de fases en la que se observa una estructura poco porosa en forma aislada y microrregiones que ser una distribución de hendiduras de formas muy parecidas o bien protuberancias inmersas en la matriz vítrea; y la de V9 muestra una estructura más homogénea que en el caso de V7 y V8 sobre la que parecen pequeñas gotículas. En general, el comportamiento amorfo de estas composiciones dopadas con Nd, ya ha sido corroborado por DRX, excepto por un leve pico en $2\theta = 30^\circ$ que aparece en el difractograma de V9. Por otro lado, la estimación del porcentaje en peso obtenida a partir del análisis EDS muestra que la cantidad de TeO_2 disminuyó notablemente, lo cual se atribuye a la volatilización de este compuesto.

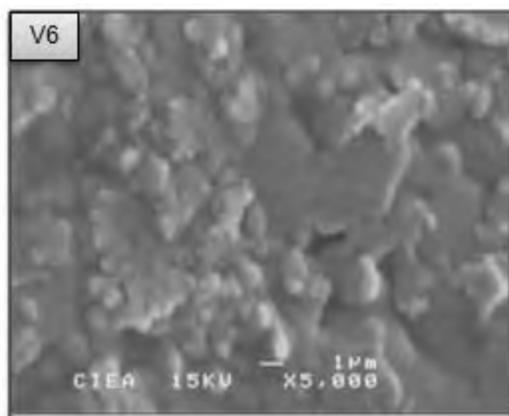


Tablas 4.2.2(a) Análisis general promedio EDS de los vidrios V4, V5 y V6.

Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	37.03	7.86
Cd-L	8.55	12.89
Te-L	36.02	61.70
Zn-K	17.41	15.26
Yb-L	0.98	2.26
Total	100.000	100.000



Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	32.56	6.51
Cd-L	10.76	16.07
Te-L	40.32	61.10
Zn-K	14.53	14.10
Yb-L	1.82	2.20
Total	100.00	100.00



Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	28.87	5.62
Cd-L	13.65	18.95
Te-L	37.12	57.27
Zn-K	19.03	15.34
Yb-L	1.32	2.814
Total	100.000	100.000

Figura 4.2.2 Micrografías por MEB de los vidrios V4, V5 y V6.

Tabla 4.2.2(b) Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO₂ y Yb₂O₃ a partir de EDS.

Vidrio	ZnO	CdO	TeO ₂	Yb ₂ O ₃
V4	16.48	12.27	68.49	2.26
V5	15.06	15.74	67.05	2.15
V6	18.45	18.45	62.52	2.73

Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
------------------	-----------	------------------

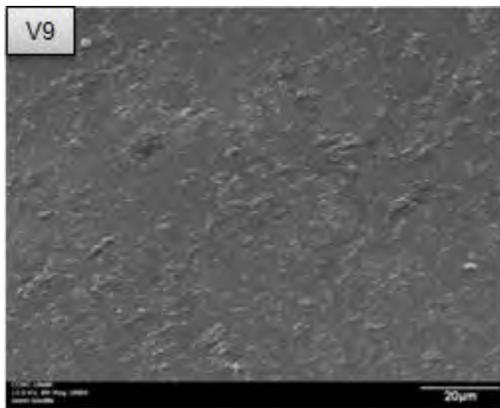
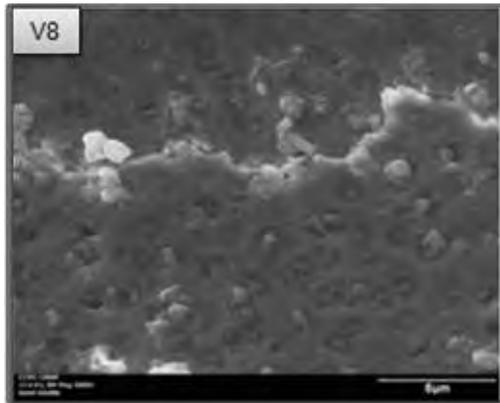
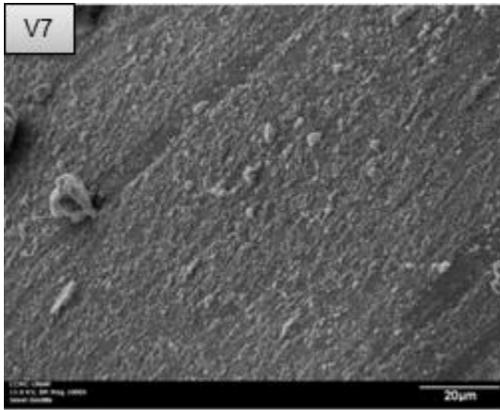


Figura 4.2.3 Micrografías por MEB de los vidrios V7, V8 y V9.

Tabla 4.2.3(a) Análisis general promedio EDS de los vidrios V7, V8 y V9.

Elemento	% Atómico	% peso Elemental
Cd-L	6.59	16.17
Te-L	14.52	40.48
Zn-K	12.57	17.95
Nd-L	0.80	2.51
Total	100.00	100.00

Elemento /línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	65.67	22.22
Cd-L	9.76	23.19
Te-L	15.60	42.10
Zn-K	8.92	12.33
Nd-L	0.05	0.16
Total	100.00	100.00

Elemento /línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	66.35	22.20
Cd-L	10.65	25.02
Te-L	13.47	35.95
Zn-K	7.23	9.88
Nd-L	2.30	6.95
Total	100.00	100.00

Tabla 4.2.3(b) Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO₂ y Nd₂O₃ a partir de EDS.

Vidrio	ZnO	CdO	TeO ₂	Nd ₂ O ₃
V7	23.71	19.58	53.6	3.11
V8	16.21	23	55.58	5.02
V9	13.09	30.44	47.82	8.65

Finalmente, en la Figura 4.2.4 se muestran las micrografías de MEB tomadas a 5000, 3000 y 5000 aumentos para los vidrios V10, V11 y V12, respectivamente. En la micrografía de V10, la estructura presenta algunas gotículas dispersas y agregadas que se estima estén formando otras fases en la matriz vítrea; la de V11, presenta una estructura

muy porosa y pueden observarse pequeños esferoides que constituyen una abundante separación de fases la cual puede correlacionarse con el resultado obtenido por difracción de rayos X ya que en el difractograma se observa una tendencia a devitrificar (cristalización) porque la banda se ensancha resolviéndose en dos picos; y para V12, pueden observarse aglomerados que constituyen pequeños cluster.

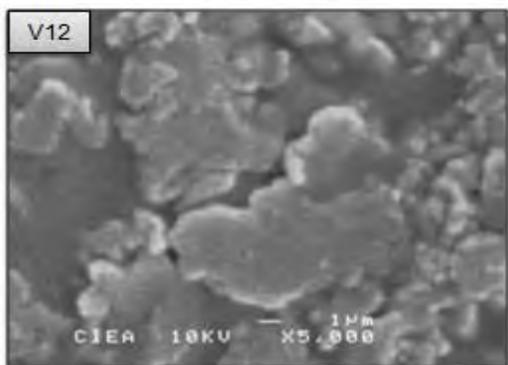
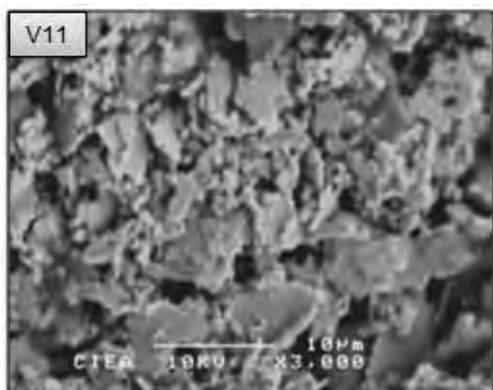
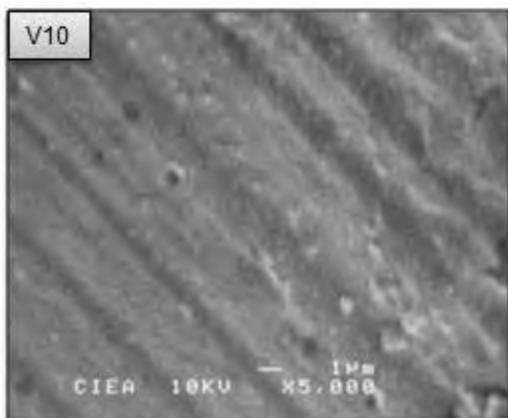


Figura 4.2.4 Micrografías por MEB de los vidrios V10, V11 y V12.

Tabla 4.2.4(a) Análisis general promedio EDS de los vidrios V10, V11 y V12.

Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	47.36	10.49
Cd-L	12.97	25.18
Te-L	28.59	49.47
Zn-K	8.70	9.213
Tb-L	2.37	5.636

Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	27.096	5.23
Cd-L	7.546	9.26
Te-L	49.35	69.724
Zn-K	12.683	9.607
Tb-L	3.325	6.179
Total	100.000	100.000

Elemento / línea	% Atómico	% peso Elemental
O-K	33.516	6.966
Cd-L	19.57	27.236
Te-L	33.02	54.26
Zn-K	13.36	10.53
Tb-L	0.533	1.01
Total	100.00	100.00

Tabla 4.2.4(b) Estimación del % en peso de ZnO, CdO, TeO₂ y Tb₂O₃ a partir de EDS.

Vidrio	ZnO	CdO	TeO ₂	Tb ₂ O ₃
V10	10.06	8.89	75.07	5.97
V11	11.416	27.088	60.482	1.015
V12	10.42	26.13	57.55	5.89

4.3 ANALISIS TERMICO: ATD Y ATG

La Figura 4.3.1 muestra conjuntamente los termogramas de ATD (curvas continuas) y ATG (curvas de trazos) referente a los vidrios V1, V2 y V3. La escala del eje vertical de los termogramas de ATD (expresada en °C) aparece a la derecha mientras que para la de los ATG se está indicando el % de pérdida de peso (eje vertical izquierdo); el eje horizontal, que es común a ambos tipos de termogramas, representa la temperatura de calentamiento en el intervalo de (20 , 1100) °C. El análisis por ATD de estos vidrios presenta en cada termograma, pequeños picos: un exotérmico entre 400 °C y 500 °C, y un endotérmico entre 550 °C y 650 °C, y se observa que el pico endotérmico de V3 tiende a desaparecer. El pico exotérmico está asociado a la fase cristalina CdTeO₃ que aparece en la DRX de estos vidrios [47]. En el análisis ATG, los termogramas de V2 y V3 muestran que no hubo pérdida de peso en el intervalo de 20-600 °C y que ganaron peso entre 600- 900 °C; sólo el termograma de V1 indica que en el intervalo de 20-900 °C no hubo pérdida de peso. A partir de los 900 °C abruptamente todos manifiestan una pérdida de peso que ocurre primero de acuerdo al que contiene mayor contenido de CdO.

