
Síntesis y Caracterización del Compósito Poly(ethylene glycol) PEG/V₂O₅



TESIS DE MAESTRÍA

César Leandro Londoño Calderón

Departamento de Física y Química

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

Octubre 2010

Síntesis y Caracterización del Compósito
Poly(ethylene glycol) PEG/V₂O₅

PEG/V₂O₅ Poly(ethylene glycol) Composite Synthesis and
Characterization

Tesis que presenta para optar al título de Magister en
Ciencias-Física

2010/10

Director:

Dr. Fabián Jurado

Departamento de Física y Química
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

Octubre 2010

Nota de aceptación:

Firma Dra. Izabela Dobrosz-Gómez

Firma Dr. Alvaro Pulzara Mora

Firma Dr. Eduardo Antonio Cano Plata

Manizales, 2 de febrero de 2011

*A quienes sufrieron en silencio con mis dificultades, celebraron con entusiasmo
mis triunfos y siempre estuvieron dispuestos a levantarme cuando me sentí
derrotado
Mi madre, mis hermanas y mi novia*

*Investigar es como andar en bicicleta,
para aprender hay que estar acompañado
y cuando uno menos piensa anda solo.*

Agradecimientos

A mi madre Luz María Calderón y mis hermanas Alejandra Londoño Calderón y Viviana Londoño Calderón por acompañarme en este viaje que decidí emprender.

A los doctores Fabián Jurado y Carlos Vargas Hernández, por su paciencia y compromiso con mi formación.

A Adriana Cardona Sanchez, por su comprensión y colaboración con la traducción de algunos textos.

A John Eder Sanchez y Jhon Jativa, por sus valiosos aportes además de compartir todas mis dificultades.

A los integrantes del Grupo de Trabajo Académico (GTA), Propiedades Ópticas de los Materiales (POM), por sus aportes y valiosa paciencia.

Al laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales por facilitarnos las medidas de Difracción de rayos-X (XRD), en especial a Christian Salazar por su paciencia.

Al laboratorio de Materiales Nano-estructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por facilitarnos las medidas de Espectrofotometría UV-Visible.

Al grupo de investigación de Magnetismo y Materiales Avanzados de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por facilitarnos las medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Al grupo de investigación de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca, por permitirnos indagar sobre su equipo para caracterización eléctrica de materiales y facilitarnos la muestra de dióxido de vanadio, para la calibración y verificación de nuestro sistema de medida.

A los inamovibles, mis amigos de verdad, Magda Marcela Torres Luque, Natalia Prieto, Catalina Serna Plata, Sebastián Parra y Octavio Galvis, por estar siempre ahí cuando los necesite.

Resumen

Se sintetizó películas de $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ variando la razón molar del polímero $x = 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1$, sobre sustratos de vidrio previamente tratados. Se crecieron inicialmente películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sobre sustratos de vidrio comercial, para determinar las condiciones óptimas para la síntesis del compuesto. Se implementó y configuró un conjunto de instrumentación electrónica para realizar mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura basados en la técnica de cuatro puntas de van der Pauw.

En la obtención del sol precursor (pentóxido de vanadio hidratado) se empleó el método de sol-gel (ruta del ácido peroxovanádico). Se evaluaron las propiedades estructurales, vibracionales, ópticas y eléctricas en función de la concentración del precursor en polvo ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) a 55mM y 101mM, y del tiempo de envejecido del sol precursor (para los días 3, 5, 7, 9 y 11 posterior a la reacción). Las películas $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, fueron obtenidas mezclando el sol precursor ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 101mM, y para un tiempo de crecimiento de 9 días, con poly(ethylene glycol), PEG, de peso molecular 10.000. Los compósitos fueron caracterizados utilizando difracción de rayos-X (XRD), espectroscopía μ -Raman, espectrofotometría UV-Visible, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el equipo implementado.

El análisis de los resultados para las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sugieren una fuerte dependencia entre el tipo de estructura (cristalina-amorfa) y la concentración del óxido de vanadio en polvo, que probablemente es debido a un aumento en la velocidad de nucleación y cristalización (entre mayor sea la concentración del precursor en polvo, más rápida es la formación de los nanocristales). El grado de hidratación del gel n , aumenta con el tiempo de gelación del sol precursor hasta un valor de saturación, al igual que la calidad cristalina de las películas. A partir de espectroscopía μ -Raman fue posible determinar la presencia de una fase tensionada compresivamente a lo largo del plano cristalográfico a - b , una fase amorfa y la presencia de iones V^{4+} y V^{5+} , importantes para la descripción de las propiedades de transporte. Los espectros de absorción óptica, revelaron una energía de brecha prohibida (Band-Gap), del tipo indirecto (asistido por un fonón), cuyo valor se ve levemente modificado por los cambios estructurales y vibracionales mencionados anteriormente. Mientras que las propiedades eléctricas presentaron un comportamiento acorde con el modelo del pequeño polarón, con una leve dependencia de la temperatura de transición (polarones enlazados y libres) respecto al grado de hidratación del gel.

