Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA MATRIZ HÍBRIDA DE SIO_2-PMMA DOPADA CON IONES DE TERBIO

Tesis presentada al

Posgrado de Física Aplicada

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctorado en Ciencias (Física Aplicada)

por

Juan De La Cruz Quiroga

asesorado por

Dr. Martin Rodolfo Palomino Merino

el

17 de diciembre del 2020

Puebla Pue.

Índice general

Introducción.... 2
Antecedentes.... 2
Objetivo general y particulares.... 5
Estructura de la tesis.... 5
Capítulo 1 . Materiales híbridos.... 6
1.1 Introducción.... 6
1.2 Proceso Sol-Gel.... 9
1.3 Polimetilmetacrilato (PMMA).... 12
1.4 Híbrido SiO2-PMMA.... 15
1.5 Síntesis de la Material Híbrido de SiO2-PMMA.... 18
Capítulo 2 . Tierras raras.... 20
2.1 Introducción.... 20
2.2 Antecedentes.... 21
2.3 Propiedades.... 21
Capítulo 3 . Técnicas de Caracterización Óptica.... 24
3.1 Introducción.... 24
3.2 Teoría electromagnética.... 25
3.3 Técnicas Espectroscópicas.... 29
Capítulo 4 . Técnicas de Microscopía.... 35
4.1 Introducción.... 35
4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).... 36
4.3 Microscopia de fuerza atomica (AFM).... 38
Capítulo 5 . Resultados Experimentales.... 41
5.1 Introducción.... 41
5.2 Metodos y Materiales.... 42
5.3 Morfología del Material.... 43
5.4 Espectroscopia Raman.... 45
5.5 Propiedades Ópticas.... 47
Conclusiones.... 51
Bibliografía.... 52

Resumen

En el presente trabajo de tesis se propone sintetizar mediante proceso sol-gel una matriz híbrida de SiO_2-PMMA. Este material puede ser sintetizado en forma de películas delgadas, monolitos solidos y recubrimientos para distintas aplicaciones. La matriz se prepara a temperatura ambiente, es químicamente estable y opticamente transparente lo cual hace del material óptimo para ser modificado mediante el uso de distintos dopantes. Se propone así modificar las propiedades físicas de esta matriz mediante la inclusión de iones de terbio, mediante la disolución de nitrato de terbio y su dispersión en el solvente usado en el proceso sol-gel para la sintetización de la matriz. El material resultante se caracterizo mediante distintas técnicas incluyendo espectroscopia de fotoluminiscencia, espectroscopia raman, UV-vis, entre otras.

Introducción

Antecedentes

En la ciencia la física es el estudio de las propiedades y comportamiento de los fenómenos naturales abarcando una multitud de fenómenos desde aquellos que suceden a escala astronómica hasta aquellos que se llevan a cabo en escalas atómicas. En la física un área de investigación de gran interés debido a sus múltiples aplicaciones tecnológicas es la de ciencia de materiales. Esta se suele definir como el campo de la ciencia que estudia la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales, así como los procesos de síntesis de los mismos. En muchos casos se busca el diseño de materiales con propiedades específicas deseadas o con propiedades superiores a los materiales con los que se cuenta actualmente. Lo cual es un área de gran interés debido a la gran cantidad de aplicaciones que puede generar y al impacto económico y científico que nuevos materiales representan para la tecnología actual.

Históricamente se puede considerar que diversas etapas del desarrollo de la civilización humana están ligadas a los materiales que determinaron las tecnologías de la época como son la edad de piedra, la edad de bronce y la edad de hierro. Incluso tan recientemente como en el siglo XX el descubrimiento y aplicación del silicio como semiconductor para la creación de transistores permitió un enorme avance en el desarrollo de la electrónica y la computación modernas.

Con el avance tecnológico en tiempos recientes se ha incrementado la necesidad de contar con nuevos materiales con propiedades superiores y muy específicas para una multitud de aplicaciones en distintas áreas del conocimiento, donde en muchos casos los materiales convencionales no logran satisfacer estas necesidades. Un enfoque utilizado en la búsqueda de estos nuevos materiales es usar materiales compuestos los cuales están constituidos por diferentes componentes que mezclados logren obtener mejores características respecto a los materiales individuales. Un ejemplo de material compuesto ampliamente conocido es la "fibra de vidrio" donde se mezclan fibras inorgánicas de vidrio en una matriz de polímero obteniendo un material con mejores propiedades mecánicas que los compuestos individuales. Cuando estos materiales compuestos se unen a nivel microscópico se les denomina materiales híbridos, usualmente materiales de una sola fase formados por componentes orgánicos e inorgánicos unidos a nivel molecular [1].

Aunque la investigación sobre esta clase de materiales es novedosa son fácilmente encontrados en la naturaleza donde muchos materiales biológicos están formados por componentes orgánicos e

inorgánicos. Ejemplo de estos son la concha nácar de diversos crustáceos compuesta de placas de carbonato de calcio unidos por proteínas a nivel microscópico y el hueso en los animales vertebrados formados también por compuestos de calcio y proteínas [2]. Uno de los primeros usos que la humanidad dio a estos materiales, aunque sin conocimiento de ello fue en pinturas. Un ejemplo de esto es el color azul maya usado en tiempos prehispanicos, donde el pigmento orgánico se une químicamente a la estructura de la arcilla inorgánica que la contiene obteniendo una pintura con mayor resistencia al desgaste, lo que ha permitido que las pinturas mayas perduren hasta nuestros días [3]. Estos materiales también presentan numerosas ventajas desde el punto de vista de su fabricación, ya que las propiedades de los materiales pueden ser ajustadas alterando la proporción de los componentes. Debido a los componentes orgánicos usualmente los materiales híbridos no requieren altas temperaturas para su síntesis, a diferencia de muchos óxidos y cerámicas inorgánicas.

Otros trabajos de investigación han mostrado que se puede sintetizar una matriz híbrida de SiO_2-PMMA mediante el uso del método de sol-gel [1]. Esta técnica es un proceso de síntesis química en solución liquida usado comunmente para sintetizar dispersiones coloidales de materiales inorgánicos en particular particular óxidos [4], [5], [6]. Esta técnica se desarrollo en 1930 como una forma de síntesis de dióxido de silicio a partir de alcóxidos de silicio. Es muy utilizada en la creación de materiales híbridos ya que la baja temperatura de síntesis permite agregar los componentes orgánicos durante la síntesis del componente inorgánico para así obtener un material híbrido [7], [8].

Tanto el dióxido de silicio (SiO_2) o sílica como el PMMA son usados actualmente en una gran variedad de aplicaciones ópticas. El PMMA es un polímero resistente y flexible que es utilizado para distintas aplicaciones principalmente lentes y fibras ópticas de bajo costo. Sin embargo presenta la desventaja que su baja dureza y resistencia química y térmica limitan su uso en muchas áreas. El dióxido de silicio en forma cristalina forma lo que conocemos como cuarzo y es usado debido a su transparencia y dureza para fabricar una gran variedad de dispositivos como lentes y celdas. Sin embargo una desventaja es su elevado costo ya que su fabricación requiere de muy alta temperatura. La sílica fabricada por método sol-gel por otro lado es mas económica sin embargo el proceso hace que el material tienda a agrietarse y limita su aplicación principalmente a recubrimientos y películas delgadas [9].

De esta forma al sintetizar un material híbrido constituido por SiO_2 y PMMA se obtiene mayor flexibilidad y resistencia mecánica al compuesto, también debido a la baja temperatura de síntesis esto nos permite fácilmente introducir otros componentes a la matriz híbrida como pigmentos orgánicos, iones, nanopartículas, entre otros lo cual se ha observado en trabajos anteriores [10]. La versatilidad de los materiales híbridos radica en que sus propiedades pueden ser fácilmente ajustadas alterando la proporción de los constituyentes [11], se ha encontrado que las propiedades ópticas pueden ser ajustadas [12], [13], así como las propiedades eléctricas [14], [15] y mecánicas [16], [17]. Permitiendo así un gran control sobre las caracteristicas del material.

Un componente que nos es de interés para incorporar a la matriz de SiO_2-PMMA son iones de terbio. Esto debido a las propiedades luminiscentes del terbio las cuales tiene múltiples aplicaciones como medio activo en láseres, sensores, pantallas y otros dispositivos. Al incorporar los iones de terbio a la matriz híbrida se busca obtener así un material luminiscente compuesto que sea fácilmente modificable y cuya síntesis se pueda realizar de forma sencilla y barata a temperatura ambiente. Literatura previa muestra que al introducir dopantes orgánicos a una matriz híbrida de SiO_2-PMMA se logran conservar

sus propiedades ópticas [18], [19] y simultáneamente ganando estabilidad proporcionada por la matriz [20]. Similares resultados se han obtenidos con otros tipos de materiales híbridos para distintos iones de tierras raras [21], [22], [23]. Mostrando que es factible incorporar los iones a la nuestra matriz conservando las propiedades luminiscentes del terbio, formando así un material que sea fácilmente sintetizable y de bajo costo y con propiedades útiles para aplicaciones tecnológicas.

El material compuesto así fabricado se analizará mediante distintas técnicas de caracterización para determinar sus propiedades. Métodos ampliamente utilizados en la caracterización de materiales son las diversas técnicas de espectroscopía. La espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, estudiando los mecanismos por los cuales la materia absorbe, emite o desvía la radiación electromagnética [24]. Se denota como espectros a la distribución de intensidad luminosa en función de la frecuencia o longitud de onda. Este espectro se puede asociar a distintos fenómenos como la intensidad de luz absorbida, reflejada, transmitida o emitida por un material. El estudio de estos a su vez puede proporcionar información sobre el material estudiado, por ejemplo los espectros de absorción en el rango de la luz visible y ultravioleta de un material semiconductor pueden proporcionar información sobre el ancho de su banda prohibida [25]. La espectroscopía infrarroja es ampliamente utilizada para caracterizar los estados vibracionales de un compuesto y en muchos casos para identificarlos ya que estas vibraciones suelen ser características de cada molécula [26], [27]. La espectroscopía de fluorescencia estudia la emisión de luz de un material cuando este es excitado con luz de distintas longitudes de onda y nos proporciona información de las transiciones electrónicas de un material.

Objetivo general y particulares

Sintetizar y caracterizar una matriz híbrida de SiO_2-PMMA dopada con iones de terbio para su aplicación en fabricación de sensores y dispositivos optoelectrónicos.

Objetivos específicos.

- Sintetizar la matriz híbrida de SiO_2-PMMA por método de sol-gel.
- Caracterizar la matriz híbrida mediante espectroscopía de absorción UV-Vis.
- Sintetizar las nanopartículas de diversas composiciónes por métodos de síntesis en solución.
- Caracterizar las nanopartículas por espectroscopía de absorción UV-vis, fotoluminiscencia, Raman, entre otras técnicas.
- Introducir los iones de terbio a la matriz de SiO_2-PMMA.
- Caracterizar las propiedades ópticas del material híbrido modificado con los iones de terbio.
- Escritura y defensa de la tesis.

Estructura de la tesis

En el primer capítulo de esta tesis se hablara acerca de la matriz híbrida de SiO_2-PMMA y otros materiales híbridos. Nos centraremos en teoría general acerca del avance y aplicaciones de materiales híbridos para proceder después al proceso de síntesis por sol-gel terminando en el caso particular de la matriz utilizada en este trabajo.

El segundo capítulo de la tesis se centra en el tema de las tierras raras y el terbio como compuesto, sus propiedades y características así como sus aplicaciones tecnológicas.

El tercer capítulo de la tesis trata acerca de las técnicas de caracterización óptica utilizadas para determinar las distintas propiedades de las nanopartículas y la matiz de SiO_2-PMMA. Principalmente se hablara de técnicas de UV-vis y fotoluminiscencia.

El cuarto capítulo habla de las distintas técnicas de microscopía utilizadas para caracterizar los materiales. Debido a la naturaleza microscópica de los materiales utilizados es necesario poder estudiar su estructura y dimensiones. Así que se dedicara este capítulo a las técnicas utilizadas para estudiar la morfología de los materiales sintetizados.

En el quinto capítulo se discutirán los resultados obtenidos para los distintos casos de matriz híbrida modificada.

Capítulo 1 .

Materiales híbridos

1.1 Introducción

El avance tecnológico en distintas ramas de la ciencia ha provocado una gran demanda de nuevos materiales con propiedades especificas, para diversas aplicaciones. En muchos casos los materiales convencionales no logran satisfacer estas características. Uno de los enfoques utilizados en la búsqueda de estos nuevos materiales es usar materiales compuestos por diferentes partes que mezclados logren obtener mejores características que los materiales individuales.

Un ejemplo comúnmente utilizado es el material conocido como "fibra de vidrio" donde se mezclan fibras inorgánicas de vidrio en una matriz de polímero obteniendo un material con mejores propiedades mecánicas que los componentes individuales. Cuando estos materiales compuestos se unen a nivel microscópico se les denomina híbridos. Estos son material de una sola fase donde las partes orgánicas e inorgánicas están enlazadas químicamente.

Algo que se ha observado en estos materiales es que aunque los constituyentes son limitados la estructura, ordenamiento y proporción de estos componentes pueden ser muy diversas obteniendo materiales con muy diferentes propiedades. Siendo un área importante de investigación ya que es posible obtener materiales con una amplia variedad de propiedades las cuales pueden se ajustadas con relativa facilidad alterando las proporciones de los componentes.

Debido a la forma en que se realiza la síntesis a diferencia de muchos óxidos, cerámicas y otros materiales inorgánicos, los materiales híbridos usualmente no requieren de altas temperaturas para su síntesis y esta se realiza a bajas temperaturas y en condiciones similares a las que se usan para fabricar polímeros orgánicos. El método sol-gel es comúnmente utilizado para sintetizar materiales híbridos ya que permite combinar los componentes orgánicos e inorgánicos durante la fase del sol.

Una propiedad importante de los materiales creados por sol-gel es que estos presentan porosidad lo cual proporciona una gran área superficial, útil en catalizadores y otras aplicaciones químicas, estos

poros influyen sobre la constante dieléctrica del material y su conductividad térmica. También permiten introducir moléculas dentro del material para distintas aplicaciones [8], [7].

Es importante recordar que los materiales híbridos orgánico-inorgánico son aquellos donde los componentes inorgánicos e inorgánicos se interrelacionan a escala nanométrica. Esta definición en si abarca una enorme variedad de materiales por lo que comúnmente estos se clasifican de distintas formas de acuerdo a la forma de la interacción que une los elementos orgánicos e inorgánicos.

Debido a su estructura se clasifican aquellos que usualmente se denominan como nanocompositos donde uno de los componentes esta físicamente atrapados en una matriz orgánica o inorgánica según sea el caso, con los elementos entrelazados a nivel microscopico. Un ejemplo de esto podría ser un pigmento orgánico en un material inorgánico, otro caso común es el de micro o nanopartículas atrapadas en un polímero.

Una segunda clasificación y que son aquellos que se consideran como verdaderos híbridos son los materiales de redes entrelazadas (Interpenetrating Networks) donde las redes poliméricas orgánicas e inorgánicas están entrelazadas y unidas por enlaces químicos.

Los materiales híbridos también son clasificados comúnmente en distintas clases según la forma en la que los componente están unidos entre ellos.

Híbridos clase I

Estos híbridos donde la unión entre las partes orgánica e inorgánica es débil, unidos mediante enlaces de Van der Wals o de hidrógeno. En estos casos usualmente las moléculas orgánicas sean oligómeros o polímeros de bajo peso molecular quedan embebidos en la matriz inorgánica. Estos se pueden sintetizar mediante la hidrólisis y condensación de alcóxidos dentro de polímeros solubles mezclando ambos en un solvente común obteniendo así polímeros atrapados en la red porosa del gel inorgánico.