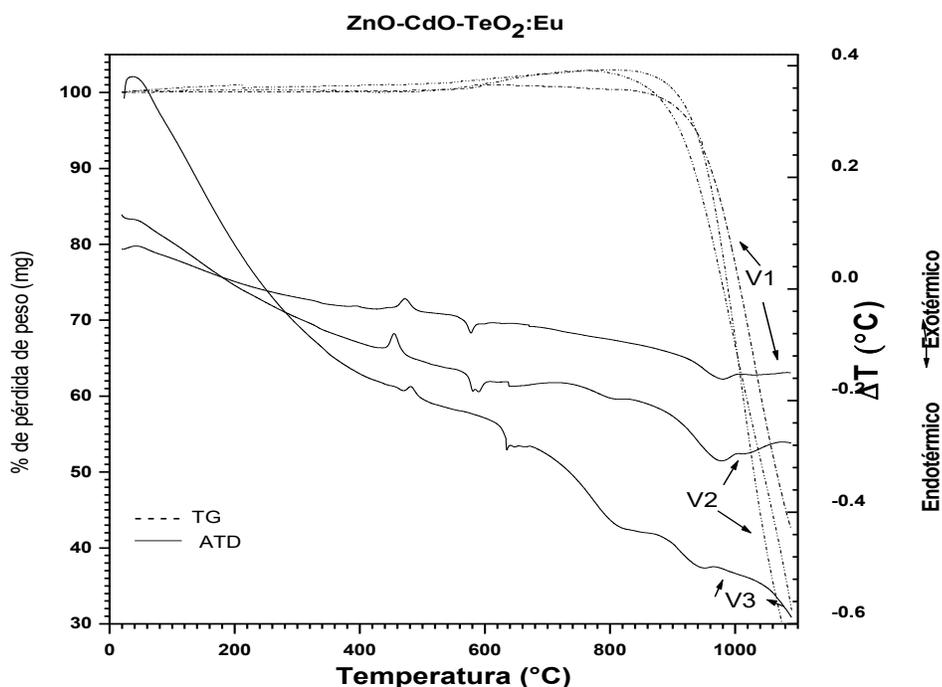


Figura 4.3.1 Termogramas de ATD y ATG de los vidrios V1, V2 y V3.

En la Figura 4.3.2 se muestran los resultados del análisis térmico correspondiente a los vidrios V4, V5 y V6. En los termogramas de ATD, para V4 el comportamiento es el de un vidrio estable térmicamente, mientras que para V5 y V6 aparece un pico endotérmico muy pequeño alrededor de los 600 °C y un exotérmico entre 850-950 °C que podría estar relacionado con partículas cristalinas CdTeO_3 inmersas en la matriz vítrea. El análisis termogravimétrico de estos vidrios muestra una gran pérdida de peso a partir de 900 °C, debido a la volatilización del CdO [46], pero además para el caso de V4 aparece una pérdida de peso alrededor de 260 °C que posiblemente se debe a la evaporación de agua.

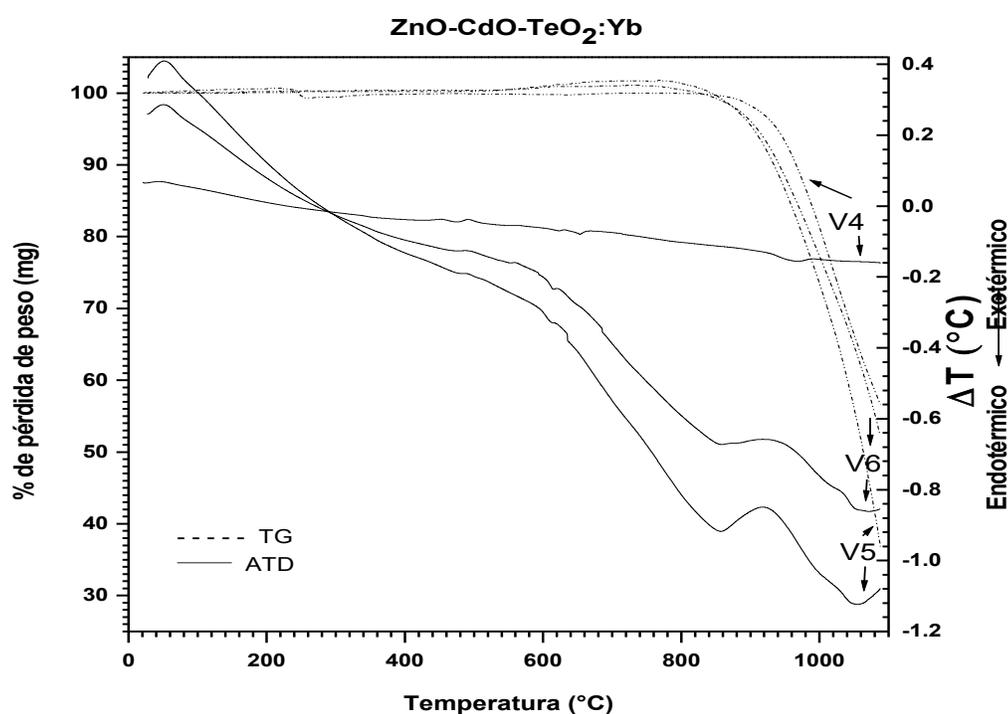


Figura 4.3.2 Termogramas ATD y TG de los vidrios V4, V5 y V6.

Por otro lado, el análisis térmico diferencial de los vidrios que contienen neodimio, véase Figura 4.3.3, muestra dos pequeños picos exotérmicos alrededor de 465 y 485 °C, atribuidos a la oxidación de TeO_2 , pequeños picos endotérmicos en el intervalo 590-620 °C que pueden estar relacionados con evaporaciones de productos residuales en la matriz vítrea; y en el intervalo 950-1050 °C aparece un pico exotérmico el cual tiende a desvanecerse conforme aumenta el contenido de CdO . En tanto, en las curvas ATG aparecen pérdidas de peso alrededor de 900 °C y en el intervalo 900-1100 °C la cual es atribuida a la volatilización de TeO_2 .

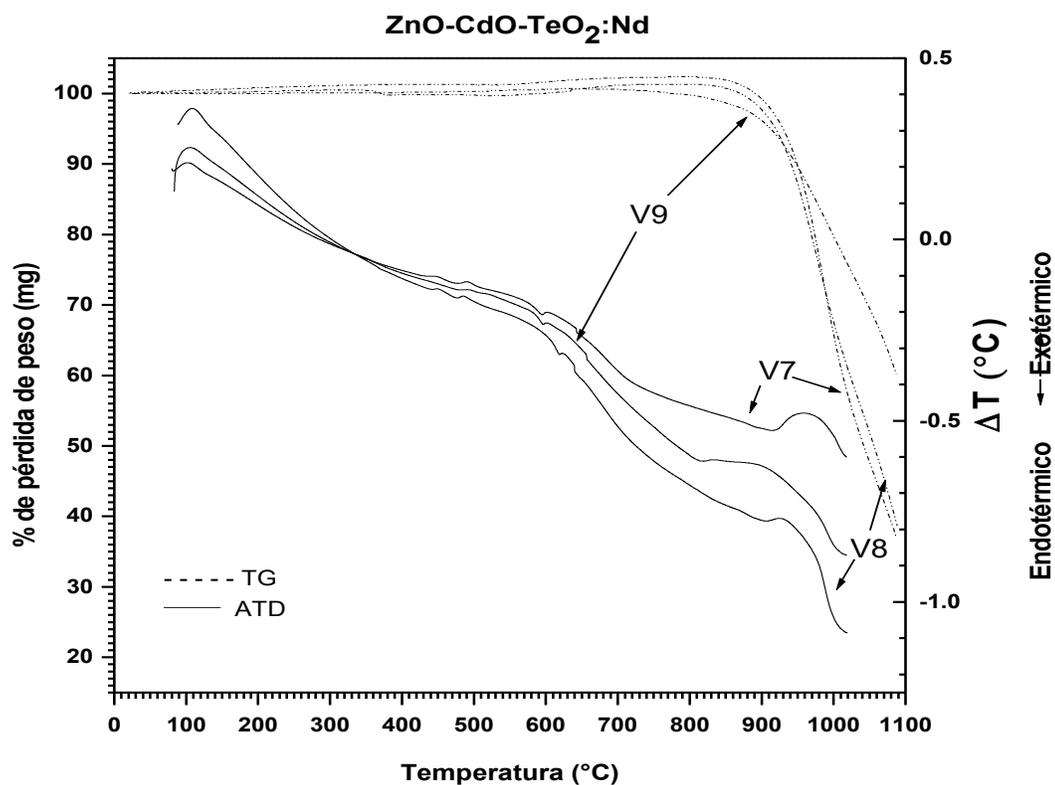


Figura 4.3.3 Termogramas de los vidrios V7, V8 y V9.

Finalmente en la Figura 4.3.4, el termograma ATD del vidrio V10 presenta un pico endotérmico en el intervalo (900-1000) °C el cual se debe a la volatilización de CdO; en el de V11 aparece un pico exotérmico entre 840-1000 °C que es producto de la cristalización entre el TeO₂ con el CdO formando cristales de CdTeO₃ y en el caso de V12, se trata de un vidrio muy estable térmicamente. La pérdida de peso, análisis ATG, es similar que en los casos anteriores.

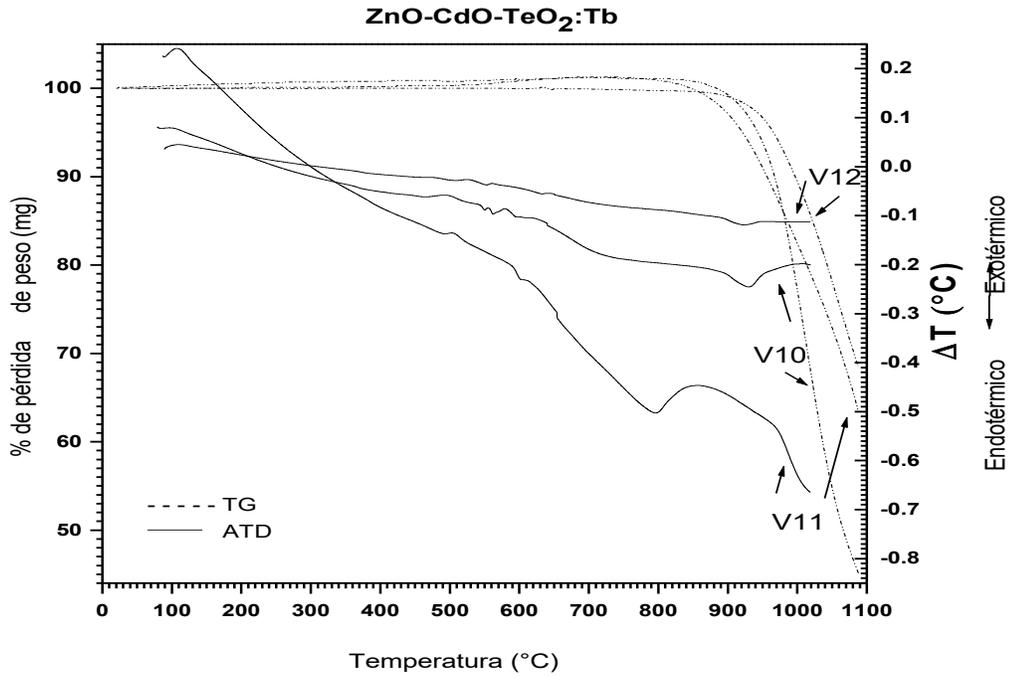


Figura 4.3.4 Termogramas de ATD y TG de los vidrios V10, V11 y V12.