Los análisis de los resultados del compuesto $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, revelaron una estructura predominantemente dominada por la del precursor polimérico (un resultado inusualmente reportado en la literatura para este tipo de compuestos), con la aparición de dos nuevos picos de difracción aún sin identificar. Las películas presentan

un cambio en la orientación preferencial de crecimiento, respecto al PEG en polvo, cuya distancia interplanar presenta una disminución en función del aumento en la concentración del polímero. El tamaño de cristalito determinado fue casi constante y es mucho mayor al del poly(ethylene glycol) en polvo, sugiriendo un mejoramiento en la calidad cristalina del compuesto obtenido. Los resultados Raman, corroboraron los obtenidos por XRD, asociados a los modos vibracionales del precursor polimérico principalmente y algunos modos asociados con el V_2O_5 , que verificaron la presencia de los compuestos en forma de compuesto y sugiere una alta sensibilidad de la estructura del pentóxido de vanadio a la concentración del PEG. Las películas presentaron una alta sensibilidad a la radiación de haz, caracterizada por una degradación de las muestras, efecto que no fue visualizado para ninguno de los compuestos precursores. Los termogramas DSC del compuesto mostraron una transición vítrea, una exoterma de cristalización (que no se visualiza para los precursores en polvo), una endoterma de fusión del agua (presente en el sol precursor) y una endoterma de fusión asociado al PEG, cada uno de estos procesos térmicos, fue analizado en función de la concentración del precursor polimérico en polvo. Las propiedades eléctricas del compuesto, presentaron un doble comportamiento en función de la temperatura, caracterizado por una región semiconductor y metálica.

Los resultados obtenidos, sugieren una incorporación favorable del polímero al óxido hasta una concentración de 0,6 en razón molar. A partir de dicho valor, se crea un proceso de saturación el cual no permite una mezcla homogénea del compuesto, e incide sobre la conductividad eléctrica, la energía de activación, la temperatura de transición eléctrica y la temperatura de cristalización que se relaciona con las propiedades estructurales y vibracionales, del compuesto sinterizado.

Palabras Clave: PEG_x/V_2O_5 , $V_2O_5 \cdot nH_2O$, V_2O_5 , PEG, XRD, μ -Raman, Espectrofotometría UV-Vis, van der Pauw, DSC.

Abstract

PEG_x/V₂O₅ films were grown by varying the polymer molar ratio $x = 0, 2, 0, 4, 0, 6, 0, 8, 1$, on glass substrates previously treated. Initially, V₂O₅·nH₂O films were grown on glass substrates in order to determine the optimal conditions for the composite sinterization. Electronic instrumentation was implemented and configured for electrical resistivity measurements as a function of temperature, based on the 4-point Van der Pauw technique.

To obtain the precursor sol (hydrated vanadium pentoxide) the sol-gel method (peroxovanadic acid route) was used. The structural, vibrational, optical and electrical response were evaluated as a function of the concentration of powder (α -V₂O₅) to 55mM and 101mM and the aging time of sol precursor (for the days 3, 5, 7, 9 and 11 after the reaction). PEG_x/V₂O₅ films were obtained by mixing the precursor sol (V₂O₅·nH₂O) at 101mM and for a growing time of 9 days after the reaction with poly(ethylene glycol), PEG, with molecular weight 10.000. The composites were characterized by using X-ray diffraction (XRD), μ -Raman spectroscopy, UV-Visible spectrophotometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the implemented equipment.

The obtained results for V₂O₅·nH₂O films suggest a strong dependence between the type of structure (crystalline-amorphous) and the vanadium oxide powder concentration, which is probably due to the increasing of the rate of nucleation and crystallization (the higher concentration precursor powder, the faster nanocrystals formation is). The n -gel hydration degree increases with sol precursor gelation time until a saturation value, as well as the quality of crystalline films. μ -Raman spectroscopy allows us to determine the presence of a compressive phase along the a - b crystallographic plane, an amorphous phase and the presence of V⁴⁺ and V⁵⁺ ions, which are important in transport properties. Optical absorption spectra revealed a band gap energy of the indirect type (assisted by a phonon), which value is slightly modified by the structural and vibrational changes previously mentioned, while the corresponding electrical properties are consistent with the small polaron model, the transition temperature exhibits a slight dependence with respect to the degree of gel hydration.

PEG_x/V₂O₅ composite characterization revealed a structure dominated by the polymeric precursor structure (an unusual result reported in the literature for this type of compounds), since two new diffraction peaks still unidentified emerged. Films show a change in preferential orientation of growth, compared to PEG powder, which interplanar distance, shows a decrease due to the increasing in the concentration of polymer in question. The crystallite size measured was almost constant and much higher than the poly (ethylene glycol) powder, suggesting an improvement in crysta-

line quality of the composite obtained. Raman results corroborated those obtained by XRD, relating to the vibrational modes mainly due to polymeric precursor and some associated with V_2O_5 , which confirmed the presence of the compounds in composite form and suggests a high sensitivity of the vanadium pentoxide structure to the PEG concentration. Films showed high sensitivity to radiation, which is characterized by a degradation of the samples, an effect that was not displayed for any of the precursor compounds. DSC thermograms showed a glass-type transition, a crystallization exotherm (not displayed for the precursor powder), a melting water endotherm (present in the sol precursor) and a melting endotherm associated to PEG, each of these processes was analyzed as a function of the concentration of polymeric precursor powder. The composite electrical properties showed a semiconductor-metal behaviour as a temperature function.

The results obtained suggest a favorable addition of the polymer to the oxide up to a concentration of 0,6 in molar ratio. After (for bigger concentration values) this value, a saturation process takes place which does not allow the formation of homogeneous mixture of the composite, and affects the electrical conductivity, the activation energy, the electric transition temperature, the crystallization temperature and the structural and vibrational properties of the sintered composite.

Keywords: PEG_x/V_2O_5 , $V_2O_5 \cdot nH_2O$, V_2O_5 , PEG, XRD, μ -Raman, Spectrophotometry UV-Vis, van der Pauw, DSC.