Híbridos clase II

Son híbridos donde la parte orgánica e inorgánica están fuertemente unidas químicamente por enlaces covalentes o parcialmente covalente. En general estos materiales se sintetizan mediante hidrólisis y polimerización de los precursores orgánicos e inorgánicos simultáneamente. Los precursores inorgánicos usualmente son sales inorgánicas o alcóxidos mientras estos sean hidrolizables como Al(OR)3 con R un grupo alquilo

Los precursores orgánicos consisten de al menos un grupo no hidrolizable como Si(OR)3R' conocidos como organoalcoxidos donde R' es un grupo alquilo enlazado al Si mediante un enlace Si-C. Ya que los enlaces metal-carbón son muy estables durante el proceso sol-gel y estos no son hidrolizables los grupos orgánicos quedan incorporados a la red inorgánica del sol-gel

La típica reacción de formación de tales híbridos usualmente es de la forma:

$$
\begin{gathered}
Si(OR)_4 + 4\,H_2O \Rightarrow Si(OH)_4 + 4\,HOR \\
Si(OR)_3R' + 3\,H_2O \Rightarrow Si(OH)_3R' + 3\,HOR \\
Si(OR)_4 + Si(OR)_3R' \Rightarrow (HO)_3Si-O-Si(OH)_2R' \\
Si(OR)_3R' + Si(OR)_3R' \Rightarrow R'(HO)_2Si-O-Si(OH)_2R'
\end{gathered}
\qquad 1.1
$$

El principal problema en muchos casos para clasificar los híbridos es que la línea que separa unas clases de otras usualmente no esta bien definida.

La incorporación de los componentes orgánicos en la matriz inorgánica independientemente del tipo de híbrido altera las propiedades del material como sus propiedades mecánicas y su microestructura. Sin embargo es importante considerar en la preparación de los materiales una posible separación de las fases si no se integran los materiales, lo que puede requerir un cambio en los precursores usados o en la velocidad de las reacciones químicas.

1.2 Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel es un proceso de síntesis químico en solución líquida usado para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales inorgánicos o híbridos orgánico-inorgánico particularmente óxidos. Esta técnica se desarrollo en 1930 como una forma de síntesis de dióxido de silicio a partir de alkoxidos de silicio.

Este proceso tomo importancia debido a que éste permite formar óxidos inorgánicos y cerámicas de forma controlada y normalmente a temperatura ambiente, esto permite añadir componentes orgánicos, los que normalmente se descomponen a temperaturas altas usualmente requeridas para formar muchos de estos materiales inorgánicos de forma tradicional.

En la síntesis por sol-gel uno inicia con un precursor, normalmente un alcóxido metálico disuelto en un alcohol, idealmente el alcohol debe estar basado en el mismo grupo alquilo que el alcóxido. Típicamente se usan etanol o metanol aunque también se pueden usar solventes con tamaños moleculares más grandes.

Cuando se agrega agua a la solución ocurre una reacción de hidrólisis de los grupos alquilo del alcóxido. Estos compuestos hidrolizados a su vez reaccionan entre ellos en una reacción de condensación, formando partículas del oxido metálico. A esta solución de partículas coloidales de iones metálicos se le denomina Sol, esta al ser una solución coloidal no ocurre sedimentación, ya que el peso de las partículas es despreciable comparado con la fuerza browniana dentro del liquido. De tales dispersiones coloidales se pueden preparar polvos, fibras, películas delgadas y monolitos. Aunque la fabricación de cada uno de estos requiere de ciertas consideraciones específicas, el proceso general para la síntesis de la dispersión coloidal es la misma [8], [5], [6].

El proceso sol-gel ofrece ciertas ventajas sobre otras formas de síntesis, el proceso se realiza a temperatura ambiente y permite alcanzar una gran homogeneidad a nivel molecular. El proceso sol-gel es particularmente útil en la síntesis de óxidos metálicos complejos, híbridos orgánicos-inorgánicos sensibles a la temperatura y materiales metaestables.

Como se menciono el típico proceso Sol-Gel consiste de dos reacciones una reacción de hidrólisis y una reacción de condensación de los precursores utilizados. Estos pueden ser alcóxidos metálicos o sales orgánicas o inorgánicas. Solventes orgánicos o acuosos se utilizan para disolver los precursores y un catalizador usualmente es añadido para acelerar las reacciones.

La reacción de hidrólisis se puede escribir de la siguiente manera:

$$M(OEt)_4 + XH_2O \rightarrow M(OEt)_{4-X}(OH)_X + XEtOH \qquad 1.2$$

M corresponde al átomo metálico, y OEt al grupo alquilo de nuestro alkoxido. Al finalizar la reacción

obtenemos como resultado que los grupos alquilo son sustituidos por radicales OH y como subproducto obtenemos una clase de alcohol. Conforme los precursores se hidrolizan también se lleva una reacción de condensación donde los alcóxidos hidratados reaccionan entre si en un polímero cuya estructura esta formada de cadenas de iones de metal y oxido alternados, esta red se forma a lo largo del líquido creando rigidez. A esta fase de una red porosa de cadenas poliméricas que se extiende a lo largo del solvente es a lo que llamamos gel.

La reacción de condensación puede escribirse de la siguiente forma:

$$M(OEt)_{4-X}(OH)_X + M(OEt)_{4-X}(OH)_X \rightarrow (OEt)_{4-X}(OH)_{X-1}MOM(OEt)_{4-X}(OH)_{X-1} \qquad 1.3$$

Estas reacciones químicas son procesos de varios pasos ocurriendo secuencialmente y en paralelo.

La condensación resulta en la formación de grupos de óxidos o hidróxidos metálicos usualmente con grupos orgánicos adheridos a estos. El tamaño junto a la morfología de estos grupos puede ser alterada controlando la velocidad y las condiciones de las reacciones de hidrólisis y condensación. [9]

Una vez que la red cubre la totalidad del volumen de la solución este adquiere rigidez entonces el material entra en el proceso de envejecimiento y secado.

Envejecimiento: un conjunto de procesos incluida la formación de más enlaces asociados al encogimiento del gel, dando a una evolución estructural con cambio en el tamaño de los poros y en la fuerza de las paredes de los poros.

Secado: perdida del agua, alcohol y otros componentes volátiles, primero por expulsión del gel al encogerse este mismo, proceso denominado sinéresis, seguido por la evaporación del liquido a través de los poros esto se relaciona usualmente con la generación de tensión capilar entre los poros que lleva a la generación de fracturas.

Si la cantidad de solvente es muy grande el gel puede no abarcar todo el líquido formándose en su lugar nano y micropartículas. El gel al secarse suele formar un material poroso, con el tamaño de los poros dependiendo de las condiciones de la reacción. Dar un tratamiento térmico al material en esta etapa lleva al colapso de la estructura porosa y a la generación de una cerámica densa. En la síntesis de dióxido de silicio o silica a partir de TEOS se usan de catalizadores ácidos o alcalinos para modificar la velocidad de las reacciones de hidrólisis y condensación modificando las propiedades del producto final.

El método puede ser generalizado para usar más de un alcóxido u otras moléculas y así construir una estructura con diferentes iones por celda unitaria. Sin embargo en reacciones donde se busca obtener materiales con múltiples componentes surge la dificultad de mantener las reacciones homogéneas ya que los diversos componentes pueden tener distintas reactividades. Esto se controla agregando ligantes orgánicos a los precursores u otros compuestos para alterar su reactividad.

El proceso de Sol-Gel se puede llevar a cabo en etapas hidrolizando los precursores menos reactivos primero y los de mayor reactividad se hidrolizan posteriormente. Al incorporar componentes orgánicos

en un sistema de óxidos mediante Sol-gel es fácil crear híbridos orgánicos-inorgánicos donde ambos componentes están mezclados a nivel molecular o nanométrico.

Como se mencionó algo de suma importancia en la síntesis de un material por sol-gel es el uso de catalizadores para controlar las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

Catalizador ácido: se usa usualmente HCl y en general estos promueven la hidrólisis mediante reacciones electrofílicas. La razón de hidrólisis aumenta conforme el PH de la solución disminuye por debajo de un PH de 7. La reacción de condensación se desacelera conforme la hidrólisis se lleva a cabo haciendo que los grupos menos hidrolizados se condensen mas rápido que los grupos completamente hidrolizados. Como efecto neto se obtiene cadenas lineales y largas lo que hace que el tiempo de gelación sea grande y las cadenas al ser delgadas sufren se encogen mucho durante el secado produciendo materiales mas densos y uniformes.

Catalizador alcalino: con un catalizador alcalino toma lugar en base a reacciones nucleofílicas la hidrólisis inicial ocurre mas lento aumentando en velocidad conforme se hidrolizan los grupos alquilo de los precursores, los grupos completamente hidrolizados sufren de una condensación mas rápida. El efecto neto es que en general se obtienen aglomeraciones que condensaron rápidamente conectados unos a otros por cadenas de condensación que se formaron posteriormente. El tiempo de gelación es menor y la red sufre menos contracción durante el secado que con un catalizador ácido, formando una red porosa. En soluciones muy diluidas no se logra crear las cadenas de interconexión entre las aglomeraciones iniciales y estas crecen aisladas obteniendo partículas individuales.

1.3 Polimetilmetacrilato (PMMA)

Se denomina polímero a una molécula grande compuesta de numerosas subunidades repetidas las cuales se denominan monómero. Existen una inmensa variedad de polímeros tanto naturales como sintéticos y abarcan un gran número de aplicaciones como son los plásticos, resinas y proteínas.

Debido a su estructura suelen tener una alta flexibilidad combinados con una buena resistencia. También son más fáciles de moldear que los metales o cerámicas ya que al ser orgánicos requieren bajas temperaturas para su síntesis. También muchos de estos son termoplásticos, es decir se pueden moldear al aumentar su temperatura sin embargo estos los hace imprácticos para aplicaciones que requieran alta temperaturas.

Al sintetizar el material híbrido de SiO_2-PMMA lo que se busca es mejorar las propiedades mecánicas del SiO_2 con el polímero debido a su flexibilidad y resistencias mecánicas sin comprometer la resistencia química y térmica del SiO_2. Por lo que a continuación estudiaremos un poco de la teoría sobre la síntesis de distintos polímeros.

Normalmente la síntesis de polímeros largos como plásticos y resinas se hace mediante un proceso de polimerización. Este es un proceso químico donde los monómeros se hacen reaccionar y se unen químicamente formando cadenas o redes tridimensionales dependiendo de las condiciones de reacción. Una primera forma de clasificar los procesos de polimerización es por el medio en el que se llevan acabo.

Polimerización en solución:
En este caso el monómero se disuelve en un solvente no reactivo que contiene al catalizador. El solvente absorbe el calor de la reacción y se reduce la velocidad de reacción y la viscosidad.

Polimerización en bruto:
Se hace añadiendo un iniciador soluble al monómero puro, la reacción puede ser iniciada calentando o exponiendo a radiación. Se usa normalmente por su simpleza y por obtenerse polímeros sólidos con la desventaja de que la reacción al ser exotérmica puede generar exceso de calor y dañar el material.

Polimerización en emulsión:
En este método se tiene monómero, iniciador y un medio de dispersión, también es posible que sea necesario un surfactante o emulsionante. Creando una mezcla inhomogenea de partículas en el medio dispersante creando así partículas coloidales del polímero suspendidas en el medio de dispersión. El surfactante normalmente se añade para evitar que las partículas se aglutinen y formen partículas más grandes.

La reacción de polimerización usualmente toma la forma general:

$$HO-R-OH+HOOC-R'-COOH \rightarrow HO-R-OCO-R'-COOH+H_2O \qquad 1.4$$

Ocurre en pasos entre dos especies moleculares (R y R') que deben contener al menos 2 grupos funcionales, al reaccionar estos compuestos se unen químicamente, del ejemplo anterior observamos que se tienen al finalizar dos grupos funcionales, estos a su vez pueden involucrarse en subsecuentes pasos de polimerización haciendo crecer la cadena del polímero.

En este trabajo de tesis se uso como parte orgánica del material híbrido el polímero PMMA o polimetilmetacrilato. Debido a que el PMMA es resistente y transparente en un rango de 400-2800nm absorbiendo el UV e infrarrojo con longitud de onda mayor a 2800nm y un índice de refracción de alrededor de 1.49 a 587.6nm

La síntesis del PMMA se hizo mediante la polimerización de su monómero el metilmetacrilato o MMA. Este forma cadenas polimetilmetacrilato el cual es un polímero atactico y amorfo. Es decir que no hay un ordenamiento interno en la estructura del polímero. Se puede polimerizar el PMMA y otros polímeros en diversas formas de acuerdo al método en que se inicia la reacción de polimerización. Por ejemplo en la fotopolimerización se usa radiación electromagnética para iniciar la reacción química. Sin embargo una de las más usadas y que fue la usada en este trabajo es la polimerización por radicales libres [28], [29]. En este método se lleva a cabo la reacción de polimerización mediante el uso de radicales libres. Estos son átomos o moléculas con electrones libres que los hacen altamente reactivos. Lo mas común es utilizar algún tipo de catalizador. Esta técnica es altamente versátil ya que tanto el tipo como la cantidad de catalizador utilizado proporciona un gran control sobre la reacción de polimerización.

La polimerización por radicales libres se caracteriza por tres etapas: Iniciación, propagación y terminación.

En la reacción de iniciación la polimerización es iniciada mediante la creación de radicales libres a partir de una molécula del tipo

$CR'AR$ Siendo R' usualmente un H o CH3

y siendo las características de R las que controlan si la iniciación produce un radical libre anión o un catión, dependiendo de si R toma o cede electrones. Así los radicales libres son grupos conteniendo un electrón libre no enlazado denotado por R°. Estos se crean por rompimiento térmico de una molécula, mediante el uso de iniciadores químicos, por reducción de un hidróxido o peróxido, entre muchas otras. La polimerización se lleva acabo añadiendo un monómero a un sitio con radical que a su vez termina con un sitio activo permitiendo que la reacción continué.

Así la reacción de iniciación (2.4) implica la reaccionan de radicales libres R° a partir de una molécula R-R, los cuales a su vez activan al monómero M.

$$R-R \rightarrow 2R^{\circ} \qquad 1.5$$

$$R^{\circ}+M \rightarrow RM^{\circ}$$

La reacción de propagación (2.5) es el proceso mediante el cual la cadena polimérica crece, en el cual nuevos monómeros se van añadiendo sobre la cadena activa creciendo la molécula.

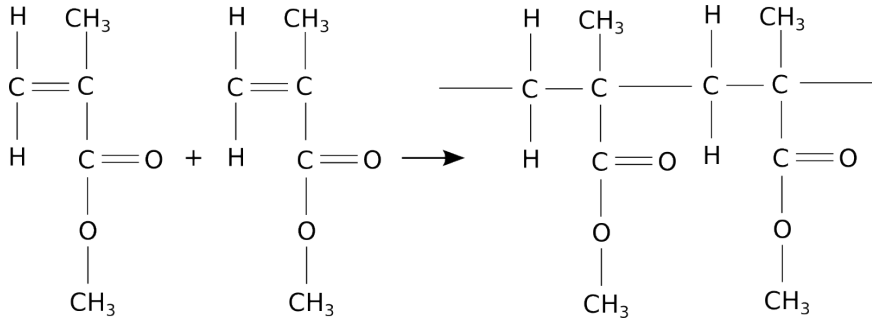
$$RM^{\cdot} + M_1 \rightarrow RM^{\cdot}_2$$
$$RM^{\cdot}_n + M_1 \rightarrow RM^{\cdot}_{n+1} \qquad 1.6$$

La etapa de terminación (2.6) es cuando la reacción de polimerización se detiene, la terminación de la polimerización sucede de dos formas, por la unión de dos cadenas distintas uniéndose por sus extremos o cuando una cadena creciente toma un hidrógeno de otra cadena efectivamente deteniendo al reacción en ambas cadenas [30].

$$RM^{\cdot}_m + RM^{\cdot}_n \rightarrow RM_{n+m}R$$
$$o \qquad 1.7$$
$$RM^{\cdot}_m + RM^{\cdot}_n \rightarrow RM_m + RM_n$$

En este trabajo para la polimerización del polimetilmetacrilato (PMMA) se inicio con el monómero metil metacrilato (MMA) con composición $C_5H_8O_2$ y se uso como iniciador peróxido de benzoilo que al calentarlo por agitación térmica genera los radicales libres que inician la reacción de polimerización.