4.4 INDICE DE REFRACCION

La Tabla 4.4.1 presenta los índices de refracción de los vidrios bajo estudio. Se observa que el índice de refracción de estos vidrios tiene un valor muy cercano a 2.0 o mayor a 2.0.

Tabla 4.4.1 Índice de refracción de vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO₂.

Vidrio	Indice de refracción
V1	2.0669
V2	2.0516
V3	2.0047
V4	2.0573
V5	2.0334
V6	1.9998
V7	2.0642
V8	2.0317
V9	2.0179
V10	2.0595
V11	1.993
V12	1.974

Como el índice de refracción de un vidrio generalmente depende de su composición [7,48], es importante ver su comportamiento contra valores de % en peso de TeO_2 : 76.20, 66.68 y 57.16 % en peso (Véase Tabla 3.1). La Figura 4.4.1 muestra la gráfica del índice de refracción en función del contenido de TeO_2 para cada terna de vidrios dopados con una tierra rara. Este comportamiento pone de manifiesto que el índice de refracción de los vidrios tiende a aumentar conforme el contenido de TeO_2 se va incrementando.

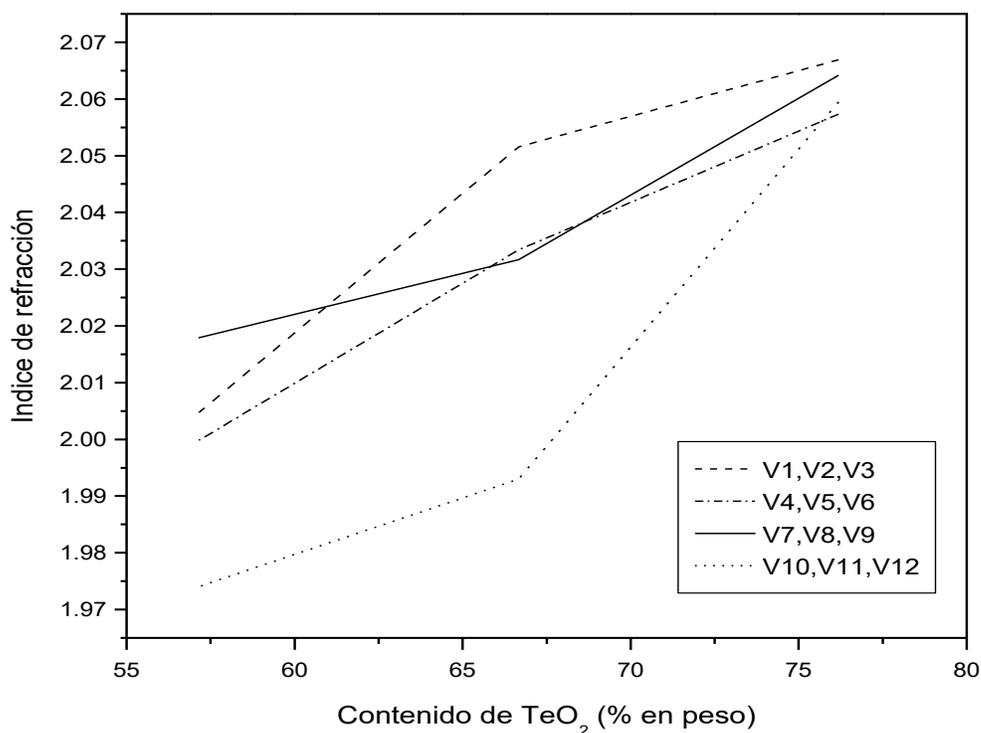


Figura 4.4.1 Variación del índice de refracción con el contenido de TeO_2 presente en los vidrios dopados con (a) Eu, (b) Yb, (c) Nd y (d) Tb.

4.5 ABSORCION OPTICA

La Figura 4.5.1 presenta los espectros de absorción óptica de los vidrios que contienen europio, medidos en el intervalo (300 , 850) nm. En el espectro de V1 y V3 se observan pequeños picos afilados del Eu^{3+} en 395 nm y 470 nm que ya se han identificado en otros vidrios de telurito como las transiciones electrónicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ y ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ [49], tal como se muestra en el gráfico interior en el rango 375-475 nm, donde puede observarse que el pico ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ es más intenso para el caso del vidrio con menor contenido de CdO. En estos espectros aparece un borde de absorción para longitudes de onda entre 300 y 380 nm, y en el caso de V3 esta absorción decae para longitudes de onda inferiores a 400 nm, resolviendo en una banda ancha; este borde de absorción típicamente aparece en este rango y se debe a una transferencia de carga [34]. Los resultados muestran que estos vidrios son transparentes en buena parte de la región visible y del infrarrojo cercano.

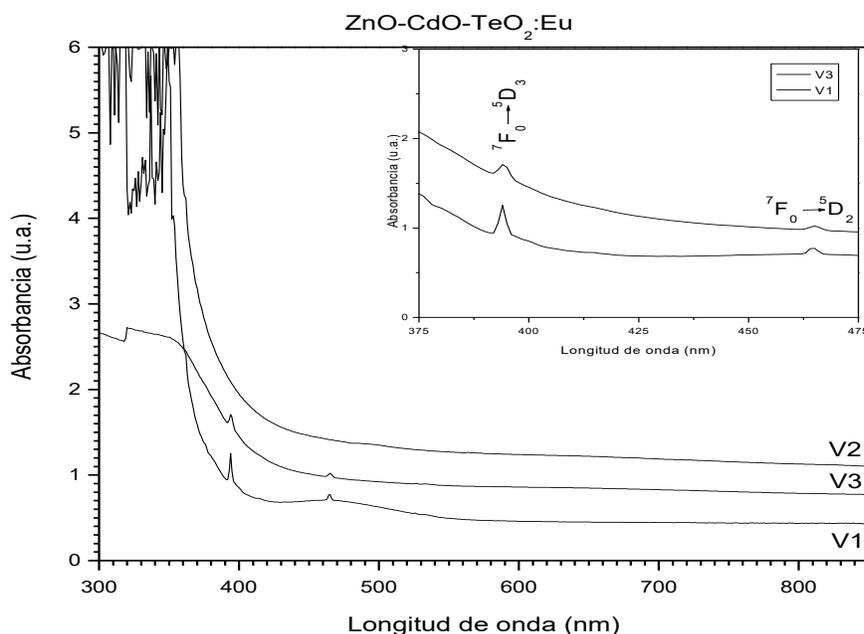


Figura 4.5.1 Espectros de absorción óptica de los vidrios V1, V2 y V3.

La Figura 4.5.2 muestra los espectros de absorción óptica de los vidrios V4, V5 y V6, medidos en el intervalo (300 , 1100) nm. Estos espectros son similares y resuelven en tres bandas anchas centradas alrededor de 925, 955 y 977 nm, las cuales corresponden a transiciones del Yb^{3+} desde el nivel Stark más bajo de su estado base (${}^2\text{F}_{7/2}$) a los tres niveles de su estado excitado (${}^2\text{F}_{5/2}$) respectivamente, tal como se ha reportado en estudios

de otros vidrios de telurito dopados con Yb^{3+} [50,51]. Puede observarse que la longitud de onda del pico de absorción correspondiente a la separación energética de las componentes de campo cristalino del estado base y excitado más bajas está situada en 977 nm.

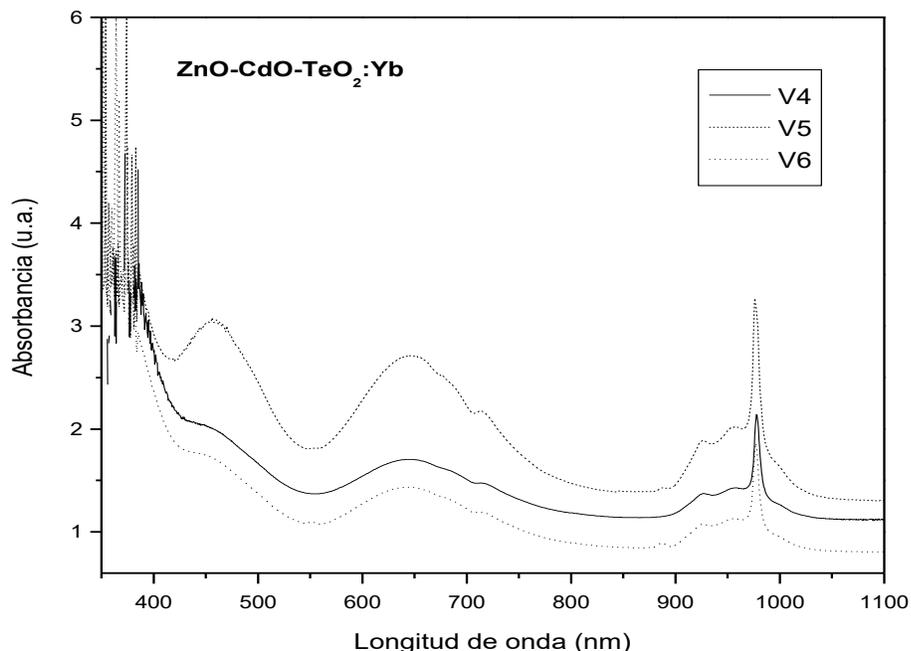


Figura 4.5.2 Espectros de absorción óptica de los vidrios V4,V5 y V6.

Por otra parte, los espectros de absorción de los vidrios que contienen neodimio medidos en el intervalo (350 , 1100) nm son mostrados en la Figura 4.5.3, indicando las transiciones características debido al ion Nd^{3+} , las cuales fueron identificadas como sigue: A1) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{9/2}$; A2) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$; A3) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{5/2}$; A4) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; A5) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$; A6) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{7/2}$; A7) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$; A8) $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$ [52]. Este caso pone en evidencia que los vidrios V7, V8 y V9 son poco transparentes en la parte óptica del espectro electromagnético, en comparación con el resto de los vidrios.

Finalmente, la Figura 4.5.4 muestra los espectros de absorción de los vidrios que contienen terbio, medidos en el rango (300 , 850) nm. Como puede observarse, aparece un borde de absorción en el rango 380-420 nm, y para longitudes de onda mayores no hay absorción [53]. Esto pone de manifiesto que las tres composiciones vítreas dopadas con Tb^{3+} muestran un espectro de absorción muy pobre en la parte óptica del espectro electromagnético.