Índice

Agradecimientos	XI
Resumen	XIII
Abstract	XV
1. Introducción	1
1.1. Pentóxido de Vanadio	2
1.2. Sol-Gel	4
1.3. Geles de Pentóxido de Vanadio	6
1.4. Polímeros	7
1.5. Compósitos que Contienen Vanadio	9
2. Revisión Literaria	13
2.1. Sol-Gel	13
2.1.1. Definición	13
2.1.2. Películas obtenidas a partir de soles y geles	15
2.2. Dióxido de Vanadio	17
2.3. Silicio	18
2.4. Poly(ethylene glycol)	19
2.4.1. Definición	19
2.4.2. Estructura Química	19
2.4.3. Estructura Cristalina	20
2.4.4. Ordenamiento Vibracional	23
2.5. Pentóxido de Vanadio	24
2.5.1. Estructura Cristalina	24
2.5.2. Ordenamiento Vibracional	31
2.5.3. Propiedades Ópticas	33
2.5.4. Propiedades Eléctricas	34
2.6. Pentóxido de Vanadio Hidratado	36
2.6.1. Síntesis	36
2.6.2. Propiedades de los soles y geles de V_2O_5	39
2.6.3. Películas obtenidas a partir del xerogel V_2O_5	48
2.7. Compositos que contienen V_2O_5	51

3. Método Experimental	55
3.1. Preparación de los sustratos	55
3.2. Síntesis del sol $V_2O_5 \cdot nH_2O$	56
3.3. Métodos de Caracterización	57
3.3.1. Difracción de rayos-X (XRD)	57
3.3.2. Espectroscopía μ -Raman	70
3.3.3. Espectrofotometría UV-Visible	81
3.3.4. Caracterización eléctrica	90
3.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	106
3.4. Síntesis del compuesto PEG/ V_2O_5	111
4. Caracterización de los Precursores	113
4.1. Poly(ethylene glycol)	113
4.2. Pentóxido de vanadio	118
4.3. Caracterización del compuesto $V_2O_5 \cdot nH_2O$	123
4.3.1. 55mM	124
4.3.2. 101mM	131
4.3.3. Análisis de los resultados obtenidos	136
5. Caracterización del Composito PEG_x/V_2O_5	139
5.1. Caracterización estructural	139
5.2. Caracterización vibracional	141
5.3. Caracterización óptica	144
5.4. Caracterización térmica	145
5.5. Caracterización eléctrica	146
6. Conclusiones y Perspectivas	153
6.1. Conclusiones	153
6.2. Perspectivas	155
I Apéndices	157
A. Método de las cuatro puntas de van der Pauw	159
B. Ficha Técnica PEG	167
C. Resultados Previos	171
C.1. Presentaciones Internacionales	171
C.1.1. Desorption Influence of Water on Structural, Electrical Properties and Molecular Order of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Films	171
C.1.2. Estudio de las Propiedades Estructurales y Térmicas del Gel Compósito PEG _x / $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ,1)	171
C.1.3. Physical Parameters Evolution of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Films with the Gelation Time	172

C.1.4. Efecto de la Concentración del Precursor Pentóxido de Vanadio y el Envejecido sobre las Propiedades Estructurales, Vibracionales y Ópticas de Películas $V_2O_5 \cdot nH_2O$	173
C.2. Presentaciones Nacionales	174
C.2.1. Implementación de un Equipo para Caracterización Eléctrica de Materiales en el Rango de 300 - 500K	174
C.2.2. Influencia del Tiempo de Gelación sobre las Propiedades Estructurales, Vibracionales y Ópticas de Películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$	174
C.2.3. Síntesis y Caracterización de un Nuevo Composito (PEG)0.2/ $V_2O_5 \cdot nH_2O$	175
C.3. Publicaciones	175
C.3.1. Aceptadas	175
C.3.2. En revisión	176

Índice de figuras

2.1. Monómero molecular del Poly(ethylene glycol) vista en forma lineal (<i>Izq.</i>), o en forma 3D (<i>Der.</i>).	20
2.2. Celda unidad de la estructura cristalina del Poly(ethylene glycol). Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, mientras que las grises representan los de carbono. Los átomos de hidrógeno no son mostrados para una ayuda visual.	22
2.3. Dos unidades elementales estructurales del V_2O_5 . (<i>Izq.</i>) Pirámides de base cuadrada, VO_5 y (<i>Der.</i>) octaedros deformados, VO_6 , fundamentales para la construcción de la estructura del cristal. Las líneas que unen los átomos son una ayuda visual.	25
2.4. Celda Unidad del V_2O_5 . Los átomos rojos corresponden a los oxígenos mientras que los grises a los vanadios.	27
2.5. Vista del V_2O_5 a lo largo del plano b-c, formando cadenas de $(V_2O_4)_n$ en forma de zig-zag.	28
2.6. Esquema gráfico de la estructura láminar del óxido de vanadio. Los átomos etiquetados son frecuentemente los más representativos. El átomo $O23'$, se encuentra en la parte posterior al vanadio.	28
2.7. Vista de la estructura cristalina del pentóxido de vanadio a lo largo del plano $a - b$	29
2.8. Ilustración gráfica del proceso de polimerización para geles de óxido de vanadio preparados a partir de la acidificación de soluciones acuosas de metavanadatos $NaVO_3$ ($\approx 1M$).	43
2.9. Modelo estructural en monocapas propuesto por Livage y colaboradores para el xerogel pentóxido de vanadio.	44
2.10. Modelo estructural para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$, en bicapas propuesto por Oka y colaboradores.	45
3.1. Difractómetro empleado para realizar las respectivas medidas de difracción de rayos-X (XRD).	71
3.2. Microscopio Raman empleado para realizar las respectivas medidas de los modos normales de vibración.	82
3.3. Espectrofotómetro UV-Vis, empleado para la caracterización óptica de los materiales.	89
3.4. Equipo implementado para la caracterización eléctrica de materiales utilizando el método de la cuatro puntas convencional de van der Pauw.	90

