

# DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

# FABRICACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIOS DEL SISTEMA Na<sub>2</sub>O-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>

# TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE: Maestro en Ciencias de Materiales

Presenta: David Alejandro Rodríguez Carvajal

# DIRECTORA: Dra. Maria Elena Zayas Saucedo

CHIHUAHUA, CHIH.

MAYO, 2013

AGRADECIMIENTOSi
DEDICATORIASii
LISTA DE FIGURASiii
LISTA DE TABLASiv
RESUMENv
ABSTRACTvi
INTRODUCCION
OBJETIVOS
Capítulo 1: Generalidades de los vidrios6
1.1 Definicion de un vidrio6
1.2 Historia del vidrio en General9
1.3 Caracteristicas del vidrio12
1.4 Tipos de vidrio14
1.4.1 El vidrio sodico-calcico14
1.4.2 El vidrio de plomo15
1.4.3 El vidrio de boro-silicato16
1.4.4 El vidrio de silice17
1.5 Proceso de elaboracion del vidrio19
Capítulo 2: Materiales y métodos
2.1 Preparacion de las muestras26
2.2 Metodos de caracterizacion28
2.2.1 Difraccion de Rayos X29

# TABLA DE CONTENIDO

2.2.1.1 Mediciones en el equipo de difraccion de Rayos X
2.2.2 Analisis Termico
2.2.2.1 Mediciones en el analisis termico
2.2.3 Espectroscopia de infrarrojo
2.2.3.1 Mediciones de los espectros de infrarrojo
2.2.4 Espectroscopia Raman
2.2.4.1 Mediciones de los espectros Raman
2.2.5 Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X (XPS)
2.2.5.1 Mediciones en el equipo del XPS
2.2.6 Fotoluminiscencia
2.2.6.1 Mediciones de la fotoluminiscencia
Capítulo 3: Resultados y discusion
3.1 Apariencia fisica de los vidrios obtenidos
3.2 Difraccion de Rayos X40
3.3 Analisis termico diferencial y termogravimetrico (ATD/ATG)42
3.4 Espectroscopia de infrarrojo47
3.5 Espectroscopia Raman52
3.6 Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X55
3.7 Analisis de fotoluminiscencia58
CONCLUSIONES
Referencias
ANEXOS

### AGRADECIMIENTOS

### CONACYT

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad de Sonora, por su apoyo y patrocinio para la realización de este proyecto de tesis, así como también su participación en mi desarrollo académico y crecimiento personal.

### Dra. Maria Elena Zayas Saucedo

Por su apoyo, soporte y motivación a lo largo de este trabajo. Durante mi formación académica, he tenido la suerte de encontrarme con muchos buenos maestros, sin embargo, a pocos podría categorizar como *excelentes*, permítame decirle que es usted una de las mejores. Ha desempeñado un extraordinario papel como guía y consejera. No me alcanzan las palabras para agradecerle todo ese tiempo dedicado.

### Dra. Josefina Alvarado Rivera

Por haberme ayudado a alcanzar esta meta, y por brindarme su confianza al dedicar tiempo y esfuerzo a la culminación de esta investigación. Le agradezco también su cooperación al fomentar la comprensión de ciertos factores que hubiese sido difícil dominar sin su ayuda.

#### Dra. Milka del Carmen Acosta Enríquez

Por su valiosa colaboración a este estudio. Gracias por su aportación de conocimientos y demás, ha sido parte fundamental de nuestro equipo de trabajo.

#### **DEDICATORIAS**

### AL AMOR DE MI VIDA:

Gleyda Guadalupe Velázquez Almada, eres la cima del mundo que habita a mi alrededor. Desde que estamos juntos, solo me he propuesto mejorar, día a día, un paso a la vez, estando a tu lado todo camino se vuelve más sencillo. Sé que te lo he dicho ya un par de veces, pero quiero recordarte que eres tú la luz que ilumina mi alma y enardece mi corazón.

#### A MIS PADRES:

María Guadalupe Carvajal Servin, Julián Rodríguez Pérez y me permito agregar también a Josefina Servin Valdez (pues más que mi abuela ha sido usted también mi madre) su sabiduría y enseñanzas han sido piezas fundamentales en mi crecimiento personal y profesional, ustedes son y serán siempre la base de todos mis logros.

### **A MIS HERMANOS:**

Pues cada uno y a su manera, han logrado plasmar en mí su propia perspectiva del mundo. Les agradezco su apoyo incondicional; de los momentos más difíciles en mi vida, no logro recordar alguno en el que no haya podido contar con ustedes. Incluso a aquellos que ya no se encuentran entre nosotros... Gracias de todo corazón...

#### A MIS SOBRINOS:

Incluso a ustedes les tocó ayudarme con mi trabajo de tesis ¿recuerdan? A veces dictando, a veces escuchando, y otras más ayudándome a aclarar mis ideas. He sido capaz de vislumbrar su potencial, se de buena fe que ustedes lograran alcanzar todas sus metas (cuentan conmigo para eso), hacen que me sienta orgulloso.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 Estructura Cristalina de SiO <sub>2</sub>	6
Figura 1-2 SiO <sub>2</sub> en estado vitreo	6
Figura 1-3 Clasificacion de los oxidos como materias primas	19
Figura 1-4 Ubicacion de los principales yacimientos de arcillas siliceas en Mexico.	22
Figura 1-5 Unidad Fundamental de Silice (Tetraedro de SiO4)	22
Figura 1-6 Diagrama de clasificacion de arcillas	24
Figura 2-1 Formulacion teorica del triangulo de Gibbs	26
Figura 2-2 Historia Termica del proceso de fabricacion del vidrio	28
Figura 2-3 (a) Difractometro de Rayos X marca Bruker Advance	30
Figura 2-3 (b) Diagrama de un difractometro	30
Figura 2-4 Equipo de Analisis Termico TA Instrument SDT2960	31
Figura 2-5 Espectrofotometro FTIR marca Perkin Elmer modelo GX	32
Figura 2-6 Espectrometro MicroRaman Horiba Jobin Yvon	35
Figura 2-7 XPS modelo Perkin-Elmer PHI 5100	36
Figura 2-8 Monocromador Jobin Yvon Triax 320	37
Figura 3-1 Proporcion de las muestras presentando una pequeña fase cristalina	40
Figura 3-2 Resultados obtenidos en el analisis de Rayos X	41
Figura 3-3 Efecto de la temperatura en la entalpia de una fusión	43
Figura 3-4 (a) Resultados Obtenidos del ATG y ATD	45
Figura 3-4 (b) Ampliación de las graficas ATD	45
Figura 3-5 Graficas de espectroscopia de IR de los vidrios	50
Figura 3-6 Espectroscopia de IR de los vidrios en la region de baja frecuencia	51

Figura 3-7 Organizacion Tetraedral coordinacion 4	51
Figura 3-8 Organizacion Octaedral coordinacion 6	51
Figura 3-9 Resultados obtenidos del analisis de espectroscopia Raman	55
Figura 3-10 Resultados obtenidos del analisis de XPS	56
Figura 3-11 (a) Espectros de alta resolucion para el espectro con nucleo en Ce 3d	57
Figura 3-11 (b) Picos de Ce 3d para las muestras 1 y 5	57
Figura 3-12 Resultados obtenidos del analisis de Luminiscencia	58

# LISTA DE TABLAS

Tabla 1-1 Caracteristicas Generales de los Vidrios	8
Tabla 1-2 Composicion de vidrios comerciales	14
Tabla 2-1 Composiciones de las muestras con sus respectivas proporciones	27
Tabla 3-1 Fotografias de las muestras obtenidas con su respectiva descripcion	38
Tabla 3-2 Efectos Endotermicos y Exotermicos presentados en la muestra 5	46

### RESUMEN

Los vidrios germanatos han sido motivo de estudio de numerosas investigaciones desde hace ya algún tiempo, esto debido (entre otras cosas) a sus propiedades ópticas, las cuales le ofrecen transparencia al infrarrojo, siendo este efecto extremadamente útil para la espectroscopia de infrarrojo, y debido a su alto índice de refracción, es también ampliamente utilizado para el diseño y manufactura de cámaras de alta resolución.

En el presente trabajo, se formuló un nuevo sistema, el cual no había sido estudiado previamente, cuyo contenido se basa en tres componentes: Germanio, Sodio y Cerio, la razón de éstos es; el agregar Germanio como se menciono anteriormente provee un alto índice de refracción a las muestras, generando vidrios ópticos de muy alta calidad; el Sodio es agregado para reducir la temperatura de fusión de las mismas; y el estudio reciente de tierras raras (en nuestro caso Cerio) ha impulsado importantes avances en la ciencia, aunado a esto tenemos el hecho de que otros vidrios ya estudiados, cuyo contenido agrega la existencia de Cerio, han presentado un efecto centelleante característico de éste material.

Cuando se trata de materiales vítreos, cada sistema es diferente, pues en ocasiones incluso variar solo el contenido de los componentes en porcentaje, es decir, sin la necesidad de agregar o quitar material alguno a la matriz vítrea, da como resultado materiales muy diferentes. Es por eso que en el presente trabajo la idea es diseñar y caracterizar un sistema en especifico, para estudiar su comportamiento, variando sus proporciones pero no sus componentes.

### ABSTRACT

Germanate glasses have been studied by many research for quite some time, this is because (among other things) of their optical properties, which offer transparency to infrared, being this effect extremely useful for infrared spectroscopy, and also because its high refractive index, is widely used for the design and manufacture of high-resolution cameras.

In this work, a new system was developed, which had not been previously studied, the content is based on three components: Germanium, Sodium and Cerium, the reason for these is; adding Germanium, as mentioned above, provides a high refractive index generating optical glasses of high quality; the sodium is added to reduce the melting temperature of them; and recent studies about rare earths (in our case Cerium) has improved significant advances in science, besides we have the fact that other glasses which includes contents of Cerium, have shown a scintillating effect characteristic of this material.

When we study vitreous materials, each system is different, because sometimes even vary only the content of components in percentage, that is to say, without the need to add or remove any material to the glass matrix, results in very different materials. That's why in this work the main subject is to design and characterize a specific system, to study their behavior, with different proportions but using the same components.

### INTRODUCCION

Los vidrios son materiales amorfos que se caracterizan por su transparencia en la región del visible en el espectro electromagnético. Esta característica ha permitido el desarrollo de los vidrios comerciales que también se denominan vidrios convencionales. Este tipo de vidrio son fabricados para utilizarse en el uso domestico, en la construcción, en la industria automotriz, en el alumbrado público y de cualquier tipo. En general estos materiales vítreos tienen como óxido formador el Dióxido de Silicio, el cual se acompaña de Óxidos Alcalinos y de Óxidos Alcalinotérreos que permiten darle a los vidrios brillo, transparencia y ser insolubles en el agua, con estas características los vidrios han multiplicado sus aplicaciones en el uso cotidiano.

Otro tipo de vidrios que surgen alrededor del siglo XVII son los vidrios ópticos, los cuales dan origen a la óptica como ciencia y a los llamados "vidrios especiales". Estos se caracterizan porque la sílice no es el principal óxido formador de estos vidrios. Los óxidos formadores que se usan en esta línea de vidrios pueden ser el Dióxido de Teluro, el Pentóxido de Vanadio, el Dióxido de Titanio, el Cloruro de Berilio, el Sulfuro de Cadmio, el Dióxido de Germanio entre otros.

Todos estos formadores de red vítrea han hecho que los vidrios expandan sus aplicaciones en el campo de la ciencia y de la tecnología al grado que los vidrios con Dióxido de Germanio dieron origen a la fibra óptica la cual cambio el concepto de las telecomunicaciones permitiendo recibir señales a velocidades por mucho más superiores a las de los satélites que orbitan alrededor de la tierra debido a que los vidrios obtenidos a partir del Dióxido de Germanio proporcionan una transparencia al infrarrojo, es decir que no agregan ruido a las señales, lo cual viene a ser conveniente a la hora de fabricar los transductores y demás sensores utilizados en éste tipo de tecnologías.

En el presente trabajo se describen cuatro capítulos, que nos dan información de los antecedentes de los vidrios, su preparación y caracterización

que se utilizó para identificar sus propiedades estructurales y térmicas de este grupo de vidrios en estudio.

El capitulo uno plantea una idea general de lo que son los vidrios, incluyendo su historia, definición, características, materias primas y proceso de elaboración.

A su vez, el segundo capítulo expone el proceso de elaboración utilizado para nuestras muestras, así como también incluye una descripción de las técnicas utilizadas para su caracterización, entre las cuales se encuentran: Difracción de Rayos X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infrarrojo, Análisis Térmico entre otros.

El tercer y último capítulo incluye los resultados obtenidos una vez llevada a cabo la caracterización de nuestros vidrios, incluyendo sus respectivas graficas y discusión.

### JUSTIFICACION

El vidrio ha tenido una trascendental participación en el desarrollo de la tecnología y de la concepción de la naturaleza. Gracias a él se sabe cómo son los microorganismos, a través del microscopio; cómo es el Universo, con el uso de los telescopios; cuál es la naturaleza del átomo y el dinamismo de una célula viva. La variedad de usos que se le ha encontrado solamente está limitada por la capacidad y el ingenio del hombre. Su versatilidad es difícilmente sustituible, por lo que su estudio se vuelve más interesante.

Básicamente, el principio de su fabricación ha permanecido invariable desde sus comienzos, pues las principales materias primas y las temperaturas de fusión no han sido modificadas. Sin embargo, las técnicas se han transformado para conseguir un proceso de producción más acelerado, y los investigadores han elaborado diferentes compuestos para combinarlos con el material bruto y así variar las propiedades físicas y químicas, de manera que sea posible disponer de una amplia gama para diversas aplicaciones (Grundy 2007).

Es bien conocido que los vidrios de óxido de metales pesados basados en Óxido de Plomo, Óxido de Germanio y Óxido de Bismuto tienen interesantes propiedades físicas tales como alta densidad, índice de refracción lineales y no lineales, otorgándoles aplicaciones en óptica y en optoelectrónica (Bale, Rahman et al. 2008), (S, S et al. 2008). Los vidrios con enlaces covalentes dentro de la red vítrea a menudo tienden a poseer estructuras abiertas, lo cual le da capacidad de presentar conductividades iónicas altas (Ganguli and Rao 1999). La investigación de la estructura de estos importantes materiales es esencial para obtener interesantes relaciones entre propiedad y estructura.

El Dióxido de Germanio es un formador de vidrio que no es clásico, como lo es el Dióxido de Silicio, y no es clásico ya que posee una alta polarizabilidad y pequeñas separaciones entre los iones de germanio. Otro beneficio del germanio son sus propiedades de dispersión, que junto a su alto índice de refracción, han sido aprovechadas para el diseño y manufactura de lentes "gran angular" para cámaras y objetivos de microscopio. Muchas de las aplicaciones ópticas del germanio han sido estudiadas, y entre sus aplicaciones ópticas más fascinantes, se encuentra su transparencia a la radiación infrarroja, es por esto que se utiliza en forma de monocristales en espectroscopios infrarrojos y otros aparatos ópticos, entre los que se encuentran detectores altamente sensibles.

Por otro lado entre sus propiedades eléctricas más destacables, se encuentra el hecho de que es un semiconductor cuya conductividad crece proporcionalmente a la temperatura, y al ser participe en ciertas aleaciones, puede presentar el comportamiento de un superconductor, lo cual es de gran utilidad para la fabricación de imanes de gran potencia. Con respecto al Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este óxido es introducido ya que juega un rol de oxido modificador de la red vítrea y además le confiere al vidrio un efecto luminiscente y centelleante que le permite hacerlo candidato de un vidrio laser. La adición del Na<sub>2</sub>O a un vidrio ayuda a bajar el intervalo de fusión de la masa vítrea y le proporciona brillantez al vidrio, así como también produce un comportamiento especial en la estructura de los vidrios. En la presente investigación se formulan las composiciones que dan origen al vidrio en

estudio, así como también se caracterizarán y analizarán las propiedades estructurales y térmicas

# HIPÓTESIS

La incorporación del Óxido de Sodio en el sistema ternario Na<sub>2</sub>O-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> permitirá que los vidrios obtenidos presenten un brillo intenso lo que ayudara a tener un elevado índice de refracción y mejorar así sus propiedades ópticas y su estructura debido a que este oxido proporcionara la generación de oxígenos no puentes. Por otro lado la adición del Óxido de Cerio, también producirá oxígenos no puentes y además se espera que las transiciones electrónicas emitan la luminiscencia para que estos vidrios puedan comportarse como centelladores.

El rol del GeO<sub>2</sub> en este mismo sistema ternario es permitir la formación de la red vítrea y enlazarse con los iones Na<sup>+</sup> y Ce<sup>+3</sup> para construir una nueva familia de vidrios especiales.

La técnica de fusión de polvos, es una técnica tradicional para fabricar vidrios de óxido, ya sea en sistemas binarios, ternarios, cuaternarios, o multicomponentes en atmosferas oxidantes. Se espera obtener vidrios en el sistema ternario Na<sub>2</sub>O–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> utilizando esta técnica y clasificarlo como transparentes, opales y vitro-cerámicos para estudiar sus propiedades estructurales y correlacionarlas con la composición química.