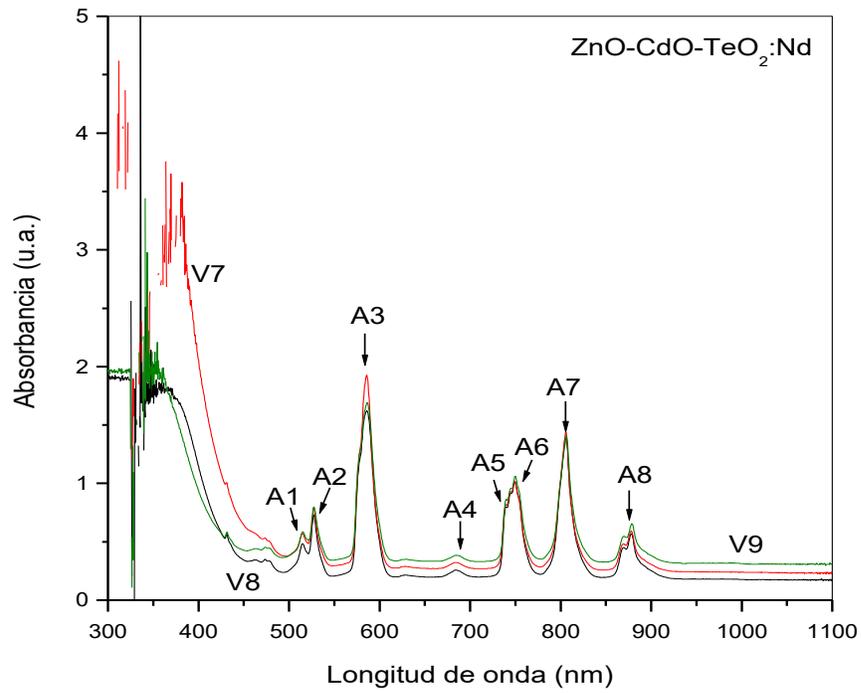


Figura 4.5.3 Espectros de Absorción Óptica de los vidrios V7, V8 y V9.

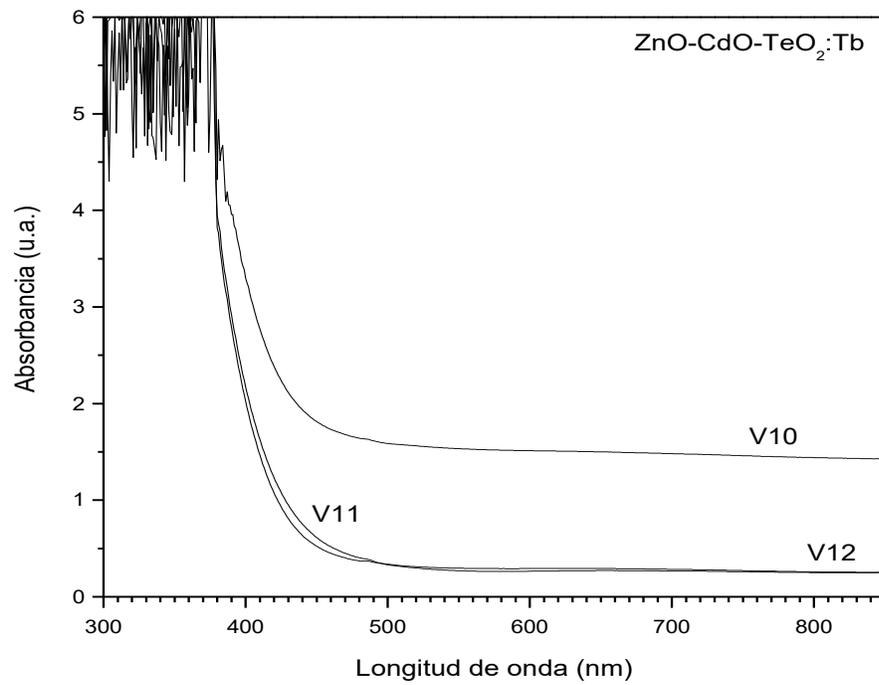


Figura 4.5.4 Espectros de absorción óptica de los vidrios V10, V11 y V12.

4.6 FOTOLUMINISCENCIA

En la Figura 4.6.1 se muestran los espectros de emisión de los vidrios V1, V2 y V3 que fueron obtenidos a una longitud de onda de excitación de 394 nm. Las bandas angostas observadas en estos espectros son típicas del ion Eu^{3+} presente en una matriz dada. Las emisiones más intensas en estos espectros corresponden a valores de longitudes de onda en 588, 615, 660 y 690 nm ya reportadas en la literatura como las transiciones electrónicas del Eu^{3+} : $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ y $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente [34,49].

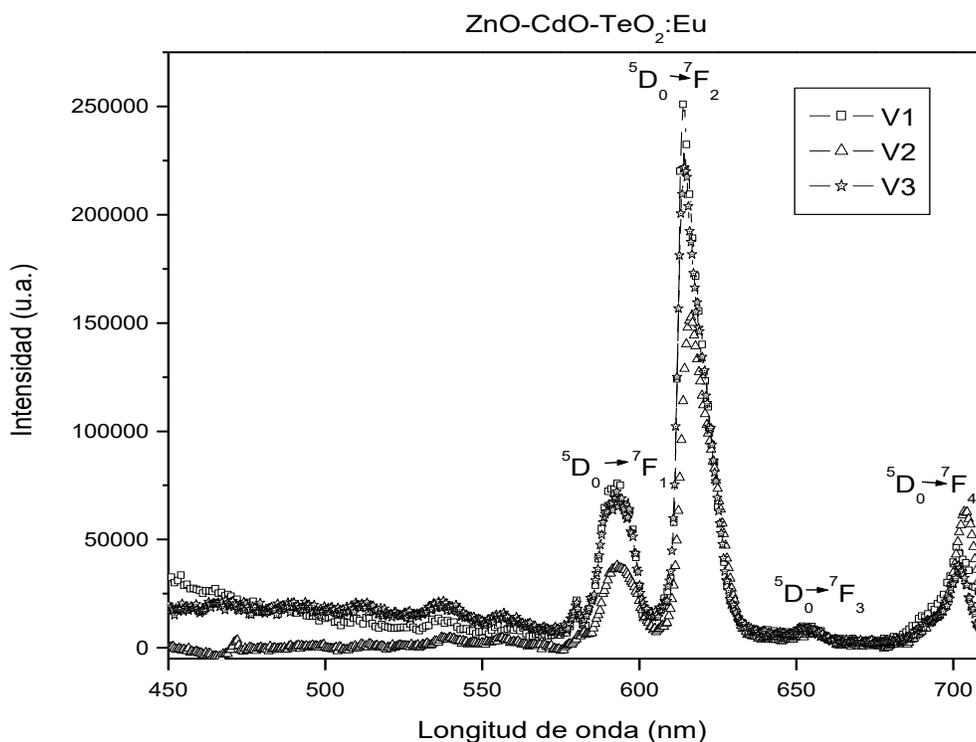


Figura 4.6.1 Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V1,V2 y V3.

La Figura 4.6.2 muestra los espectros de emisión de los vidrios que contienen iterbio y que fueron excitados a 588 nm, en los cuales aparece una sola emisión en 1000 nm, $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, la única transición presente es la misma reportada para el Yb^{3+} en otros vidrios y en los de telurito [54]. Una disminución gradual de la señal fotoluminiscente es observada en los espectros conforme el contenido de CdO es cada vez mayor y puede deberse a los efectos de superficie [51,53,54]. Esta emisión fotoluminiscente también está acompañada por el segundo armónico de la línea laser (976 nm).

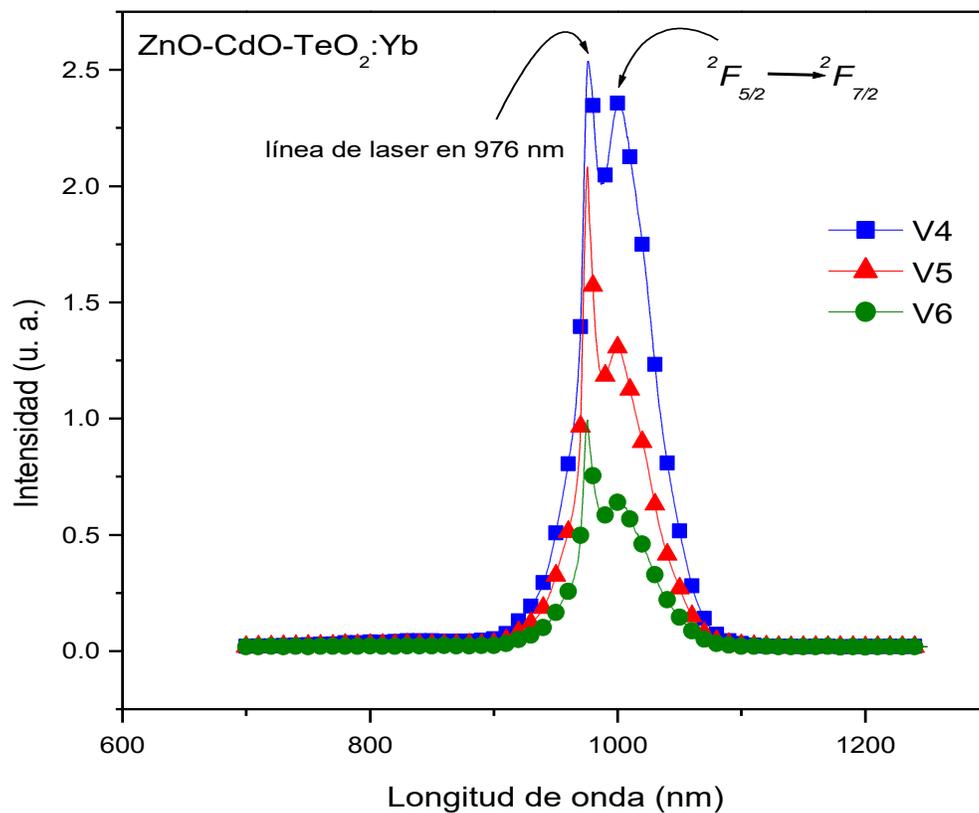


Figura 4.6.2 Espectros de emisión de vidrios V4, V5 y V6.

La Figura 4.6.3 muestra los espectros de emisión de los vidrios dopados con neodimio que fueron excitados a 488 nm, presentando una de las emisiones típicas del Nd³⁺ en 900 nm. En la literatura se reporta que esta emisión se debe a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. En muchos sistemas vítreos dopados con Nd³⁺ aparecen, además de ésta, otras emisiones en 1060 y 1333 nm que corresponden a las transiciones ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ respectivamente. Sin embargo, la limitación del equipo de Fotoluminiscencia mide hasta 950 nm.

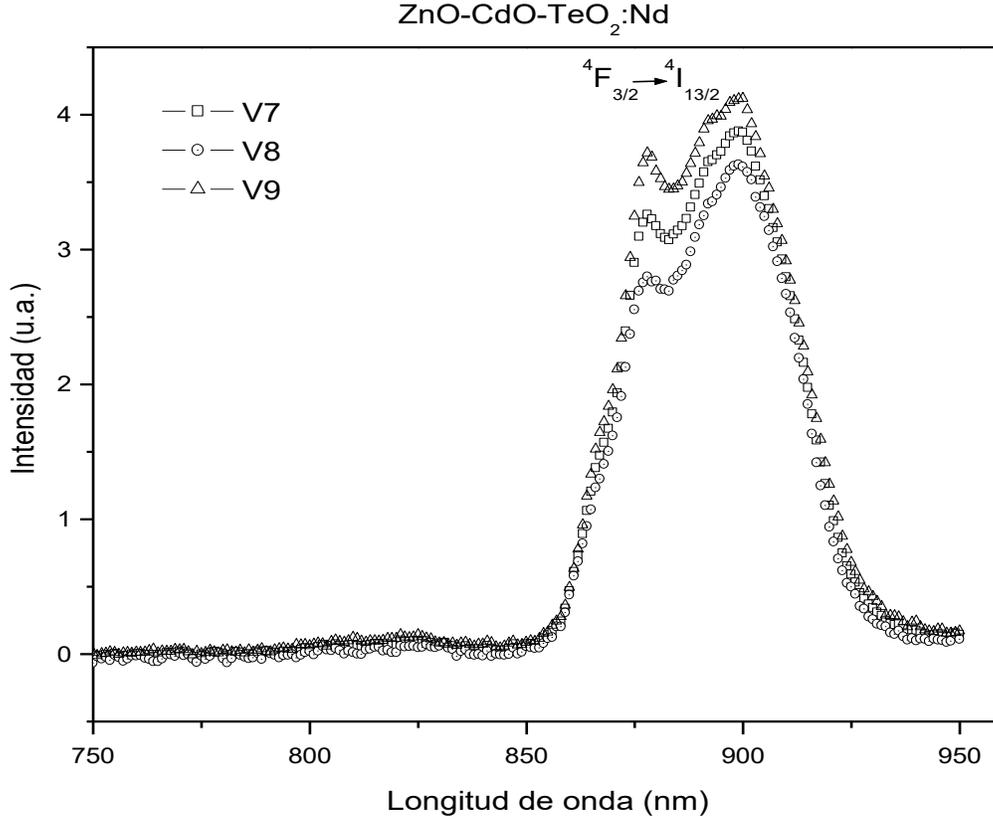


Figura 4.6.3 Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V7, V8 y V9.