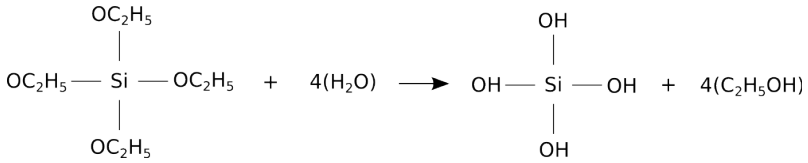
La reacción de polimerización se puede ver como



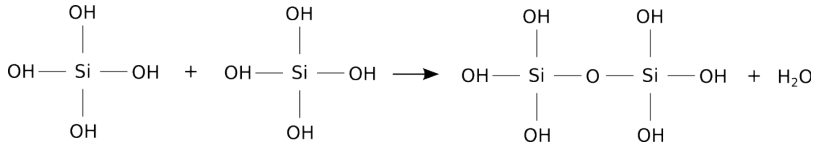
1.4 Híbrido SiO_2-PMMA.

En este trabajo se utilizo un híbrido de SiO_2 con PMMA, el cual se obtienen sintetizando mediante sol-gel el SiO_2 mediante la hidrólisis y condensación de tetraetil ortosilicato (TEOS). Simultáneamente se polimeriza el PMMA mediante la polimerización por radicales libres del monómero MMA. Ambos procesos se llevan acabo en un solvente común y se usa TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato) como acoplador para obtener un material híbrido.

Las reacciones de hidrólisis y condensación se pueden esquematizar de la siguiente forma. [31]



La reacción de condensación



En condiciones normales el proceso sol gel genera un gel de SiO_2 como se ilustra a continuación en la figura 1.1

Para formar el híbrido se forma el PMMA al mismo tiempo que el dióxido de silicio, para esto se polimeriza MMA usando peróxido de benzoilo como catalizador.

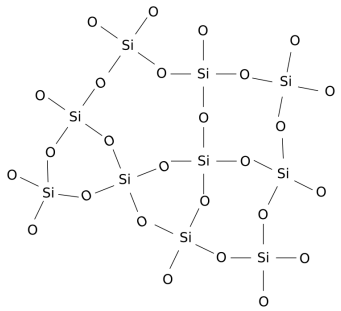
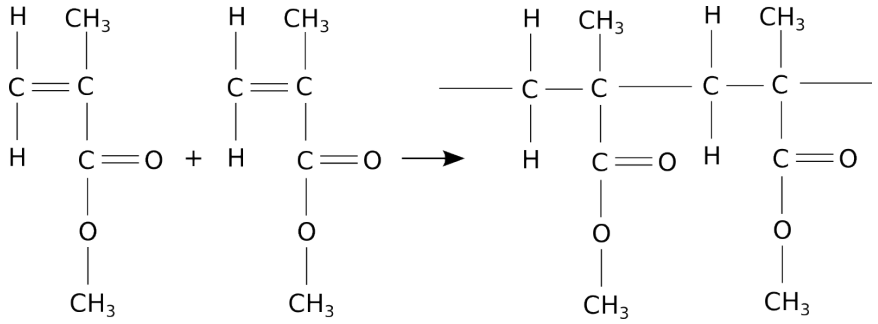


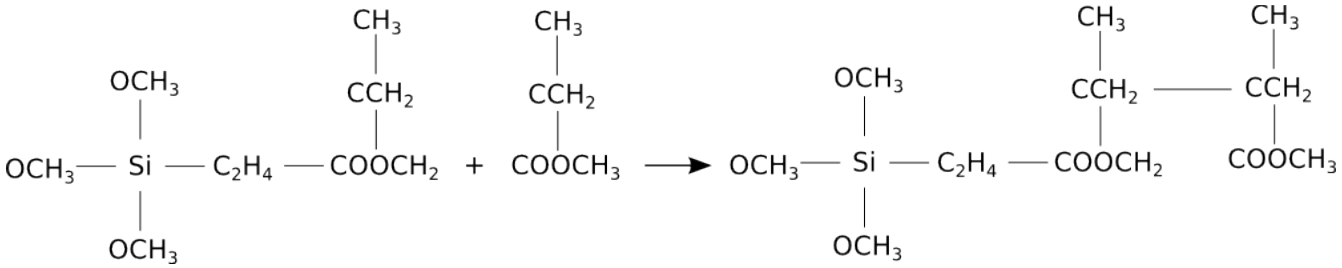
Figura 1.1: Esquema de la red molecular del SiO_2.

La reacción de polimerización recordemos puede ilustrarse como

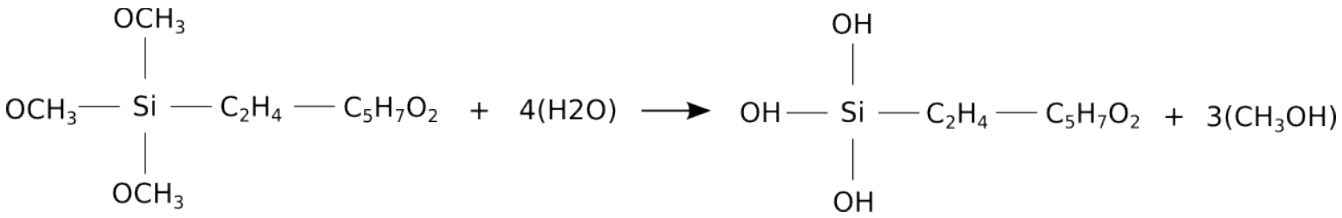


Se usa TMSPM (3-trimetoxisililpropil metacrilato) como acoplador. Este reacciona con las cadenas de PMMA y el SiO_2 funcionando como unión entre ambos materiales.

La reacción del TMSPM con el MMA se puede ver de la siguiente forma



Las reacciones de hidrólisis y condensación del TMSPM



Esperamos así una estructura como la mostrada en a figura con cadenas de PMMA entrelazadas con la red de SiO_2 unidas químicamente gracias al acoplador.

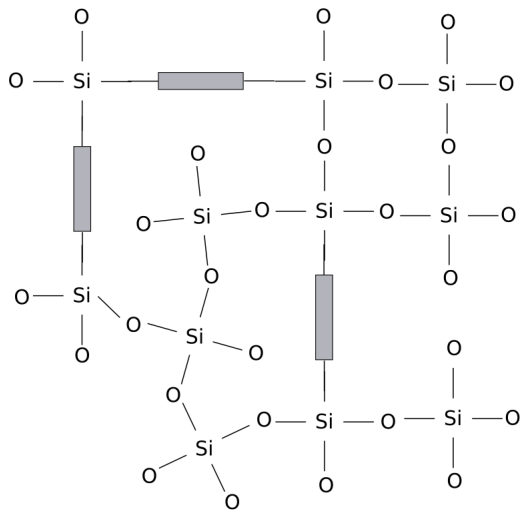


Figura 1.2: Esquema de la estructura molecular del híbrido.

1.5 Síntesis de la Material Híbrido de SiO_2-PMMA

Hasta el momento hemos hecho una revisión teórica del método de síntesis de materiales híbridos por sol-gel así como de la deposición de las películas delgadas. Como ya se comento el híbrido de SiO2-PMMA se hizo mediante la técnica de sol-gel mediante reacciones de polimerización e hidrólisis de sus precursores químicos.

El híbrido de SiO_2-PMMA se preparó mediante la técnica de sol-gel a partir de la reacción de precursores químicos. Para sintetizar el dióxido de silicio se hizo mediante una reacción de hidrólisis del alcóxido tetraetil ortosilicato (TEOS). El polimetil metacrilato (PMMA) se sintetizó mediante la polimerización por radicales libres a partir del monómero metil metacrilato (MMA) usando como catalizador peróxido de benzoilo (BPO). Para crear enlaces químicos entre la red inorgánica de dióxido de silicio y la red orgánica de PMMA se uso 3-trimetoxisililpropil metacrilato (TMSPM) como acoplador.

En esta sección se describirá con detalle los distintos materiales utilizados, la forma de sintetizar el material y las distintas formas en las que se prepararon las muestras para su subsecuente caracterización óptica. Para preparar el híbrido SiO_2-PMMA en el laboratorio se realizo lo siguiente

Se usaron como reactivos quimicos:
Tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma Aldrich, 99%)
3-trimetoxisililpropil metacrilato (TMSPM, Sigma Aldrich, 99%)
Hidróxido de sodio en perlas (NaOH, J.T. Baker, 98%)
Peróxido de Benzoilo (BPO, Sigma Aldrich, 97%)
Metil metacrilato (MMA, Sigma Aldrich, 99%)

Las relaciones molares de TEOS:MMA:TMSPM:H_2O:Ethanol usadas fueron de 1:1:0.22:4.75:4.75, de forma experimental se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos para preparar un total de 30ml de sol.

MMA	4ml
NaOH	5 o 6 perlas
TEOS	9.14ml
TMSPM	2.41ml
Etanol	11.42ml
Agua	3.6ml

El MMA usado contiene monometil eter hidroquinona como inhibidor para evitar que el monómero polimerize espontáneamente y se solidifique. Para que el MMA reaccione se retira el inhibidor, para esto se colocan los 4ml de MMA en un vaso de precipitados y se agregan 5 perlas de NaOH. Se deja reaccionar el MMA con las perlas entre 15 y 20 minutos, se notara un leve cambio en la transparencia del MMA conforme se elimine el inhibidor.

En otro vaso de precipitados se colocan 9.14ml de TEOS, 2.4ml de TMSPM y 10.42ml de etanol. Una vez que se le ha quitado el inhibidor al MMA se retiran las perlas de NaOH y se agrega el MMA sin inhibidor al resto de los reactivos. Como catalizador de la reacción de polimerización se agregan 5mg de BPO disuelto en 1ml de agua para facilitar el mezclado y se calienta a 70°C agitando por 15 minutos para que se lleve a cabo la reacción.

Transcurrido el tiempo de agitado se agregan 3.6ml de agua para iniciar la reacción de hidrólisis en el TEOS y TSMPM y se agita la solución otros 5 minutos a 70°C. Al terminar de mezclarse los precursores el sol del híbrido tiene un PH entre 6 y 7, y no gelara en varios días, para que acelerar el proceso de gelación se agrega NaOH disuelto en agua gota a gota hasta obtener un PH entre 9 y 10.

Para cambiar el PH del sol se uso una solución de 10.4mg/ml de NaOH en agua y se agrego 1ml de esta solución gota a gota. Si la solución no se agrega lentamente, el PH cambia demasiado rápido provocando que el material pierda transparencia. Se usó un PH entre 9 y 10 para que el material gele en pocas horas, valores mayores aceleran la reacción pudiendo ocurrir la gelación total del liquido en cuestión de minutos o incluso segundos dificultando trabajar con el material. Una vez que se tiene un PH entre 9 y 10 la solución del híbrido se puede dopar, depositar en una película delgada o colocar en algún contenedor para que gele.

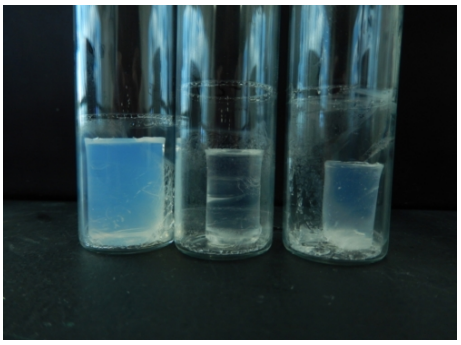


Figura 1.3: Foto de monolitos de SiO_2-PMMA en distintas etapas de secado.

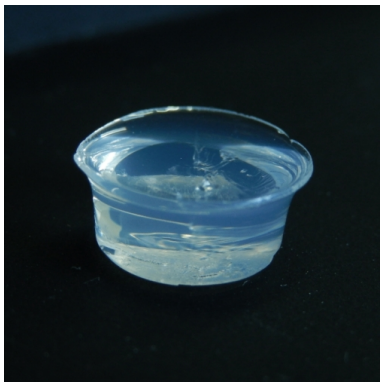


Figura 1.4: Monolito de SiO2-PMMA sin modificar.

Capítulo 2 .

Tierras raras

2.1 Introducción.

Hoy en día un área de investigación científica importante se centra en el desarrollo de nuevas tecnologías y en hacer la tecnología ya existente mas eficiente y barata. Para esto ha sido necesario el desarrollar nuevos materiales con propiedades específicas. Un área de investigación de importancia ha sido la implementación de iones de tierras raras para diversas aplicaciones tecnológicas, entre estos elementos incluido el terbio que se usa en este trabajo de tesis. Esto se debe a las propiedades particulares de este grupo de elementos químicos. En este capítulo se discutirá cuales son estas propiedades que hacen del terbio y elementos similares de gran interés científico.

2.2 Antecedentes

Se denominan lantánidos al conjunto de quince elementos los cuales tienen un número atómico entre del 57 al 71. Esto es del lantano al lutecio, estos forman parte del grupo de elementos de tierras raras junto con el itrio y el escandio la distinción se hace porque aunque sus propiedades químicas son similares las propiedades eléctricas y magnéticas son distintas.

Los lantánidos incluido el terbio son elementos los cuales poseen propiedades particulares debido a su estructura electrónica. Este grupo de elementos en su mayoría fueron descubiertos en el mismo lugar de Suecia en el poblado de Ytterby. El terbio fue descubierto ahí por el químico sueco Carl Gustaf Mosander en 1843 como un contaminante cuando estudiaba oxido de iterbio logrando separar oxido de terbio y oxido de erbio. Debido a la dificultad de aislar estos elementos unos de otros fue que se origino su denominación de tierras raras, a pesar de que los elementos mismos son relativamente comunes en la corteza terrestre. En las décadas subsecuentes muchos otras elementos fueron propuestos pero separarlos de los minerales en que se encontraba era casi imposible con la tecnología de la época. Fue hasta alrededor de 1912 que el científico ingles Henry G. J. Moseley logró determinar mediante el uso de espectroscopia de rayos X que el grupo de los lantánidos debía de contar con 15 miembros. Sin embargo muchos de estos elementos no serian aislados hasta el desarrollo de técnicas más avanzadas de intercambio iónico que se contó con un método eficaz para separar los elementos individuales [32].

2.3 Propiedades

En teoría atómica los electrones que forman parte del átomo están distribuidos en orbitales y niveles energéticos. En función del orbital que ocupe un electrón este tendrá una determinada energía. La existencia de estos orbitales se debe a dos causas. Primero el principio de exclusión de Pauli que limita el número de electrones por capa ya que excluye los electrones de ocupar el mismo estado cuántico. Y segundo el hecho de que solo ciertos valores de la energía están permitidos dentro de cada capa dando lugar a la formación de niveles energéticos dentro del orbital. Muchas de las propiedades particulares de los lantánidos surgen de las interacciones de los electrones en la capas mas externas de los átomos.

Propiedades químicas

Los lantánidos con excepción del lantano deben sus propiedades eléctricas y magnéticas principalmente a su estructura electrónica. Con sus electrones ocupando y parcialmente llenando los orbitales 4f. Estos electrones no participan en la formación de enlaces covalentes limitándose las interacciones de estos a enlaces iónicos sin haber mucha variación entre las propiedades químicas de los distintos elementos. Las similitudes en la propiedades de los lantánidos es lo que hace difícil la separación química entre ellos [33].

El estado de oxidación mas común entre los lantánidos es el 3+ el cual se observa entre todos los lantánidos, aunque con alguno de los elementos se pueden presentar estados de oxidación 2+ y 4+ siendo estos en general inestables. Con ciertas excepciones como el Ce^{4+} y el Eu^{2+} que pueden generar

configuraciones electrónicas estables.

Uno de los efectos del llenado de los orbitales 4f es que estos orbitales presentan un apantallamiento débil de los orbitales exteriores frente a la atracción electrostática del núcleo. Lo que lleva una fuerte reducción en el radio iónico de los lantánidos en función de su número atómico.