## **OBJETIVO GENERAL**

Formular composiciones vítreas en el nuevo sistema Na<sub>2</sub>O–Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub> para estudiar el comportamiento anómalo del germanio producido por el sodio e investigar el rol del cerio en la generación de oxígenos no puentes.

## **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

 a) Determinar los intervalos de fusión de la mezcla. (en el rango de 1200°C a 1350°C)

- b) Comprobar mediante XRD la presencia de una estructura amorfa característica del vidrio.
- c) Identificar enlaces vibracionales del sistema, y sus grupos funcionales mediante el análisis de IR.
- d) Llevar a cabo las medidas de análisis térmico diferencial y termogravimétrico, las cuales permitirán detectar posibles cristalizaciones y fusiones a través de su historia térmica.
- e) Conocer los tipos de vibraciones que presentan cada uno de los componentes mediante espectroscopía Raman.
- f) Los espectros de emisión se obtendrán para analizar su luminiscencia y ver los estados de transición del cerio.
- g) Estudiar por XPS las modificaciones químicas del germanato por la adición de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O.

# Capítulo I: Generalidades de los vidrios

En este capítulo se hablará de los conceptos básicos que nos han de servir para dar una idea general del trabajo realizado, con el fin de tener los conocimientos necesarios antes de abordar el tema.

# 1.1 Definición de un vidrio

Existen materiales a los cuales la humanidad les ha otorgado gran importancia, llegando al grado incluso de dar su nombre a toda una era, o bien "edad de la historia". Sin embargo, existen materiales los cuales, a pesar de no haber obtenido tal reconocimiento, su desarrollo ha sido crucial en nuestra evolución, tal es el caso del vidrio, el cual desempeña un rol en extremo importante en el desarrollo de nuestra sociedad actual.

Es común para muchas personas confundir el vidrio con el cristal, esto debido a su gran parentesco a simple vista, sin embargo su estructura interna es totalmente distinta, mientras que al hablar de cristal nos referimos a sólidos homogéneos cuyas estructuras se encuentran bien ordenadas en las tres dimensiones del espacio (Figura 1-1), las cuales están basadas en una celda unitaria que se repite periódicamente a través del material. Pues bien, el vidrio no presenta dichas cualidades, es un material amorfo el cual no posee un orden bien definido en su estructura (Figura 1-2), sin embargo, también es cierto que podemos decir que posee un ordenamiento de "corto alcance", pues forma microestructuras las cuales pueden repetirse más de una vez a lo largo y ancho del material.



Figura 1-1 Estructura Cristalina de SiO<sub>2</sub>



Figura 1-2 SiO<sub>2</sub> en estado vítreo

De hecho, el vidrio no encaja completamente con el perfil de alguno de los tres estados de agregación de la materia convencionales, al no poseer una estructura interna bien definida no podemos decir que es un sólido, sin embargo a pesar de ser amorfo como lo sería un líquido, sus moléculas no poseen la capacidad de movilidad de éstos. En otras palabras podríamos decir que se trata de un líquido muy viscoso, pero también de un pseudo-sólido, tal ha sido la discrepancia a lo largo de la historia, que en algunos casos la química actual optó por definir otro estado de la materia: el "estado vítreo" le llamaron.

Cabe mencionar que tanto vidrio como cristal pueden estar formados a partir del mismo material, sin embargo debido a las condiciones de su enfriamiento es que tenemos tal diferencia entre sus estructuras, al enfriar paulatinamente, las estructuras se ordenan de mejor manera, dando como resultado un cristal, a su vez, el enfriamiento en los vidrios suele ser rápido, provocando que las moléculas no logren acomodarse en estructuras homogéneas y periódicas.

De hecho "un material puede obtenerse en estado vítreo a partir de sustancias que se hallen en cualquiera de los tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso, siempre que el procedimiento empleado conduzca a la formación de una estructura desordenada que reúna las características de la fase vítrea" (Navarro 2003)

Un detalle a mencionar, es el hecho de que, a pesar de ser citado como tal, el "estado vítreo" no ha sido aceptado como uno más de los estados de agregación de la materia, ya que como se mencionó anteriormente, posee características que no le permiten ser clasificado como sólido ni tampoco como líquido. Lo cual ha creado tanta controversia en la comunidad científica. Es por eso que la Academia Internacional del Vidrio ha optado por dimitir el intento de clasificar dicho estado de agregación, sin embargo, para fines prácticos, en la presente tesis haremos referencia a dicho "estado" habiendo realizado previamente ésta aclaración.

Los cuerpos en estado vítreo se caracterizan por presentar un aspecto sólido con cierta dureza y rigidez, que ante esfuerzos externos moderados se

deforman de manera generalmente elástica. Sin embargo, al igual que los líquidos estos cuerpos son ópticamente isotrópicos, transparentes a la mayor parte del espectro electromagnético de radiación visible. El estudio de su estructura interna a través de medios como la difracción de rayos X, da lugar a bandas de difracción difusas similares a las de los líquidos. Si se calientan, su viscosidad va disminuyendo paulatinamente como la mayor parte de los líquidos hasta alcanzar valores que permiten su deformación bajo la acción de la gravedad, y por ejemplo tomar la forma del recipiente que los contiene como verdaderos líquidos. No obstante, no presentan un punto claramente marcado de transición entre el estado sólido y el líquido o "punto de fusión".

Las sustancias susceptibles de presentar un estado vítreo pueden ser tanto de naturaleza inorgánica como orgánica, entre otras:

- Elementos químicos: Si, Se, Au-Si, Pt-Pd, Cu-Au.
- Óxidos: SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y algunas de sus combinaciones.
- Compuestos: As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, GeSe<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, BeF<sub>2</sub>, PbCl<sub>2</sub>, AgI, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- Siliconas (sustancias consideradas como semi-orgánicas)
- Polímeros orgánicos: tales como glicoles, azúcares, poliamidas, poliestirenos o polietilenos, etc.

Tabla 1-1. Características Generales de los Vidrios

Carecen de temperatura de líquidus o punto de fusión bien definido Presentan una transición reversible del estado líquido al estado "rígido" sin la aparición de ninguna fase cristalina Se hallan subenfriados en condiciones de no equilibrio Poseen mayor energía interna que en estado cristalino Manifiestan fenómenos de relajación estructural Presentan un intervalo de transición característico entre el estado subenfriado y el estado vítreo Carecen de estructura cristalina

Presentan ordenación estructural de corto alcance y desorden					
estructural remoto					
No presentan líneas netas en los espectros de difracción de					
rayos X					
Son macroscópicamente isótropos					
Poseen una estructura continua sin límites intergranulares					
Pueden presentar heterogeneidades microestructurales por					
inmiscibilidad líquido-líquido (separación de fases)					
Presentan amplios intervalos de variación de su composición					
Sus componentes no guardan relaciones estequiométricas					

## 1.2 Historia del vidrio en general

El vidrio es un material que ha estado presente en el planeta desde el momento mismo en que se formó la corteza terrestre, esto es debido a que puede presentarse de manera natural al interactuar las altas temperaturas producidas por la erupción de volcanes con minerales y sustancias contenidas en el suelo convencional. A estos vidrios se les conoce como "vidrios naturales" y se presentan de diversas maneras y por distintas causas.

La obsidiana es uno de los vidrios naturales más conocidos (y por lo general se piensa en ésta como una roca), su color negro (en algunos casos presenta colores grises o mas raramente tonalidades verdosas o rojizas) y su brillo ha sido apreciado desde tiempos antiguos, aunque hoy en día ha perdido en gran medida su valor cultural, su belleza sigue siendo un atractivo que le ha permitido sobrevivir al tiempo en cuestiones artesanales y ornamentales. Aunque en tiempos prehispánicos desempeño en distintas culturas mesoamericanas un papel muy importante, siendo utilizada tanto en cuestiones religiosas, como también siendo útil en aplicaciones bélicas, sirviendo pues como puntas de flechas, dagas, mazos, etc.

La pumita o mejor conocida como "piedra pómez" es de la misma naturaleza que la obsidiana, pero de consistencia ligera y porosa como si se tratase de una esponja solidificada. Debido a sus propiedades físicas presenta distintas aplicaciones, desde abrasivos en limpia-cristales y gomas de borrar hasta en cuestiones de salud y belleza corporal, estando presente en cremas exfoliantes, en algunos dentífricos, y en algunos jabones de uso específico. Al triturarse se puede utilizar también en la fabricación de hormigones ligeros o morteros, ya que puede mejorar las condiciones térmicas y acústicas.

Entre otros vidrios naturales, tenemos la llamada retinita o pechstein, la cual es una especie parcialmente hidratada que contiene abundantes micro-cristales dispersos, proporcionando pues una belleza apreciable desde un punto de vista ornamental o artístico. La perlita por su lado está conformada por minúsculas esferas de brillo perlado, y posee un contenido de agua relativamente alto, hoy en día han aparecido muchas aplicaciones para éste material, en el área de la construcción se utiliza en la fabricación de yesos y morteros livianos, filtros y como aislamiento térmico. También ha sido empleada en cuestiones relacionadas a la jardinería desde hace ya mucho tiempo, debido a su capacidad para retener agua y proveer una mayor permeabilidad del aire a las plantas.

La tectita es un vidrio de naturaleza más rara, pues se forma a partir de condiciones de calor y presión producidos por el impacto de un meteorito en la superficie de la tierra. Son los minerales más secos conocidos, con un contenido de agua de 0.005% aproximadamente. Estos vidrios no suelen pasar de 15 cm de diámetro y 1 kg de peso. Otro de los vidrios naturales menos abundantes en la corteza son las llamadas fulgoritas, las cuales son formadas a partir de las temperaturas producidas por el impacto de un rayo en la corteza terrestre, presentan una forma lineal, larga y estrecha correspondiente al camino recorrido por el rayo, su aspecto es blanco opal en el exterior, como resultado de la sinterización de los granos de arena reblandecidos, y en algunos casos se puede observar la fase vítrea en el interior de las estructuras formadas.

Por otro lado, la aparición de los primeros objetos de vidrio obtenido de manera artificial, no han podido situarse con exactitud ni geográfica ni cronológicamente, debido a que el descubrimiento del fuego dio acceso al hombre a las altas temperaturas y le permitió desarrollar las llamadas artes del fuego: la alfarería, la metalurgia, y la vidriería. Y es difícil definir a ciencia cierta la aparición de ésta última, (la cual se considera surgió probablemente a partir de las dos primeras). Las muestras más antiguas de vidrios que se conocen, se han encontrado en Egipto, pero hoy en día se sabe con certeza que no fueron fabricados allí, sino que fueron importados de otro país, algunos historiadores coinciden en que debió ser desde Mesopotamia alrededor de 2500 a.C.

Pero las técnicas de fabricación de vidrio no parecían presentar un avance notable, si no hasta el año 100 a.C. fecha en la cual fue desarrollada la técnica del vidrio soplado, la cual fue solo el inicio de una rápida evolución en el dominio de las artes vítreas. Los primeros vidrios eran coloreados debido al alto contenido de impurezas como óxidos de hierro y cromo, no fue hasta hace aproximadamente 1500 años que se pudo producir vidrio incoloro. Comenzando la producción de este nuevo vidrio en Roma y extendiéndose a otros países en Europa. Apareciendo numerosas factorías vidrieras en Venecia, lugar que permitió un amplio desarrollo en el manejo de este material.

En el siglo XVI las técnicas de fabricación de vidrio habían sido difundidas por toda Europa, y no fue hasta el siglo XVII que dichas fábricas lograron expandirse lo suficiente como para llegar al continente Americano, estableciéndose primeramente en Jamestown, Virginia lugar donde colonos ingleses comenzaron la propagación de esta industria.

Hoy en día el vidrio se fabrica en todo el mundo, en modernas fábricas automatizadas las cuales permiten producción en masa de este material. Y a pesar de ser un material tan antiguo, aun envuelve misterios los cuales siguen sorprendiendo a la humanidad, pues sus propiedades no han sido del todo develadas.

Actualmente dicho material presenta numerosas aplicaciones, estando presente en cuestiones tan sencillas como lo es la fabricación de baratijas en mercados locales, hasta en sofisticados sistemas de seguridad o automatización

11

industrial, así como también ha permitido gigantescos avances en la medicina, la química, astronomía, y sobre todo ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las telecomunicaciones actuales.

## 1.3 Características del vidrio

Como se menciono anteriormente, el vidrio es un material que presenta una dureza apreciable a simple vista (hablando macroscópicamente), sin embargo se trata también de un material frágil y quebradizo, presentado normalmente de manera visiblemente transparente, aunque existe gran cantidad de vidrios opacos los cuales en ocasiones son diseñados para aplicaciones especificas, dicha coloración se debe normalmente al contenido de impurezas en su red vítrea.

Macroscópicamente éste material presenta características isotrópicas, y manifiesta también fenómenos de relajación estructural, presentan un intervalo de transición característico entre sus estados (que para fines prácticos podemos manejar como estado "subenfriado" y estado "vítreo")

Éste tipo de materiales se encuentran subenfriados en condiciones carentes de equilibrio, y como se mencionó anteriormente su estructura no posee las propiedades de ordenamiento presentadas en los sólidos cristalinos, de hecho la estructura que presentan es continua sin límites intergranulares.

Otra característica de este material es que carece de una temperatura de "líquidus" o punto de fusión bien definido. Así como también poseen la propiedad de transición reversible del estado líquido al estado "rígido", lo cual le ofrece la capacidad de ser reciclado una y otra vez, realizando esta transición sin aparecer en su estructura fase cristalina alguna.

Presentan amplios intervalos de variación de su composición, lo cual permite que el campo de trabajo de los vidrios sea demasiado amplio también, pues vidrios fabricados bajo el mismo sistema de composición química presentan características muy específicas y variantes según el caso, esto último es debido a que sus componentes no guardan relaciones estequiométricas (lo cual es

producido seguramente debido a las altas temperaturas que intervienen en su fabricación).

El vidrio posee una energía interna mayor que cuerpos formados por el mismo material pero en estado cristalino.

Otro detalle característico de los vidrios es que no presentan líneas definidas en sus espectros de difracción de rayos X, contrario a los materiales cristalinos, en el vidrio tendremos más bien "bandas" las cuales pudiesen ser comparadas a simple vista con "ruido", pero esto es debido a que presentan un desorden (o mejor dicho un orden de corto alcance y un desorden estructural remoto) en su estructura lo cual no permite definir de una mejor manera los picos característicos de cada material.

Cabe mencionar que a pesar de que su estructura no es del tipo cristalino, puede presentar fases las cuales sí presenten dicha estructura, tal característica puede ser apreciada al encontrarse en la superficie del material como una opacidad en el mismo, es decir, tendremos zonas que no presenten el brillo que normalmente se aprecia en los materiales vítreos. Pueden presentar también heterogeneidades microestructurales por inmiscibilidad líquido-líquido (separación de fases).

Un detalle curioso es que cuando tienen más del 20% de contenido en sodio son conocidos como vidrios solubles, los cuales tienden a deformarse ya sea parcial o completamente al interactuar con agua de manera directa. Para contrarrestar este efecto en dichos vidrios se les agrega una cantidad definida de calcio, lo cual provee protección ante dichas situaciones.

Al formarse el vidrio, presenta una estabilidad química mayor a la de muchos materiales, lo cual lo vuelve una pieza fundamental en los laboratorios de todo tipo, pero sobre todo en cuestiones químicas (matraces, tubos de ensayo, probetas y demás materiales son fabricados con éste material). Además de su estabilidad química, es importante mencionar que son metaestables termodinámicamente.

13

En resumen, podemos definir al vidrio como un material amorfo, viscoso, el cual no pertenece enteramente a ninguno de los estados de agregación de la materia convencionales, y es importante mencionar que bajo la misma composición química podemos obtener vidrios o cristales, la temperatura de enfriado será quien defina la estructura a formar ya que el enfriamiento en los cristales debe ser por mucho más controlado que para los vidrios.

# 1.4 Tipos de vidrio

Como se menciono anteriormente, el tipo de formador utilizado determinara en gran medida el comportamiento del vidrio fabricado, otro factor influyente en sus características será la cantidad de material contenido, la siguiente tabla(Tabla 1-2) muestra un resumen de los tipos de vidrio comerciales.

Elementos	Sódico-cálcico	Plomo	Borosilicato	Sílice
Sílice	70 - 75	53 - 68	73-82	96
Sodio	12 - 18	5 - 10	3 - 10	
Potasio	0 - 1	1 - 10	0.4 - 1	
Calcio	5 - 14	0 - 6	0 - 1	
Plomo		15 - 40	0 - 10	
Boro			5 - 20	3
Aluminio	0.5 - 3	0 - 2	2 - 3	
Magnesio	0 - 4			

Tabla 1-2. Composición de vidrios comerciales (los números indican el porcentaje)

# 1.4.1 El vidrio sódico-cálcico

También conocidos como vidrios solubles, están formados por sílice, sodio y calcio principalmente. La sílice es parte de la materia prima básica, el sodio le da cierta facilidad de fusión porque reduce la cantidad de enlaces cruzados entre el oxigeno y el silicio (Álvarez 1987), el calcio a su vez la provee de estabilidad química. Sin el calcio el vidrio sería soluble al contacto con el agua.