Finalmente, los espectros de emisión de los vidrios V10, V11 y V12 fueron obtenidos a una longitud de onda de excitación de 488 nm. En la Figura 4.6.4 aparecen tres emisiones fotoluminiscentes muy intensas identificadas con las siguientes transiciones típicas del Tb^{3+} : $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ y $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$. La primera transición corresponde a la emisión principal en 548 nm y las otras dos aparecen en 586 nm y 622 nm, respectivamente. En otros sistemas vítreos dopados con Tb^{3+} estas transiciones también son observadas [55-58].

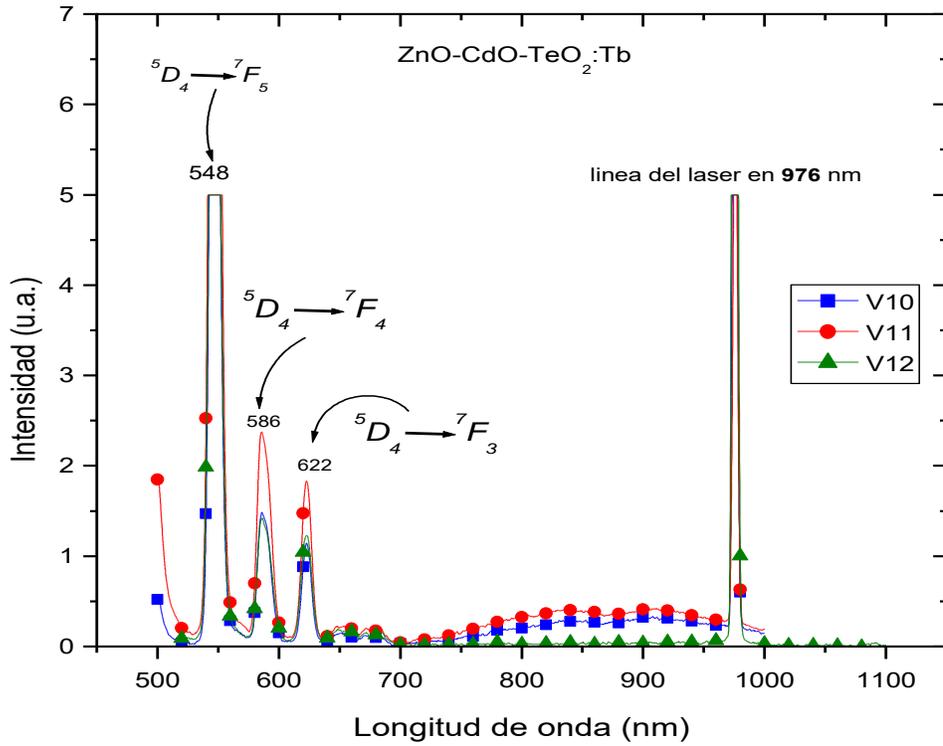


Figura 4.6.4 Espectros de emisión fotoluminiscente de los vidrios V10, V11 y V12.

4.7 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA

Esta técnica es utilizada para obtener espectros de absorción óptica más definidos cerca del borde de absorción, a partir del cual se puede calcular el ancho de banda de energía óptica [35]. Por otra parte, la base teórica que se utiliza para determinar el ancho de banda de energía óptica viene expresada mediante la ecuación [59]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 4.1}$$

siendo α el coeficiente de absorción, A es una constante, $h\nu$ la energía del fotón, E_g el ancho de banda de energía óptica (expresada en eV) y n es un índice el cual depende de la naturaleza de la transición (n vale $\frac{1}{2}$ si la transición es directa y 2 si es indirecta).

En este trabajo, se consideran transiciones directas ya que ZnO, CdO, TeO₂ y CdTeO₃ presentan transiciones directas [60-63]. Bajo esta condición, la ec. 4.1 puede ser reescrita como la relación lineal entre α^2 y $h\nu$ siguiente:

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 4.2}$$

En varios trabajos sobre semiconductores amorfos se ha encontrado que el coeficiente de absorción es proporcional a la intensidad $|FA|$ de la señal medida por EFA [35,36]. Entonces de acuerdo a la ecuación 4.2, el ancho de banda de energía óptica puede ser determinada de la gráfica de $|FA|^2$ contra $h\nu$ por extrapolar la porción lineal de la curva al interceptar el eje de energía del fotón ($\alpha=0$).

La Figura 4.7.1 muestra las curvas de $|FA|^2$ contra $h\nu$ de los vidrios que contienen europio. La técnica de EFA ha sido usada exitosamente para medir E_g en otro tipo de materiales [63-65]. Puede observarse de estos espectros que los valores de E_g están limitados en el intervalo 3.40 - 3.50 eV, lo cual está de acuerdo con el valor $E_g = 3.9$ eV de $CdTeO_3$ [59,63].

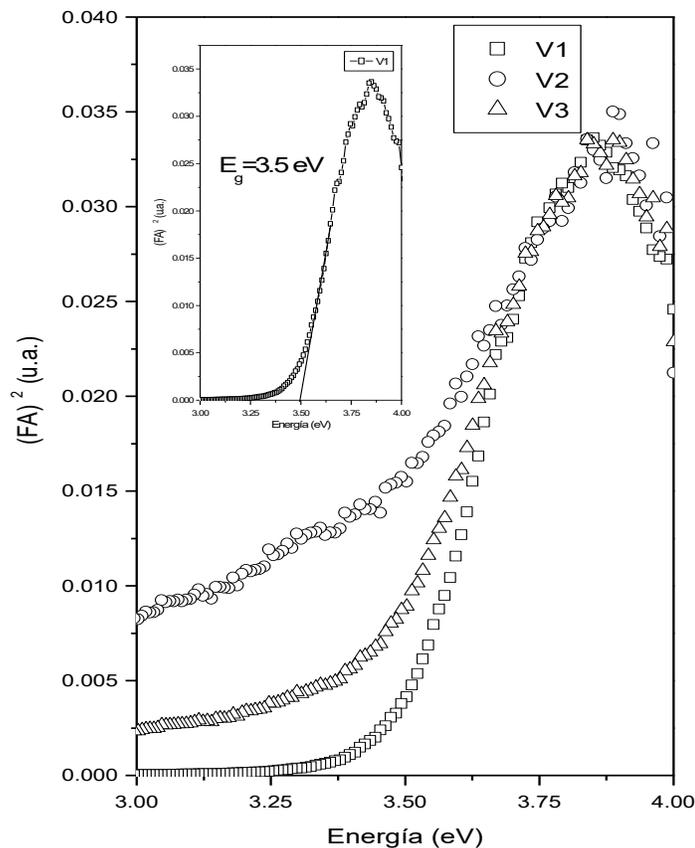


Figura 4.7.1 Espectros de absorción óptica de V1,V2 y V3 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.

En la Figura 4.7.2, para los vidrios que contienen iterbio, se puede ver de los espectros que el valor de E_g está limitado en el intervalo 3.47 – 3.6 eV, que también está de acuerdo con el valor encontrado para CdTeO_3 [63].

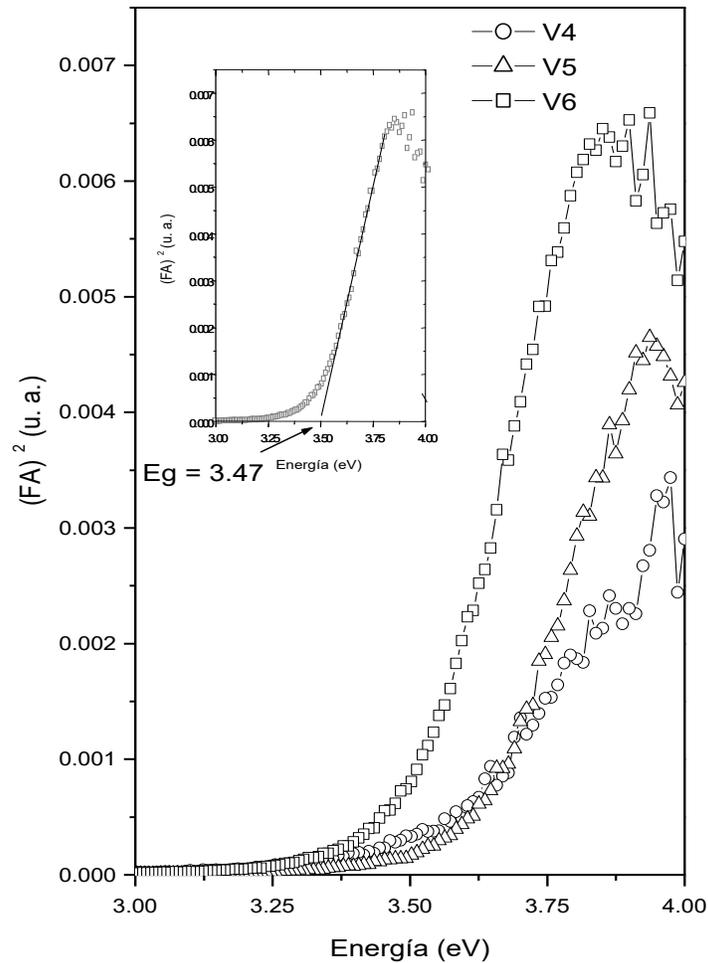


Figura 4.7.2 Espectros de absorción óptica de los vidrios V4, V5 y V6 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.

De manera similar, se obtiene que el valor de E_g de los vidrios que contienen neodimio y terbio, tal como se puede ver en las Figuras 4.7.3 y 4.7.4, está limitado al intervalo 3.40-3.67 eV, respectivamente, lo que también está de acuerdo con el valor encontrado para CdTeO_3 [63].