3.5. Fotografía de la disposición física de los equipos utilizados para la medida de las propiedades eléctricas de materiales.	99
3.6. Panel frontal virtual, visualizado en el monitor del PC, para el control y adquisición de datos de las medidas eléctricas.	100
3.7. Panel frontal virtual, visualizado en el monitor del PC, para el control y adquisición de datos de las medidas eléctricas.	101
3.8. Fotografía del sistema de contacto (térmico y eléctrico) de las muestras para ser caracterizadas.	103
3.9. a) Medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura del dióxido de vanadio para tres ciclos consecutivos y b) Conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura.	104
3.10. a) variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para un sustrato comercial de silicio altamente orientado (111). b) Gráfica de la región intrínseca para determinar la energía de brecha prohibida (Band-Gap).	105
3.11. Equipo DSC empleado para la caracterización térmica de los compósitos obtenidos.	112
4.1. Difractograma XRD a temperatura ambiente para el Poly(ethylene glycol) de peso molecular 10.000 precursor en polvo.	114
4.2. Espectro μ -Raman obtenido para el Poly(ethylene glycol) precursor en polvo.	117
4.3. a) Espectro DSC del polímero Poly(ethylene glycol) PEG de peso molecular 10.000. b) Flujo de calor vs temperatura para la región $-85 < T < -60^{\circ}\text{C}$ donde ocurre la transición vítrea del polímero.	118
4.4. Difractograma XRD del V_2O_5 en polvo.	119
4.5. Espectro μ -Raman del V_2O_5 precursor en polvo.	119
4.6. a) Espectro de transmitancia y b) absorbancia óptica para la película del V_2O_5 precursor en polvo espolvoreado.	122
4.7. a) Espectro $(A)^{\frac{1}{2}}$ vs $h\nu$ para determinar la energía de brecha prohibida (E_g) y la energía del fonón ($h\Omega$), para la absorción fundamental banda a banda de la película del V_2O_5 precursor en polvo espolvoreado.	122
4.8. a) ρ en función de la temperatura y b) $\text{Ln}(\sigma T^{3/2})$ vs $1000/T$ para la película del V_2O_5 precursor en polvo.	123
4.9. i) Difractogramas XRD a temperatura ambiente para el $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo: a) VOH-1A, b) VOH-2A, c) VOH-3A, d) VOH-4A y e) VOH-5A. ii) Variación de la distancia interplanar d_{001} con el tiempo de envejecido del sol precursor.	124
4.10. Espectros μ -Raman a temperatura ambiente para: i) a) el sustrato de vidrio, b) VOH-1A, c) VOH-2A y d) VOH-3A. ii) Las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, a) VOH-3A, b) VOH-4A y c) VOH-5A.	126

- 4.11. Espectros de absorbancia en función de la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, i-a) VOH-1A, i-b) VOH-2A y ii-a) VOH-3A, ii-b) VOH-4A. Las líneas punteadas representan la región lineal sobre la cual se extrapola (para absorbancia igual a cero) para obtener la energía de brecha prohibida. 128
- 4.12. Espectros de a) trasmintancia y b) absorbancia en función de la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, VOH-5A. 129
- 4.13. Variación de a) la energía de brecha prohibida (Band-Gap) y del tipo de transición óptica, y b) la energía del fonón en función del tiempo de gelación, para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo. 129
- 4.14. Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo: a) VOH-3A y b) VOH-4A. 130
- 4.15. Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, VOH-5A. Las líneas punteadas representan la región lineal sobre la cual se extrapola para obtener la energía de activación. 131
- 4.16. i) Difractogramas XRD a temperatura ambiente obtenidos para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, a) VOH-1B, b) VOH-2B, c) VOH-3B, d) VOH-4B y e) VOH-5B. ii) Variación de la distancia interplanar d_{001} en función del tiempo de envejecido de la solución precursora. 132
- 4.17. Espectros μ -Raman a temperatura ambiente para: i) el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo a) VOH-3B, b) VOH-4B y c) VOH-5B; ii) a) el sustrato de vidrio utilizado en la deposición y aquellas películas etiquetadas como VOH-1B (b) y VOH-2B (c). 133
- 4.18. Espectros de absorbancia a temperatura ambiente del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo para las películas etiquetadas como, VOH-1B (ia), VOH-2B (ib), VOH-3B (ic), VOH-4B (id) y de transmisión, VOH-5B (ii) en función de la energía de los fotones incidentes. 135
- 4.19. a) Variación de la energía de brecha prohibida (Band-Gap), con el tiempo de envejecido del sol a temperatura ambiente del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, con su respectivo tipo de transición óptica. La línea punteada que une los puntos es una guía para el observador. b) Transmitancia óptica en función de la longitud de onda para la película VOH-5B. 136
- 4.20. Resistencia eléctrica en función de la temperatura de la película $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, para las películas: VOH-2B (i), VOH-3B (ii-a) y VOH-4B (ii-b). 137