Este tipo de vidrio es el que se funde con mayor facilidad y el más barato. Por eso la mayor parte del vidrio incoloro y transparente tiene esta composición. Las ventanas de los edificios, desde la más grande hasta la más pequeña están hechas con este vidrio. Lo único que cambia de una diminuta ventana a un ventanal de enormes dimensiones es el espesor. Está tan estudiado el grosor en relación con el tamaño, que hay una clasificación y una reglamentación para el tipo de vidrio que se debe usar en cada construcción.

La resistencia química del vidrio sódico-cálcico se ha mejorado en años recientes al aumentar la proporción del sílice, porque ésta es poco reactiva, también se aumenta la fortaleza a lo que se conoce como *choque térmico*.

## 1.4.2 El vidrio de plomo

El siguiente tipo de vidrio comercial correspondiente a la Tabla 1-2 es el de Plomo, en el cual se sustituye el óxido de calcio por óxido de plomo. Al igual que en el sódico-cálcico se trata también de un vidrio transparente, solo que es un poco más denso, lo cual le da un mayor índice de refracción y de dispersión. Su manufactura suele ser más sencilla, debido a que éste funde a temperaturas más bajas. Su coeficiente de dilatación calorífica es muy elevado, por consiguiente, tiende a expandirse lo cual ocasiona que no posea una gran resistencia al choque térmico. Sus características lo convierten también en un excelente aislante, lo cual es bien aprovechado en el ámbito de la electrónica. Absorbe considerablemente los rayos ultravioletas y los rayos X, por lo cual se utiliza también en forma de láminas para ventanas o como protección en otro tipo de sistemas.

Este vidrio suele ser blando a baja temperatura y permanece con cierta plasticidad en un rango de temperatura, lo cual proporciona una mayor facilidad a la hora de trabajarlo y/o realizar algún tipo de grabado sobre éste. Las llamadas piezas de "cristal cortado" (trátese de copas, floreros y demás objetos de éste tipo) están hechas con este vidrio. Sin embargo también se pueden utilizar en la elaboración de vidrios ópticos, cuyo propósito suele requerir el agregado de oxido de lantano. Estos vidrios dispersan la luz de todos los colores, lo cual permite su

aplicación en cámaras fotográficas ya que con una corrección mínima podemos tener todos los colores y enfocar de manera uniforme en el plano de la película, de no ser así, se puede presentar una distorsión en las imágenes debido a que algunos colores serian más intensos que otros en la fotografía, disminuyendo en gran medida su calidad ya que no lograríamos imágenes tan reales.

Al observar la Tabla 1-2, vemos que el vidrio de plomo agrega también una proporción de potasio, el potasio suele afectar al material haciéndolo más quebradizo, sin embargo el Plomo resuelve tal problema. Curiosamente, este tipo de vidrio (cuyas características son como hemos visto, muy interesantes) fue inventado cuando se trataba de resolver el problema de la fragilidad del vidrio con Potasio.

## 1.4.3 El vidrio de borosilicato

Este vidrio fue creado por primera vez en 1912. Junto a la sílice, su principal componente es el Oxido de Boro. Es prácticamente inerte, funde a mayores temperaturas y es más difícil de trabajar. Los átomos de Boro se incorporan a la estructura Si-O-B. Tiene una resistencia elevada a los cambios de temperatura bruscos, pero no tan elevada como la de los vidrios de sílice puro, pues aun cuando presentan el mismo tipo de vibración, la longitud de los enlaces varía más al estar presente el Boro, lo cual ocasiona que el material tenga un coeficiente de dilatación mayor. El valor de este coeficiente es 0.000005 cm/°C. Esto quiere decir que por cada grado centígrado que aumenta la temperatura, el vidrio se agranda 0.000005 cm. Es por eso que se utiliza en la elaboración de utensilios de cocina (los cuales están expuestos a temperaturas relativamente elevadas) para hornos y de material de laboratorio, debido a que es muy resistente al calor y a los cambios bruscos de temperatura. Al tratarse de objetos más convencionales, sería poco factible su elaboración utilizando sílice puro, dado que su manufactura es por mucho más complicada (requiriendo temperaturas de hasta 1650°C para dicho propósito)

## 1.4.4 El vidrio de sílice

Formado con 96% de sílice es el más duro y el más difícil de trabajar, pues es necesario emplear una costosa técnica al vacío para obtener un producto para usos especiales, que transmite energía radiante del ultravioleta y del infrarrojo con la menor pérdida de energía. También existe otra novedosa técnica en cuya primera etapa se utiliza vidrio de boro-silicato que se funde y se forma, pero con dimensiones mayores a las que se desea que tenga el producto final. Este artículo se somete después a un tratamiento térmico, con lo cual se transforma en dos fases vítreas entremezcladas, es decir, en dos tipos de vidrios diferentes entremetidos uno en el otro. Uno de ellos es rico en álcali y óxido de boro, además de ser soluble en ácidos fuertes (clorhídrico y fluorhídrico) calientes. El otro contiene 96% de sílice, 3% de óxido de boro y no es soluble. Esta última es la composición final del vidrio de sílice.

En la segunda etapa de fabricación el artículo se sumerge en un ácido caliente, para diluir y quitar la fase soluble. El vidrio que tiene grandes cantidades de sílice, y que no se disuelve, forma una estructura con pequeños agujeros, llamados poros. Posteriormente se lava el vidrio para eliminar el ácido bórico y las sales que se forman, concluyendo con un secado.

En la tercera y última etapa el artículo se calienta a 1 200° C, y se observa una contracción de aproximadamente 14%. Esto quiere decir que su tamaño disminuye en ese porcentaje. Los poros desaparecen. Su estructura se consolida sin que se produzca ninguna deformación. Los gases contenidos en el interior son desorbidos y el vidrio adquiere una apariencia perfectamente transparente y hermética.

Los vidrios que contienen 96% de sílice tienen una estabilidad tan grande y una temperatura de reblandecimiento tan elevada (1500°C) que soportan temperaturas hasta de 900°C durante largo tiempo. A temperaturas más altas que éstas pueden producirse una desvitrificación y la superficie se ve turbia. Por todas estas propiedades se utilizan en la fabricación de material de laboratorio, que requiere una resistencia excepcional al calor, como sucede con los crisoles, los tubos de protección para termopares, los revestimientos de hornos, las lámparas germicidas y los filtros ultravioletas.

La sílice es un material elástico casi perfecto. Cuando se deforma debido a una fuerza externa, rápidamente regresa a su forma original. No pierde su estructura química ni siquiera con el calor, razón por la cual este tipo de vidrio es el más cotizado.

La figura 3 nos muestra una grafica donde relaciona la proporción del radio del anión con respecto al radio del catión y el volumen del catión con respecto al volumen del anión. A partir de estas dos variables se clasifican según Plumat las materias primas que conforman los materiales vítreos. Así el distingue tres tipos de materias primas, los formadores de vidrio, los intermedios y los modificadores de la red vítrea.

Dentro de las materias primas formadoras de vidrio se observan óxidos  $(GeO_2, V_2O_5, SiO_2, P_2O_5, entre otros)$  los calcogenuros  $(As_2Se_3, As_2S_3)$  y los halogenuros  $(AlF_3, ZnCl_2, AsCl_3, BeF_2, etc.)$ De las materias primas que fungen como intermedios en la red vítrea, se puede mencionar el  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ , etc.

Con respecto a los modificadores de la red vítrea existen tres tipos de ellos, los primeros es cuando la inmiscibilidad es mayor que el líquidus, los segundos es cuando la inmiscibilidad es menor que el líquidus y los terceros es cuando no hay inmiscibilidad dentro del primer grupo de modificadores se pueden mencionar algunos como  $In_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ , ZnO, MgO,  $CaF_2Se_3$ , NaF, etc. Para el segundo grupo de modificadores tenemos el  $Na_2O$ , el PbO, el BaO, y el KF entre otros. Para el tercer grupo de modificadores se mencionan el  $Ag_2O$ ,  $Rb_2O$  y  $Cs_2O$ .



Figura 1-3. Clasificación de los óxidos como materias primas

# 1.5 Proceso de fabricación del vidrio

Recordemos que para la formación del vidrio son necesarias altas temperaturas, las cuales suelen superar los 1000°C. Este proceso se lleva a cabo dentro de un reactor de fusión (convencionalmente llamados "hornos" por los vidrieros) los cuales pueden alcanzar temperaturas excedentes a las necesarias.

Como se menciono anteriormente, el vidrio suele estar conformado por silicio (el cual se presenta normalmente en forma de arcillas) y óxidos metálicos secos pulverizados o granulados. Dichos materiales, junto a los óxidos fundentes y óxidos modificadores, deben ser previamente homogeneizados para facilitar la fusión de los mismos.

Durante el proceso de la fusión (refiriéndonos al paso de sólido a líquido del material) se forma un líquido viscoso y la masa se vuelve transparente y homogénea al alcanzar las temperaturas adecuadas según la composición agregada al material. Una vez que el material está en su forma líquida, el siguiente paso será extraerlo del horno, en este punto, líquido viscoso empezara a adquirir rigidez rápidamente, debido al cambio brusco de temperatura, pero mientras sucede esa transformación, el vidrio puede ser manipulado (ya que adquirirá la forma del molde que lo contenga es decir, podemos controlar su forma durante esos instantes).

El dramático cambio de temperatura provocará que las moléculas no puedan agruparse en una estructura cristalina, lo cual dará como resultado la formación de vidrio, sin embargo, cabe mencionar que si realizamos dicha transición de temperatura de manera demasiado brusca, el impacto será tal, que el material a pesar de haber formado vidrio, se quebrará casi de manera instantánea. Sin embargo, si controlamos demasiado la disminución de temperatura para evitar rupturas, se empezaran a formar fases cristalinas en el vidrio, y de hecho, podemos llegar al grado en que en lugar de formar vidrio, formemos estructuras cristalinas. Por tanto pues, el control sobre la temperatura, será un factor altamente determinante para evitar la cristalización o desvitrificación, así como también yéndonos al otro extremo la ruptura del vidrio en sí.

En la antigüedad, este proceso se llevaba a cabo en moldes de arena sencillos, sin estandarizaciones ni control de calidad. Pero para llevar a cabo la industrialización de este proceso fue necesario construir hornos más grandes, donde de hecho, además de añadir materias primas formadoras y demás, también podemos añadir trozos de vidrio viejo de desecho, lo cual nos permite aprovechar de una mejor manera nuestros recursos naturales. Durante tiempos primitivos en la industria del vidrio, las únicas materias primas utilizadas para su fabricación eran en forma de arcillas.

20

Hoy en día se emplean distintas mezclas para obtener diferentes tipos. Por ejemplo, los bloques de vidrio se fabrican en moldes con una mezcla de arena de sílice, cal y sosa, y se les añade dolomita, arcilla de aluminio y productos para el refinado. En la actualidad muchos materiales desempeñan un papel importante, pero las arcillas siguen siendo fundamentales.

Aunque la palabra puede resultarnos conocida, es posible que no sepamos que la arcilla es el producto del envejecimiento geológico de la superficie de la Tierra, y que como esta degeneración es continua y se produce en todas partes, es un material terroso muy abundante en la naturaleza. De hecho, para el cultivador, el minero o el constructor de carreteras resulta un estorbo.

En nuestro país tenemos numerosas arcillas. Los yacimientos en la República se encuentran distribuidos en el territorio correspondiente a 10 de los estados que forman la confederación política del país. Las localidades donde se han encontrado se ilustran en el mapa correspondiente (figura 1-4). En éste se observa que en Chihuahua, Zacatecas, Aguascalientes, Jalisco, Guanajuato, Querétaro, Hidalgo, Tlaxcala, Puebla y Guerrero se encuentran las zonas importantes. A menudo estos territorios están relacionados con regiones de mineralización, como las que corresponden a los estados de Guanajuato, Hidalgo y Querétaro.

En la sílice, la unidad estructural fundamental es un tetraedro de SiO<sub>4</sub>, es decir, un átomo de silicio rodeado siempre por cuatro átomos de oxígeno (Figura 1-5). Las fuerzas que mantienen unidos a estos átomos comprenden enlaces iónicos y covalentes, lo cual provoca que la fuerza del enlace sea muy grande. Si pensamos en tetraedros de sílice juntos, unos rodeando a otros, tendríamos una combinación de tetraedros de sílice (con sus respectivos oxígenos) orientados al azar



Figura 1-4. Ubicación de los principales yacimientos de arcillas Silíceas en México.



Figura 1-5. Unidad Fundamental de Sílice (Tetraedro de SiO<sub>4</sub>)

Con las arcillas se hacen los vidrios, y como existe una gran variedad, el vidrio que obtengamos dependerá de la arcilla (Figura 1-6) que escojamos, razón por la cual se necesita conocer muy bien las materias primas. Esto lo saben los señores vidrieros, y por eso han aprendido que la caolinita es el grupo de minerales de arcilla más sencillo, su estructura básica se compone de átomos de

oxígeno ordenados de tal manera que dan lugar a capas alternadas de huecos tetraédricos, que se ocupan por átomos de silicio y aluminio, y huecos octaédricos, ocupados por átomos de aluminio, magnesio, hierro y cinc.

También hay impurezas que ocupan sitios intersticiales, o dicho de otra manera, tienen iones que están mal acomodados. El efecto de las impurezas depende de su naturaleza, de la proporción en que se encuentran, del tamaño y de la forma de los granos de la arcilla, y de las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura alcanzada, la duración del calentamiento y los efectos de algunas otras sustancias presentes. Cuando estas impurezas son compuestos de hierro, por ejemplo, el color de la arcilla cambia, y aparecen eflorescencias de colores en la superficie del material seco y manchas negras o grises. También se modifican las propiedades refractarias. El óxido férrico es altamente refractario cuando se encuentra en una atmósfera oxidante; en una reductora actúa como fundente. La diferencia entre las dos situaciones es que en la primera el hierro pierde electrones, mientras que en la segunda los gana. Esta disparidad puede cambiar radicalmente las propiedades de la materia prima necesaria para hacer un vidrio. Las impurezas nos pueden ayudar a su manufactura, lo importante es saberlas escoger y manejar.

Desde que el hombre primitivo descubrió el vidrio, su fabricación ha cambiado poco, y ha dependido en gran medida de la infraestructura disponible para la fusión de las materias primas. Antiguamente se utilizaban crisoles con capacidad de pocas toneladas (hoy en día se siguen usando para elaborar vidrios especiales).



Figura 1-6. Diagrama de clasificación de arcillas

En las grandes fábricas modernas se utiliza el llamado horno tanque, que consiste en un gran tanque cerrado, hecho con los mejores materiales refractarios. El combustible (gas o petróleo) se quema dentro del tanque, produce enormes llamas que pasan sobre la superficie de vidrio fundido y sobre las materias primas flotantes aún no fundidas. Los hornos tanque más usuales son continuos, lo que quiere decir que las materias primas que se introducen por el extremo de fusión salen con la misma rapidez por el lado opuesto en forma de vidrio fundido, para después pasar a las máquinas que le dan forma. Existen hornos continuos muy grandes, con una capacidad total de 450 toneladas y una producción diaria de

vidrio de 250 toneladas. Las altas temperaturas con las que trabajan estos hornos (alrededor de 1 500°C) requieren sistemas de caldeo regenerativos para recuperar parte del calor.

Cuando el vidrio sale del tanque de fusión se enfría y se endurece rápidamente. En los pocos segundos que permanece a una temperatura entre el rojo amarillo y el rojo naranja se trabaja de muchas formas para darle diferentes aspectos. Se puede prensar, soplar, estirar y laminar. El vidrio frío puede volverse a calentar y trabajarse repetidas veces con la misma facilidad aplicando el mismo método. Es importante evitar que el vidrio caliente y blando permanezca a la intemperie demasiado tiempo, porque se puede cristalizar.

En la producción a gran escala, inmediatamente después de que se le ha dado forma a un artículo de vidrio, éste es transportado hasta un horno de recocido continuo, en el cual se vuelve a calentar a la temperatura apropiada. Con esto se evitan tensiones dentro del material vítreo. Posteriormente se somete a un enfriamiento lento y controlado. Después de salir del horno de cocido, cada artículo es inspeccionado, embalado y, si es necesario, se somete a operaciones de acabado. La materia prima se pone en el tanque de fusión. Una vez fundida se le da forma para después recocerla. Se puede ver que la temperatura de recocido es relativamente baja comparada con la de fusión, y que el vidrio roto de desecho se puede volver a utilizar cuantas veces se desee.
### Capítulo II: Materiales y Métodos

En este capítulo se explicará acerca del proceso de fabricación de las muestras, así como también se darán los conceptos referentes a cada técnica de caracterización utilizada en el presente trabajo.

### 2.1 Preparación de las muestras

El estudio de nuestra investigación comienza con una formulación teórica (Figura 2-1) de los componentes que constituirán al vidrio. El óxido formador de la red vítrea es el Dióxido de Germanio (marca Aldrich, pureza 99.998%), cuyo rango de contenido varía entre 85% y 60% en peso, mientras que el óxido fundente que corresponde al Óxido de Sodio (obtenido de Carbonato de Sodio Anhidro marca Baker Analyzed) va desde un 5% a un 30% en peso, pero realmente la materia prima que es portadora del Óxido de Sodio es el Carbonato de Sodio. Que al calentarlo a muy alta temperatura se descompone dando lugar a Na<sub>2</sub>O que da mayor fluidez al vidrio y disminuye su temperatura de fusión. La reacción que ocurre es la siguiente:

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$$
 Este compuesto se descompone a 851°C.