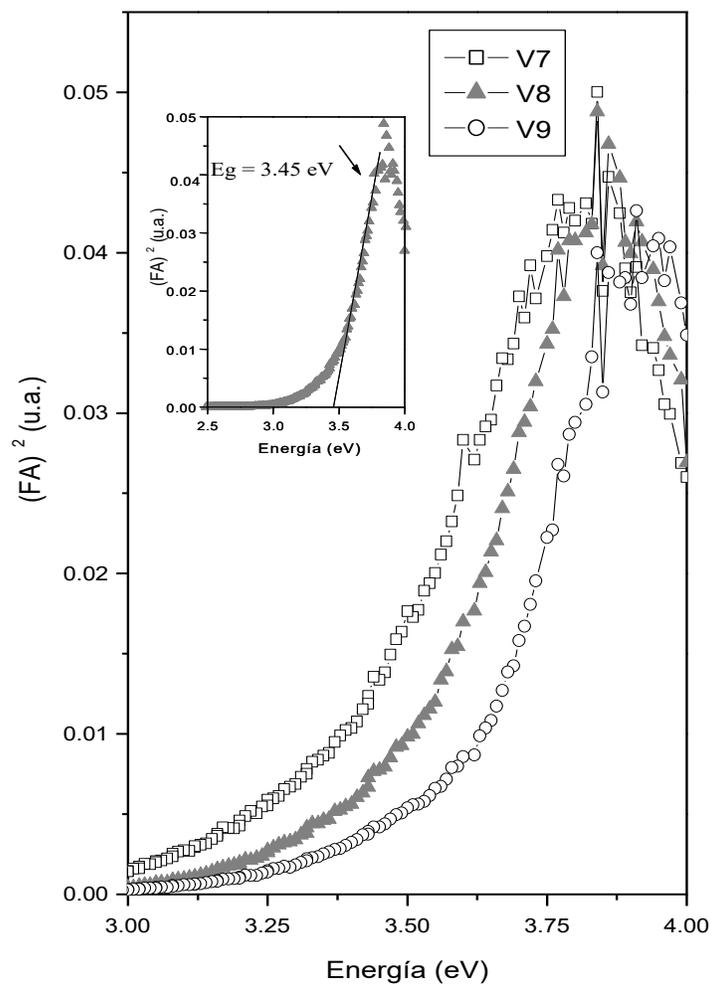


Figura 4.7.3 Espectros de absorción óptica de V7, V8 y V9 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.

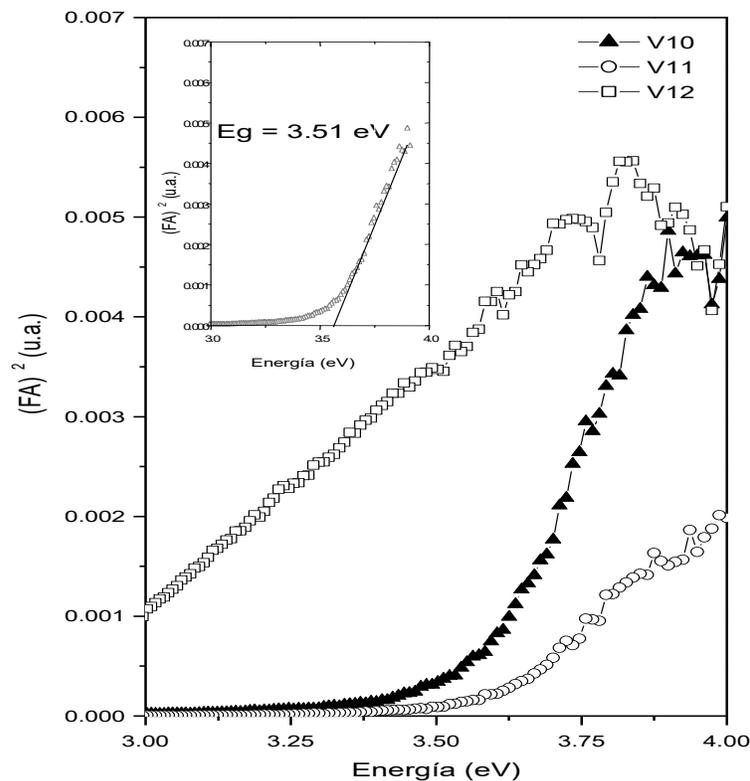


Figura 4.7.4 Espectros de absorción óptica de V10, V11 y V12 medidos por Espectroscopia Fotoacústica.

4.8 ESPECTROS DE INFRARROJO

Los espectros vibracionales de IR fueron medidos en el intervalo de número de onda siguiente: $(1500, 400) \text{ cm}^{-1}$. La Figura 4.8.1 muestra los espectros de IR de V1, V2 y V3, y cada uno presenta una intensa banda de absorción localizada entre 850 y 550 cm^{-1} . Además, el de V1 presenta una pequeña banda cerca de 1400 cm^{-1} y otra en 480 cm^{-1} ; el de V2 exhibe un pequeño hombro alrededor de 1380 cm^{-1} y una pequeña banda alrededor de 420 cm^{-1} ; y el de V3, un pequeño hombro en 450 cm^{-1} y dos pequeñas bandas localizadas en 435 y 420 cm^{-1} . Las bandas de absorción de estos espectros son interpretadas por comparación con el del vidrio de TeO_2 puro, y por considerar los modos vibracionales de los diferentes poliedros los cuales se estiman estén formando la red de los vidrios bajo estudio. Generalmente, vidrios de TeO_2 puro presentan una banda de absorción característica alrededor de 640 cm^{-1} atribuida a las vibraciones de alargamiento de enlaces Te-O en grupos TeO_4 y esta banda tendrá un corrimiento dependiendo de los cambios en la composición de la red vítrea [6]. Debido a la introducción de los

modificadores ZnO y CdO en la red de TeO₂, la banda localizada en 640 cm⁻¹ tuvo un corrimiento en el intervalo 685-715 cm⁻¹ lo cual es atribuida a modos de alargamiento de enlaces Te-O pertenecientes a grupos TeO₄ y TeO₃. ZnO cristalino muestra la principal banda de absorción derivada de vibraciones de alargamiento de enlaces Zn-O en 505 cm⁻¹ [66-67]. La aparición de las pequeñas bandas observadas en 480, 450 y 435 cm⁻¹ se debe a que ZnO se incorpora a la red como tetraedros ZnO₄ mediante vibraciones de enlaces Zn-O. Además, en la Figura 4.8.1 aparece una pequeña banda de absorción entre 1380 y 1400 cm⁻¹. Fuxi ha reportado que en el espectro de IR de vidrios de telurio aparece una banda en 1370 cm⁻¹ que se atribuye a la combinación de los grupos asimétricos en enlaces de alargamiento O-Te-O y TeO₆ [68]. Probablemente, esta banda se debe a la combinación de dichos grupos, en la cual su corrimiento esté influenciado por la presencia de CdO.

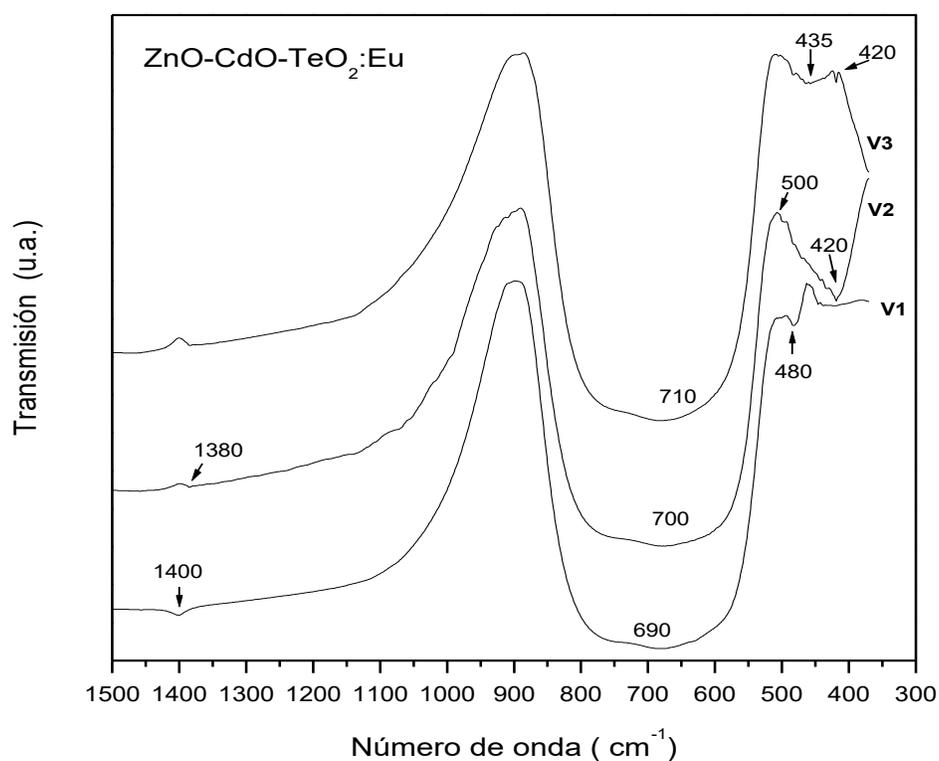


Figura 4.8.1 Espectros de transmision de IR de los vidrios V1, V2 y V3.

La Figura 4.8.2 muestra los espectros de IR de los vidrios V4, V5 y V6. Aparece la intensa banda de absorción localizada entre 850 y 550 cm^{-1} atribuida a enlaces vibraciones Te-O. Las pequeñas bandas a la frecuencia de absorción, para V4 en 475, V5 en 450 y V6 en 460 cm^{-1} , corresponden a enlaces Zn-O. En el caso de V4, aparece un pequeño pico de absorción en 400 cm^{-1} debido a enlaces más cortos Cd-O los cuales aparecen en poliedros de orden de coordinación bajo. La banda de absorción en 1390 cm^{-1} es más intensa, que en el caso de V1, lo cual quizá se deba a una mayor influencia de grupos O-Te-O y TeO_6 .

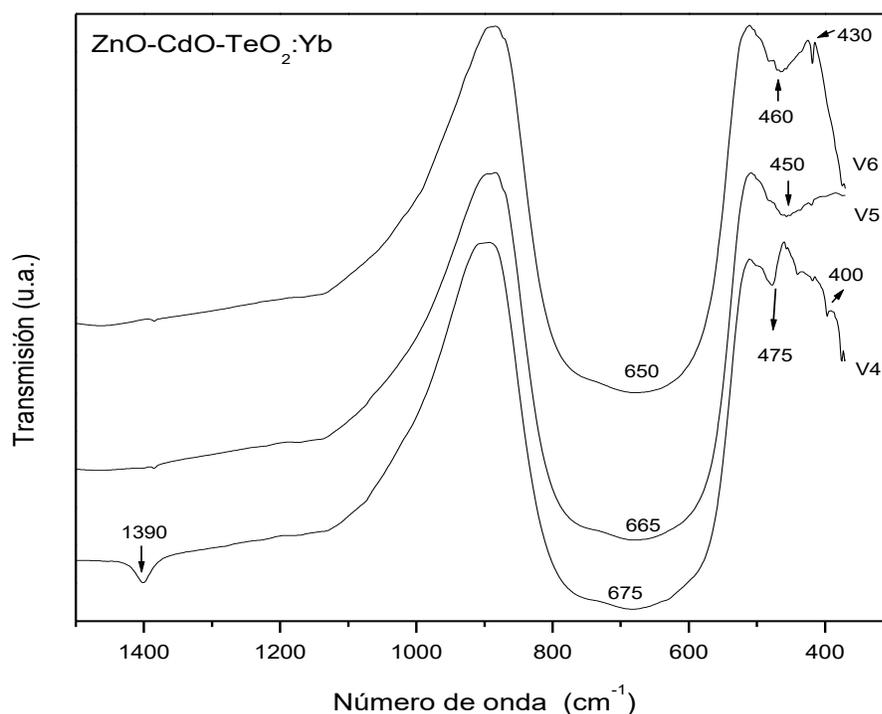


Figura 4.8.2 Espectros de transmisión de IR de los vidrios V4, V5 y V6.