- 4.21. Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la película de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, VOH-5B para el modelo del tipo Arrhenius (a) y del pequeño polarón (b). 137
- 5.1. Difractograma XRD del compuesto $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$ obtenida el día 4 posterior a la reacción para aquellas películas etiquetadas como: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E a temperatura ambiente. 140
- 5.2. Variación de la distancia interplanar (d), sobre el compuesto obtenido en función de la concentración de PEG para los picos más representativos del polímero a) $19,22^\circ$ y b) $23,18^\circ$ 141
- 5.3. Variación del tamaño de cristalito (t), sobre el compuesto obtenido en función de la concentración de PEG para aquellos correspondientes a $23,18^\circ$ 142
- 5.4. Espectros μ -Raman a temperatura ambiente, de los compuesto obtenidos: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E. 142
- 5.5. a) Variación Espectros μ -Raman a temperatura ambiente, de las películas etiquetadas como: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E. 143
- 5.6. a) Espectro de transmitancia óptica en función de la longitud de onda para la película VOHPEG-4A a temperatura ambiente. b) Variación del espesor d de los compósitos PEG_x/V_2O_5 144
- 5.7. Fotografías obtenidas con el microscopio Raman antes (Izquierda) y después (Derecha) de hacer incidir el láser, para las películas a) VOHPEG-4A y b) VOHPEG-4C. 145
- 5.8. Termogramas DSC obtenidos para el sol precursor $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$, para concentraciones x de: a-i) 0.2, a-ii) 0.4, b-i) 0.6, b-ii) 0.8 y c-i) 1.0. c-ii) Termograma DSC para el sol precursor $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM de V_2O_5 148
- 5.9. Variación de la temperatura de transición vítrea a-i) T_g , de cristalización a-ii) T_c , de fusión para el H_2O b-i) T_{mw} y de fusión del PEG b-ii) T_m , del sol precursor $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$, en función de la concentración x . Las líneas que unen los puntos, son una ayuda visual. 149
- 5.10. i) Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el poly(ethylene glycol) precursor en polvo. ii) ρ vs. T , para las películas compuesto PEG_x/V_2O_5 : a) VOHPEG-4A y b) VOHPEG-4B. El inset en la gráfica representa un zoom sobre la región que parece constante sobre la gráfica a). 150
- 5.11. a) Caracterización eléctrica del compuesto PEG_x/V_2O_5 para: i) VOHPEG-4C y ii) VOHPEG-4D (a) y VOHPEG-4E (b). 150

5.12. Variación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente (σ), la temperatura de la transición eléctrica (T_{TE}) y de la energía de activación para la región semiconductor en función de la concentración (x) del poly(ethylene glycol) precursor en polvo, para las películas PEG_x/V_2O_5	151
A.1. Plano semi-infinito utilizado por van der Pauw para explicar el método de las cuatro puntas.	161
A.2. Esquema gráfico de la propagación de la corriente eléctrica a lo largo y ancho de la muestra.	161
A.3. Esquema gráfico de la diferencia de potencial sobre los puntos R y S, debido a un exceso de carga generado por la corriente eléctrica sobre el punto P.	162
A.4. Gráfico de la configuración de medidas para una muestra real.	165

Índice de Tablas

2.1.	Distancias interatómicas de los diferentes tipos de enlaces para el Poly(ethylene glycol) PEG [1].	21
2.2.	Ángulos de los correspondientes enlaces presentes en el Poly(ethylene glycol) PEG [1].	22
2.3.	Frecuencias Raman características e intensidades de los grupos en compuestos orgánicos [2].	23
2.4.	Distancias de los enlaces más próximos al vanadio del V_2O_5 cristalino [3]. Para una ayuda visual, ver figuras 2.5,2.6 y 2.7.	30
2.5.	Modos normales de vibración asociados al V_2O_5 cristalino [4].	31
2.6.	Modos normales de vibración asociados al V_2O_5 amorfo [4].	32
2.7.	Distancias atómicas halladas experimentalmente para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [5].	41
2.8.	Dependencia del grado de hidratación del gel n con la distancia interplanar d	48
3.1.	Nomenclatura empleada para identificar las muestras de trabajo, del precursor $V_2O_5 \cdot nH_2O$	56
3.2.	Sistemas cristalinos y redes de Bravais	60
3.3.	Materiales empleados (Hardware), para estudiar las propiedades eléctricas de materiales en forma de película.	97
3.4.	Materiales empleados (Software), para estudiar las propiedades eléctricas de materiales en forma de película.	98
3.5.	Nomenclatura empleada para identificar las muestras de PEG/ V_2O_5 , obtenidas a una concentración de 101mM para el día nueve posterior a la reacción.	112
4.1.	Ángulos 2θ , reportados en la literatura con sus respectivos índices de Miller para los diferentes picos observados en el difractograma XRD para la familia de óxidos de etileno.	114
4.2.	Índices de Miller, calculados a partir de la ecuación 3.2 y reportados para los diferentes picos, obtenidos del difractograma XRD para la familia de óxidos de etileno.	116
4.3.	Tamaños de cristalito y porcentaje de intensidad relativa obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos-X para el PEG 10.000 evaluado a temperatura ambiente.	116
4.4.	Modos normales de vibración observados por Espectroscopia μ -Raman del Poly(ethylene glycol) evaluado a temperatura ambiente.	117

4.5. Tamaño de cristalito (t) para cada uno de los picos de difracción del $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$	120
4.6. Modos normales de vibración asociados al $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$, precursor en polvo.	121
4.7. Cálculo de las energías de brecha prohibida (E_g), con sus respectivos coeficientes de determinación (r^2) para los cuatro tipos posibles de transición óptica de la película obtenida.	122
4.8. Energías de activación (E_a), con sus respectivos coeficientes de determinación (r) para los modelos sugeridos en la conducción eléctrica del V_2O_5	123
4.9. Tamaño de cristalito, calculado de los resultados obtenidos por XRD para las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crecidas a partir del día 7 con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.	125
4.10. Modos vibracionales propios de las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crecidas a partir del día 7, que varían con el tiempo de gelación, con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.	127
4.11. Tamaño de cristalito, calculado de los resultados obtenidos por XRD para las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crecidas para una concentración de 101mM con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.	133
4.12. Modos vibracionales propios de las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ crecidas a partir del día 7, que varían con el tiempo de gelación, con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.	134
4.13. Energía de activación calculada a partir de las medidas de resistencia eléctrica en función de las temperaturas para las películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, obtenidas los días 7, 9 y 11 posterior a la reacción.	137

Capítulo 1

Introducción

RESUMEN: Presentamos las motivaciones principales para el desarrollo de este trabajo de investigación.