Figura 2-1. Formulación Teórica en el triángulo de Gibbs.

Otro de los componentes es el Óxido de Cerio el cual no varía su composición, siempre permanece en un 10% en peso para todos los casos y el rol que juega es el de oxido modificador, uno de los efectos que puede tener este óxido es el de producir un efecto centelleante cuando se estudian las propiedades luminiscentes de estos vidrios.

Las muestras tienen una composición química que se observa en la Tabla 2-1. Para preparar cada uno de los vidrios fue necesario pesar la composición química que aparece en la Tabla 2-1 en la cual se expone el contenido específico de cada uno de estos. Una vez pesadas cada muestra formulada se homogeneizaron con acetona, para evitar defectos en el vidrio obtenido. Ya que la función de la acetona es mezclar los componentes de forma homogénea.

Después, esta acetona se volatiliza en el medio ambiente y a temperatura ambiente. Cuando la mezcla ha sido homogeneizada y se encuentra libre de acetona puede introducirse en un crisol de alta alúmina de marca Coors el cual fue sinterizado a 1700°C y que no es poroso, esto ayuda a que la muestra vítrea durante el proceso de vitrificación no moje las paredes del crisol.

	%	% GeO <sub>2</sub>	% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Muestra 1	5	85	10
Muestra 2	10	80	10
Muestra 3	15	75	10
Muestra 4	20	70	10
Muestra 5	30	60	10

Tabla 2-1. Composiciones de las muestras con sus respectivas proporciones en porcentaje en peso.

Cabe mencionar que todo el proceso de vitrificación se llevó a cabo en tres horas (Figura 2-2), ocurriendo en ese tiempo la reacción de los componentes en primer término, después ocurre la disolución del excedente formador del vidrio y posteriormente el proceso de afinado donde se liberan todas las burbujas producto de la reacción de descomposición del carbonato de sodio y las reacciones entre los componentes de los vidrios y finalmente se produce la homogenización y acondicionamiento térmico donde alcanza la muestra la temperatura final de 1350°C, después de haber alcanzado dicha meta, se procede a mantener un reposo térmico durante 1h para que el vidrio alcance la viscosidad deseada y pueda conformarse con facilidad.



Figura 2-2 Historia térmica del proceso de fabricación del vidrio.

El molde que se utilizó para conformar el vidrio obtenido fue un molde de bronce, el cual después de haber sido conformada la muestra de vidrio se aisló utilizando un material refractario que no permite la propagación del calor de manera brusca. Una vez obtenidos los resultados experimentales (refiriéndonos a los materiales vítreos), fue necesario moler (para la obtención de polvo) uno por uno utilizando un mortero de ágata, para evitar que se contaminaran y pudieran realizarse de forma exitosa las técnicas de caracterización a las cuales fueron sometidas.

### 2.2 Métodos de caracterización

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 correspondiente. Todas las mediciones fueron caracterizadas a temperatura ambiente con las técnicas siguientes.

### 2.2.1 Difracción de Rayos X

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:

## $2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = \lambda$

Siendo  $d_{hkl}$  la distancia entre planos (hkl) de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo de bragg y  $\lambda$  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 2 $\theta$ . Su difractograma consiste en 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 2-3(b), un detector de rayos X registra los ángulos de 2 $\theta$  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 (Krömer 1973), fue utilizada en las primeras investigaciones sistemáticas sobre la estructura del vidrio, llevadas a cabo por Warren y su escuela (Warren 1934). 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 estos no cuentan con una ordenación reticular; sus iones constituyentes se hayan irregularmente dispuestos formando una estructura más o menos distorsionada debido a que las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal.



Figura 2-3. (a) Difractómetro de Rayos X marca D8 Bruker Advance. (b). Diagrama de un difractómetro, exponiendo la situación de la muestra, los haces de rayos X incidente y difractado.

# 2.2.1.1 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(Rincon, Callejas et al. 1989). El equipo utilizado para obtener los difractogramas de las muestras es un difractómetro Bruker D8 Advance, trabajando con la línea de cobre ( $CuK_{\alpha}, \lambda$ =1.5406Å).

## 2.2.2 Análisis Térmico

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

Los resultados del ATD se recogen en un diagrama en el que se registra diferencialmente, por comprobación con una muestra inerte de referencia (consiste en  $\alpha$  – *alumina 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 exotérmicas (oxidaciones, desvitrificaciones, 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 ATG constituyen una valiosa información complementaria entre si y de la relación entre estos se extraen conclusiones más precisas sobre el tipo de transformaciones producidas (Beaty and Kerber 2003; Navarro 2003)

# 2.2.2.1 Mediciones en el análisis térmico

Las mediciones durante estas dos técnicas se llevaron a cabo con el mismo equipo instrumental de análisis térmico simultaneo, un TA Instrument SDT2960 (véase Figura 2-4). Para este análisis se ha empleado crisoles de cerámica, en uno se deposito polvo de  $Al_2O_3y$  en el otro un polvo de la muestra vítrea a analizar. El horno fue programado a una razón de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 1000°C



Figura 2-4. Equipo de Análisis Térmico TA Instrument SDT2960

## 2.2.3 Espectroscopía de infrarrojo

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 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 este 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 muchos requerimientos ópticos con respecto a la radiación UV, en el caso de la radiación IR es necesario poder disponer de diferentes tipos de vidrio que se comporten, unos como absorbentes de dicha radiación y otros que, opuestamente, sean altamente transparentes a ella (Nakamoto 1997).

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

# 2.2.3.1 Mediciones de los espectros de infrarrojo

De cada uno de los vidrios, se tomó una porción pequeña (aproximadamente 0.20g) para ser pulverizada a punto de talco y mezclarla con KBr (aproximadamente 300mg); esta mezcla se transfiere a un tropel con cámara de vacío que permite eliminar el aire ocluido entre granos y obtener una pastilla comprimida entre  $500 - 1000 kg/cm^2$ . Los espectros de IR fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer modelo GX (Figura 2-5) en el intervalo (1500,  $350cm^{-1}$ ).



Figura 2-5. Espectrofotómetro FT-IR marca Perkin Elmer modelo GX

#### 2.2.4 Espectroscopía Raman

En espectroscopía Raman la muestra a examinar es irradiada con una fuente de luz monocromática, por lo general radiación láser. Una gran parte de la luz es transmitida o dispersada sin pérdida de energía (dispersión Rayleigh), sin embargo una pequeña cantidad de la luz incidente interactúa con los modos vibracionales cristalinos en una forma tal, que el estado vibratorio aumenta o disminuye en energía. Los espectros Raman son el resultado de la dispersión inelástica de la luz, la cual pierde o gana una pequeña cantidad de energía, que corresponde a la energía del modo vibracional, debido a que la radiación láser incidente actúa recíprocamente con los modos vibracionales del cristal. La mayoría de la dispersión Rayleigh tiene la misma frecuencia que la del láser incidente, pero una fracción pequeña correspondiente a la dispersión RAMAN, cambia de frecuencia debido a la interacción de los fotones con la muestra, lo cual da lugar a cambios en la energía vibratoria o rotatoria de los enlaces químicos en moléculas o cristales y en la vibración de las redes cristalinas. Solo esos modos vibracionales donde todas las celdas unitarias vibran, pueden dar lugar a un espectro de Raman. La dispersión Raman es detectada y cuantificada por un espectrómetro, el espectro se grafica intensidad contra energía (cm<sup>-1</sup>) (Ferraro, Nakamoto et al. 2003); (Nakamoto 1997)

Los espectros que se obtienen mediante micro-sondeo Raman, normalmente consisten en bandas Raman sobre-impuestas en una señal de fondo, la cual es un efecto de fluorescencia producto del funcionamiento propio del instrumento. Un espectro Raman es un diagrama de intensidad de radiación dispersada Raman en función de su diferencia de frecuencia con respecto a la radiación incidente (generalmente en unidades de números de onda cm<sup>-1</sup>). A esta diferencia se le llama corrimiento Raman, hay que tener en cuenta que, debido a que el corrimiento Raman es un valor numérico resultado de una diferencia, este es independiente de la frecuencia de la radiación incidente (Grañon, Santa et al. 2008).

### 2.2.4.1 Mediciones de los espectros Raman

Se generaron los espectros por espectroscopía RAMAN de las 5 muestras mencionadas anteriormente en la Tabla 3-1. Para cada caso, se tomó solo una pequeña cantidad del material (la cual fue previamente pulverizada a punto de talco) de alrededor de 0.20g.

Todos los análisis se llevaron a cabo utilizando un sistema Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon (Figura 2-6), que consiste de una fuente de excitación láser y detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olimpus BX41TF con resolución espacial <1µm. Se utilizaron tres láseres con rangos de excitación de 532, 638 y 785 nm, con resoluciones espectrales de 1.8 cm<sup>-1</sup>/pixel (532nm) y de 1.1 cm<sup>-1</sup>/pixel (785 nm). El control de incrementos de potencia del laser es de 100%, 50%, 25%, 10%, 1%, 0.1%. Se utilizo el software XploRA para la captura de espectros. El rayo láser se enfocó con objetivos de (x50) sobre un punto de 2 micrómetros sobre la muestra y el haz dispersado Raman se capturo con el mismo objetivo. Aunque se reduce al mínimo los efectos de polarización, la intensidad de los modos vibracionales Raman puede ser sensible a la orientación cristalina. Por tal motivo, para evitar variaciones en las lecturas, todas las lecturas Raman (en promedio 10) se realizaron sobre la misma cara plana en cada uno de las muestras, manteniendo así la misma orientación de éstas. Con el objeto de evitar cualquier contaminación en la superficie de las muestras, los espectros RAMAN se adquirieron sobre superficies limpiadas con acetona.



Figura 2-6. Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon, con fuente de excitación laser y detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olimpus BX41TF con resolución espacial <1µm.

## 2.2.5 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es un método de caracterización ampliamente utilizado hoy en día, el más básico análisis de XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, exceptuando al Hidrogeno y al Helio. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie. La técnica consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos provocando la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel, y por tanto sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

## 2.2.5.1 Mediciones en el XPS

Para proceder con esta técnica, al igual que en otras anteriormente mencionadas, primeramente trabajamos en la obtención de polvos de las muestras. Para las

mediciones se utilizó un modelo Perkin-Elmer PHI 5100 (Figura 2-7) con un ánodo de Mg generando una radiación no-monocromada Kα de 1253.6 KeV. Todas las mediciones fueron realizadas en alto vacío, con una presión del orden de 1x10<sup>-8</sup> torr. Una capa de carbón fue agregada al porta muestras para mantener los polvos firmes a la hora de la medición. Para cada muestra se realizaron 10 mediciones en un rango amplio de energía de 72 eV. Para obtener más detalles, un espectro de alta resolución de las regiones del O 1s, Ce 3d y Ge 3d, fueron realizados 100 mil escaneos en cada región al pasar la energía de 22 eV. Con el fin de mantener consistencia, todas las energías de enlace reportadas en este trabajo están hechas en referencia a una transición de C 1s a 284.75 eV. Este pico corresponde a los contaminantes de hidrocarburos y es independiente del estado de los elementos presentes en la muestra. Todos los espectros se corrigieron para los cambios asociados con cualquier carga residual y la presencia de fondo inelástica. Los espectros de Ce 3d y O1 se ajustaron utilizando curvas Gaussianas-Lorentzianas (70% Gaussianas) con el fin de determinar los picos satélites en el Ce doblado, y las contribuciones del Oxigeno puente (BO) y el oxigeno no puente (NBO) respectivamente.



Figura 2-7. XPS modelo Perkin-Elmer PHI 5100 utilizado para la obtención de resultados mediante este análisis. (El ánodo es de Mg y para la medición se generó una radiación no monocromática Kα de 1253.6 KeV)

# 2.2.6 Fotoluminiscencia

La luminiscencia puede ser definida como la capacidad de un material para emitir luz cuando ha sido expuesto a la radiación electromagnética. En particular, como 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 (Rosencwaig 1980)

# 2.2.6.2 Mediciones de la Fotoluminiscencia.

Los datos del tiempo de vida del cerio fueron obtenidos utilizando un doblador de frecuencia PTI GL-303 en conjunto con un láser de nitrógeno PTI 3300 y un láser colorante GL302 de alta resolución. Los resultados de las señales fluorescentes fueron analizados con un monocromador Jobin-Yvon Triax 320 (Figura 2-8) y detectados con un HORIBA-Jobin Yvon i-Spectrum Two ICCD. Todo lo anterior fue conectado a una PC que permite la obtención, corrección y almacenamiento automático de datos.



Figura 2-8. Monocromador Jobin Yvon Triax 320 equipado con una torre con 3 redes (blaze en 500 y 1500 nm).

# Capítulo 3: Resultados y discusión

A continuación analizaremos cada uno de los resultados obtenidos por los distintos métodos de caracterización explicados en el capitulo anterior.

3.1 Apariencia física de los vidrios obtenidos

La serie de vidrios obtenidos en nuestra investigación se encuentran expuestos en las imágenes de la Tabla 3-1

Los vidrios fueron preparados a 1350°C, debido a que el CeO<sub>2</sub> tiene una reacción que ocurre en el intervalo de temperatura de 1300-1400°C en la que el CeO<sub>2</sub> se descompone en este rango de temperatura dando origen a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya que la elevada estabilidad del dióxido de cerio hace que se comporte como un buen agente afinante a alta temperatura, ya que su disociación tiene lugar, dependiendo de la presión parcial de oxigeno entre los 1300 y los 1400°C (Navarro 2003). La reacción en la que tiene lugar la disociación es:

$$4\text{CeO}_2 \rightarrow 2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$$

Tabla 3-1. Fotografías de las muestras obtenidas con su respectiva descripción.

Contenido	Descripción	Fotografía
MUESTRA 1: <i>GeO</i> <sub>2</sub> : 85 <i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i> : 5 <i>CeO</i> : 10	La primer muestra dio como resultado el vidrio más oscuro y brillante, observándolo a contra-luz adquiría un color un tanto purpura debido probablemente al bajo contenido de óxido alcalino.	
MUESTRA 2: <i>GeO</i> <sub>2</sub> : 80 <i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i> : 10 <i>CeO</i> : 10	Para el vidrio 2 la coloración no varía de manera evidente, sin embargo al mirarlo contra el sol, se puede ver un mayor esclarecimiento que si la comparamos con la primera muestra. La fotografía anexa en el recuadro debajo de la muestra, corresponde a fibra obtenida del mismo material.	
MUESTRA 3: GeO <sub>2</sub> : 75 Na <sub>2</sub> O: 15 CeO: 10	La tercer muestra comienza a mostrar una coloración menos oscura a simple vista, y ésta vez al mirarlo en zonas iluminadas, se hace evidente el color más ámbar en ésta.	

MUESTRA 4: GeO <sub>2</sub> : 70 Na <sub>2</sub> O: 20 CeO: 10	La muestra cuatro se aclara y demuestra el color ámbar a simple vista, cabe aclarar que a pesar de que el vidrio sigue presentando un color oscuro, esta muestra es fácilmente diferenciable a las tres anteriores.	
MUESTRA 5: <i>GeO</i> <sub>2</sub> : 60 <i>Na</i> <sub>2</sub> <i>O</i> : 30 <i>CeO</i> : 10	La última muestra fabricada, conteniendo la mayor cantidad de óxido alcalino, al igual que la anterior, podemos observar un color ámbar, solo que un poco más claro, acercándonos probablemente al color naranja característico de los vidrios sódicos (Bufalá 1971)	

Los elementos de las tierras raras o lantánidos como el cerio se caracterizan por tener incompleta su antepenúltima capa electrónica "f". A niveles tan profundos las transiciones electrónicas resultan mucho menos influidas por el entorno que rodea al ion y, consecuentemente por la naturaleza y el número de sus ligandos que en el caso de los elementos de transición. Por eso, los colores que los iones de las tierras raras imparten a los vidrios son no solo más pálidos, si no también menos afectados por las variaciones de composición del vidrio.

En particular la presencia de iones Ce<sup>+4</sup> da lugar a los conocidos amarillos de cerio que, dependiendo de la concentración, pueden oscurecerse hasta adquirir un color pardo. Aunque este ion no es coloreado, la causa de esta coloración reside en que la absorción ultravioleta se refuerza por transiciones inter-iónicas, llegando hasta interceptar la radiación violeta e incluso parte del azul (Navarro 2003). En este conjunto de vidrios se observa que a medida que crece la proporción de óxido de sodio en el vidrio, la coloración del vidrio va tendiendo más disminuir el color oscuro en estos materiales. (Véase Tabla 3-1)

Algunas de las muestras fabricadas presentaron cierta opacidad sobre su superficie, dicho efecto es producido por la formación de muy pequeñas fases cristalinas que pueden estar relacionadas con germanato de sodio sobre dichos vidrios. La apariencia visual de la inmiscibilidad (dos fases líquidas) depende de la escala de microestructura respecto a la longitud de onda de la luz visible  $\lambda$  y de la diferencia de los índices de refracción de las dos fases vítreas. Si la microestructura (el tamaño del cristal) es mucho más grande que  $\lambda$  y especialmente si hay gran diferencia de los índices de refracción el vidrio resultante será opaco. La luz no es transmitida a través de la estructura si no reflejada internamente en los límites entre las dos fases liquidas (Alarcón 2003). La Figura 3-1 nos muestra la diferencia que presentaron las cinco muestras.