Debido a las interacciones iónicas de los lantánidos estos pueden formar complejos químicos muy similares entre los distintos lantánidos con variación solo en el tamaño del complejo. Debido a que la geometría del orbital tiene poco efecto sobre la geometría de los enlaces esto permite que la geometría de los complejos químicos este determinada mayoritariamente por el ligante unido al lantánido. Estas características hacen que muchos de los complejos de lantánidos sean buenos catalizadores.

Propiedades magnéticas

Ya que todos iones de los lantánidos presentan electrones desapareados en su orbital 4f, debido al momento magnético del espín de estos electrones se presentan propiedades paramagnéticas. Las cuales se ven incrementadas debido a que también existen efectos de acoplamiento entre el espín y la orbita, debido a la geometría del orbital 4f.

Debido es estas propiedades magnéticas ciertos lantánidos presentan amplias aplicaciones relacionadas. El gadolinio es ampliamente usado como medio de contraste en tomografía por resonancia electromagnética ya que todos los electrones en el orbital 4f presentan espines paralelos haciendo que el gadolinio presente una fuerte respuesta magnética. Siendo usado por su capacidad de reducir el tiempo de relajación del tejido circundante [34].

Otro ejemplo es el uso de Neodimio para la fabricación de magnetos permanentes de $Nd_2Fe_{14}B$. Aleación la cual se usa para fabricar imanes de alta potencia usados actualmente en múltiples dispositivos electrónicos como discos duros, bocinas, motores eléctricos entre otros. Esto se logra debido a la combinación del momento dipolar magnético del neodimio y la estructura cristalina de la aleación.

El terbio también es usado para aplicaciones magnéticas en la forma de la aleación conocida como Terfenol-D la cual es una aleación magnetorestrictiva de $Tb_xDy_{1-x}Fe_2$ esto implica que la aleación se contrae o expande en la presencia de campos electromagnéticos. Esta aleación es ampliamente usada en dispositivos acústicos, actuadores magnéticos y sensores.

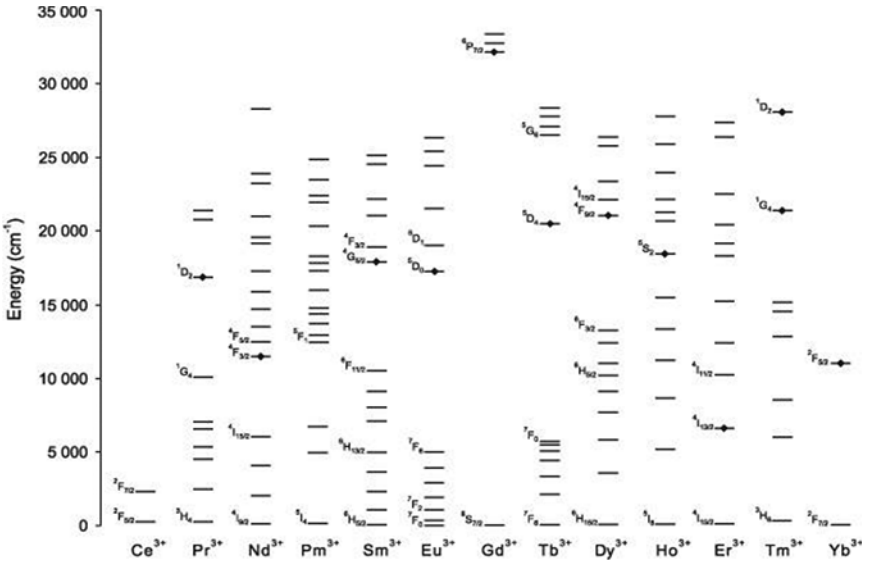


Figura 2.1: Diagrama de los niveles de energia para distintos lantánidos.

Propiedades ópticas

Hay que notar que aunque un electrón no puede adoptar cualquier tipo de energía dentro de los niveles energéticos de cada átomo, es posible al aportar energía a los electrones que estos salten a otros niveles de energía superiores, pasando el átomo a estar en un estado excitado. Cuando un electrón ocupa un nivel energético alto se forman huecos en los niveles inferiores y estos electrones son inestables, por lo que el electrón tiende a decaer a niveles más bajos de energía, emitiendo un fotón en el proceso con energía igual a la diferencia de energía entre los niveles.

En general los lantánidos incluidos el terbio presentan propiedades luminiscentes debido a diversas características. Las transiciones electrónicas en general dentro la capa 4f se encuentran en el rango de la luz visible. También ya que los electrones en el orbital 4f están aislados de interacciones externas por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$ esto hace que las configuraciones electrónicas y las transiciones sean muy estables y por consiguiente lo mismo sucede con las lineas de emisión sufriendo pocas alteraciones debido al medio circundante con líneas de absorción y emisión estrechas y bien definidas. De igual forma transiciones de dipolo eléctrico están prohibidas debido a la paridad de los niveles electrónicos en el orbital 4f, debido esto el tiempo de vida media de la luminiscencia tiende a ser relativamente grande [35].

Debido a estas propiedades de los lantánidos es común su uso en múltiples aplicaciones ópticas. Debido a las emisiones bien definida de distintos iones son usados como fósforos luminiscente en diversos dispositivo, el Tb^{3+}, Eu^{3+} y Eu^{2+} con emisiones en verde, azul y rojo respectivamente son comúnmente utilizados en televisiones y lamparas fluorescentes para obtener luz blanca. Debido a la larga vida media de la luminiscencia varios lantánidos se usan en la fabricación de láseres como los láseres infrarrojos de Neodimio-YAG [36]. También se usan en la fabricación de amplificadores de fibra óptica siendo el mas común la fibra óptica dopada con erbio.

Capítulo 3 .

Técnicas de Caracterización Óptica

3.1 Introducción

Nuestro interés en este trabajo de tesis es sintetizar un material híbrido que pueda tener aplicaciones ópticas ya que al introducir distintos dopantes en el material poder alterar sus propiedades ópticas. Por ejemplo materiales transparentes con índice de refracción controlado o con absorción en longitudes de onda específica para crear filtros. También se pueden obtener incorporar al material centros luminiscentes para su uso en dispositivo optoelectrónicos, entre otras aplicaciones.

En capítulos anteriores nos centramos en la síntesis del híbrido de SiO_2-PMMA, los dopantes utilizados y en la preparación de las muestras. Por lo tanto una vez sintetizado nuestro material híbrido es de gran importancia caracterizarlo para determinar sus propiedades ópticas. En este capitulo nos centraremos en las distintas técnicas espectroscópicas usadas para caracterizar las propiedades ópticas el híbrido de SiO_2-PMMA y así determinar como se alteran sus propiedades al introducir el dopante.

Es importante recordar un poco de teoría electromagnética antes de aventurarnos en los detalles de las distintas técnicas espectroscópicas utilizadas como es la espectroscopia de absorción y fluorescencia. Y así al finalizar procederemos a hablar de los resultados experimentales obtenidos al caracterizar el material híbrido.

3.2 Teoría electromagnética

Recordemos que el comportamiento de los campos eléctricos y magnéticos están descritas por las ecuaciones de Maxwell.

$$\nabla\cdot\vec{D}=\rho \qquad \nabla\cdot\vec{B}=0 \qquad \nabla\times\vec{H}=\vec{J}+\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \qquad \nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \tag{3.1}$$

Donde D esta dado por:

$$\vec{D}=\varepsilon_o\vec{E}+\vec{P} \tag{3.2}$$

Es el vector de desplazamiento eléctrico, y P es el vector de polarización dado por:

$$\vec{P}=\varepsilon_o\chi_e\vec{E} \tag{3.3}$$

siendo la constante dieléctrica

$$\varepsilon=\varepsilon_o(1+\chi_e)=\varepsilon_o\varepsilon_r \tag{3.4}$$

El campo magnético es:

$$\vec{H}=\frac{1}{\mu_o}\vec{B}-\vec{M} \tag{3.5}$$

con magnetización

$$\vec{M}=\chi_m\vec{H} \tag{3.6}$$

Al resolver las ecuaciones de maxwell encontramos que predicen la existencia de las ondas electromagnéticas y describen su comportamiento. El caso más simple para ilustrar esto es recordar cuando se tiene un medio homogéneo, no conductor y carente de cargas eléctricas [37].

Donde tenemos que:

$$\nabla\cdot\vec{D}=0 \qquad \nabla\cdot\vec{B}=0 \qquad \nabla\times\vec{B}=\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \qquad \nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \tag{3.7}$$

De las cuales obtenemos las ecuaciones de onda

$$\nabla^2\vec{E}-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2}=0 \tag{3.8}$$

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \qquad 3.9$$

Con c la velocidad de la luz, que es la velocidad de propagación de la onda y esta dada por.

$$c = \frac{c_o}{n} \qquad 3.10$$

Donde $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ es conocido como el índice de refracción de un medio. Una de las posibles soluciones a estas ecuaciones de onda son las ondas planas, así consideremos unas ondas planas y monocromáticas.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - wt)} \qquad 3.11$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - wt)} \qquad 3.12$$

Reflexión y transmisión

Cuando se tienen ondas electromagnéticas planas al transmitirse de un material a otro, estas cambian su ángulo de propagación respecto a la dirección de incidencia respecto a la normal a la superficie. Este cambio se determina mediante el índice de refracción n, en su forma más simple esto se reduce a la ley de Snell que en una interfaz entre dos materiales distintos relaciona el ángulo de la onda incidente con el ángulo de la onda transmitida mediante el índice de refracción.

$$n_1 \, sen\,\theta_1 = n_2 \, sen\,\theta_2 \qquad 3.13$$

Donde n_1 es el índice de refracción del primer material y θ_1 el ángulo de la onda incidente. A su vez n_2 es el índice de refracción del segundo material y θ_2 el ángulo de la onda transmitida a través de la interfaz entre los materiales. Sin embargo esta ecuación no toma en cuenta el porcentaje de luz reflejado y transmitido por el material.

Para un material isotrópico usando las ecuaciones de maxwell podemos calcular la reflectancia de una onda plana incidiendo sobre el material. Si tenemos una onda electromagnética plana viajando en un medio con constantes ópticas ε_1 y μ_1 y esta incide sobre un medio de constantes ε_2 y μ_2. Los vectores de onda forman un ángulo θ con la normal de la superficie, con θ_1 para el medio 1 y θ_2 para el medio 2.

Se pueden considerar dos tipos de polarización, la polarización transversal eléctrica (TE) donde el campo eléctrico de la onda electromagnética es perpendicular al plano de incidencia y la TM o transversal magnética donde el campo magnético es perpendicular al plano de incidencia.

para el caso TE

$$R_{TE}=\left[\frac{sen\left(\theta_t-\theta_i\right)}{sen\left(\theta_t+\theta_i\right)}\right]^2=\left[\frac{n_1\cos\theta_i-n_2\cos\theta_t}{n_1\cos\theta_i+n_2\cos\theta_t}\right]^2 \qquad 3.14$$

para el caso TM

$$R_{TM}=\left[\frac{\tan\left(\theta_t-\theta_i\right)}{\tan\left(\theta_t+\theta_i\right)}\right]^2=\left[\frac{n_1\cos\theta_t-n_2\cos\theta_i}{n_1\cos\theta_t+n_2\cos\theta_i}\right]^2 \qquad 3.15$$

Recordemos también que la transmitancia esta determinada por:

$$T=1-R \qquad 3.16$$

Una vez de dentro del material la propagación de la onda electromagnética se puede determinar con la matriz de transmisión. Este modelo se puede expandir a una mayor cantidad de capas para modelar un material más complejo.[25]

Absorción

Cuando la luz se propaga a través de un material una cierta cantidad de luz es absorbida por el material, transformándose mas comúnmente en energía térmica. La intensidad de luz absorbida en una distancia de propagación determinada suele representarse por la ley de Beer-Lambert.

$$I=I_o e^{-\alpha z} \qquad 3.17$$

También mediante la misma ley se puede expresar el campo eléctrico en vez de la intensidad de la onda.

$$E\left(z\right)=E_o e^{i\left(kz-\omega t\right)}=E_o e^{i\left(k_{1z}-\omega t\right)}e^{-k_2 z} \qquad 3.18$$

con el vector de onda expresado en sus partes reales e imaginarias.

El coeficiente de absorción se relaciona con la parte imaginaria del vector de onda y con la parte imaginaria del índice de refracción.

$$\alpha=2k_2=2\mathrm{n}_2\frac{\omega}{c} \qquad 3.19$$

Así la luz transmitida por un material puede ser determinada en función de la cantidad de luz absorbida y reflejada por el mismo.

La absorción de luz por una muestra se expresa frecuentemente por la ley de Beer-Lambert. [38]

$$A_\lambda = \log(I_o / I_l) = \varepsilon_\lambda C_\beta l \qquad 3.20$$

donde A = absorbancia
I_o es la intensidad incidente
I_l es la intensidad a la distancia l transmitida por el materiales
l es el espesor de la material (normalmente dado en centímetros)

$$I_l = I_o e^{-\alpha_\lambda C_\beta l} \qquad 3.21$$

3.3 Técnicas Espectroscópicas

Existen diversas técnicas experimentales que nos permiten determinar distintas características de un material y como interactúa con la radiación electromagnética. Determinando así parámetros como coeficientes de transmisión, reflexión y absorción. Un ejemplo son las distintas técnicas espectroscópicas como la espectroscopia de Uv-Vis usada para determinar el coeficiente de absorción de un material para distintas longitudes de onda en la region visible del espectro electromagnetico, o la espectroscopía de rayos X que es ampliamente usada en cristalografía para determinar la estructura de un material, la espectroscopia de fluorescencia, espectroscopia infrarroja entre muchas otras.

La espectroscopía es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Estudiando los mecanismos por los cuales la materia absorbe, emite o desvía la radiación electromagnética. Se denota como espectro a la distribución de intensidad luminosa en función de la frecuencia o de la longitud de onda. El espectro luminoso se puede asociar a distintos fenómenos como la intensidad de luz absorbida por un material, la intensidad reflejada, transmitida o emitida, etc.

Por ejemplo la serie de frecuencias absorbidas por un medio se denomina su espectro de absorción mientras que al conjunto de frecuencias emitidas por el medio constituyen el espectro de emisión. Estos pueden contener frecuencias discretas o ser continuos. Mediante el estudio de los espectros de emisión y absorción podemos encontrar entre otras cosas las estructuras moleculares y frecuencias moleculares de vibración, así como la composición de una muestra. Por ejemplo, las moléculas pueden emitir radiación electromagnética cuando al absorber un fotón se produce una transición de la molécula a un estado de energía superior n. Al caer de forma espontánea al estado inferior m se produce un fotón con energía $h\nu = E_n - E_m$. Al medir estos fotones emitidos podemos obtener información de los niveles atómicos que los emitieron.

La espectroscopia cubre áreas mas allá de la luz visible como puede ser la radiación infrarroja o la ultravioleta. Los estados electrónicos de una molécula están más esparcidos que sus estados vibracionales y estos a su vez más esparcidos que sus estados rotacionales por lo que reaccionan a distintas longitudes de onda.

Normalmente:

- Las transiciones entre estados electrónicos corresponden a absorción en regiones del ultravioleta.
- Las transiciones entre estados vibracionales corresponden a la absorción en regiones del infrarrojo.
- Las transiciones rotacionales corresponden a la absorción en la región de microondas.

Las técnicas para obtener espectros de absorción en ultravioleta, infrarrojo o microondas son similares. Se pasa un haz de luz que contiene un intervalo continuo de frecuencias a través de la muestra, se

dispersa la radiación usando un prisma o una rejilla de difracción en cada frecuencia se compara la intensidad de la luz transmitida con la intensidad de un haz de referencia que no pasa a través de la muestra.

Las constantes ópticas como el índice de refracción n, la constante dieléctrica ε, el coeficiente de absorción α, la conductividad óptica σ son cantidades físicas características relacionadas a las propiedades del material. Evaluar estas características es importante para un gran número de aplicaciones ópticas de un material como por ejemplo en el uso de lentes, filtros ópticos, fibras y láseres entre otras. Por otro las constantes ópticas pueden proveer importante información acerca de la estructura atómica, molecular y electrónica de un material. Existen muchos métodos para evaluar experimentalmente las propiedades de un material. Estas usualmente se obtienen analizando los espectros ópticos del material en cuestión [39].