La Figura 4.8.3 muestra los espectros de IR de los vidrios que contienen neodimio. Los enlaces vibracionales Te-O en grupos TeO_4 y TeO_3 aparecen en el intervalo de frecuencias 850 y 550 cm^{-1} . Las frecuencias de absorción 475 y 460 cm^{-1} (vidrio V7), 450 (vidrio 8) y 430 cm^{-1} (vidrio V9) corresponden a enlaces Zn-O; mientras que 420, 400, 390, 380 y 370 cm^{-1} (vidrio V7) corresponden a enlaces vibracionales Cd-O. La pequeña banda en 1380 cm^{-1} (para V7) debido a grupos O-Te-O y TeO_6 , tiende a desaparecer en el caso de V8 y V9.

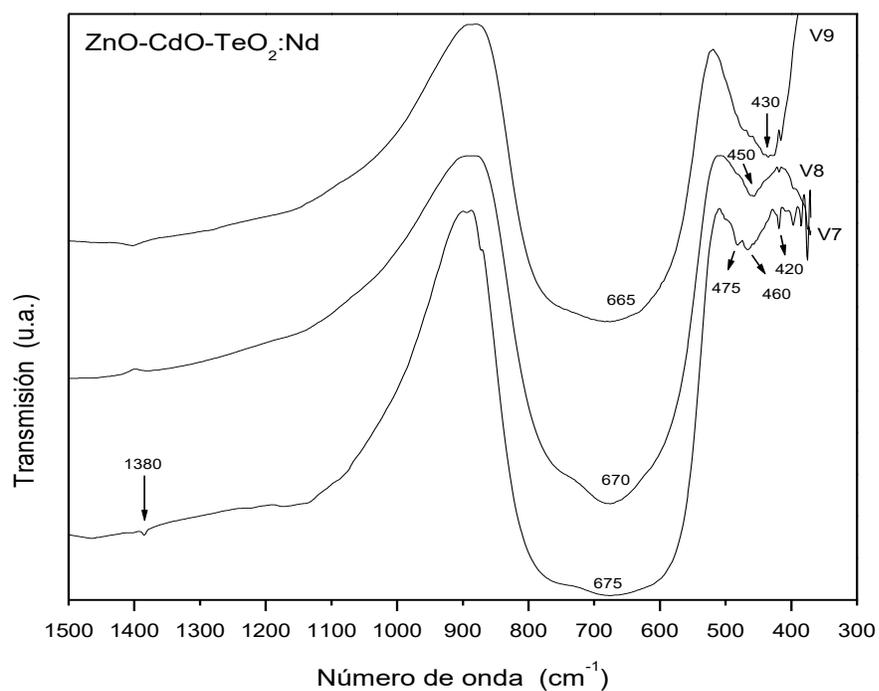


Figura 4.8.3 Espectros de transmisión de IR de los vidrios V7, V8 y V9.

La Figura 4.8.4 muestra los espectros de IR de los vidrios que contienen terbio. De igual manera a los casos anteriores, los enlaces vibracionales Te-O en grupos TeO₄ y TeO₃ aparecen en el intervalo de frecuencias 850 y 550 cm⁻¹. Las frecuencias de absorción 465 (vidrio V10) y 455 (vidrio 11) corresponden a enlaces Zn-O; mientras que la de 410, (vidrio V11) y 405 (vidrio V12) corresponden a enlaces vibracionales Cd-O.

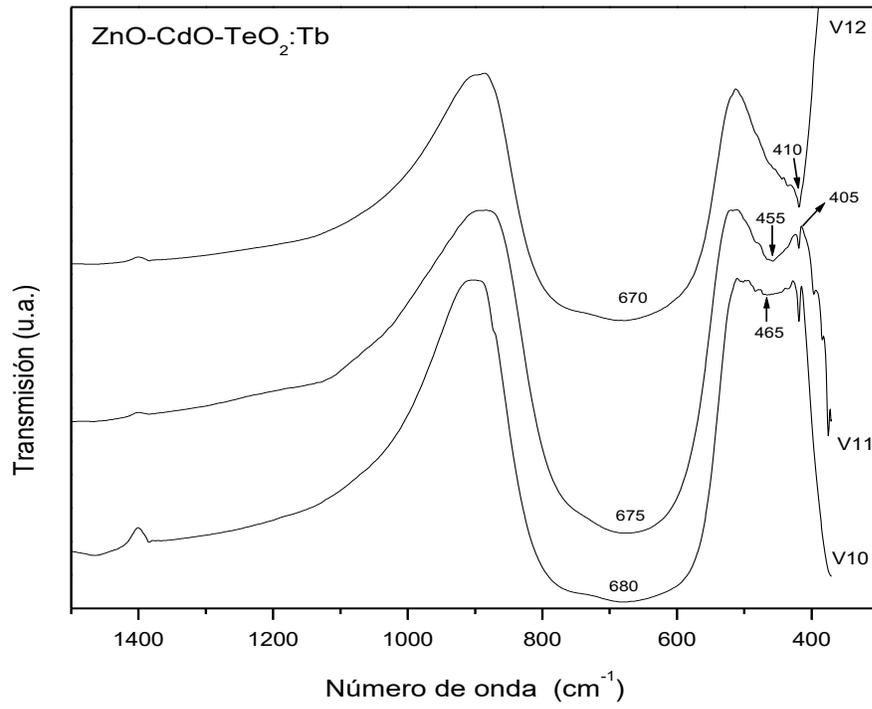


Figura 4.8.4 Espectros de transmisión de IR de los vidrios V10, V11 y V12.

CONCLUSIONES

Como se mencionó al inicio, la intención de este trabajo fue hacer un estudio óptico y estructural en vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO₂ dopados con un compuesto de tierra rara (EuCl₃, YbBr₃, NdCl₃ y Tb₄O₇).

Y las presentes conclusiones son:

1. Las composiciones vítreas investigadas en este trabajo pertenecen a la zona de formación de vidrio del sistema ZnO-CdO-TeO₂ y a partir de éstas obtuvimos vidrios transparentes de color verde esmeralda, coloración que se ve favorecida por la presencia de los iones de tierras raras contenidos en estas matrices vítreas.
2. Los resultados de DRX corroboraron, en general, la naturaleza amorfa de los vidrios que estamos investigando. Dos resultados interesantes de la DRX son: (a) en los difractogramas de los vidrios que contienen europio se muestra una marcada tendencia a formar fases cristalinas de CdTeO₃ en la posición $2\theta = 31.8^\circ$ conforme el contenido de CdO va aumentando y (b) los difractogramas de los vidrios que contienen terbio indican un comportamiento anómalo que se debe al hecho de que la tendencia a formar fase cristalina se ve más favorecida para el vidrio V11 en las posiciones $2\theta = 29.6^\circ$ y 30.4° que en V10 y V12. Esto pone de manifiesto el papel que juega cada una de las tierras raras en la matriz vítrea.
3. Los resultados de MEB mostraron que la estructura de los vidrios presenta separaciones de fase. En los vidrios que contienen iterbio se observó que la separación de fase se incrementó con el contenido de CdO y que éste se va volatilizando al ir decreciendo su proporción en la composición final del vidrio. Otro caso interesante se refiere a los vidrios que contienen terbio, donde se observó que la estructura del vidrio V11 presenta abundante separación de fase constituida por pequeños esferoides que indican la tendencia a formar cristales CdTeO₃ que ya fue corroborado por la DRX. Esta tendencia a la devitrificación fue claramente observada en la estructura de los vidrios que contienen europio por MEB, lo cual está correlacionado con los resultados de DRX.
4. Los resultados de ATD mostraron en el caso de los vidrios que contienen europio un pico exotérmico entre 400-500 °C que está relacionado con la formación de cristales CdTeO₃ y una banda endotérmica que apareció entre 900-1000 °C que se debe a la volatilización de TeO₂; referente a los vidrios que contienen iterbio, este pico exotérmico es observado entre 800-950 °C. El pico exotérmico está relacionado con

la fase CdTeO_3 que apareció en la DRX. Un caso interesante se refiere a los vidrios V4 y V12 que presentan buena estabilidad térmica en el intervalo $(100, 1100)^\circ\text{C}$ para aplicaciones en dispositivos que no se deterioren con el calentamiento hasta altas temperaturas.

5. Los resultados de índice de refracción muestran que en este tipo de vidrios Flint el valor del índice de refracción aumenta a medida que el contenido de TeO_2 va incrementándose.
6. Los resultados de Absorción Óptica, en la mayoría de los casos, han señalado que estos vidrios son transparentes en la región espectral visible-IR cercano.
7. Las emisiones fotoluminiscentes de los vidrios investigados fueron asignadas a transiciones típicas de los iones de tierras raras que ya han sido identificadas en otros sistemas vítreos
8. Los espectros de Absorción Óptica obtenidos por Espectroscopia Fotoacústica nos permitieron determinar el valor de la banda de energía óptica, los cuales fueron constatados con los reportados en otros sistemas ya estudiados por esta técnica.
9. Los espectros de IR de los vidrios indican que la principal banda de absorción localizada en el intervalo $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ es característica de enlaces Te-O en grupos TeO_3 y TeO_4 ; las bandas de baja intensidad: en 400 cm^{-1} se asigna a enlaces Cd-O en tanto que en $410\text{-}475\text{ cm}^{-1}$ se asignan a enlaces Zn-O en tetraedros ZnO_4 .

APLICACIONES POSIBLES DE LOS VIDRIOS INVESTIGADOS

Debido a que los vidrios bajo estudio son, en la actualidad, relativamente nuevos entonces la discusión de los resultados obtenidos aporta información relevante y novedosa para proponer algunas aplicaciones potenciales.

1 Aplicaciones como fuente laser

Los vidrios de telurito que contienen Yb^{3+} son candidatos potenciales a matrices laser de una sola línea de excitación $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$.

Los vidrios de telurito que fueron dopados con Nd^{3+} pueden servir de base para una fuente laser operando en varias líneas de excitación debido a sus estados excitados que resultan.

2 Como dispositivos semiconductores

Estos vidrios contienen cristales de CdTeO_3 y pueden ser utilizados en tecnología de dispositivos semiconductores.