Figura 3-1. Proporción de las muestras presentando una pequeña fase cristalina

Podemos observar cierta tendencia a presentar muy pequeñas fases cristalinas al aumentar el contenido de Oxido alcalino (Na<sub>2</sub>O en nuestro caso) o bien al disminuir el contenido de Germanio en las muestras.

### 3.2 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X se exhiben en la figura 3-2. El comportamiento de las graficas para la muestra 1 y 2 que son más ricas en contenido de Dióxido de Germanio, presentan una similitud entre ellas. Mientras que para las muestras 3, 4

y 5 sus graficas son parecidas lo cual nos puede indicar que la microestructura en este tipo de muestras también es muy parecida.



Figura 3-2. Resultados obtenidos en el análisis de Rayos X

Las muestras 1 y 2 están ligeramente desfasadas a menores ángulos si las comparamos con el resto de las muestras. La banda ancha característica de los vidrios 1 y 2 tiene un ancho de banda que fluctúa en el rango de 14° a 42°, lo cual indica que la red tiende a ordenarse en esta posición.

Con respecto a las muestras 3, 4 y 5 el desfasamiento de sus máximos en las bandas es de 4° a 5° y sus bandas son más anchas que las otras muestras. De forma general puede decirse que el material es amorfo y que para los vidrios de más alto contenido en Germanio su estructura es ligeramente diferente que para el resto de los vidrios. También cabe mencionar que los máximos de las bandas se recorren a mayores ángulos lo cual marca una ligera tendencia que a medida que variamos la proporción de Dióxido de Germanio y de Oxido de Sodio la estructura

sufre mínimos cambios. Las muestras con mayor contenido de Germanio presentan más orden en su estructura. En aproximadamente 18° se observa para las muestras 3, 4 y 5 un pequeñísimo hombro, el cual podría asociarse con los patrones de difracción característicos del Dióxido de Germanio (Jang, Koo et al. 1999). Por otro lado el pico máximo de la banda de 14° a 42° tiene lugar en aproximadamente 28° para todas las muestras, tal valor podría estar relacionado con los patrones de difracción característicos del Dióxido de Cerio (Yue and Zhou 2007). Cabe enfatizar una vez más que el hecho de que a pesar de que dichos valores máximos pueden asociarse con tales patrones de difracción, el difractograma de manera general nos muestra un material amorfo, dado que en ningún momento se presentan picos "definidos" (tal como en los patrones de difracción correspondientes a materiales cristalinos en las bases de datos utilizadas por difractómetros)

### 3.3 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (ATD) nos muestra los cambios de calor producidos en la muestra estudiada en función de la temperatura, cambios que se manifiestan por la aparición de efectos endotérmicos o de efectos exotérmicos. Así pues, un termograma indica a que temperatura se produce cada uno de esos efectos, si las reacciones que lo determinan transcurren con absorción o con desprendimiento de calor y cuál es la cantidad de calor consumido o cedido por la muestra. Las reacciones de descomposición, las de disociación gaseosa, las evaporaciones y las fusiones son endotérmicas, mientras que las oxidaciones, las cristalizaciones, las desvitrificaciones y algunas transformaciones cristalinas son exotérmicas.

Las sustancias cristalinas funden a una temperatura constante y definida, mientras que las amorfas como el vidrio lo hacen de un modo gradual y en un intervalo de temperatura amplio (ver figura 3-3). Sin embargo bajos ciertas condiciones, una sustancia amorfa adquiere características cristalinas, como sucede con el vidrio que puede cristalizar cuando permanece largo tiempo en reposo o por calentamiento (Alarcón, Guillem et al. 1979).



Figura 3-3. Efecto de la temperatura en la entalpia de una fusión (en la formación de vidrio).

Ś

La amplitud del intervalo de transición (también llamado de transformación, de congelación o de relajación) depende en cada caso de la velocidad con que se lleve a cabo el enfriamiento. El hecho de que exista esta dependencia respecto al tiempo demuestra que no se ha alcanzado un equilibrio termodinámico (Navarro 2003). Si existiera una discontinuidad entre el estado del líquido subenfriado y el estado vítreo, podría hablarse de una temperatura de transición fija "Tg". Como en general no sucede así, resulta más correcto referirse al intervalo de transición que a una temperatura determinada. No obstante, se acostumbra a considerar a esta temperatura como la frontera entre la forma plástico-viscosa y la forma rígida de un vidrio. El fenómeno de congelación en los vidrios es puramente formal, ya que durante el sub-enfriamiento de un vidrio nunca se establece un equilibrio termodinámico (Güeto 2005). Como consecuencia de su estado de deseguilibrio termodinámico, una sustancia en estado vítreo posee una energía interna más elevada que la que le correspondería en estado cristalino. Por eso la cristalización del vidrio es siempre un fenómeno exotérmico (por lo tanto no puede ser calculado el calor latente (Rao 2002). El hecho de que, sin embargo, los vidrios puedan

mantenerse indefinidamente a temperatura ambiente sin que cristalicen se debe a que su viscosidad, prácticamente infinita, impide su desvitrificación.

De todo lo anteriormente expuesto, se deduce que los vidrios son sustancias termodinámicamente inestables. El hecho de que los vidrios no se sometan a las leyes termodinámicas ni cristalográficas y no se ajusten a compromisos estequiométricos definidos permite calificar al estado vítreo como estado excepcional de la materia. Estas circunstancias hacen mucho más difícil su estudio e impiden el cálculo de ciertas propiedades térmicas, así como el establecimiento de modelos estructurales generales (Navarro 2003).

El estudio de las reacciones que tienen lugar durante el complejo proceso de formación de vidrio requiere de diversas técnicas instrumentales, unas que proporcionen información sobre la naturaleza de las sucesivas transformaciones físicas y químicas que experimenta la mezcla y sobre las temperaturas a las que aquellas se producen. Los resultados de ATD permiten darnos cuenta de las variaciones calorimétricas producidas en las muestras estudiadas en función de la temperatura, variaciones que se manifiestan por la aparición de efectos endotérmicos o efectos exotérmicos.

La Figura 3-4(a) muestra las gráficas correspondientes a análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico. Podemos observar que todas las muestras entre 20 y 400°C exhiben un "hombro" que es más pronunciado desde la M1 hasta la M5, que puede ser debido al reordenamiento estructural del vidrio antes de llegar a la Tg o temperatura de transición vítrea. Es interesante ver que precisamente el M5 que es el que da lugar a más picos de cristalización de fases, es también el que muestra más pronunciado este "reordenamiento" lo cual es coherente ya que contiene el mayor porcentaje de óxido alcalino (Doremus 1994).

Como puede ser visto en la figura 3-4(b) La Tg no se aprecia, aun realizando una amplificación para las graficas correspondientes a los vidrios M2 y M3. Aun sin embargo, se puede ver un pequeño escalón para la M1, alrededor de

44

los 485°C, el cual puede asociarse a la temperatura de transición vítrea. Para la muestra M4 está alrededor de los 540°C por el pequeño o suave "endo" o escalón que hay sobre esa temperatura y en el M5 se puede apreciar claramente a 530°C (Yang, Xu et al. 2004).



Figura 3-4. a) Resultados obtenidos del ATG y ATD. b) Ampliación de las graficas ATD (con el fin de identificar la Tg de la muestra M1).

En los termogramas se puede observar para la muestra 1 un débil y pequeño pico exotérmico alrededor de los 837°C que se relaciona con posibles transformaciones cristalinas de grupos Germanatos de Sodio (Navarro 2003).

Para la muestra 2 se puede ver que existe un pico endotérmico en 873°C el cual puede estar asociado al inicio de la fusión de la mezcla activada por el óxido de sodio que se encuentra en una proporción del 10% en peso y que juega el rol como óxido fundente (CRC-Handbook 1986).

Con respecto a la muestra 3 también se exhibe un pico endotérmico y otro de tipo exotérmico, el primero se encuentra cercano a 967°C, marcándonos la fusión de la mezcla vítrea de todos los componentes que la constituyen. El pico exotérmico que se localiza alrededor de los 956°C está asignado a un efecto de cristalización del germanio con el Sodio (Sharpe 1993).

En cuanto a la muestra 4 éste tipo de vidrio es muy estable ya que no presenta absorción o desprendimiento de calor por lo que en la gráfica no se refleja ningún tipo de banda o pico característico de liberación o absorción de calor.

La muestra 5 presenta cinco efectos endotérmicos (observados en la Tabla 3-2) éstos pueden ser debidos a reacciones de descomposición, de disociación gaseosa, y fusiones relacionadas con el óxido de sodio y el óxido de germanio. Ya que como se puede apreciar hay cinco "endos" en 590°C, 690°C, 722°C, 744°C y 822°C los cuales corresponden al proceso de descomposición del carbonato de sodio que empieza a una temperatura arriba de los 400°C (CRC-Handbook 1986) la reacción es la siguiente:

 $Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O+CO_2\uparrow$ 

También pueden observarse tres procesos exotérmicos a 712°C, 734°C y a 834°C motivados por la cristalización de tres fases cristalinas relacionadas con 2Na<sub>2</sub>O.9GeO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O.GeO<sub>2</sub> (M. Krishna Murthy 2006).

Tabla 3-2. Efectos Endotérmicos y Exotérmicos presentados en la muestra 5 (Anexadas temperaturas de fusión de componentes de las muestras)

Endotérmico	Exotérmico	Punto de Fusión
590 °C	712 °C	851 °C Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
690 °C	734 °C	1083 °C Na <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
722 °C	834 °C	2400 °C CeO(IV)
744 °C		
822 °C		

Cabe mencionar que todos los efectos exotérmicos relacionados a las transformaciones cristalinas no son detectados por DRX, lo que se aprecia por DRX es una tendencia a ordenarse la red, cuando se ven claramente las bandas anchas típicas de los vidrios.

De manera general los vidrios obtenidos muestran un comportamiento similar entre ellos, excepto por los vidrios 2 y 5 que presentan más actividad endotérmica y exotérmica además, puede observarse que a medida que crece la proporción de oxido de sodio se incrementa la intensidad y el ancho de las bandas.

El análisis térmico gravimétrico, indica pérdidas de peso en todas las muestras desde los 950°C lo cual puede estar relacionado con volatilizaciones de los componentes. Por otra parte, se observa una continua ganancia de peso hasta un poco más de los 950°C en las muestras M4 y M5 que puede ser consecuencia de oxidaciones de los componentes ya que al formar los grupos funcionales, analizados previamente en Infrarrojo (IR), el Ge<sup>+4</sup> cambia a Ge<sup>+6</sup> (D.Di Martino 2001).

#### 3.4 Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de la Figura 3-5(a) presentan las bandas de absorción correspondientes a los vidrios obtenidos en nuestra investigación, podemos observar bandas de alta frecuencia en el rango de  $3000 - 3560 \ cm^{-1}$  así como también una serie de bandas de baja frecuencia que cubren un rango de  $500 - 1700 \ cm^{-1}$ . Las variaciones más notables en la absorción se encuentran en la región de baja frecuencia. Se ubica a simple vista la banda de mayor intensidad que va desde los  $700 - 1100 \ cm^{-1}$ . Apreciándose alrededor de los  $500 - 600 \ cm^{-1}$  un conjunto de bandas menos intensas, de comportamiento similar entre ellas. Cerca de los  $1400 \ cm^{-1}$  se ve un pico bien definido y de gran intensidad, así como también es notable un pico menos intenso alrededor de los  $1600 - 1650 \ cm^{-1}$ .

Hosono y Abe(Hosono and Abe 1989) encontraron que vidrios de  $GeO_2$ tienen solamente un pico de absorción en aproximadamente 3550  $cm^{-1}$  en alta frecuencia, el cual fue atribuido a la vibración de OH<sup>-</sup> enlazado a Ge (enlaces Ge-OH<sup>-</sup>). Cuando introducimos Dióxido de sodio (Na<sub>2</sub>O ó soda) de 5% (fracción molar) al Dióxido de Germanio ( $GeO_2$ ) ésta banda cambia alrededor de los 3500

47

 $cm^{-1}$ . En nuestros vidrios el pico que reporta Hosono y Abe aparece alrededor de los 3410  $cm^{-1}$  para los vidrios 1, 4 y 5 en mayor intensidad y para el vidrio 2 aparece la banda en la misma posición pero menos intensa, para el vidrio 3 la banda se desvanece porque esta banda en 3410 cm<sup>-1</sup> se debe a una combinación de estiramientos mas doblamientos de grupos terminales OH los cuales están conectados al catión tetraedral Ge (Scholze 1960; Langer, Mackler et al. 1974) ahora bien, el incremento de Na<sub>2</sub>O hace que cambie la coordinación de los grupos GeO<sub>4</sub> a GeO<sub>6</sub> produciéndose una anomalía en la estructura. Esta anomalía se ve reflejada en el vidrio M3 el cual contiene la cantidad de 15% en peso de Na<sub>2</sub>O y esta proporción genera grupos GeO<sub>6</sub> y estos GeO<sub>6</sub> no permiten que los OH se enlacen a los iones Ge y al no lograr formar el enlace vibracional Ge-OH la banda de absorción tiende a desaparecer. A medida que se incrementa el contenido de oxido de sodio la intensidad de esta banda va disminuyendo, es decir, es inversamente proporcional a la cantidad de sodio en la muestra. Este resultado coincide con las observaciones previas de Hall y Shelby (Hall and Shelby 2004) quienes realizaron este estudio variando de 0 a 10 % de Na<sub>2</sub>O en sus muestras.

Bandas de absorción ubicadas en el rango de 500 a 900  $cm^{-1}$  han sido atribuidas a alargamientos activos y deformaciones en modos de vibración Ge-O-Ge y O-Ge-O (Simon, Ardelean et al. 2000) la región de absorción de 800 a 850  $cm^{-1}$  en los espectros es la vibración característica de coordinación 4 y coordinación 6 en la estructura del vidrio. De acuerdo a Rachkovskaya y Zakharevich (Rachkovskaya and Zakharevich 2007) las bandas de absorción en 880 y 720  $cm^{-1}$  en los espectros de vidrios de germanato son asignados a  $GeO_4$  y  $GeO_6$  respectivamente. El pico en 750  $cm^{-1}$  fue asignado a la absorción de vibración de  $GeO_6$  octaedral por Simón y colaboradores (Simon, Ardelean et al. 2000). Para la región de 500 a 650  $cm^{-1}$ se han dado varias intrerpretaciones. Henderson y Fleet(Henderson and Fleet 1991) asignaron las bandas de 425 y 515  $cm^{-1}$  en vidrios de germanatos (en sus espectros) a los estiramientos simétricos en enlaces Ge-O-Ge en anillos de cuatro y tres enlaces respectivamente. Verweij y Buster (Verweij and Buster 1979) por otro lado, asignaron la misma banda (cerca de 530 $cm^{-1}$  en su caso) al estiramiento simétrico de los enlaces Ge-O-Ge, mientras que un estudio realizado en el INESC ID (Instituto superior técnico en Portugal) asignaron bandas en 600 y  $650cm^{-1}$  a los mismos estiramientos simétricos ocurridos en cristales sodio-germanatos los cuales contenían átomos de Germanio en coordinación seis. Basándose en que el polvo de cristal de  $GeO_2$  presenta tres bandas principales alrededor de 580, 550 y 520  $cm^{-1}$ atribuidas a éste material en su forma de cuarzo. Por otro lado, Terakado N y Tanaka K (Terakado and Tanaka 2008) asignaron las bandas en 1410 y 1430 a estiramientos vibracionales asimétricos de enlaces del modo Ge-O-Ge.

En el presente trabajo tenemos una intensa banda que cubre la región de 700 a 1100  $cm^{-1}$ , cuyo mínimo absoluto de la banda de absorción para los vidrios M1, M2 y M3 es de 821  $cm^{-1}$ , y de 835  $cm^{-1}$  para la muestra M4, y 802  $cm^{-1}$  para la muestra M5. Para la muestra M1, M2 y M3 se observa que la intensidad de la banda es mayor que para las muestras M4 y M5, podemos observar entonces que la intensidad en las bandas es directamente proporcional al contenido de Germanio e inversamente proporcional al contenido de Sodio en nuestro sistema. Aun sin embargo el espectro de la muestra M3 presenta un comportamiento anómalo con respecto a todas las demás muestras ya que la banda de mayor intensidad se mueve hacia las bajas frecuencias cambiando a 802  $cm^{-1}$  su minimo absoluto. Esto es atribuido a la conversión del número de coordinación de los iones Ge+ de coordinación 4 (Figura 3-7) a coordinación 6 (Figura 3-8) (Xiao, Lu et al. 2008).