Por ejemplo: los espectros de reflectancia y transmitancia para un material con índice de refracción complejo

$$n(\omega)=n_1(\omega)+i\,n_2(\omega)$$

están dados por

$$T=R-1=\frac{4\,n_1}{(n_1+1)^2+n_2^{\,2}} \qquad 3.22$$

$$R=\frac{(n_1-1)^2+n_2^{\,2}}{(n_1+1)^2+n_2^{\,2}}$$

de esta forma si experimentalmente se determinan la reflectancia y transmitancia de un material uno puede determinar $n_1(\omega)$ y $n_2(\omega)$. Aunque este caso es sencillo sirve para ilustrar como a partir de obtener el espectro óptico de un material se pueden determinar algunas de sus características.

Las distintas técnicas de espectroscopia se diferencian usualmente por la longitud de onda de la radiación electromagnética que utilizan y el método usado para determinar las propiedades del material. Principalmente se usan dos configuraciones en espectroscopia óptica, incidencia cuasinormal y incidencia a ángulo rasante. La diferencia entre estas siendo la forma en la que se hace incidir la radiación electromagnética sobre la muestra.

La reflectancia obtenida se analiza mediante distintos métodos numéricos como el de Kramers-Krenig o el denominado ajuste espectral (spectral fitting). El método de incidencia normal es más simple en términos de instrumentación y de análisis de los datos, siempre que el material no sea altamente reflejante y este sea lo suficientemente grueso. El método de incidencia rasante es usado para técnicas de elipsometría donde la luz incide sobre el material al ángulo de Brewster luego se evalúa la razón de la reflectividad encontrada con polarización P y con polarización S.

3.3.1 Espectroscopia de absorción UV-vis

La evaluación de las constantes ópticas en la región de la luz visible y el ultravioleta nos proporciona información acerca de la estructura de bandas de un material, también el conocimiento de las propiedades ópticas en estas frecuencias es importante si se desea utilizar el material para aplicaciones ópticas.

Un espectrómetro común para medir el espectro en la región del visible y el UV consiste en una fuente de luz, un monocromador y un detector. Otros elementos como lentes o espejos se pueden usar para manipular la luz pero el sistema básico es el mismo.

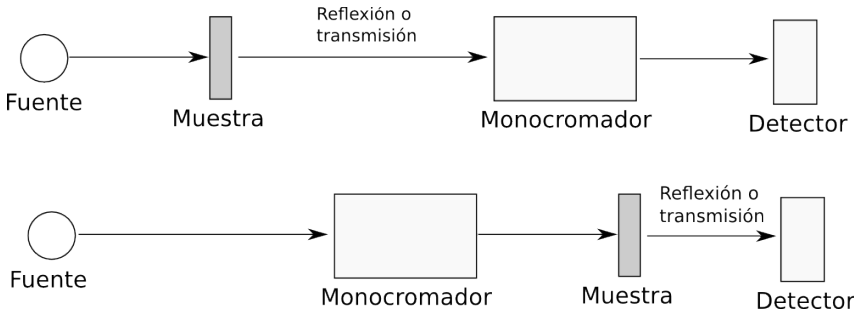


Figura 3.1: Esquema básico de un espectrómetro.

El monocromador es un instrumento que se usa para separar las distintas longitudes de onda que componen la luz emitida por la fuente y seleccionar una pequeña región de este espectro. La mayoría de los monocromadores modernos la dispersión de la luz se realiza mediante una rejilla de difracción. La fuente de luz usada debe tener un amplio espectro de emisión, las fuentes más utilizadas son las de halógeno ya que pueden cubrir la totalidad del espectro visible y parte del ultravioleta.

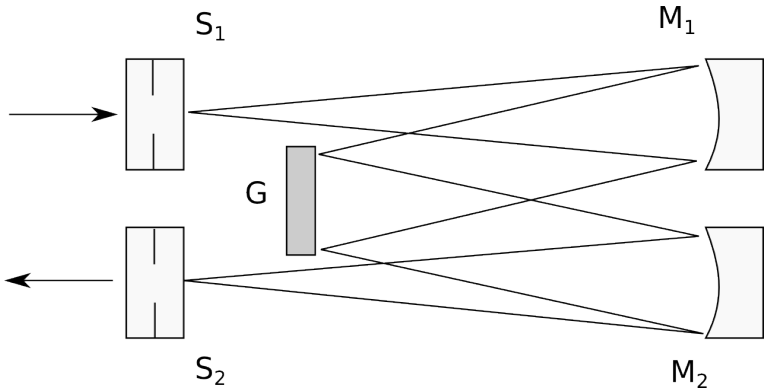


Figura 3.2: Diagrama básico de un monocromador.

Para reducir los errores en las mediciones el área de la muestra iluminada por la luz incidente debe ser pequeña y la resolución espectral del monocromador lo más estrecha posible. También en el caso de

usar espejos o lentes para direccional la luz , los espejos son preferibles ya que los lentes presentan aberraciones cromáticas al usarse un intervalo de longitud de onda amplio introduciendo errores en el espectro que se desea medir.

3.3.2 Espectroscopia infrarroja

Las propiedades ópticas de un material en la región infrarroja son importantes en muchos campos de investigación y la industria, ya que espectroscopía en la región del IR permite obtener información acerca de las vibraciones moleculares y los enlaces químicos de una substancia. Esto debido a que espaciado entre líneas rotacionales de una banda de IR depende de los momentos de energía por lo que el análisis de la estructura de las bandas de vibración rotación permite determinar las estructuras moleculares. Esta técnica es también ampliamente utilizada en la identificación de químicos ya que muchos materiales presentan lineas de absorción distintivas en el infrarrojo. También se usa para estudiar varias excitaciones de baja energía relacionadas al ancho de banda de los semiconductores.[27]

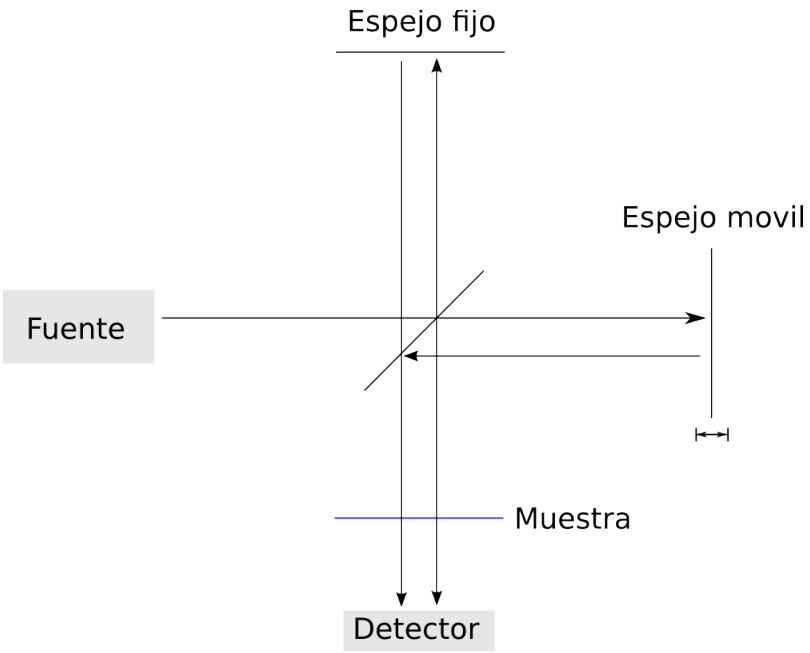


Figura 3.3: Esquema básico de un espectrómetro por transformada de Fourier.

La técnica más usada actualmente es al espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FT-IR) el cual usa un interferómetro en lugar de una rejilla de difracción en la adquisición de datos. El sistema experimental es como el mostrado en la figura 3.3, donde la luz de la fuente genera un patrón de interferencia el cual se mide y se obtiene una transformada de fourier para obtener el espectro de la misma S(λ), la muestra se coloca usualmente entre el divisor de haz y el detector. Los espejos se

mueven entre las posiciones 0 y x/2 creando un patrón de interferencia resultante I(x).

Consideramos primero una fuente monocromática.

$$I(x)=I_o\left(1+\cos\frac{2\pi}{\lambda_o}x\right) \qquad 3.23$$

Si la fuente tiene un ancho de banda su espectro se considera como muchas componentes λ_k.

$$I(x)=\sum I_k\left(i+\cos\frac{2\pi x}{\lambda_k}\right) \qquad 3.24$$

Y se puede reescribir

$$I(x)\propto\sum S(\lambda_k)\left(1+\cos\frac{2\pi}{\lambda_k}x\right)\propto\frac{1}{L}\int_0^\infty S(\lambda)\left(1+\cos\frac{2\pi}{\lambda}x\right)d\lambda \qquad 3.25$$

Este sistema interferométrico ofrece ciertas ventajas, por un lado el sistema detecta el espectro completo al mismo tiempo que con el monocromador solo se detecta un ancho espectral pequeño, haciendo a esta técnica mucho mas rápida. El FT-IR no requiere de calibración con una fuente estándar de referencia ya que la longitud de onda se determina mediante las posiciones de los espejos en el interferómetro, la cuales usualmente se determinan con gran precisión mediante el uso de un láser. [26], [27]

3.3.3 Espectroscopía de fluorescencia

Los materiales absorben parte de la radiación electromagnética incidente sobre ellos usualmente esta energía se transforma en calor interactuando con el ambiente hasta adquirir equilibrio térmico otra forma de liberar esta energía absorbida es mediante desexcitaciones radiativas. A este proceso de excitación por fotones de cierta energía seguida de la emisión de fotones de una energía diferente después de un tiempo característico es a lo que denominamos fotoluminiscencia.

La espectroscopía de fotoluminiscencia es el estudio del espectro de emisión luminosa de una material cuando es excitado con una onda electromagnética. Este tipo de análisis nos da información acerca de las transiciones electrónicas de un material. Todo material posee un espectro de absorción y de igual forma tienen un espectro de emisión. Sin embargo se consideran materiales ópticos activos aquellos materiales donde una transición de absorción esta relacionada con una transición de emisión sin que haya grandes perdidas de energía en forma de calor y que esto suceda en periodos cortos de tiempo.

Existen diversas técnicas para medir la luz absorbida y emitida por un material, así como las transiciones electrónicas involucradas y la eficiencia del proceso. [40]

Los tres principales métodos más usados.

Espectroscopía de excitación de fotoluminiscencia (PLE): En esta técnica se excita la muestra con un espectro de frecuencias y se mide la intensidad de emisión para una frecuencia especifica.

Espectroscopía de fluorescencia (PL): En este método la muestra se excita con una única longitud de onda, usualmente por medio de un láser y se detecta la emisión de la muestra para distintas longitudes de onda.

Espectroscopía de fotocorriente (PC): En esta técnica la muestra es excitada con un espectro de frecuencia amplio pero en lugar de medir la emisión directamente se usa un amperímetro para medir la corriente eléctrica generada sobre la muestra [39].

Capítulo 4 .

Técnicas de Microscopía

4.1 Introducción

Una parte importante de este trabajo es entender la forma en que interactúan las nanopartículas con la matriz de SiO_2-PMMA para esto es necesario utilizar técnicas de microscopia que puedan brindarnos información sobre la estructura y morfología de los materiales utilizados. En el capitulo anterior se trataron técnicas de caracterización centradas en el uso de radiación electromagnética para estudiar las propiedades físicas y químicas de las muestras.

En este capítulo nos centraremos en el uso de dos técnicas para el estudio de los materiales; microscopia de fuerza atómica (AFM) y la microscopia electrónica de barrido (SEM). Se explorara la teoría detrás de estas técnicas de caracterización así como sus aplicaciones, ventajas y desventajas.

4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de experimental que permite la observación y caracterización de materiales a escalas micro y nanométrica. A una resolución que sería imposible de conseguir con microscopio ópticos convencionales. Una de sus principales ventajas es que esta técnica permite la observación de objetos tridimensionales para un amplio rango de materiales inorgánicos. Aunque el principal uso de esta técnica es la obtención de imágenes con significaciones de entre 10 y 10000 X esta técnica también permite obtener más información mediante variaciones al arreglo experimental.

Esta técnica de microscopía funciona haciendo incidir un haz de electrones altamente enfocado sobre la superficie de la muestra que se quiere analizar. El haz hace un barrido sobre un área determinada de la superficie y de la interacción del haz con la superficie se producen distintas señales las cuales se utilizan para la formación de las imágenes. Se usan electrones ya que su longitud de onda es mucho menor que la longitud de onda de los fotones en un microscopio óptico convencional. Donde la longitud de onda del haz está determinada por la longitud de onda de De Broglie. [41]

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad 4.1$$

donde h es la constante de Planck y p es el momento de la partícula.

Por ejemplo la longitud de onda de un electrón en un sistema SEM de 10 kV es de aproximadamente 12.2pm mientras que la luz visible se encuentra entre 400 y 700nm.

Los componentes básicos de un microscopio electrónico de barrido son un sistema de lentes, un cañón de electrones y el sistema de recolección de datos. El primer sistema de SEM fue descrito teóricamente en 1935 Knoll. El primer sistema funcional fue construido en 1938 por Von Ardeine quien implementó muchos de los sistemas que aún se usan en la actualidad. En las décadas subsecuentes se fue mejorando la resolución de estos dispositivos hasta que en 1965 se crearon los primeros dispositivos comerciales.

La mayoría de estos dispositivos están compuestos por un tubo de vacío donde se coloca la muestra y donde se realizan las mediciones a una presión estándar de 10^{-4} Pa para evitar la colisión de electrones con el aire. En el tubo se encuentran el cañón de electrones el cual normalmente esta compuesto por un filamento de tungsteno. Las lentes, las cuales constan de rejillas cargadas eléctricamente que se usan para dirigir, enfocar y acelerar el haz de electrones. una vez enfocados los electrones dejan la cámara principal incidiendo sobre la muestra. De la interacción del haz con la muestra se producen distintos tipos de radiación las cuales se interpretan para obtener información.

Las principales señales generadas por el haz son los electrones retrodispersados, los electrones secundarios, rayos X y fotones. Estas se recolectan y cada tipo de señal proporciona distinta información sobre la muestra [42].

4.2.1 Electrones secundarios

Estos son electrones de baja energía <50eV emitidos por dispersión elástica por la interacción del haz de electrones con las capas externas de los átomos. Estos se recolectan mediante una rejilla cargada eléctricamente y usando fotomultiplicadores para amplificar la señal y obtener un valor de intensidad en la imagen. La intensidad de esta señal depende del número de electrones recolectados así que el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra influye en la cantidad de electrones generados que escapan la superficie del material. Esto permite que bordes puedan ser bien definidos dando apariencia 3D a la imagen y proporciona información sobre profundidad en la muestra.

4.2.2 Electrones retrodispersados

Estos consisten en electrones de alta energía del haz incidente los cuales son reflejados o retrodispersados por interacciones elásticas con los átomos de la muestra. Ya que los electrones se reflejan más fácilmente al interactuar con átomos de mayor número atómico estos electrones se usan para generar contraste entre áreas de diferente composición atómica en la muestra. Debido a la orientación de los electrones y su alta energía no se puede utilizar el mismo detector que con los electrones secundarios. Se utiliza un detector circular concéntrico al haz de electrones.

4.2.3 Rayos X característicos

Estos rayos X se forman debido a la interacción de los electrones del haz con las capas internas de los átomos, cuando un electrón incidente saca a un electrón atómico de su orbital generando un hueco. Cuando otro electrón procede a ocupar el hueco este emite la diferencia de energía en forma de un fotón. Ya que la energía de estos rayos X depende de la estructura atómica. Esta radiación se puede usar para caracterizar la composición elemental de la muestra.

El SEM permite en la mayoría de los equipos comerciales obtener una resolución de entre 1-5 nm con una gran profundidad de campo. Sin embargo esta técnica también presenta limitaciones principalmente en el tipo de muestra a medir y las condiciones experimentales necesarias para obtener una buena resolución. Ya que la cámara donde se encuentra la muestra se somete a un vacío esto limita que muestras pueden usarse ya que ciertas muestras en especial las de origen orgánico pueden dañarse en estas condiciones.