3 Nanomateriales

Los vidrios que contienen cristales CdTeO_3 pueden aplicarse en nanotecnología.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Zayas Ma. Elena. *Tesis Doctoral: Nuevos vidrios con aplicaciones ópticas formulados en el sistema ZnO-CdO-Al₂O₃-TeO₂-SiO₂*; Instituto de Cerámica y Vidrio C.S.I.C.; Madrid 1993.
- 2 Dimitriev Y. *Higher Institute of Chemical Technology*. Sofia-1756, Bulgaria, 1993.
- 3 Dimitrov V. & Sakka S. *J. Appl. Phys.* (1996) 79, 1741.
- 4 D'Amore Franco, Di Giulio Massimo, Pietraluga Silvia M., Rigato Valentino and Martinelli Mario. *Journal of Applied Physics*. Volume 94 (3) 2003.
- 5 Zayas Ma. Elena, Brown Francisco, Díaz Gerardo C. & Rincón J. Ma. *Proc. Int. Congr. Glass* . Volume 2. Extended Abstracts (2001).
- 6 Zayas Ma. E., H. Arizpe, S. J. Castillo, F. Medrano, G. C. Díaz, Rincón J. Ma., M. Romero and Espinoza Beltrán F. J. *Physics and Chemistry of Glasses*. Vol 46 No 1, February 2005 pag 46-50.
- 7 Fernandez Navarro J. M. *EL VIDRIO (Textos Universitarios)*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid 1991.
- 8 Doremus Robert H. *Glass Science*. Editorial John Wiley and Sons (1994).
- 9 Plumet, E. La formation de systemes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins. *Silic Industr.* 32 (1967).
- 10 Zarzycki J. *Glass and the vitreous state*. Ed. Cambridge University Press. (1991).
- 11 Sun and Sheppard "optical material research" *Applied Optics*, Vol 11 No. 1, January 1972.
- 12 Mirgorodsky A.P., Méjean-Merle T., Champarnaud, Thomas P, Frit B.; *Journal of Physics and Chemistry of solids*. 61 (2000) 501-509.
- 13 Hoppe U., Yousef E., Rüssel C., Neufeind J. and Hannon A. C. *Journal of Physics: Condensed Matter*. (2004).
- 14 Zwanziger J.W. *International Reviews in Physical Chemistry*. (1998) Vol. 17, No. 1, 65-90.
- 15 Dimitriev Y., Dimitrov V. and Arnaudov M. *J. Mater. Sci.* 18 1353 (1983).
- 16 Stanworth J. *Journal Society Glass Tech.* 36 (1952).
- 17 Westman A. & Grawter J. *Journal American Ceramic Society*. 37 (1954).
- 18 Gonçalves M. Clara, Santos Luis F., Almeida Rui M. C. *R. Chimie* 5 (2002) 845-852.

- 19 Upendra Kumer K., Prathyusha V.A., Babu P., Jayasankar C.K., Jashi A.S., Speghini A., and Bettinelli M. *Spectrochimica Acta Part A XXX* (2006).
- 20 Kim S.H. *Journal Mater. Res.* (1999) 14, 1074.
- 21 Jeansannetas B., Blanchandin S., Thomas P., Marchet P., Champarnaud-Mesjard, J.C., Merle-Mérjean T, Frit B., Nazabal V., Fargin E., Le Flem G., Martin M.O., Bousquet B., Canioni L., Le Boiteux S., Segonds P. & Sarger L. *J. Sol. State Chem.* (1999) 146, 329.
- 22 Rso T.V.R., Reddy R.R., Ahammed Y., Parahdamaiah M., Sooraj Hussain N., Buddhudu S., and Purandar K. *Infrared physics & Technology.* 41 (2000) 247-258.
- 23 Marinov M., Kozhukharov V., Vogel W. and Burger H.; *J. Mat. Sci.* 13 (1978) 997.
- 24 Wang Guonian, Zhang Junjie, Dai Shixun, Yang Jianhu, Jiang Zhonghong. *Physics Letters A.* 341 (2005).
- 25 Condon E. U. and Odabasi Halis et al. Cambridge University Press, London. *Atomic Structure* (1980). Sutton Derex. *Espectros electrónicos de los complejos de metales de transición.* Editorial Reverté. (1995).
- 26 Sutton Derex. *Espectros electrónicos de los complejos de metales de transición.* Editorial Reverté. (1995).
- 27 Di Bartolo B. *Optical Interactions in Solids.* John Wiley (1968).
- 28 Krömer H. *The untersuchung der glasstruktur mit Röntgenstrahien.* Publicado en Röntgens; Elektronen and Neutronenbeugun, Frankfur 1971.
- 29 Warren B. E., *J. Amer. Ceram. Soc.* 17 (1934) 8, 249-254.
- 30 Bermúdez- Polonio J. *Métodos de Difracción de Rayos X.* Ediciones Pirámide S. A. Madrid (1981).
- 31 Rincón J. Ma., Callejas P. y Capel F. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* (1989) 4, 257-267.
- 32 Paulik F. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* Vol. 58 (1999) 711-723.
- 33 Beaty D. Richard and Kerber D. Jack. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry* (2003).
- 34 Blasse G., Grabmaier B.C.; *Luminescent Materials* (Libro de texto). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1994).
- 35 Rosencwaig A. *Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy.* John Wiley & Sons, New York (1980).
- 36 Mandelis Andreas. *Photoacoustic and Thermal Wave phenomena in Semiconductors,* Elsevier Science Publishing (1987).

- 37 Nakamoto Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Part A). John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- 38 H. Arizpe-Chávez, R. Ramírez-Bon, F. Espinoza-Beltrán, O. Zelaya-Angel, J. Marín, and R. Riera. *J. Phys. Chem. Solids* 61, 511 (2000).
- 39 Z. K. Heiba. *Cryst. Res. Technol.* 38, No. 6, 488 – 493 (2003).
- 40 R. Castro-Rodríguez, A. Iribarren, P. Bartolo-Pérez and J.L. Peña. *Thin Solid Films*. 484 (2005) 100-103.
- 41 Ushino T. and Yoko T. *J. Non-Cryst. Solids*. 204 243 (1996).
- 42 James P. F. *Journal Mat. Sci.* 10 (1975) 1802-1825.
- 43 Rincón J. Ma. y Durán A. *Separación de fases en vidrios*. Edit. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Madrid 1982.
- 44 Öveçoglu M.L., Özen G., Demirata B., Genç A. *Journal of the European Ceramic Society*. 21 (2001) 177-183.
- 45 Robertson D.S., Shaw N. and Young I.M. *Journal of Materials Science*. 13 (1978) 1986-1990.
- 46 Rincón J. Ma., Barba Ma. F. et Vale F.J. *Influence de certaines variables de fusion sur la formation et les propriétés de verres du Systeme LiO₂-CdO-SiO₂*. Silicates Industriels XLIV (1979) 7-8, 167-174.
- 47 T. Sekiya, N. Mochida, A. Oshtsuka, and M. Tonokawa, *J. Non-Cryst. Solids* 144, 128 (1992).
- 48 E. V. Zorin, M. F. Churbanov, G. E. Snopatin, I. A. Grishin, T. A. Petrova, and V. G. Plotnichenko. *Inorganic Materials*, Vol. 41, No. 7, 2005, pp. 775–778.
- 49 Hongpeng You and Masayuki Nogami. *Applied physics letters*. Vol. 84 12 (2004).
- 50 dos Santos P.V., Vermelho M.V.D., Gouveia E.A., De Araujo M.T., and Gouveia-Neto A.S. *The Journal of Chemical Physics*, 116 (2002) 6772-6776.
- 51 Hai Lin, Ke Liu, Lin Lin, Yanyan Hou, Dianlai Yang, Tiecheng Ma, Edwin Yun Bun Pun, Qingda Ana, Jiayou Yu, Setsuhisa Tanabe. *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006) 702–707.
- 52 A. A. Kaminskii, *Laser Crystal*, Series in Optical Sciences Vol. 14 ed. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1981, chap. 3.

- 53 V. K. RAI, S. B. RAI, D. K. RAI. *Journal of Materials Science*. 39 (2004) 4971-4975.
- 54 A.A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Springer, 1981.
- 55 M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, *J. Lumin.* 65 (1995) 227.
- 56 A.M.A. van Dongen, *J. Non-Cryst. Solids* 139 (1992) 271.
- 57 G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Wiley, New York, 1968.
- 58 N. Sooraj Hussain, Y. Prabhakara Reddy, S. Buddhudu. *Materials Letters* 53 (2002) 25-29.
- 59 Tauc J. (ed) 1974 *Amorphous and Liquid Semiconductors* (New York: Plenum)
- 60 A.A. Dakhel, F.Z. Henari, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 979.
- 61 S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, S.J. Chua, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 13505.
- 62 Menendez-Proupin, G. Gutierrez, E. Palmero, J.L. Peña, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 035112.
- 63 S.A. Tomas, S. Stolik, V. Altúzar, O. Zelaya, R. Lozada, J.J. Carmona, O. Portillo, J. A. Dávila, *Rev. Sci. Instrum.* 74 (2003) 1.
- 64 S.A. Tomas, S. Stolik, R. Palomino, R. Lozada, C. Persson, I. Pepe, A. Ferreira da Silva, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 073516.
- 65 S.A. Mayén-Hernández, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Perez, A. Cruz-Orea, J.G. Mendoza-Alvarez, O. Zelaya-Angel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2280.
- 66 R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez-Sinencio, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 10.
- 67 M. Andres-Berges, M. Martinez-Gallegos. *J. mater Sci.* 27 (1992) 3756.
- 68 Rao T.V.R., Reddy R.R., Ahammed Y., Parahdamaiah M., Sooraj Hussain N., Buddhudu S., and Purandar K. *Infrared physics & Technology* 41.

ANEXO 1: ARTICULOS DE REVISTA DE CIRCULACION INTERNACIONAL INDEXADA

1.1 Artículo publicado

Ruvalcaba-Cornejo C., Flores-Acosta M, Zayas Ma. E., Lozada-Morales R., Palomino-Merino R., Espinosa J.E., Portillo-Moreno O., Celaya-Angel O, Martínez Juárez J., Soto A.B., Tomas S.A. Photoluminescence properties of the ZnO-CdO-TeO₂ system doped with Tb³⁺ and Yb³⁺ ions. Journal of Luminescence 128 (2008) 213-216.

1.2 Artículo aceptado

Ruvalcaba-Cornejo C., Zayas Ma. E., Castillo S. J., Palafox J. J., Lozada-Morales R., Palomino-Merino R. and Rincón J. Ma. Structural properties of rare earth doped glasses ZnO-CdO-TeO₂ system. Physics and Chemistry of glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B

1.3 Artículo enviado

Ruvalcaba-Cornejo C., Zayas Ma. E., Castillo S. J., Lozada-Morales R., Pérez-Tello M. and Díaz C.G. Optical and thermal analysis of Nd³⁺ doped ZnO-CdO-TeO₂ glasses. Journal of Luminescence.

ANEXO 2: PARTICIPACION EN CONGRESOS RELACIONADA CON EL TRABAJO DE TESIS

Internacionales

- 2.1 Spectroscopic study of Europium doped ZnO-CdO-TeO₂ glasses.
- 2.2 Thermal analysis and spectral characterization of Nd³⁺ doped ZnO-CdO-TeO₂ glasses.
- 2.3 Study of optic absorption on tellurite glasses with rare earth ions.

Nacionales

- 2.4 Estudio óptico de vidrios de telurito que contienen iones de tierras raras.
- 2.5 Estudio microestructural en vidrios de telurito que contienen iones de Tb³⁺.
- 2.6 Estudio estructural y óptico de vidrios del sistema ZnO-CdO-TeO₂ que contiene Tb³⁺.
- 2.7 Caracterización espectroscópica de vidrios con alto contenido de telurio dopado con cloruro de neodimio.