Todo aquel material que vislumbre aplicaciones tecnológicas, es centro de mucha discusión e investigación. En las últimas décadas, el desarrollo de los métodos de producción de materiales ha servido de fundamentos para una enorme revolución en la física del estado sólido, generando grandes esfuerzos para optimizar las metodologías de obtención de compuestos con propiedades interesantes, desarrollando procesos tanto físicos como químicos entre los cuales se encuentran: evaporación física (Sputtering), baño químico, sol-gel, depósito por láser pulsado (PLD), deposición electrostática, entre otras. Las investigaciones teóricas y experimentales en este campo están dirigidas hacia la comprensión de los procesos de síntesis para la obtención de materiales con propiedades óptimas, además de un entendimiento de las mismas (como el ordenamiento cristalino, magnético, transporte de carga, absorción óptica, etc.), permitiendo la construcción de nuevos modelos físicos para su descripción.

Debido a los grandes avances tecnológicos desarrollados durante el siglo XX y el deseo de nuevas funciones, una enorme demanda de nuevos materiales ha sido generada. Por ejemplo, grandes esfuerzos son hechos en la actualidad para encontrar materiales catódicos apropiados para los requerimientos de dispositivos electrónicos, en términos de capacidad específica, ciclos de vida, confiabilidad y seguridad. El mejoramiento de los dispositivos empleados en aplicaciones tecnológicas, está directamente relacionado con el desempeño del material empleado. Para una optimización de productos y reducción de costos, se buscan aquellos materiales que posean una alta eficiencia en su desempeño. Así, por ejemplo, el desempeño de un material electrocrómico (EC) es medido por la eficiencia en su coloración la cual es su contraste transmitido entre estados relativos coloreados y blanqueados por inyección de carga, tiempo de respuesta y estabilidad química. Muchos de los materiales ya establecidos, tales como metales, cerámicos o plásticos no pueden satisfacer todas las necesidades tecnológicas para las nuevas aplicaciones. Científicos e ingenieros descubrieron hace bastante tiempo, que la mezcla de materiales pueden mostrar mejores propiedades comparados con sus contrapartes puras. Uno de los más exitosos ejemplos es el grupo de compósitos los cuales están formados por la incorporación de material básico estructural dentro de una segunda sustancia, comúnmente llamada la matriz.

Usualmente los sistemas incorporados están en forma de partículas, fibras, laminas o mallas.

El desarrollo de la física del estado sólido, ha avanzado gracias a estudios sistemáticos de propiedades de materiales, tales como estructura cristalina, ordenamiento molecular, termodinámico, magnético, propiedades ópticas, de transporte eléctrico entre otras, las cuales siguen siendo un tema que atrae considerablemente el interés de la comunidad científica internacional. Un ejemplo de esta actividad es el caso de los óxidos de vanadio, con más de 10 fases distintas (VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_4O_7 , V_4O_9 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} , V_9O_{17} , etc.), tanto en forma volumétrica o bloque (bulk) como en película (film), representan una de las familias de óxidos metálicos más importantes en la actualidad. En particular los sistemas vanadio-oxígeno de la familia $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$, son conocidos como la fase Wadsley, mientras que aquellos que se pueden escribir como $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$, son conocidos como la fase Magneli. Ambas fases son ampliamente usadas en la industria y sus principales aplicaciones están relacionadas a dispositivos sensores de temperatura, humedad, interruptores ópticos y electrónicos [6] (debido a la transición de fase eléctrica que presentan algunos materiales, pueden ser usados como interruptores térmicamente activados), sensores de luz [7], moduladores y polarizadores de radiación submilimétrica, medios para el almacenamiento de datos ópticos, espejos reflectores variables [8,9] (que ofrecen ventajas en el control de absorción de luz, transmisión y reflexión para diferentes aplicaciones), filtros de color [10], ventana de celdas solares [6], baterías, fuentes de potencia compactas, sistemas microelectromecánicos (MEMS) tales como microsensores y microactuadores, y en general son aplicados en microelectrónica, electroquímica y optoelectrónica, entre muchas otras, evidenciando una amplia variedad de propiedades físicas (transiciones de fase metal-aislante, acompañados de cambios súbitos en las propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas para una temperatura crítica), que extienden su interés al campo científico.

1.1. Pentóxido de Vanadio

Inmerso en esta familia de compuestos, está el pentóxido de vanadio V_2O_5 (también conocido como óxido de vanadio), el cual cristaliza en una estructura laminar ortorrómbica, compuesta por pirámides de VO_5 , las cuales están conectadas por caras, esquinas y bordes. Debido a esto es posible incorporar iones de polímeros entre las capas sin sufrir reestructuración y modificando significativamente las propiedades estructurales, moleculares, transporte de carga, entre otras. Dada la naturaleza exacta de su estructura cristalina, el V_2O_5 , posee una alta anisotropía que evidencia cambios significativos en las propiedades físicas de acuerdo con la dirección cristalográfica sobre la cual se midan. Las propiedades eléctricas por ejemplo, están regidas por la presencia de valencias mixtas entre iones de vanadio (V^{4+} y V^{5+}), lo cual es característico para óxidos de metales de transición que contienen átomos con orbitales d vacíos. Debido a esto las propiedades son generalmente sometidas a varias transformaciones químicas y estructurales bajo la acción de diferentes perturbaciones externas, tales como tratamientos térmicos, irradiación con fotones, bombardeo con electrones e iones, o tratamientos electroquímicos. La conducción eléctrica to-