4.3 Microscopia de fuerza atomica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica es una técnica experimental para la caracterización de superficies a escalas micro y nanométricas. Esta técnica es una variación de microscopía de sonda de barrido, en estas técnicas se usa una sonda física para formar imágenes de la superficie de una muestra. La sonda suele ser una punta física hecha de diversos materiales, la cual realiza un barrido sobre la superficie de la muestra y se detectan las interacciones de la sonda con la superficie. Existen diferentes variaciones de la técnica las principales se pueden considerar la microscopía de efecto de túnel (STM, scanning tunneling microscope) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, atomic force microscopy) [43].

4.3.1 Microscopia de efecto de túnel (STM, scanning tunneling microscope)

Esta técnica se desarrolló en 1981 por Gerd Binnig y Heinreich Rohrer. Este tipo de microscopía detecta la superficie a medir usando una punta conductora extremadamente fina permitiendo detectar variaciones de alrededor de 0.1 nm, permitiendo resolver átomos individuales. La mayoría de dispositivos trabajan en un alto vacío [44].

Los STMs trabajan usando tunelamiento cuántico. Cuando la punta se acerca a la superficie se aplica una diferencia de voltaje entre los dos permitiendo que los electrones pasen de la punta a la superficie por tunelamiento cuántico. La corriente eléctrica resultante es función de la posición de la punta, el voltaje aplicado y la densidad de estados electrónicos en la muestra. La información para la imagen se obtiene haciendo un barrido con la punta sobre el área a medir y obteniendo valores de la corriente.

La técnica permite obtener información precisa de los átomos en la superficie y sus estados electrónicos sin embargo una gran limitante es que la muestra requiere ser de gran calidad con superficies muy limpias y uniformes de igual forma se requiere un buen aislamiento contra contaminantes externos y vibraciones.

4.3.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic force microscopy)

Esta técnica fue desarrollada por Gerd Binnig y Heinreich Rohrer en 1985. Por sus trabajos en microscopía ambos recibieron el premio Nobel de física en 1986. En esta técnica se usa una punta nanométrica para detectar mecánicamente por contacto la superficie de la muestra. La punta está situada sobre una micro palanca y para obtener información se realiza un barrido sobre el área de medición con la punta teniendo contacto con la muestra. Variaciones en la topografía de la superficie se detectan como deformaciones en la palanca. La punta misma suele tener dimensiones de unos pocos nanómetros lo que permite obtener resoluciones de la superficie en el orden de 1 nm. La posición y movimiento de la punta usualmente se controlan mediante el uso de sistemas piezoeléctricos mientras

que la detección de la deformación de la palanca se hace mediante un láser, el cual se hace reflejar sobre la palanca y se detecta sobre un conjunto de diodos [45].

Existen diversos modos de operación en esta técnica, con los que se puede obtener información topográfica de la muestra. Estos modos varían en a forma en la que interacciona la punta y la superficie.

Modo de contacto: en este modo la punta entra en contacto con la superficie y se realiza un barrido en las direcciones X y Y. Variaciones en la deformación de la palanca corresponden a variaciones en la topografía. Normalmente se usa un sistema de retroalimentación que ajusta la altura de la punta para mantener la fuerza sobre la punta constante. Esto se realiza para evitar dañar la punta al aplicar fuerza excesiva sobre la misma.

Tapping mode, repiqueteo o amplitud modulada: en este modo la palanca se hace oscilar en dirección Z a una frecuencia cercana a su frecuencia de resonancia. La punta luego hace el barrido sobre la superficie con el objetivo de que la punta sólo haga contacto con la superficie de forma intermitente. La punta oscilará a frecuencia y amplitud constante mientras no haya interacciones con la muestra. Interacciones con la superficie alteran la amplitud de la oscilación. Mediante un sistema de retroalimentación se ajusta la altura de la palanca para mantener una amplitud constante. Las interacciones intermitentes con la muestra producen un menor desgaste sobre la punta y la superficie ya que las fuerzas laterales se reducen a un mínimo. esto hace el modo especialmente útil en la medición de muestras suaves.

Modo de no contacto o frecuencia modulada: en este modo la punta de la palanca no hace contacto con la superficie de la muestra. La punta se hace oscilar típicamente con una amplitud de solo unos pocos nanómetros y se aproxima a la superficie de la muestra. La oscilación de la punta es afectada entonces por fuerzas de van der Waals sin necesidad de que la punta haga contacto con la muestra. En este sistema hay dos variaciones donde se pueden controlar ya sea la frecuencia o la amplitud de la oscilación de la punta. Así el sistema de retroalimentación se usa para mantener una oscilación constante ajustando la distancia a la muestra. Esta distancia a la muestra se usa como parámetro para construir la imagen topográfica. Ya que no hay contacto entre la punta y la muestra no se presenta daño entre estas lo que permite medir muestras más delicadas. Sin embargo esto hace que el método sea susceptible a la presencia de humedad ya que esta puede generar una capa de líquido sobre la muestra alterando la imagen. Esto hace que la técnica sea más precisa cuando se utiliza en el vacío.

La técnica de AFM no está limitada al contacto de la punta con la superficie y a mediciones de topografía, esta técnica permite el hacer mediciones de otras fuerzas de interacción entre el sistema AFM y la superficie a caracterizar.

Microscopía de fuerza magnética (magnetic force microscopy, MFM) : es una variación de del AFM donde se detectan las interacciones magnéticas entre la punta y la muestra mediante el uso de una punta magnetizada, es esto se logra recubriendo la punta con un recubrimiento magnético. Para realizar la obtención de datos el método más común consiste en tomar datos de la topografía de la superficie mediante una técnica de contacto y enseguida realizar un segundo barrido manteniendo la punta a una distancia constante de la superficie usando como referencia los datos del primer barrido. Así se detectan

variaciones en la punta se asocian a interacciones magnéticas entre la punta y la superficie [46].

Las distintas técnicas de microscopía de fuerza atómica presentan múltiples ventajas respecto a otras técnicas de caracterización. Una de estas, es que su resolución no está limitada por la difracción como sucede con microscopios ópticos y electrónicos permitiendo en muchos casos una resolución mayor. En su lugar la limitación están determinada por el área de interacción de la punta de la sonda con la superficie siendo el límite los pocos átomos por los que esta formada la punta de la sonda. Otra ventaja es que obtención de datos puede ser realizada en una variedad de medios y no se requiere de un alto vacío como sucede con los microscopios electrónicos, permitiendo la caracterización de muestras más delicadas [47].

A pesar de la gran versatilidad de los microscopios de fuerza atómica, estos no son ideales y presentan desventajas en ciertas áreas. Ya que la forma de la punta de la sonda es esencial en la técnica incertidumbre en la forma de la punta a su vez reduce la resolución del microscopio. El proceso de adquisición de imágenes es usualmente más lento que con otros microscopios debido a la naturaleza mecánica del barrido y la adquisición de los datos. Variaciones en temperatura, vibraciones, entre otros factores externos pueden interferir con la interacción entre la sonda y la muestra reduciendo la calidad de la imagen. La rugosidad de la muestra puede hacer que sea difícil determinar la forma de la superficie si las variaciones en altura son muy grandes a lo largo del área de barrido.

Capítulo 5 .

Resultados Experimentales

5.1 Introducción

En los capítulos anteriores se trataron la teoría detrás de la matriz híbrida de SiO_2-PMMA así como de las características y propiedades del terbio utilizado para modificar las propiedades de la matriz. También se exploraron las distintas técnicas utilizadas para caracterizar el material y así determinar los cambios en las propiedades de la matriz.

En este capítulo se centrara en la discusión sobre de los resultados experimentales obtenidos al modificar el material híbrido con iones de terbio. Se discutirán los cambios observados al modificar la matriz y las posibles aplicaciones del material.

5.2 Metodos y Materiales

La matriz de SiO_2-PMMA fue sintetizada con el procedimiento experimental ya antes mencionado y enseguida esta fue modificada con iones de terbio para determinar si la los iones de tierras raras conservan su fotoluminiscencia al ser introducidos a la matriz. Para incorporar los iones de terbio a la matriz durante el proceso de sol-gel de síntesis del híbrido los iones de terbio fueron agregados en la forma de nitrato de terbio (III) pentahidratado (Sigma Aldrich, 99%). Se usaron diferentes concentraciones de nitrato de terbio respecto al TEOS, generando una serie de muestras con concentraciones de terbio de 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75% y 1% molar. El nitrato se disolvió en el material durante la fase de sol obteniendo una solución homogénea. El sol se coloco en un contenedor cerrado y se dejo secar a temperatura ambiente, conforme el solvente se evapora el material se encoje formando un solido transparente.

Se uso espectroscopia Raman para caracterizar el material usando un espectrómetro LabRAM de Horiba Scientific con un láser de 633nm. Se uso microscopia confocal para observar la distribución de los iones de terbio en el material. Las imágenes se tomaron usando un microscopio confocal Nikon Eclipse C2 usando una longitud de onda de excitación de 405 nm y midiendo la luz emitida en el rango de 468-552 nm. Los espectros de absorción fueron obtenidos usando un espectrofotómetro Cary 5000 usando reflectancia difusa. Debido a los tiempos vida media del material estaban en el orden de milisegundos estos fueron medidos con espectrómetro Fluorolog Horiba Jobin-Yvon mediante conteos de fotones correlacionados en el tiempo (time-correlated single photon counting,TCSPC) usando una lampara pulsada de Xenon de 3 microseg. Para los datos obtenidos una función de logaritmo natural fue aplicada y se uso un ajuste lineal para obtener los valores de vida media. Los espectros de emisión y excitación se midieron usando un espectrofluorometro Nanolog de Horiba Scientific. Los espectros se obtuvieron usando una longitud de excitación de 350nm. La eficiencia cuántica de las muestras fue determinada usando un espectrómetro Fluorolog-3-22 Horiba usando un accesorio Quanta-phi, usando una longitud de excitación de 350nm.

5.3 Morfología del Material

Primero se caracterizo la superficie de la muestra mediante SEM y AFM con el objetivo de determinar la morfología del material y si esta se alteraba con la inclusión de los iones de Tb^{3+}. Imágenes de SEM se obtuvieron para una muestra de SiO_2-PMMA sin dopar y para una de las muestras con concentración de 1% de terbio. Ya que de haber diferencias entre las muestras seria mas notorio con la muestra de mayor concentración. En la figura 5.1 se muestran las imágenes de SEM obtenidas para la muestra sin dopar y en la figura 5.2 se observan las imágenes de la muestra modificada. Puede observarse de estas imágenes que del proceso de síntesis la matriz de SiO_2-PMMA se obtiene un material homogéneo de la superficie del monolito analizado se puede notar que el material no presenta poros o gritas y las partículas del proceso sol-gel tampoco son visibles a estas escalas. Esto indica que la elección de matriz fue adecuada en cuanto que al usar el material híbrido se logro una mejora en las propiedades mecánicas del material reduciendo la presencia de fracturas que son comunes en la fabricación de SiO_2 por técnica de sol-gel.

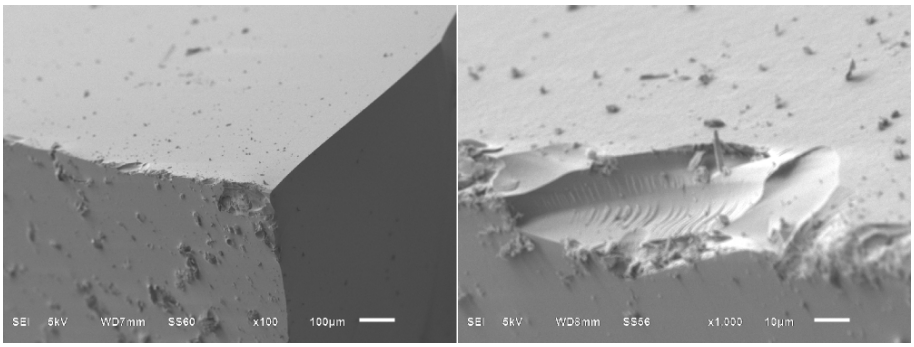


Figura 5.1: Imágenes de SEM de un monolito de SiO_2-PMMA a diferentes magnificaciones.

Sin embargo de las imágenes de SEM para la muestra de SiO_2-PMMA con 1% de terbio se puede notar que la incorporación de los iones de Tb^{3+} a la matriz si tiene un efecto sobre el proceso de síntesis y la morfología de la matriz. Ya que pueden observarse irregularidades en la superficie del material y la formación de grietas, especialmente en la cara superior del monolito, la cual estaba expuesta a la atmósfera durante el proceso de secado. Lo que indica que se alteran las reacciones de hidrólisis y polimerización del híbrido.

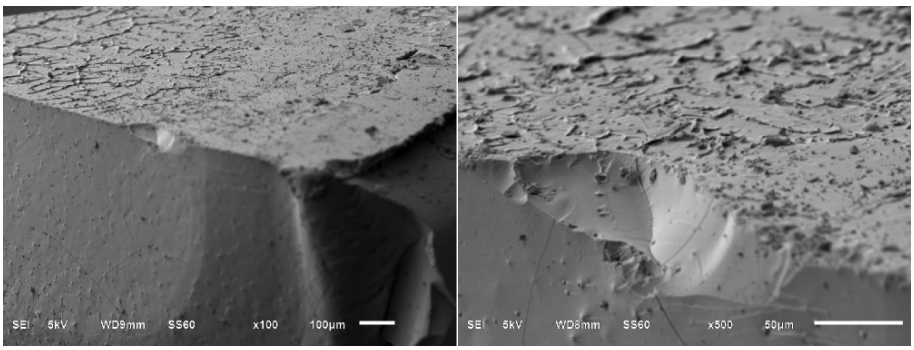


Figura 5.2: Imágenes de SEM de una muestra de SiO_2-PMMA dopada con 1% de terbio.

Para obtener mayor resolución se opto por utilizar también AFM, las imágenes de AFM fueron tomadas para la matriz sin dopar y dopada con 0.75%, las otras muestras no se lograron medir debido a la rugosidad de la superficie lo que reducía la resolución del equipo y dificultaba enormemente la recolección de datos. Las imágenes fueron tomadas con un microscopio de fuerza atómica XE7 de Park System, usando una punta con fuerza de 60 nN. Las imágenes se muestran en la Figura 5.3 donde se puede observar que la matriz esta compuesto por esferas de SiO_2-PMMA compactadas en un solido sin porosidades. Esto indica que durante el proceso sol-gel se forma correctamente una solución coloidal de partículas esféricas las cuales al evaporarse el material se compactan formando el solido observado. La muestra dopada presenta mayor rugosidad lo que reduce la resolución de la imagen pero se observa que el material sigue siendo compacto a pesar de la mayor rugosidad. Estas alteraciones en la muestra se atribuye a cambios en el proceso de gelación y polimerización debido a la incorporación de los iones.

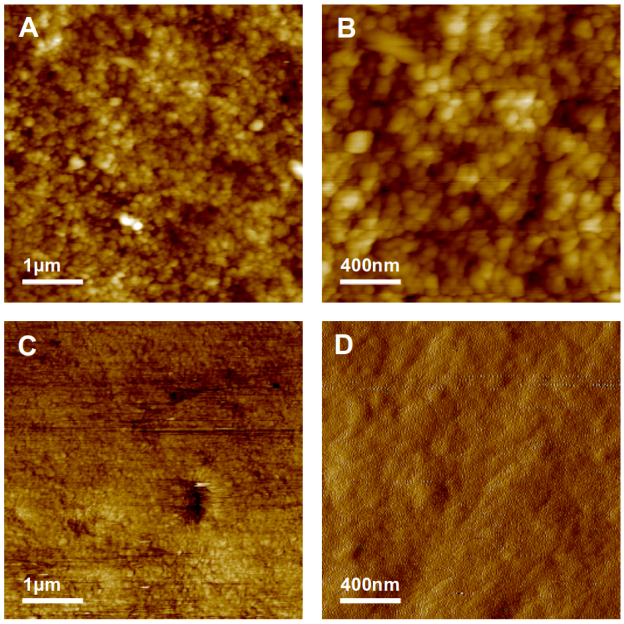


Figura 5.3: Imágenes de AFM de la superficie de la muestra A y B matriz sin dopar. C y D muestra dopada con 0.75% Tb.