Otra serie de bandas en la región de baja frecuencia, se encuentra entre los 580-603  $cm^{-1}$ , las cuales podemos asignar a estiramientos simetricos de enlaces coordinación seis de Ge-O-Ge del tipo cuarzo. Podemos observar sin embargo que dichas frecuencias son realmente los centros de las bandas que estamos discutiendo, pero es visiblemente apreciable el hecho de que dichas bandas encierran en realidad una serie de frecuencias, refiriéndonos a que no tenemos picos definidos, si no, más bien bandas un poco más anchas, por lo cual podemos concluir que en realidad abarcaríamos aproximadamente de 500 a 600  $cm^{-1}$  en ellas, lo cual nos indicaría que, no solo tendremos estiramientos simétricos

coordinación seis, si no que tendremos también estiramientos simétricos coordinación cuatro, y formaciones de tipo de anillo de tres y cuatro enlaces. En la región de 1377 a 1415  $cm^{-1}$  se encuentra otra serie de picos bastante definidos, sobre todo para las muestras 4 y 5 las cuales muestran mayor intensidad a 1400  $cm^{-1}$ , a su vez, la de menor intensidad vendría a ser la que corresponde a la muestra 5, cuyo contenido de Germanio es el menor de toda la serie, de hecho para esta banda el punto máximo es más difícil de apreciar ya que el pico se atenúa demasiado debido al bajo contenido de Germanio, podemos atribuir a estas bandas enlaces del tipo Ge-O-Ge cuyos modos de vibración son asimétricos, a diferencia de la región alrededor de los 500 - 600 $cm^{-1}$  en donde se presentan dichos enlaces pero de manera simétrica(Pop, Rusu et al. 2009).

NOTA: La muestra 1 presenta un comportamiento diferente ya que en vez de ser un pico como las demás, se divide en 2 y su segundo pico se sale del rango de  $1430cm^{-1}$  cuyo valor se encuentra asignado en 1442  $cm^{-1}$ . Correspondiendo también a los modos asimétricos Ge-O-Ge.



Figura 3-5. Graficas de Espectroscopia de IR de los vidrios

Por otro lado se detecta una muy tenue banda en 1070 cm<sup>-1</sup> que aparece en la muestra 1. Esta banda puede atribuirse a CeO (Santos, Lima et al. 2008). El pico bifurcado que se localiza en 1618 cm<sup>-1</sup>es atribuido a estrechamientos de modos hidroxilos (Stolper 1982; Newman, Stolper et al. 1986; Zhang, Stolper et al. 1997; Ohlorst, Behrens et al. 2001; Mandeville, Webster et al. 2002).



Figura 3-6. Graficas de Espectroscopia de IR de los vidrios en la región de baja frecuencia (para facilitar su apreciación)



Figura 3-7. Organización Tetraedral coordinación 4



Figura 3-8. Organización Octaedral coordinación 6

#### 3.5 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman obtenidos de nuestros vidrios, son mostrados en la Figura 3-9. Como podemos observar tenemos una serie de bandas las cuales se encuentran en su mayoría bien definidas. En la región de alta frecuencia son apreciables dos diferentes picos localizados entre 780 – 873  $cm^{-1}$  los cuales presentan un comportamiento lineal en su intensidad. Por otro lado, tenemos una serie de bandas a menor frecuencia, las cuales se pueden observar en el rango de  $464 - 535 cm^{-1}$ .

Al hablar de un comportamiento lineal, nos referimos al hecho de que el pico de mayor intensidad corresponde a la muestra 5 la cual posee menor cantidad de formador ( $60\% GeO_2$ ) y a su vez, mayor cantidad de  $Na_2O$ . Así como a su vez la banda de menor intensidad corresponde a la muestra 1, siendo ésta la de mayor contenido de Dióxido de Germanio y por consecuencia una menor cantidad óxido de sodio.

Para la región de alta frecuencia numerosas investigaciones acerca de vidrios germanatos con distintos componentes han coincidido en asignar dos bandas en 860 y 962  $cm^{-1}$  las cuales se atribuyen a estrechamientos asimétricos de enlaces Ge – O – Ge en la red del vidrio (Furukawa and White 1991);. Se ha observado también, que al agregar óxidos alcalinos (como en nuestro caso el sodio) esta banda se recorre continuamente hacia menores frecuencias y una nueva e intensa banda aparece, la cual puede ser asignada a movimientos de estrechamiento simétricos de enlaces  $Ge - O^-$  (Hirokawa, Honma et al. 2008) participando también enlaces de oxígenos no puente (NBO) a 865  $cm^{-1}$ , así como también dos átomos de enlaces no puente en 780  $cm^{-1}$  para vidrios Germanatos conteniendo Sodio.

Hirokawa, Honma y Komatsu (Hirokawa, Honma et al. 2008), definieron en su investigación un pico alrededor de 500  $cm^{-1}$  asignado a estrechamientos vibracionales simétricos de enlaces Ge - O - Ge. Verweij y Buster (Verweij and Buster 1979) por otro lado, asignaron la misma banda, refiriéndose nuevamente a

52

vibraciones y estrechamientos simétricos en enlaces de Ge – O – Ge solo que en su caso llegando a 530  $cm^{-1}$ . Dichas bandas cambian a mayores frecuencias con el incremento de óxidos alcalinos, lo cual puede ser asociado al decrecimiento en la media del ángulo de enlace intertetrahedral. Así como también ellos definieron un pico en 750  $cm^{-1}$  con un hombro alrededor de 800  $cm^{-1}$  el cual designaron como vibraciones de enlaces  $Ge - O^-$  con dos átomos de oxígenos no puente.

Dos Santos asigna en sus espectros Raman un pico único en 464.5  $cm^{-1}$  el cual se relaciona con la existencia del Cerio (Santos, Lima et al. 2008).

Con respecto a nuestras muestras se observa para el vidrio 1 (en la Figura 3-9) una pequeña banda en  $464cm^{-1}$  (Cerio puro) la cual desaparece para los vidrios 2, 3 y 4, y reaparece un hombro en 475  $cm^{-1}$  para la muestra 5. De manera general puede mencionarse que a mayor proporción de oxido de Germanio la banda característica del Cerio es más intensa, pero a medida que decrece la proporción de óxido de Germanio, la banda se desvanece hasta quedar en forma de un hombro recorriéndose a frecuencias mayores. No sabemos con exactitud si el incremento de la proporción de óxido de sodio tienda a desaparecer la banda del óxido de cerio ya que para la muestra 5 con menor contenido de óxido de Germanio y mayor proporción de óxido de Sodio está presente a mayor frecuencia el hombro que se relaciona con Cerio puro.

En nuestros espectros Raman tenemos que el incremento del oxido de sodio, aumenta la intensidad de las bandas en estos espectros así podemos observar que la banda con menor cantidad de óxido de sodio es menos intensa que la que posee mayor proporción de óxido de sodio. Y el efecto puede ser observado en la zona de los  $700 - 1000cm^{-1}$  donde el comportamiento se denota de manera lineal. En la región de 400 a  $700 cm^{-1}$  la banda mas intensa corresponde al vidrio con menor proporción de óxido de Germanio y mayor proporción de óxido de Sodio, en esta región la banda de las muestras 1 y 5 presentan un comportamiento inverso respecto a la forma propia de las bandas. Por otro lado los resultados obtenidos del vidrio 2 son más similares a los observados en la grafica marcada como 5 (azul) pero es de intensidad menor,

53

mientras que los resultados obtenidos de los vidrios 3 y 4 el comportamiento es diferente a las muestras antes mencionadas.

La banda en 780 cm<sup>-1</sup> puede relacionarse con la formación de enlaces no puente en estrechamientos simétricos de enlaces Ge-O<sup>-</sup> y la banda en 873 cm<sup>-1</sup> revela la presencia de estrechamientos asimétricos de enlaces Ge-O-Ge.

Analizando con más detalle se ve una modificación en la posición de la principal banda alrededor de los 522  $cm^{-1}$ . La intensidad de esta banda decrece en un 50% mientras que la longitud de onda aumenta ligeramente a 535  $cm^{-1}$  por efectos del óxido de Sodio. En la región de 700 a 400  $cm^{-1}$  las graficas presentan un comportamiento anómalo por efecto del contenido del óxido de sodio. Ya que las muestras que contienen 10% de óxido de sodio hasta 20% óxido de sodio, en esta zona del espectro presentan un comportamiento muy diferente porque precisamente la cantidad que contienen de óxido de sodio da lugar a este comportamiento, conociéndose a este fenómeno como anomalía de los germanatos (Navarro 2003), la cual explica Fernández Navarro en su libro *El Vidrio,* el autor explica:

"Una característica singular de los vidrios de germanatos alcalinos es que presentan una anomalía comparable a la de los vidrios de borato que, a semejanza con estos, se manifiesta en función del porcentaje molar de óxido alcalino que contengan. Esta anomalía es especialmente llamativa en la variación de la densidad y el índice de refracción en función del porcentaje molar del  $R_2O$ , y alcanza valores máximos para contenidos de óxido alcalino del 12 al 15% (Hoppe, Kranold et al. 2000); (Ivanow, Ewstropjew et al. 1962); (Osaka, Takahashi et al. 1985). Basándose en el hecho de que el germanio puede adoptar dos coordinaciones, su comportamiento anómalo se había interpretado considerando que para pequeños contenidos de  $R_2O$  predominaban los grupos [ $GeO_4$ ] y que al aumentar el contenido de óxido alcalino aumentaban las coordinaciones octaédricas. Sin embargo Henderson y Fleet (Henderson and Fleet 1991) han desarrollado un nuevo modelo que propone la existencia de anillos formados por tres tetraedros [ $GeO_4$ ], que sufren una distorsión al ir aumentando la incorporación del oxido alcalino y, como consecuencia un alargamiento de los enlaces Ge-O. Los máximos del índice de refracción y de la densidad coinciden con la saturación de la red en anillos tetraédricos. A partir de este momento, la entrada de nuevas cantidades de óxido alcalino provoca los puntos de rotura de los anillos, dando lugar a un aumento del volumen molar del vidrio y a una disminución de su densidad y de su índice de refracción" En nuestros vidrios las bandas en 520 cm<sup>-1</sup>.



Figura 3-9. Resultados obtenidos del análisis de espectroscopia Raman.

## 3.6 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

Los resultados obtenidos mediante este análisis se muestran en la figura 3-10 cuya energía de enlace se encuentra en el rango de 1 a 1100 eV. El núcleo de los picos de sodio, cerio, oxigeno y germanio juntos corresponden a los rayos X Auger las líneas inducidas por dichos elementos se encuentran identificadas y marcadas (O KLL, C KVV, Ge LMM y Na KLL). Los picos en la región de energía de enlace de 280-300 corresponden C 1s cuyo nivel de núcleo se encuentra a 284.75 eV.

Esta alta intensidad en los picos es atribuida a la presencia de impurezas en los polvos del vidrio. Ningún otro contaminante fue detectado. A 1074 eV tenemos la energía de enlace de los fotoelectrones de Na 1s cuyo núcleo se observa más intenso para el vidrio con mayor contenido de Na<sub>2</sub>O. En la región de 880-900 eV se presenta un pico doble de fotoelectrones Ce 3d, esta división se debe a la presencia de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, también se puede apreciar un pico correspondiente a Ge 3d alrededor de 30 eV es menos intenso para mayores contenidos de Na<sub>2</sub>O como se esperaba. Respectivamente se encontraron también picos correspondientes a fotoelectrones Ge 3p<sub>3</sub> en todos los vidrios, sin embargo no son tan visibles en este análisis general.



Figura 3-10. Resultados obtenidos del análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

El contenido de  $Ce_2O_3$  se mantuvo constante para todas las composiciones en las muestras. La figura 3-11(a) nos demuestra que no hay un cambio visible en la posición de los picos de  $Ce3d_{5/2}$  y que tampoco son afectados por el incremento de Na<sub>2</sub>O. En el caso del  $Ce_2O_3$ ,  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  las líneas presentan ciertas divisiones lo cual puede ser observado en los picos de los espectros en la figura 3-11(a). El Ce(III) presenta dos multipicos para cada línea fotoelectrónica mientras que el Ce(IV) muestra 3, el tercer pico está localizado alrededor de los 916 eV(Larachi, Pierre et al. 2002); (Mekki 2005). Tal como podemos observar en la figura 3-11(a) no fue posible detectar este tercer pico en ninguno de los vidrios bajo las condiciones de este análisis.



Figura 3-11. a) Espectros de alta resolución para el espectro con núcleo en Ce 3d;b) Picos de Ce 3d para las muestras 1 y 5 con cuatro picos individuales (o líneas) correspondientes a los iones de Ce(III)

Aunque la presencia de iones Ce (IV) no fue detectada, se llevo a cabo un ajuste utilizando los spin-órbita de Ce3d para determinar la posición de los picos y sus componentes. El conjunto de los cuatro picos ( $u_1$ ,  $u_1$ ',  $u_0$  and  $u_0$ ') propuesto por J. L. Rygel y C. G. Pantano (Rygel and Pantano 2009) para Ce(III) en vidrios alumino-silico-fosfatos conteniendo cerio fue utilizado como referencia. La energía de enlace de los valores para cada componente se ajusta según se indica:  $u_1 = 883.1 \text{ eV}$ ,  $u_1$ '=886.5 eV,  $u_0 = 901.3 \text{ eV}$  y  $u_0$ '=905.4 eV. El promedio de ancho completo (FWHM) utilizado para ajustar cada componente fue  $u_1$  (2.8),  $u_1$ ' (2.1),  $u_0$  (3.5) y  $u_0$ ' (4.6). En la figura 3-11(b) el espectro mejor ajustado de Ce 3d fue para vidrios con el más bajo y más alto contenido de óxido de sodio. No queda claro porque el spin-orbita del Ce 3d dividido cambio a valores mayores de energía de enlace que los reportados en la literatura. Cabe hacer énfasis en el hecho de que no hay trabajos previos acerca del sistema Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> y queda cierta

incógnita sobre el efecto del  $Ce_2O_3$  en el sistema en estudio. Es probable que el agregado de los lones de Ce(III) genere cambios en la estructura de los anillos de GeO<sub>2</sub> contenidos en la red vítrea.

### 3.7 Análisis de fotoluminiscencia

La Figura 3-12 muestra el espectro de emisión a temperatura ambiente de cada uno de los vidrios de la serie estudiada en este trabajo. La fotoluminiscencia observada, al ser excitados en 280 nm, consiste en una banda ancha que va desde los 320 nm a los 540 nm y con un máximo alrededor de los 360 nm. Emisiones con características similares ha sido observada en otros materiales vítreos contaminados con iones de Ce<sup>3+</sup>(Caldiño, Alvarez et al. 2012), y de manera que al comparar las características espectroscópicas de emisiones de la muestras estudiadas con las reportadas previamente, se puede afirmar que la emisión que se presentan en nuestras muestras, son producto de la desexcitación de los iones de Cerio, al estado base. En particular a la transición electrónica 5d a la del estado 4f del ion Cerio (Ce<sup>3+</sup>).



Figura 3-12. Resultados obtenidos del análisis de Luminiscencia

Es factible esta identificación dado que los materiales estudiados en este trabajo, fueron fabricados a base de Óxidos de Cerio, de Germanio y Sodio y estos últimos no exhiben transiciones electrónicas en la región visible del espectro electromagnético.

Por otra parte en la fotoluminiscencia, no es posible apreciar un cambio significativo de las características espectrales (la forma, ancho y posición de la banda de emisión) respecto a la composición de los vidrios.

#### CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos vidrios en el sistema ternario Na<sub>2</sub>O-CeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> en tonalidades circundantes al color ámbar (oscuro). Coloraciones adquiridas por el tipo de iones que intervienen en la composición química de estos materiales. Observándose que para la menor proporción de óxido de sodio predomina el color ámbar oscuro, pero tiende a disminuir su tonalidad (aclarándose) al incrementar la proporción del óxido de sodio, el cual normalmente le confiere al vidrio una coloración naranja, pero en esta matriz vítrea el color oscuro solo tiende a esclarecerse dando como resultado un ámbar debido a los enlaces inter-iónicos del cerio y el óxido de sodio responsables de este efecto.

Los patrones de DRX muestran la banda ancha característica de materiales amorfos, asegurándonos de esta manera que los materiales obtenidos son vidrios.

Los espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojo muestran un cambio en la coordinación tetraedral (GeO4) a octaédrica (GeO6) producto del efecto del óxido de sodio sobre la red vítrea (como se menciono anteriormente, tal comportamiento es conocido como anomalía de los germanatos).

Además los enlaces vibracionales simétricos Ge-O-Ge así como los asimétricos Ge-O- fueron detectados por infrarrojo y comprobados también por espectroscopia Raman.

El comportamiento del sodio y del óxido de cerio en la red vítrea hace que los BO se vean destruidos por los iones sodio y los iones cerio, generando la formación de NBO (detectados por XPS) que cambian la simetría de la red vítrea y permite que se sustituyan los oxígenos por estos iones. Un efecto de la permanencia del ion cerio es que los vidrios presentan luminiscencia con transiciones 5d  $\rightarrow$  4f dándole a estos vidrios aplicaciones como vidrios láser y futuras fibras ópticas (Zhou, Lin et al. 2011) que entrarían a usarse en las telecomunicaciones por la nitidez de la señal que conducen las fibras ópticas de germanio. Dentro de las potenciales aplicaciones de estos materiales esta también su capacidad de centelleo.

Estos materiales vítreos son estables a altas temperaturas según lo demuestran los análisis térmicos diferenciales. La estabilidad a la que nos referimos va en el sentido de que no hay liberaciones o absorciones de calor hasta los 800°C siendo la M4 la mejor de todas.