ma lugar cuando un electrón es transferido de un estado de baja valencia a uno de alta, haciendo del pentóxido de vanadio un material semiconductor preferiblemente del tipo n , con conductividades eléctricas altamente dependientes de la dirección de medida y de la temperatura. La multivalencia, estructura laminar, amplio ancho de banda prohibida (band-gap), buena estabilidad química y térmica, excelentes propiedades termoeléctricas, entre otras, son las características que hacen del V_2O_5 un material prometedor para aplicaciones tecnológicas. El amplio conocimiento de estas propiedades físicas, ha permitido la implementación del V_2O_5 como catalizador en reacciones químicas [11–14] (en la transformación de aldehidos a ésteres, sin exceso de reagentes, catalizadores costosos, solventes secos, atmósferas inertes ni condiciones fotoquímicas) y cátodo en baterías de estado sólido, lo cual es posible debido a su estructura laminar, que permite la inserción de una amplia variedad de cationes metálicos, en particular la gran capacidad de inserción de litio y magnesio en películas de V_2O_5 hacen de este material además un fuerte candidato como electrodos electrocrómicos o depósitos pasivos de Li y Mg [15–17]. Para dichas aplicaciones numerosos óxidos de metales de transición (TMO) han sido investigados y evaluados como posibles electrodos positivos por nuevas rutas de síntesis o modificadas. Solamente un número de TMO han probado ser de interés como materiales de películas delgadas debido a la tecnología de deposición requerida. Una de las características más importantes para utilizar películas delgadas en aplicaciones de sensores electrocrómicos [18–21], es la selectividad; el cambio de color de las películas delgadas deberían ser específicos para cada tipo de gas. Películas delgadas de V_2O_5 han sido usadas en sensores ópticos [22, 23] de hidrógeno, donde una delgada lámina catalizadora de paladio (Pd) es depositada en la parte superior de la película para promover la disociación de moléculas de hidrógeno en protones y electrones, difundiendo en la lámina de óxido y causando cambios de color. Adicional a esto, la reacción de películas delgadas de V_2O_5 amorfo con varios vapores orgánicos (metanol, etanol, acetona e isopropanol), muestran cambios en los espectros Raman, mientras que los de transmisión óptica son incrementados (preferiblemente para metanol y etanol en ambos casos) [24]. Otras aplicaciones, incluyen gafas oftálmicas [25], espumas macroporosas de óxido de vanadio cristalino ultraligero que han sido sinterizados por medio de V_2O_5 en polvo [26]. Su uso como elemento activo (cátodo) en baterías de estado sólido está fundamentado en: (i) ofrece una alta densidad de energía específica, (ii) sufre una reacción que involucra el desplazamiento o intercambio de átomos del óxido con litio y (iii) tiene una alta actividad electroquímica con alta estabilidad. Sin embargo, estas aplicaciones dependen del proceso de fabricación de las películas, el desarrollo está enlazado con la cristalinidad y morfología de las mismas [27]. Nanocristales de pentóxido de vanadio han sido obtenidos con una alta aplicación como cátodo en baterías de estado sólido [28]. Las características químicas de sistemas basados en vanadio resultan de un número de diferentes factores electrónicos y estructurales interrelacionados [29]. Otro resultado del estudio de las propiedades físicas, por ejemplo, se ha mostrado como el pentóxido de vanadio amorfo, posee una capacidad para intercalar grandes cantidades de litio, mayor que en su fase cristalina.

1.2. Sol-Gel

En décadas pasadas, una gran atención ha sido puesta a la síntesis por sol-gel de óxidos de metales de transición, el cual se caracteriza por aplicaciones del proceso que deriva de las diferentes formas especiales obtenidas directamente del estado del gel, combinadas con el control de composición, microestructura y bajas temperaturas de procesamiento¹, en comparación con otras técnicas convencionales, generando una amplia gama de aplicaciones entre las que sobresalen [30–32]:

1. La preparación de películas delgadas (normalmente $< 1\mu\text{m}$ de espesor) es de lejos el uso más importante de los soles. Estas pueden ser crecidas sobre sustratos con grandes áreas superficiales y es posible depósitos uniformes en ambos lados (planar y axialmente). Entre sus aplicaciones sobresalen depósitos ópticos que alteran la reflectancia, transmitancia o absorbancia del sustrato; aplicaciones electrónicas que incluyen superconductores de alta temperatura, pentóxido de vanadio, bario ferroeléctrico, óxidos de tungsteno electrocrómico y películas de titanio usados como fotoanodos; como películas protectoras que imparten resistencia a la corrosión ó abrasión, que promueven la adhesión, incrementan la fuerza, ó provee pasivación; películas porosas para permitir controlar el índice refractivo; aplicaciones como sensores o superficies catalíticas. Estos materiales pueden ser formulados para tener alta o baja permeabilidad a gases, dureza y resistencia al rayado y ellos pueden ser aplicados como recubrimientos en plásticos, debido a su baja temperatura de curado.
2. La preparación de monolitos (geles en bloque de dimensiones mayores a 1 mm), moldeados y procesados sin grietas. Geles monolíticos son potencialmente de interés debido a que formas complejas pueden ser obtenidas a temperatura ambiente y consolidadas para temperaturas bastante bajas sin fundir. Las principales aplicaciones de geles monolíticos son las ópticas, desarrollo de fibras ópticas, lentes, vidrios con índice refractivo graduado (GRIN) y espumas transparentes usadas como detectores y como superaislantes.
3. La preparación de polvos, los cuales son el punto de inicio para el procesamiento de la mayoría de cerámicos policristalinos. Polvos cerámicos y granos son usados también como catalizadores, pigmentos, abrasivos y rellenos, y ellos son empleados en dispositivos electro-ópticos y magnéticos.
4. La preparación de esferas de uranilo (UO_2), las cuales son usadas como combustible nuclear, collares porosos son usados en cromatografía, y esferas huecas son usadas como blancos en confinamientos de fusión inercial. Preparación de esferas monodispersas, que pueden ser usadas no solo para síntesis de bajas temperaturas, sino también para estudios fundamentales en la química coloidal, incluyendo medidas de fuerzas entre partículas, estudio de la cinética y geometría de la agregación, y evaluación de teorías de dispersión de radiación.