5.4 Espectroscopia Raman

En la figura 5.4 se observan los espectros obtenidos mediante espectroscopia Raman para una muestra sin dopar y una dopada al 1% esto es para obtener mejor visibilidad de las bandas. Se observa que no aparecen nuevas bandas al dopar el material lo que indica que no hay reacción entre los iones de terbio y la matriz. En la figura 5.5 se muestran los espectros Raman de todas las muestras y en la tabla 5.1 se muestran los datos de las bandas y los enlaces a los que se encuentran asociados [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54]. A partir de los espectros se puede observar que existe una variación en las intensidades relativas de varios picos. Se observa al dopar el material hay un incremento en las intensidades asociadas al PMMA en 377, 603, 1013, 1048, 1410, 1640 y 1764 cm-1. Esto indica un incremento en el grado de polimerización del PMMA y un incremento en el tamaño de las cadenas de polímero. Un cambio se observa en bandas asociadas al SiO_2, se observa una disminución en 433 y 711 cm^{-1} las cuales están asociadas a anillos de silica y enlaces Si-C-O. También hay un incremento en las bandas entre 854 y 980 cm^{-1} asociadas enlaces Si-O y Si-OH. Esto implica que hay menos enlaces de la red de silica en el material dopado con un incremento en los enlaces terminales. Esto concuerda con las imágenes de AFM mostrando que la adición de iones de terbio tiene un efecto sobre la reacción de sol-gel. Los cambios en las bandas de Raman sugieren que el terbio altera la formación de enlaces en la matriz incrementando el tiempo de gelado reduciendo la formación de enlaces cruzados, lo que a su vez permite la formación de cadenas más largas de PMMA.

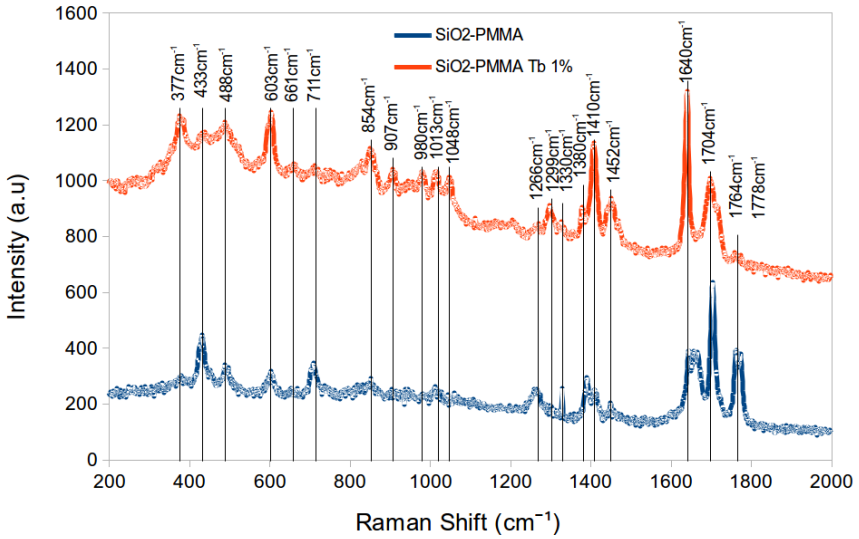


Figura 5.4: Espectro Raman para la matriz de SiO_2-PMMA dopada y sin dopar.

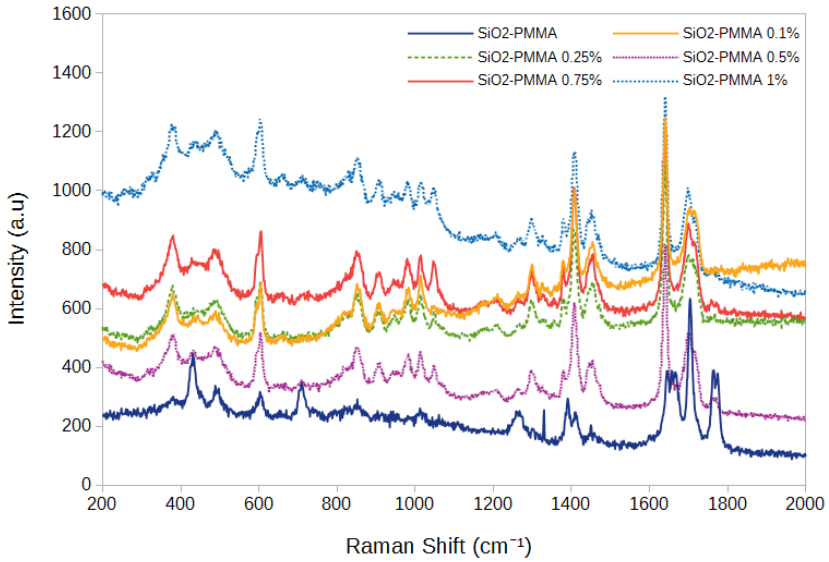


Figura 5.5: Espectros Raman de la matriz a distintas concentraciones de dopante.

Frequency (cm^{-1})	Assignment	Frequency (cm^{-1})	Assignment
377[e]	CC[α]C	1266[b]	ν(C-C), ν(C-COO)
433[a]	≥5 fold-rings (ω_1)	1299[c]	Si-CH_3
488[a]	D_1	1330[c,e]	-CH_2
603[a,b]	D_2 , ν(C-COO), ν_s(C-C-O)	1380[c,e]	α-CH_3
661[d]	Si-O-C	1410[c,e]	-CH_3
711[d]	Si-O-C	1452[b,e]	δ_a (C–H) of α-CH_3 , δ_a (C–H) of O–CH_3
854[a,b]	Si-O-2NBO stret.	1640[b,c,f]	O-H, ν(C=C), ν(C-COO)
907[a]	Si-O-2NBO stret.	1704[b,f,g]	ν(C=O)
980[a]	Si-OH sym. stret.	1764[b,f,g]	ν(C=O)
1013[b,g]	-CH_3	1778[b,f,g]	ν(C=O)
1048[b,g]	ν(C-C)		

Tabla 5.1: Relaciones de las bandas de raman con sus correspondientes enlaces, las asignaciones [a-g] corresponden con las referencias [[48]-[54]]

5.5 Propiedades Ópticas

En la figura 5.6 se muestran los espectros de emisión para las muestras dopadas a distinta concentración. Se observan cuatro bandas de emisión en 488 nm, 543 nm, 583 nm y 625 nm. Estas corresponden a las transiciones $^5D_4$-$^7F_6$, $^5D_4$-$^7F_5$, $^5D_4$-$^7F_4$ y $^5D_4$-$^7F_3$ estas son conocidas transiciones del terbio y asociadas ala emisión de iones de Tb^{3+}. Una banda ancha de emisión se observa alrededor de 440nm la cual se puede asociar a emisión de la matriz amorfa. La intensidad de la emisión incrementa con la concentración de dopante hasta alcanzar 0.75%, en 1% la intensidad disminuye indicando la presencia de quenching a mayores concentraciones.

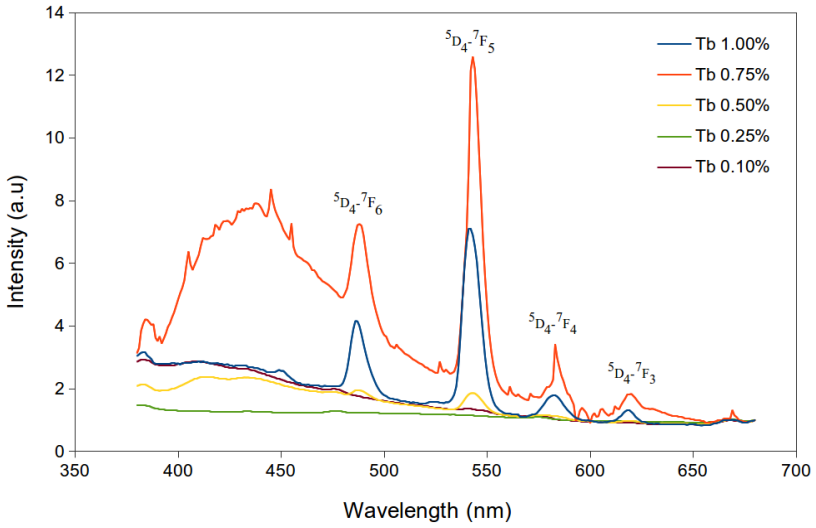


Figura 5.6: Espectro de emisión para las muestras de SiO_2-PMMA modificado con terbio a distintas concentraciones.

Las mediciones de eficiencia cuántica mostraron eficiencias de 0.25, 0.53, 0.5, 0.58 y 0.89 para las muestras con concentración de 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1%. Esto parece contradecir los espectros de emisión por lo que se tomaron imágenes usando microscopia confocal, para observar la distribución de los iones de terbio en la matriz. En la figura 5.7 se observan las imágenes obtenidas para dos concentraciones 0.1% y 1%. Puede observarse que la densidad de centros luminiscentes en el material aumenta al incrementar la concentración sin embargo también se puede observar que el terbio forma cúmulos y parece aglomerarse alrededor de defectos en la matriz. Esto se puede deber a variaciones en la razón de evaporación alrededor de grietas o defectos en el material produciendo que los iones migren durante la fase de encogimiento de la matriz alrededor. Lo cual explica las variaciones en las emisiones ya que material no es completamente homogéneo haciendo las mediciones más susceptibles a variaciones experimentales. Puede notarse también que la eficiencia de la emisión es baja, esto puede ser atribuido a la presencia de un mayor numero de grupos -OH como puede observarse a partir de los resultados de espectroscopia, esta reportado que estos grupos provocan efectos quenching sobre la emisión de múltiples iones de tierras raras [55], [56], [57].

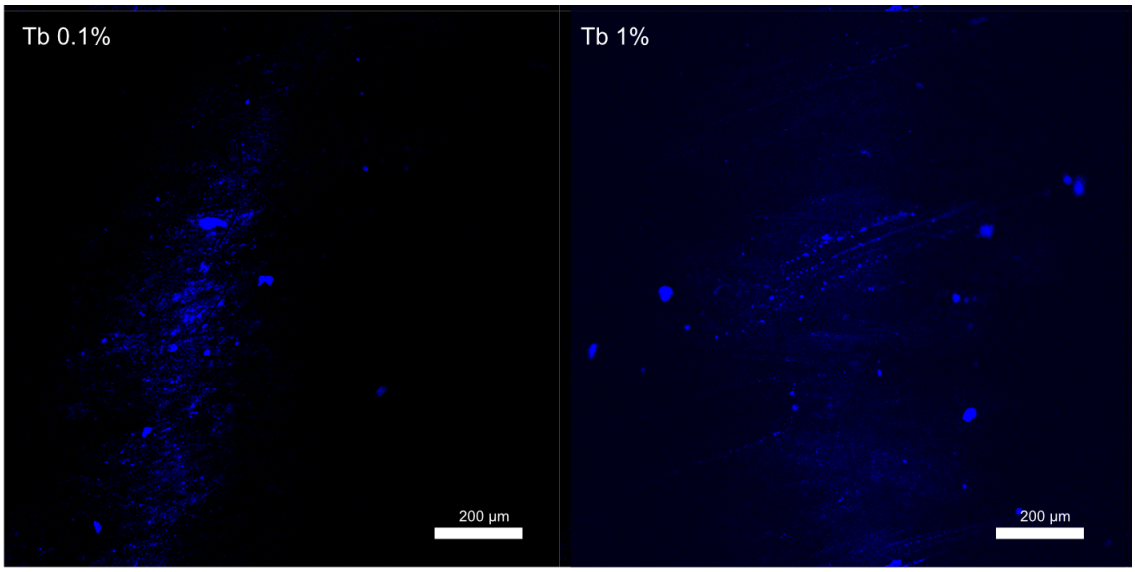


Figura 5.7: Imágenes de microscopía confocal de muestras con dos concentraciones de terbio.

En la figura 5.8 se muestran los espectros de excitación para todas las muestras para la banda de 545 nm ya que esta es la banda de emisión que presenta mayor intensidad. A partir de estos espectros podemos identificar distintas transiciones $^7F_6$-$^5H_6$ (317 nm), $^7F_6$-$^5L_{10}$ (340 nm), $^7F_6$-$^5G_2$ (352 nm), $^7F_6$-$^5D_2$ (369 nm), $^7F_6$-$^5D_3$ (377 nm), $^7F_6$-$^5D_4$ (487 nm). Estas transiciones puede ser observadas claramente para las concentraciones de 0.5, 0.75 y 1% pero son muy pequeñas para distinguirse en las restantes concentraciones.

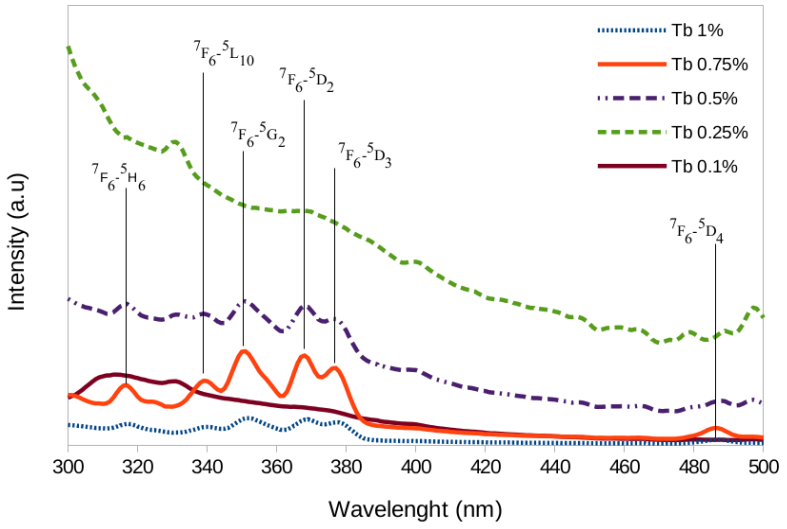


Figura 5.8: Espectros de excitación para muestras de SiO2-PMMA dopado con distintas concentraciones de terbio.

En la figura 5.9 se observan los espectros de absorción de las distintas muestras, puede observarse que el material es altamente transparente en el área visible del espectro electromagnético con mayor absorción en la región del ultravioleta. Mientras que el SiO_2 es mayormente transparente a la luz UV se sabe que las cadenas de polímero de PMMA son altamente absorbentes al UV. Al añadir los iones de terbio se altera el proceso de polimerización del PMMA alterando la cantidad y longitud de las cadenas del polímero. Lo cual explica las variaciones en la absorción en el UV al incorporar los iones de Tb^{3+} a la matriz.

En la figura 5.11 se muestran los datos de las mediciones de vida media de la emisión también se muestra el ajuste matemático de la curva. Los valores de la vida media para cada concentración muestran en la figura 5.10 los tiempos de vida se encuentran en el orden de milisegundos con el mayor tiempo de vida siendo el de la muestra con 0.1% de concentración. El tiempo de vida media disminuye con la concentración pero se observa un aumento para la muestra de 1%. Esto se puede deber al incremento de transiciones no radiactivas entre los iones al incrementar la concentración y también debido a la mayor presencia de enlaces -OH y -O al aumentar la concentración.