Cabe mencionar que al someterse los vidrios de este sistema ternario a la luz laser o alguna fuente de calor, estos no se disuelven, no se diluyen ni desaparecen, es decir, mantienen su rigidez mecánica (aproximadamente hasta los 800°C)
### Referencias

Alarcón, J. (2003). "Quimica de Materiales Cerámicos."

- Alarcón, J., C. Guillem, et al. (1979). Caracteristicas de las materias primas utilizadas. Estudio de pastas de loza calcarea, Jornadas científicas de ceramica y vidrio.
- Álvarez, J. L. L. (1987). "ceramica" en Tecnicas de Laboratorio en prótesis fija.
- Bale, S., S. Rahman, et al. (2008). "Role of Bi2O3 content on physical, optical and vibrational studies in Bi2O3–ZnO–B2O3 glasses." Journal of Alloys and Compounds **460**: 699-703.
- Beaty, D. R. and D. J. Kerber (2003). "Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry."
- Bufalá, R. d. (1971). "La coloracion de los vidrios de silicato por elementos de transicion."
- Caldiño, U., E. Alvarez, et al. (2012). "Cold and warm white light generation using  $Zn(PO_3)_2$  by  $Ce^{3^+}$ ,  $Dy^{3^+}$ , and  $Mn^{2^+}$ ." Journal of Luminescence **132**: 2077-2081.
- CRC-Handbook (1986). CRC Handboook of Chemistry and Physics.
- D.Di Martino, L. F. S., A.C. Marques, R.M Almeida (2001). "Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **293**(295): 394-401.
- Doremus, R. H. (1994). Glass Science.
- Ferraro, J. R., K. Nakamoto, et al. (2003). "Introductory Raman Spectroscopy." Academic Press.
- Furukawa, T. and W. B. White (1991). "Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. IV. Alkali-silico-germanate glasses."
- Ganguli, M. and K. J. Rao (1999). "Structural Role of PbO in Li2O–PbO–B2O3 Glasses." <u>Journal of</u> <u>Solid State Chemistry</u> **145**(1): 65-76.
- Grañon, P. S., A. S. A. A. G. d. L. Santa, et al. (2008). "Raman Spectroscopic Technique: A Tool for the Characterization of Acid Mine Drainage." <u>Macla</u> **10**: 140-141.
- Grundy, A. N. (2007). Thermodynamic Optimization of the CaO-B2O3 SiO2 system. École Polytechnique de Montréal.
- Güeto, J. M. (2005). Tecnologia de los materiales ceramicos.
- Hall, M. M. and J. E. Shelby (2004). "Phys. Chem. Glasses." 45(5): 283-290.
- Henderson, G. S. and M. E. Fleet (1991). "J. Non Cristal Solid." 134.
- Hirokawa, N., T. Honma, et al. (2008). "Microfabrication of U-Shaped Grooves on the Surface of BaO-TiO2-GeO2 Glass by YAG Laser Irradiation and Selective Chemical Etching." <u>The</u> <u>American Ceramic Society</u>.
- Hoppe, U., R. Kranold, et al. (2000). "The structure of potassium germanate glasses-a combined X-ray and neutron scattering study." J. Non Cristal Solid **278**: 99-114.
- Hosono, H. and Y. Abe (1989). "J. Am. Ceram. Soc." 72(1): 44-48.
- Ivanow, A. O., Ewstropjew, et al. (1962). "La estructura de vidrios de germanato sencillos (original en ruso)."
- Jang, J. H., J. Koo, et al. (1999). "Photosensitivity of germanium oxide and germanosilicate glass sol-gel films." Journal of Non-Crystalline Solids **259**: 144-148.
- Krömer, H. (1973). Die Untersuchung der Glasstruktur mit Röntgenstrahlen.
- Langer, A., A. Mackler, et al. (1974). "Electron microscopical investigations of asbestos fibers."
- Larachi, F., J. Pierre, et al. (2002). "Ce 3d XPS study of composite CexMn1-xO2-y wet oxidation catalysts." <u>Applied Surface Science</u> **195**: 236-250.
- M. Krishna Murthy, J. A. (2006). "Studies in Germanium Oxide Systems: II, Phase Equilibria in the System Na2O—GeO2." Journal of the American Ceramic Society **47**(9): 444-447.
- Mandeville, C., J. Webster, et al. (2002). "Determination of molar absorptivities for infrared absorption bands of H2O in andesitic glasses." <u>American Mineralogist</u>.

- Mekki, A. (2005). "X-ray photoelectron spectroscopy of CeO2-Na2O-SiO2 glasses." <u>Journal electron</u> <u>spectroscopy and related Phenomena</u> **142**: 75-81.
- Nakamoto, K. (1997). "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(Part A)." John Wiley & Sons, Inc.
- Navarro, J. M. F. (2003). El vidrio.
- Newman, S., E. M. Stolper, et al. (1986). "Measurement of water in rhyolitic glasses: calibration of an infrared spectroscopic technique." <u>American Mineralogist</u> **71**.
- Ohlorst, S., H. Behrens, et al. (2001). "Compositional dependence of molar absorptivities of nearinfrared OH- and H2O bands in rhyolitic to basaltic glasses." <u>Elsevier</u> **174**(1-3): 5-20.
- Osaka, A., K. Takahashi, et al. (1985). "The elastic constant and molar volume of sodium and potassium germanate glasses and the germanate anomaly." J. Non Cristal Solid **70**: 243-252.

Pop, L., M. B. T. Rusu, et al. (2009). "FTIR spectroscopic study of some lead germanate glasses."

- Rachkovskaya, G. E. and G. B. Zakharevich (2007). "Appl spectrosc." 74(1): 86-89.
- Rao, K. J. (2002). Structural Chemistry of Glasses.
- Rincon, J. M., P. Callejas, et al. (1989). "Fractografia de vidrios y materiales vitrocerámicos " Instituto de Cerámica y Vidrio **28**(4): 257-267.
- Rosencwaig, A. (1980). "Photoacoustic and Photoacoustic Spectroscopy." Jhon Wiley & Sons.
- Rygel, J. L. and C. G. Pantano (2009). "Synthesis and properties of cerium aluminosilicophosphate glasses." Journal of Non-Crystalline Solids **355**: 2622-2629.
- S, R., S. S, et al. (2008). "Effect of ZnO/CdO on the structure and electrical conductivity in Li2O·MO·Bi2O3·B2O3 glasses (M=Zn, Cd)." <u>Journal of Physics and Chemistry of Solids</u> **69**(7): 1855–1860.
- Santos, M. I. D., R. C. Lima, et al. (2008). "Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method." <u>Elsevier</u>.
- Scholze, H. (1960). "Zur Frage der Unterscheidung zwischen H2O Molekeln und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralen."
- Sharpe, A. G. (1993). Quimica Inorganica.
- Simon, S., I. Ardelean, et al. (2000). Solid State Commun.
- Stolper, E. (1982). "Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study." <u>Contributions to</u> <u>Mineralogy and Petrology</u> **81**(1): 1-17.
- Terakado, N. and K. Tanaka (2008). "J. Non-Crystal. Solids." 354.
- Verweij, H. and J. H. J. M. Buster (1979). "Non-Cryst. Solids " 34: 81.
- Warren, B. E. (1934). "X-Ray Determination of the Structure of Glass." J. Amer. Cer. Soc **17**(12): 249-254.
- Xiao, Z. H., X. Lu, et al. (2008). "Structure and property of multicomponent gemanate glass containing Y2O3."
- Yang, Z., S. Xu, et al. (2004). "Thermal stability and optical transition of Er3+ in sodium-leadgermanate glasses." Journal of Materials Science **39**(11): 3641-3646.
- Yue, W. and W. Zhou (2007). "Porous crystals of cubic metal oxides templated by cage-containing mesoporous silica." Journal of Materials Chemistry.
- Zhang, Y., E. M. Stolper, et al. (1997). "Kinetics of the reaction H2O+O=2OH in rhyolitic and albitic glasses: Preliminary results."
- Zhou, B., H. Lin, et al. (2011). "Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodiumgermanium-gallate glasses " <u>Optical Society of America</u>.

ANEXOS

# INFRARED SPECTRA AND X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY STUDY OF Ce<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> GLASSES

J. Alvarado-Rivera<sup>1</sup>, D. A. Rodríguez-Carvajal<sup>2,3</sup>, M. C. Acosta-Enríquez<sup>1</sup>, Aned de Leon<sup>1</sup>, M. B. Manzanares<sup>2</sup>, Ma. E. Zayas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, Hermosillo 83000, Sonora, México.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 1626, Hermosillo 8300, Sonora, México.

<sup>3</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31109, México.

Keywords:Ce 3d, FT-IR, Bridging oxygen, Non-bridging oxygen.

#### Abstract

Germanate glasses have potential applications as optical fibers and rare earth ions doped materials are good candidates for optical, lasing and magnetic applications. In this work  $Ce_3O_2-Na_2O$ -GeO<sub>2</sub> glasses were prepared by powder fusion varying the Na<sub>2</sub>O content, x, from 0.3 to 0.05 with a  $Ce_3O_2$  content fixed at 0.10. The fusion process in the oven was taken at a temperature of 1350 °C. Synthesized glasses were analyzed by FT-IR and XPS in order to obtain information about the glass structure and cerium oxidation state and how it enters the glass network. FT-IR reveals the presence of germanium and cerium oxide principal absorption bands. The Ce 3d spin-orbit doublet from XPS spectra was curve fitted to determine Ce oxidation state, according to results cerium is predominantly present as Ce (III). The O 1s spectra was also curve fitted with to components corresponding to the non-bridging oxygen (NBO) and bridging oxygen (BO).

#### **1. Introduction**

It is known that in general, the oxides glasses show interesting electrical, magnetic and optical properties, as well as good chemical stability and mechanical resistance [1].Germanate glasses belong to these new types of materials, and offer good possibilities for advances in a wide variety of applications [2]. These glasses are of interest for technological applications such as optical fibers in infrared transmitting window have stimulated extensive investigation of their properties. The outer electronic structure of germanium is the same as for silicon, but its atomic radius is greater. This suggests a weaker bonding between germanium and oxygen, which leads to better infrared transmission than that of silicon. The better infrared transmission is what makes germanates so attractive [3]. Germanates and GeO<sub>2</sub> containing glasses have become important materials

in the telecommunications and optics industries. Knowing more about these materials is important for understanding the derived products. When a modifier oxide is added to GeO<sub>2</sub> glass, the behavior of some physical properties undergoes an inflection with modifier content at certain composition. The exact position for the appearance of the maximum or minimum is dependent on the nature of the modifier ions [4-5]. This behavior is termed the "germanate anomaly" and was first observed in alkali-germanate glasses [6-8]. The structural origin of the germanate anomaly remains a matter of controversy in the literature [9]. For interpreting their results on binary sodium germinate glasses including Tg, molar volume, Raman and IR reflectance, Rompicharla et al. [10] reported that the germanate anomaly is better understood as a direct consequence of the multiscale structural selfreorganization of the glasses leading to an intermediate phase in which local, intermediate, and extended range structures are implied to fill the available space compactly. On the other hand, germanate systems are host of Ce(III) and other rare earths. They usually have steady glass structure, lower phonon energy and weak iconicity that are favorable to the enhancement of the radiation hardness of scintillators and the reduction the non-radiative losses during luminescence process. In this work, novel Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>glass matrices were synthesized and analyzed by IR spectroscopy and XPS to study the glass structure of the obtained glasses.

#### 2. Experimental details

Five batches of  $Ce_2O_3$ -Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>were prepared (See Table I). The used reagents purities were larger than 99.998. After homogenize the mixture. The glasses were fabricated by using a conventional melt quenching method in a high aluminum crucible in the temperature 1390 °C, using an electrical heater Thermolyne furnace model 48000 in an air atmosphere. The IR spectra were obtained using a Perkin - Elmer 1600 series FT-IR spectrometer in the 1500-380 cm-1 range.

Acronym	GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(% wt.)	(% wt.)	(% wt.)
M1	85	5	10
M2	80	10	10
M3	75	15	10
M4	70	20	10
M5	60	30	10

Table I.	Glass	samples	com	position

For XPS measurements a Perkin-Elmer PHI 5100 model with a Mg anode generating a non-monochromated K $\alpha$  radiation of 1253.6 KeV. All measurements were performed in a vacuum pressure in the order of 1x10-8 torr. Some fragments of the synthesized glasses

were grinded to obtain glass powders. Carbon tape was used as sustaining surface for the powders onto the sample holders. For each sample a 10 scans at a wide range survey was performed with pass energy of 72 eV. For more detail, high resolution spectra of O 1s, Ce 3d and Ge 3d regions, 100 hundred scans were performed on each region at pass energy of 22 eV. For consistency, all binding energies reported in this work are reported with reference to C 1s transition at 284.75 eV. This peak corresponds to minor hydrocarbon contaminants and it is independent of the state of the elements presented in the sample. All the spectra were corrected for shifts associated with any residual charging and the presence of inelastic background. The Ce 3d and O1 Spectra were fitted using Gaussian-Lorentzian curves (70% Gaussian) in order to determine the satellite peaks in the Ce doublet, and the BO and NBO contributions, respectively.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1 FT-IR Spectra

The FT-IR spectra displayed in Fig. 1 shows the corresponding absorption bands of the glasses synthesized in this study, the bands of most interest are at the high frequency range of  $3000 - 3560 \text{ cm}^{-1}$  and in the low frequency region of 500 to 1700 cm<sup>-1</sup>. Hosono and Abe [11] reported that, GeO<sub>2</sub> glasses have only one absorption band at high frequencies and is located around ~  $3550 \text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to the Ge-OH<sup>-</sup>vibration bond. Moreover, this band will shift to a wavenumber of  $3500 \text{ cm}^{-1}$  at aNa<sub>2</sub>Ocontent of 5% mole. For the glasses under study, this band showed at value ~  $3410 \text{ cm}^{-1}$  with high intensity for the samples with M1, M4 and M5; with lower intensity for the M2 glass and then fades almost completely for the M3 glass. Thus, for the germanate glasses with Na<sub>2</sub>O contents from 5 to 15% the intensity of this band is inversely proportional to the sodium oxide content. This result agrees with the previous observations of Hall and Shelby [12]was the Na<sub>2</sub>O content in the glasses was varied from 0 to 10%.



Figure1. FT-IR spectra of all germanate glasses.

In Figure 2 the transmission spectra at low frequency regions present the most remarkable variations concerning the bonds in the germinate glasses. The bands located in the range of 500 to 900 cm<sup>-1</sup> have been associated to active stretching and deformations in vibration modes of Ge-O-Ge and O-Ge-O bonds [13]. The bands in the absorption region from 800 to 850 cm<sup>-1</sup> in the spectra is characteristic of glasses with a combination of Ge ions in coordination 4 and 6. According to Rachkowskaya and Zakharevich [14] the absorption bands at 880 and 720 cm<sup>-1</sup> in germanate glass spectra are assigned to the GeO4 and GeO6, respectively. Simon et al. [15] assigned the band at 750 cm<sup>-1</sup> to the vibrational absorption of the octahedral GeO6.



Figure 2.FT-IR spectra at the low frequency region of the synthesized glasses.

There are several interpretations for the spectra region 500 - 600 cm<sup>-1</sup>. Verweij and Buster [16] assigned the same band (near to  $530 \text{ cm}^{-1}$  in their study) to the symmetric stretching of Ge-O-Ge bonds. However, Henderson and Fleet [7] showed that the bands at 425 and 515 cm<sup>-1</sup>of the symmetric stretching of Ge-O-Ge bonds have detailed features related to the formations of 4-membered and 3-membered rings, respectively. I Martino et al. [17] assigned the bands at 600 and 650 cm<sup>-1</sup> to the same symmetric stretching vibrations occurring in sodium-germanate crystals having germanium atoms in coordination six. Thus, the germanium glass powders show three principal bands at  $\sim$ 580,  $\sim$ 550 and  $\sim$ 520 cm<sup>-1</sup> that can be attributed to this material in its quartz crystal form. Furthermore, Terakado and Tanaka [18] found that absorption peaks at 1410 and 1430 cm<sup>-1</sup> can be attributed to a combinational tone of the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the Ge-O-Ge bonds. In Fig. 2 from 1377 to 1415 cm<sup>-1</sup>it can be found the fourth series of absorption bands that for samples M4 and M5 is clearly and intense peak and becomes broader and less intense for samples with lower content of Na<sub>2</sub>O (samples M1, M2 and M3). For the germanate glasses this combinational vibration tone presents only in glasses of high sodium oxide content which can be an evidence of the effect of the alkaline oxide in the structure of the glass. This can be related to the broad band presenting the region of 700 to 1050 cm<sup>-</sup>

<sup>1</sup>(Fig. 2).The absolute minimum of the absorption band for each sample are 821 cm<sup>-1</sup> for M1, M2 and M3 and 835 cm<sup>-1</sup> for M4 and finally 802 cm<sup>-1</sup> for M5.Moreover, it can be observed that the intensity of the band has an inversely proportional dependence with the Na<sub>2</sub>O content. It is worth to point out that glass M3 presents an anomalous behavior regarding the absorption band position changing its location to lower frequency values in respect with the other samples. This can be attributed to the change in coordination number from GeO4 to GO6 [9]. The bands at the region of 587 - 603cm<sup>-1</sup> are assigned to the symmetric stretching of the quartz type Ge-O-Ge coordination 6 bonds. It is possible to observe that such frequencies are the bands centers in discussion, however is distinguishable that those bands are a group of several absorption frequencies regarding the fact that there are broad band's instead of defined peaks. Thus indicates that there are symmetric stretching vibrations from GeO4 and GeO6 as well as formation of 3 and 4 membered rings.