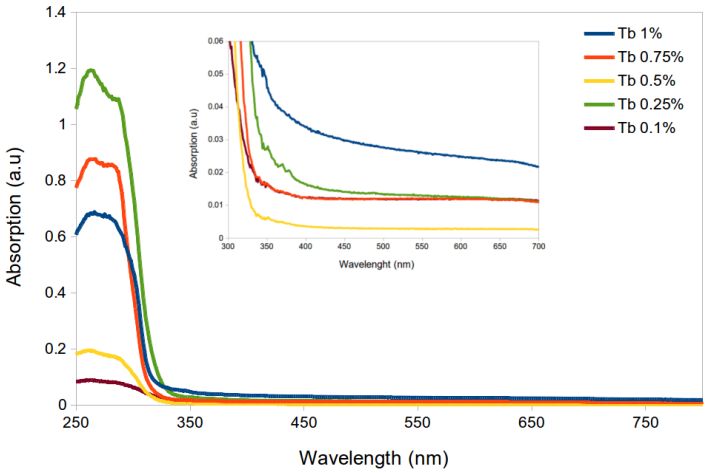


Figura 5.9: Espectros de absorción para las matriz híbrida dopada con distintas concentraciones de Terbio. En la sub-grafica se muestra la zona visible del espectro.

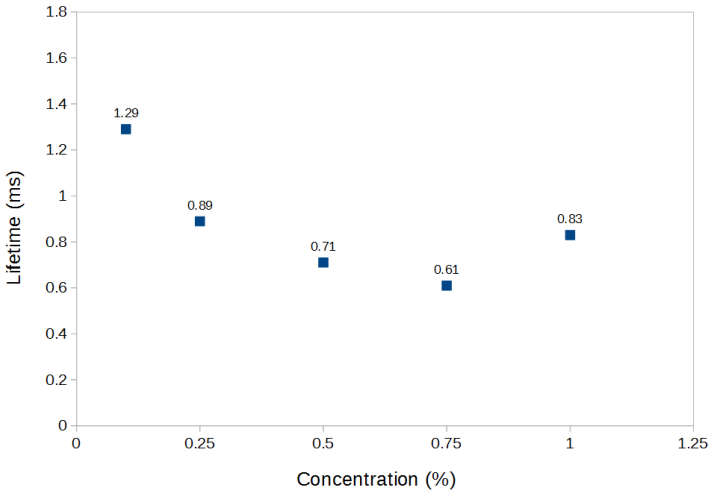


Figura 5.10: Gráfica de los valores de vida media obtenidos respecto a la concentración de terbio en las muestras.

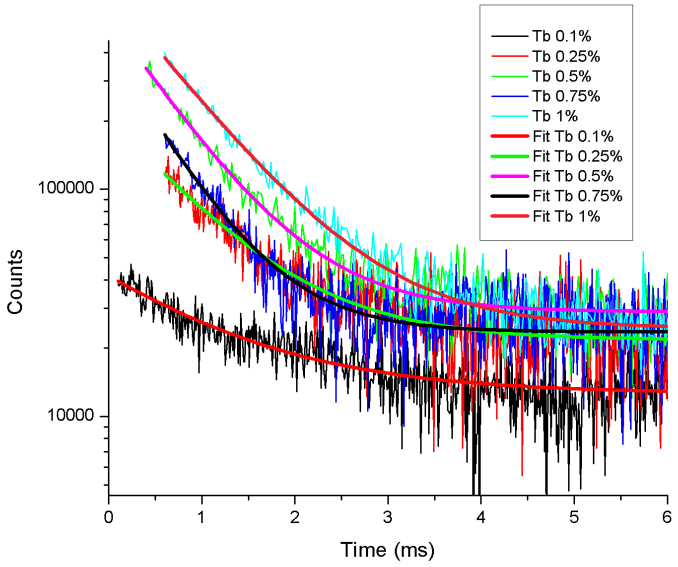


Figura 5.11: Gráfica de los datos de vida media con su correspondiente ajuste logarítmico.

Conclusiones

En este trabajo se logro sintetizar la matriz de SiO_2-PMMA mediante el uso de la técnica de sol gel, tras el proceso de secado el material obtenido es un solido transparente. Imágenes de microscopia de SEM muestran que la matriz es homogéneo sin grietas o poros y sin presentar otras características particulares. Las imágenes obtenidas mediante AFM permitieron obtener mayor resolución mostrando que la matriz esta compuesta de partículas esféricas densamente compactadas formando el solido. La presencia de las partículas esféricas se atribuye a la formación de la solución coloidal durante el proceso de sol-gel. Cambios en la morfología de la superficie del material cuando se incorporan los iones de terbio indica que la presencia de los iones altera el proceso de síntesis de la matriz. Caracterización mediante espectroscopia Raman indica que mientras los dos componentes del híbrido se encuentran presentes en el composito, la adición de terbio durante el proceso de síntesis tuvo un efecto sobre la composición de la matriz. Tanto el proceso de gelación del Sol como la polimerización del PMMA se vieron alterados formando irregularidades en el material.

Los espectros de absorción muestran que el material es altamente transparente en la región visible del espectro electromagnético. La caracterización por fotoluminiscencia muestra que los iones de Tb^{3+} conservan sus propiedades luminiscentes al incorporarse a la matriz. Ya que la emisión observada corresponde a las transiciones reportadas para los iones de Tb^{3+}. Cierta discrepancia se encontró entre los espectros de emisión y los datos de eficiencia cuántica, ya que los espectros muestran una mayor emisión en la muestra con concentración de 0.75% mientras que la eficiencia cuántica era similar para las muestras con concentraciones de 0.25, 0.5, y 0.75%. Mediante el uso de microscopia confocal se encontró que parte de los iones de terbio tienden a concentrarse alrededor de defectos en la matriz lo cual explica las variaciones experimentales en los espectros de emisión.

Las vidas medias de la emisión se observaron en un rango entre 0.85ms y 2.52ms con el mayor tiempo de vida media observado para las muestras con concentración de terbio del 0.1% con las vidas medias disminuyendo conforme se incrementa la concentración de terbio. Aunque la emisiones se conservo la eficiencia de la emisión fue baja, esto se atribuye en parte a la alta presencia de grupos -OH en la matriz al incorporar los iones de terbio. Radicales los cuales se conoce que facilitan transiciones no radiativas en distintos iones de tierras raras produciendo un efecto de atenuación. Debido a esto se propone en futuros trabajos para obtener una mayor emisión se deben buscar formas ya sea de reducir la formación y presencia de grupos -OH en la matriz o de igual forma tratar de introducir los iones en forma de otro compuesto que permita aislar los iones a los efectos atenuantes de la matriz.

Resultados de este trabajo de tesis fueron publicados en un articulo en la revista Optical Materials [58].

Bibliografía

1 : G. Kickelbick. Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications. Wiley-VCH. 2007.

2 : Katti, Kalpana S.; Katti, Dinesh R.; Pradhan, Shashindra M.; Bhosle, Arundhati (2005). "Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre". Journal of Materials Research 20 (5): 1097.

3 : Chiari, Giacomo; Giustetto R.; Carson, D. (enero–abril de 2008). “Azul maya: una maravillosa nanotecnología precolombina”. Boletín de monumentos históricos (México, D.F.: Coordinación Nacional de Monumentos Históricos).

4 : Brinker, C. J. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press. 1990.

5 : John D. Wright, Nico A.S.M. Sommerdijk. Sol-Gel materials, chemistry and applications. Edit Taylor & Francis, london, 2001.

6 : Alain C. Pierre. Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers. 2° ed. 2002.

7 : Pedro Gomez Romero, Clement Sanchez. Funcional hybrid materials. Wiley-VCH.

8 : Nanoestructures and nanomaterials, synthesis, properties and applications. Guozhong Cao. Imperial college press (ICP). 2004

9 : Lisa C. Klein. Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes. Noyes Publications, New Jersey, 1988.

10 : De la Cruz Quiroga, J. Palomino Merino, R. (2016). Síntesis y caracterización óptica de una matriz hibrida de SIO2-PMMA dopada con moléculas derivadas de trans-estirilpiridinas y nanoparticulas de oro (Tesis de maestría). Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla.

11 : M.D. Morales-Acosta, C.G. Alvarado-Beltrán, M.A. Quevedo-López, B.E. Gnade, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, Adjustable structural, optical and dielectric characteristics in sol–gel PMMA–SiO2 hybrid films, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 362, 2013, Pages 124-135, ISSN 0022-3093.

12 : Ki-Han Kim, Soo-Young Park, Enhancing light-extraction efficiency of OLEDs with high- and low-refractive-index organic–inorganic hybrid materials, Organic Electronics, Volume 36, 2016, 103-112, ISSN 1566-199.

13 : Oubaha, M., Etienne, P., Calas, S. et al.Sol-Gel derived organic and inorganic hybrid materials for photonic applications: contribution to the correlation between the material structure and the transmission in the near infrared region, J Sol-Gel Sci Technol (2005) 33:241.

14 : Maryam Shahbazi, Ali Bahari, Shahram Ghasemi, Studying saturation mobility, threshold voltage, and stability of PMMA-SiO2-TMSPM nano-hybrid as OFET gate dielectric, Synthetic Metals, Volume 221, 2016, 332-339, ISSN 0379-6779.

15 : M.D. Morales-Acosta, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, PMMA–SiO2 hybrid films as gate dielectric for ZnO based thin-film transistors, Materials Chemistry and Physics, Volume 146, Issue 3, 2014, Pages 380-388, ISSN 0254-0584.

16 : Fayna M., Le Bourhis E., R. Laurence, Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials, J. Mater. Chem., 2005,15, 3787-3811.

17 : M.E. Launey, E. Munch, D.H. Alsem, H.B. Barth, E. Saiz, A.P. Tomsia, R.O. Ritchie, Designing highly toughened hybrid composites through nature-inspired hierarchical complexity, Acta Materialia, Volume 57, Issue 10, 2009, 2919-2932, ISSN 1359-6454.

18 : J. Lima-Gutiérrez, R. Palomino-Merino, M. L. Arroyo Carrasco, E. Rubio-Rosas, and V. M. Castaño, Journal of Nanomaterials, Volume 2013 (2013), Article ID 374185279-284 (2016).

19 : Hong Nhung, Tran & Canva, Michael & T A Dao, Truong & Chaput, Frédéric & Brun, Alain & Dai Hung, Nguyen & Boilot, Jean-Pierre, Stable Doped Hybrid Sol-Gel Materials for Solid-State Dye Laser, Applied optics. 42 (2003) 2213-8.

20 : Al-shamiri, H.A.S., Azzouz, I.M., Shafik, M.S. et al., Photostability and amplified spontaneous emission in dye-activated new organic-inorganic hybrid material, J Sol-Gel Sci Technol. (2007) 41:65.

21 : Xu, L., Ma, YF., Tang, KZ. et al. Preparation, characterization and photophysical properties of highly luminescent terbium complexes incorporated into SiO2/Polymer Hybrid material, J. Fluoresc. (2008) 18:685.

22 : Sheng, K. & Yan, B., A new luminescent molecular based terbium hybrid material containing both organic polymeric chains and inorganic silica networks, J. Mater. Sci: Mater. Electron. (2010) 21:65.

23 : Li, Y., Sui, Y.L. & Yan, B., Photofunctional terbium centered inorganic/organic hybrid material with the functionalized 5-dihydroxybenzonate linkage, Mater. Sci-Pol (2012) 30:39.

24 : J. R. Lakowicz, Principles of Spectroscopy, Springer (2006).

25 : Rohit F. Pransankumar, Antoniette J. Taylor. Optical techniques for solid-state materials characterization. CRC press, 2012.

26 : N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wilberley. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. Academic Press, 3° ed.

27 : Geoffrey Duxbury. Infrared vibration-rotation spectroscopy, from free radicals to the infrared sky.

Ed. Wiley.

28 : Gert Strobl. The physics of polymers, concepts for understanding their structure and behavior. Springer, 3 ed., 2007, Alemania.

29 : Ian W. Hemleg. Introduction to soft matter. Edit John Wiley & sons, 2007.

30 : M. Daud, C.E. Williamas. Soft Matter Physics. Springer, 1999, Alemania.

31 : Larry L. Hench. Sol-Gel silica. Noyes Publications, New Jersey. 1988.

32 : David A. Atwood. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications. Wiley & Sons, 2012.

33 : Adachi, G.; Imanaka, Nobuhito and Kang, Zhen Chuan (eds.) (2006) Binary Rare Earth Oxides. Springer.

34 : Wahsner J, Gale EM, Rodríguez-Rodríguez A, Caravan P. Chemistry of MRI Contrast Agents: Current Challenges and New Frontiers. Chem Rev. 2019;119(2):957-1057. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00363

35 : Jagannathan Thirumalai. Luminescence An Outlook on the Phenomena and their Applications. Intechopen, 2016.

36 : Pekka Hänninen, Harri Härmä. Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer, 2011.

37 : Mark A. Heald, Jerry B. Marion. Classical electromagnetic radiation. 3° ed. Saunders College Publishing, 1995.

38 : J. Michael Hollas. Modern Spectroscopy. John Wiley & sons, 4° Ed, 2004.

39 : Daniela Dragoman, M. Dragoman. Optical Characterization of Solids. Edit. Springer, Germany, 2002

40 : A.H. Kitai. Solid state Luminescence, theory, materials and devices. Ed. Springer, 1993

41 : Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, David C. Joy, Charles E. Lyman, Eric Lifshin. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Edit. Springer 3rd Edition. EU, 2007.

42 : McMullan, D. Scanning electron microscopy 1928-1965. Scanning. 17 (3): 175-185 (2006).

43 : Giessibi, Franz J. Advances in Atomic Force Microscopy. Reviews of Modern Physics. 75 (3): 949-983 (2003).

44 : Chen CJ. Introduction to scanning tunneling microscopy. Oxford Univesity Press (1993).

45 : Carpick, Robert W. Salmeron, Miquel. Scratching the surface: Fundamentals Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy. Chemical Reviews. 97 (4): 1163-1194 (1997).

46 : M. De Graef, Y. Zhu. Magnetic Imaging and its Applications to Materials: Experimental Methods in the Physical Sciences. Vol. 36. Academic Press. (2001).

47 : Carl P, Schillers H (2008) Elasticity measurement of living cells with an atomic force microscope: data acquisition and processing. Pflügers Arch Eur J Physiol 457:551–559

48 : H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 355, Issue 8, 2009, Pages 475-480.

49 : K J Thomas et al., Raman spectra of polymethyl methacrylate optical fibres excited by a 532 nm diode pumped solid state laser, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 10 (2008) 055303

50 : Jing Yang, Jierong Chen, Jinghua Song, Studies of the surface wettability and hydrothermal stability of methyl-modified silica films by FT-IR and Raman spectra, Vibrational Spectroscopy, Volume 50, Issue 2, 2009, pp. 178-184.

51 : I. Artaki, M. Bradley, T. W. Zerda, and J. Jonas, NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes, The Journal of Physical Chemistry 1985 89 (20), 4399-4404.

52 : J. Dybal and S. Krimm, Normal-mode analysis of infrared and Raman spectra of crystalline isotactic poly(methyl methacrylate), Macromolecules 1990 23 (5), 1301-1308 , https://doi.org/10.1021/ma00207a013

53 : Li, X. & King, T.A., Microstructure and optical properties of PMMA/gel silica glass composites, J. Sol-Gel Sci. Technol. (1995) 4: 75.

54 : Xu Xingsheng et al., Properties of Raman spectra and laser-induced birefringence in polymethyl methacrylate optical fibres, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 4 (2002) 237

55 : Wu, Y., Garapon, C., Bazzi, R. et al. Optical and fluorescent properties of Y2O3 sol–gel planar waveguides containing Tb3+ doped nanocrystals. Appl. Phys. A 87, 697–704 (2007). https://doi.org/10.1007/s00339-007-3894-z

56 : Taeho Moon, Sun-Tae Hwang, Dae-Ryong Jung, Dongyeon Son, Chunjoong Kim, Jongmin Kim, Myunggoo Kang, and Byungwoo Park. The Journal of Physical Chemistry C 2007 111 (11), 4164-4167. DOI: 10.1021/jp067217l

57 : P.R.Ehrmanna, K.Carlson, J.H.Campbell, C.A.Click, R.K.Brow. Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 349,

1, 2004, 105-114

58 : J. De la Cruz, R. Palomino Merino, P. Trejo-García, J. E. Espinosa, R. Aceves Torres, E. Moreno-Barbosa, J. J. Gervacio-Arciniega, E. Soto, Optical Materials, 87, 42-47 (2019)