#### 3.2XPS Spectra

In Fig. 3 low resolution survey scans of the synthesized germanate glasses in the binding energy (BE) region of 1-1100 eV are presented. The core level peaks of sodium, cerium, oxygen and germanium together with the corresponding X-ray Auger induced lines from the mentioned elements are identified and marked (O KLL, C KVV, Ge LMM and Na KLL). The peak at the binding energy region of 280-300 corresponds to the C 1s core level at 284.75 eV. The high intensity of this peak is attributed to the presence of a large quantity of impurities in the glass powders. No other contaminant element was detected. At 1074 eV of binding energy the photoelectron line of the Na 1s core level is shown which become more intense as the Na<sub>2</sub>O content increase in the glass. In the region of 880 - 900 eVpresents a doublet from Ce 3d photoelectron, this multiplete splitting is due to the presence of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the other hand, the Ge 3d core level line at ~30 eV is less intense at high contents of Na<sub>2</sub>O as it is expected. At this respect, the Ge 3p<sub>3</sub> photoelectron line was also detected in all glass powders, however is not clearly visible in the general surveys in Fig. 2 due to its low intensity and near location to the intense Ge L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>Auger Line at ~114 eV. The most intense line corresponds to the O 1s photoelectron line around 532eVwhich will be further analyzed in detail.

<u>3.2.1 Ce 3d Spectra.</u> The content of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was maintained constant for all compositions, in the graph in Fig. 4 a) it seems there is no visible change in position of the peak of Ce  $3d_{5/2}$  transition and is thus not affected by the increment of Na<sub>2</sub>O. In the case of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $3d_{5/2}$  and  $3d_{3/2}$  lines presents multiplete splitting as it can be observed from peaks shape in the spectra in Fig. 4 a). The Ce(III) presents two multiplets for each photoelectronic line while Ce(IV) shows three multiplets, the third peak is located around ~916 eV [19-20]. It was not

possible to detect this third peak in none of the glasses under the conditions of analysis as it can be seen in Fig. 4a.



Figure3. X-ray photoelectron spectra general surveys of all glass compositions.



Figure 4. a) High resolution spectra of the Ce 3d core level spectra; b) Ce 3d core level peak for samples M1 and M5 with four individual peaks (u lines) corresponding to the Ce (III) ions.

Although the presence of Ce (IV) ion was not detected, fitting of the Ce 3d spin-orbit doublet was carried out to determine the peaks position and its components. The four-component set of peaks ( $u_1$ ,  $u_1$ ',  $u_0$  and  $u_0$ ') proposed by J. L. Rygel and C. G. Pantano [21] for Ce(III) in cerium aluminosilicophosphate glasses was used as a reference. Binding energy values used for each component for fitting was as follows:  $u_1 = 883.1 \text{ eV}$ ,  $u_1$ '=886.5 eV,  $u_0 = 901.3 \text{ eV}$  and  $u_0$ '=905.4 eV. The average full-width at half maximum (FWHM) used to fit each component were  $u_1$  (2.8),  $u_1$ ' (2.1),  $u_0$  (3.5) and  $u_0$ ' (4.6). In Fig. 4 b) the fitted Ce 3d spectra for glasses with the lowest and highest content of sodium oxide are

depicted. It is not clear why the Ce 3d spin-orbit doublet is shifted to higher values or binding energy than those reported in literature. To the author's knowledge, there are no previous works about the system under study  $Ce_2O_3$ -Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> and it is still uncertain how the  $Ce_2O_3$  affect glass formation and thus glass structure. A. Mekki [11] synthesized sodium-silicate glasses with  $CeO_2$  and the author found that the  $CeO_2$  can be acting as a network former and according to the XPS results shows that the BE values of the Ce 3d components are consisted with previously reported work by F. Larachi et al. [10]. Taking this into account, the shift in Be for Ce 3d spin-orbit doublet can be explained in terms of how the Ce(III) ions are introduced into the 3 or 4 membered rings in GeO<sub>2</sub> glass structure.

3.2.2 O 1s Spectra. As it was mentioned above, fitting of the O 1s core level peak was carried out to evaluate the contribution of non-bridging and bridging oxygen and also will aid to discern the role of the Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a network modifier or intermediate. We expect that the O 1s will have three components that are contributions from Ge-O-Ge, Ge-O-Ce and Ge-O-Na<sup>+</sup> configurations. In order to discern the role of the Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the glass, curve fitting of the O 1s core level was carried out. However, curve fitting using three components did not converge. Thus a two component fitting corresponding to NBO and BO contributions was used. In Fig. 5 curve fitting of O 1s core level spectra for M1 and M5 is presented. These are the glasses with the lowest and highest content of sodium oxide, respectively. As it is expected BO contribution is higher due to the role of  $GeO_2$  as a glass former and it is the component in major concentration in all glasses as the sodium oxide content increases. In the case of this two samples the BO and NBO peaks positions are 530.6 and 531.6 eV, respectively. Results from the fitting of the other glass samples are summarized in Table II. It can be observed that the  $\Delta E$  values are  $\sim 1$  eV, those values are low in comparison to previous reported work [22]. A. Mekki et al. [23] reported that lead-germanate glasses can present this small  $\Delta E$  values due to the lower germanium electronegativity compared to silicon. Noticeably, M3 glass components peaks position shifted to lower values of BE while the other samples remained similar. It can be suggested that is with this composition (15% wt. Na<sub>2</sub>O and 10% wt. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) that changes in the germanate glass structure are starting to occur derivate from the changes in Ge coordination number.



Figure.5 High resolution O 1s core level spectra fitted with BO and NBO contributions for the lowest and highest Na<sub>2</sub>O content a) and b), respectively.

In addition, the NBO to total oxygen (TO) ratio was calculated from glass composition considering only the sodium oxide as a network modifier. Moreover, the NBO/TO ratio of all glasses was also obtained from the fitting results and compared to the calculated values. The measured NBO to TO ratio are not similar to those calculated from glass composition only the one for M3 glass. M1 and M2 have a higher NBO/TO ratio and M4 and M5 have lower values if only Na ions are considered as network modifier. J.L. Rygel and C. G. Pantano [12] reported that the CeO<sub>2</sub> acts as a network modifier in aluminosilicophosphate glasses while A. Mekki [11] found that Ce ions are introduced as intermediate in the glass network in soda-silicate glasses. According to what is reported, CeO<sub>2</sub> can act as both network modifier and intermediate depending on the glass network former used. Thus, for Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub>glasses, can be suggested that the Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be introduced in germanate glass network either as network modifier of intermediate depending on the alkaline oxide content. However, further studies are needed to corroborate such behavior.

Sample	O 1s(eV)		FWHM		$\Delta E_{BO-NBO}$	NBO/TO % measured	NBO/TO %calculated*
	NBO	BO	NBO	BO			
M1	530.6	531.6	2.56	2.05	1.0	22.7	9.1
M2	530.5	531.6	2.63	2.1	1.1	23.0	18.3
M3	530.1	531.4	1.93	1.93	1.2	26.2	27.9
M4	530.4	531.5	2.04	1.94	1.1	30.6	38.4
M5	530.6	531.6	1.92	2.3	1.0	53.7	57.2

Table II. Parameters derived from the O 1s core level fitting

\* Estimated considering only sodium oxide as a network modifier.

#### Conclusions

Brown transparent Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> glasses were obtained from all compositions. FT-IR spectroscopy has allowed us to follow the change in the glass structure in the studied system, showing the presence of the Ge-O-Ge and O-Ge-O bonds. In the case of Ge-O-Ge bonds it was found the presence of the combinational tone of the symmetric and asymmetric stretching vibrations. It was also possible to observe the bands associated to the anomaly of the germanate glasses due to change in Ge coordination number for the glasses with the highest content Na<sub>2</sub>O. On the other hand, XPS analysis revealed that Ce ions are introduced into the germanate glass structure as Ce(III) and no evidence of Ce(IV) ions was found. The O 1s core level spectra were fitted with two contributions, BO and NBO. The NBO/TO ratio was calculated using the peak areas from the curve fitting and compared to those estimated from the glass composition. Finally, it was found that the role of the Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as intermediate or network modifier is affected by the anomalous behavior of GeO<sub>2</sub> with high alkaline oxide content.

#### References

[1] E. Culea, L. Pop, M. Bosca, T. Rusu, P. Pascuta, S. Rada," FTIR spectroscopic study of some lead germanate glasses," Journal of Physics: Conference Series, 182 (2009), 012061.

[2] A. Margaryan, M.A. Piliavin, Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy, and Properties (Artech House Inc., Norwood, MA, (1993).

[3] JS Wang, KM Hon, KH Yang, M C Wang, MH Hon, "Mixed alkali effect on calcium aluminogermanate glasses," Ceramics International. 23 (1997), 153 – 157.

[4] G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos and W.M. Risen Jr., "A Raman investigation of cadmium borate and borogermanate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, 93 (1987), 155 – 168.

[5] K. Kamiya, T. Yoko, Y. Miki, Y. Itoh and S. Sakka, "Structure analysis of Na<sub>2</sub>O •
4GeO<sub>2</sub> glass based on X-ray diffraction," Journal of Non-Crystalline Solids, 91 (1987), 279
- 292.

[6] M. Milanova, R. Iardanova and K.L. Kostov, "Glass formation in the MoO<sub>3</sub>–CuO–PbO system," Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009), 379 – 385.

[7] G. S. Henderson and M. E. Fleet, "The structure of glasses along the Na<sub>2</sub>O  $\cdot$  GeO<sub>2</sub> join," Journal of Non-Crystalline Solids, 134 (3) (1991), 259–269.

[8] G.S. Henderson and H.M. Wang, "Germanium coordination and the germanate anomaly," European Journal of Mineralogoly, 14 (4) (2002), 733 – 744.

[9] Y.D. Yiannopoulos, C.P.E. Varsamis and E.I. Kamitsos, "Density of alkali germanate glasses related structure," Jorunal of Non-Crystalline Solids, 293-295 (2001), 244 – 249.

[10] K. Rompicharla, D.I. Novita, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut and W. Huff, "Abrupt boundaries of intermediate phases and space filling in oxide glasses," Journal of Physics: Condensed Matter, 20 (20) (2008), 202101.

[11] H. Hosono and Y. Abe, "Temperature Dependence of Infrared Absorption Spectra of Hydroxyl Groups in Soda Germanate Glasses," Journal of the American Ceramic Society, 72 (1989), 44–48.

[12] M. M. Hall and J.E. Shelby, "Water diffusion and solubility in alkali germanate melts," Physics and Chemistry of Glasses – European Journal Glass Science and Technology Part B, 45 (5) (2004), 283 – 290.

[13] Z. H. Xiao, A. X. Lu and C. G. Zuo, "Structure and property of multicomponent germanate glass containing Y2O3," Advances in Applied Ceramics, 108 (6) (2009), 325 – 331.

[14] G. E. Rachkovskaya and G. B. Zakharevich, "Germanate lead-tellurite glasses for optical light filters," Glass and Ceramic, 68 (11-12) (2012), 385 – 388.

[15] S. Simon, I. Ardelean, S. Filip, I. Bratu, I. Cosma, "Structure and magnetic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>glasses," Solid State Communications, 116 (2000), 83 – 86.

[16] H. Verweij and J.H.J.M. Buster, "The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering," Journal of Non-Crystalline Solids, 34 (1) (1979), 81 – 89.

[17] D. Di Martino, L.F. Santos, A.C. Marques, R. M. Almeida, "Vibrational spectra and structure of alkaline germanate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, 293-95 (2001), 394 – 401.

[18] N. Terakado and K. Tanaka, "The structure and optical properties of  $GeO_2$ – $GeS_2$  glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, 354 (2008), 1992–1999

[19]F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot and A. Bernis, "Ce 3d XPS study of composite  $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$  wet oxidation catalysts," Applied Surface Science, 195 (2002), 236 – 250.

[20] A. Mekki, "X-ray photoelectron spectroscopy of CeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses," Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 142 (2005) 75-81.

[21] J.L. Rygel, C.G. Pantano, "Synthesis and properties of cerium aluminosilicophosphate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009), 2622–2629.

[22] B. M. J. Smets and T. P. A. Lommen, "The structure of germanate glasses studied by X-ray photoelectron spectroscopy," Journal of Non-Crystalline Solids, 46 (1) (1981), 21 - 32.

[23] A. Mekki, D. Holland, Kh. A. Ziq and C. F. McConville, "Structural and magnetic properties of sodium iron germanate glasses," Journal of Non-Crystalline Solids, 272 (2000), 179 – 190.

# Vidrios Germanatos

# Su importancia y sus aplicaciones

# David Alejandro Rodríguez Carvajal

Existen materiales a los cuales la humanidad les ha dado gran importancia, llegando al grado incluso de dar su nombre a toda una era, o bien "edad de la historia". Sin embargo, hay materiales que a pesar de no haber obtenido tal reconocimiento, su desarrollo ha sido crucial en nuestra evolución, tal es el caso del vidrio, el cual desempeña un rol importantísimo en nuestra sociedad actual.

Sin embargo, el vidrio no fue diseñado ni creado por primera vez en manos del hombre, en realidad éste material ha estado presente en la corteza terrestre desde que ésta misma se formó. La mayor parte de los vidrios naturales son de origen volcánico; obsidiana, retinita, perlita y piedra pómez son algunos ejemplos. Pero existen también vidrios naturales un tanto menos comunes; la fulgorita es formada a partir del calor producido por los "rayos" al interactuar con ciertos materiales contenidos en el suelo mismo; la Tectita es otro ejemplo de vidrio natural poco común, se forma a partir del impacto de meteoritos en la corteza terrestre, las altas temperaturas alcanzadas por la fricción que experimenta un meteorito al entrar a la atmosfera permiten la formación de estos raros vidrios, los cuales no suelen pasar de 15 cm y de 1kg de peso.

Para la mayoría de las personas, es normal confundir vidrio con cristal, la realidad es otra, pues a pesar de que a veces puedan ser muy parecidos a simple vista, su estructura es totalmente diferente. Un cristal es un sólido homogéneo el cual presenta un orden de largo alcance, es decir, forma estructuras definidas basadas en una celda unitaria, las cuales se repiten periódicamente a lo largo y ancho del cristal. El vidrio, a diferencia de los cristales, es amorfo estructuralmente hablando (como los líquidos), y presenta un orden de corto alcance solamente, en otras palabras, el vidrio no presenta una estructura definida, por lo cual no puede ser considerado un sólido, pero tampoco se trata de un líquido.

Es un material en extremo versátil abarcando muchas y distintas áreas. Ha sido fundamental para el avance y desarrollo de la óptica; también hoy en día es ampliamente utilizado en cuestiones de seguridad, desde sensores para alarmas, hasta vidrios blindados, a su vez, el desarrollo de fibras ópticas ha permitido un avance descomunal en diversas áreas, permitiendo la fabricación de nuevos equipos aplicables en el ámbito de la medicina, las telecomunicaciones, e incluso en aplicaciones domesticas como lámparas o árboles de navidad.

Pues bien, el vidrio puede ser fabricado a partir de distintas materias primas, el Germanio es una de ellas, éste material provee atractivas características que no encontramos en todos los vidrios. Una de sus principales características es que debido a la baja energía de sus fonones suele ser transparente al infrarrojo (hasta 6µm), lo cual lo vuelve extremadamente útil para la espectroscopia en infrarrojo. Y debido al alto índice de refracción producido al utilizar como base este material, es factible utilizar lentes de vidrio de germanatos para cámaras de alta resolución profesionales.

La optoelectrónica es otra de las áreas que suele aprovechar este material, pues presenta una velocidad de respuesta muy rápida, ideal para el diseño de fotodiodos y demás opto acopladores. Es utilizado también en los sistemas de navegación de misiles y en cámaras de vigilancia de tanques y helicópteros, también como lente capaz de monitorear actividad térmica, siendo de gran utilidad en la industria ya que se pueden detectar anomalías en la maquinaria, o demás procesos, desde distancias seguras sin exponer a los trabajadores al peligro.

Nuestra investigación se centra en el estudio un sistema ternario Ge-Na-Ce para vidrios germanatos el cual no había sido estudiado anteriormente, variando las proporciones de Germanio y Sodio, buscamos visualizar el efecto producido por el Cerio, el cual pertenece a la familia de los lantánidos o mejor conocidos como "tierras raras", este elemento genera un efecto centelleante al ser agregado a los sistemas vítreos, lo cual podría resultar muy interesante al tratar con germanatos.

Actualmente nos encontramos en la etapa de caracterización, algunos de los resultados son mostrados en las siguientes imágenes:



Figura 1. Resultados obtenidos a partir de la espectroscopia de rayos x. Se observa en la tabla contenida en la imagen, las distintas proporciones en orden de: Ge-Na-Ce.



Figura 2. Espectros Raman de vidrios del sistema Ge-Na-Ce vitrificados en horno a 1350 ° C durante 4 horas. Las proporciones son iguales a las indicadas en la figura 1.