¹El término bajas temperaturas en la terminología del sol-gel se refiere a aquellas cercanas a la temperatura ambiente

5. La preparación de fibras muy refractorias, químicamente durables, policristalinas que exhiben alta dureza y rigidez.
6. La preparación de compósitos, los cuales combinan diferentes tipos de materiales para obtener propiedades sinérgicas inalcanzables por un material solo. A través del método sol-gel es posible formar fases en forma de matriz, fases reforzadas, compósitos cerámico-cerámico, orgánico-inorgánico y cerámico-metal. Las ligeras condiciones asociadas con la química del sol-gel permiten la síntesis de materiales híbridos en los cuales moléculas orgánicas o biológicas están encapsuladas dentro de una red de óxido. Incluso aquellos organismos tales como parásitos protozoa pueden ser atrapados en matrices sol-gel. Ellos mantienen su bioactividad y pueden ser usados para inmuno ensayos.
7. La preparación de geles porosos, con altas áreas superficiales y pequeños tamaños de poro característico de geles inorgánicos son propiedades inalcanzables por métodos de procesamiento de cerámicos convencionales. Estas propiedades únicas pueden ser explotadas en aplicaciones tales como filtración, separación, catálisis y cromatografía.
8. La preparación de membranas.

El proceso sol-gel ofrece muchas ventajas sobre técnicas de deposición convencionales, como Pulverización Catódica asistida por Magnetron (Magnetron Sputtering), Evaporación por Haz de Iones (Ion Beam Evaporation), Depósito Químico Húmeda (Wet Chemical Coating), Depósito Químico de Vapor (Chemical Vapor Deposition), entre otras, debido principalmente a que no emplea aparatos de vacío costosos, para el control de la estequiometría, estructura de las películas [19], que hace los requerimientos de equipamiento considerablemente menor, bajas temperaturas de procesamiento y es potencialmente menos costoso; sin embargo la ventaja más importante del proceso sol-gel sobre métodos convencionales de depósito es la habilidad para controlar precisamente la microestructura de la película depositada, por ejemplo, el volumen y tamaño de poro, el área superficial (por medio de la ramificación de la solución precursora, extensión, velocidad relativa de evaporación y condensación antes y durante la deposición de la película y bajas temperaturas de procesamiento), lo que genera una gran utilidad en la industria. El control químico de estas reacciones permite la formación de mezclas monodispersas, películas delgadas, o fibras directamente de la solución para temperaturas más bajas que vía el procedimiento usual de estado sólido. En particular el método de sol-gel en soluciones precursoras acuosas son de gran importancia, debido a que el agua es económica (comparada con otros solventes comunes), no es tóxica y menos volátil. Especialmente para aplicaciones a escala industrial, los solventes usuales en el método de sol-gel, alcoholes y otros solventes orgánicos, son muy peligrosos debido a su flammabilidad. El agua, es un medio seguro y de bajo costo, es decir deseado, sin embargo, la hidrólisis que guía a la precipitación y alta tensión superficial del agua son dos problemas a resolver en la preparación de precursores acuosos, de los cuales el último llega a ser serio cuando se preparan óxidos en polvo y películas. Compuestos óxidos son sinterizados con frecuencia vía reacciones de estado sólido entre óxidos en

polvo. Estas reacciones son desarrolladas a alta temperatura y guía a las fases termodinámicamente más estables. La química del sol-gel es desarrollada a temperatura ambiente y presenta muchas ventajas para el procesamiento de cerámicos, el diseño molecular de materiales avanzados o la síntesis de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos [31]. Las desventajas del procedimiento sol-gel, incluye materiales puros, rigidez que acompaña el secado, además de la síntesis y tiempos de procesamiento. Los óxidos de metales de transición son también componentes muy importantes en la industria cerámica. Sin embargo la alta reactividad de los alcóxidos correspondientes hacen de la síntesis química de geles óxidos de metales de transición más difícil [5]. Películas delgadas se benefician de la mayoría de las ventajas del procedimiento sol-gel mientras que sus desventajas son permitidas. Sin embargo aún las películas sufren de problemas de agrietamiento asociados con intentos para preparar películas gruesas ($>1 \mu\text{m}$).

1.3. Geles de Pentóxido de Vanadio

El rápido crecimiento del proceso sol-gel trajo un nuevo interés sobre los geles de pentóxido de vanadio. Más de 100 papeles sobre el tema han sido publicados durante la pasada década, muchas patentes han sido realizadas y algunas aplicaciones industriales parecen prometedoras. Bajo ciertas condiciones el V_2O_5 , ha mostrado una forma como material compuesto conocido como geles de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, los cuales son materiales formados por moléculas de solvente (agua) atrapadas en una red de óxido (V_2O_5). Los geles de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ han sido extensivamente estudiados debido a sus propiedades electrónicas e iónicas. Estos exhiben una estructura laminar formada por láminas dobles de V_2O_5 y se comportan como una estructura huésped versátil para la intercalación de especies iónicas y moleculares. En general, las aplicaciones del $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, están íntimamente relacionadas con las del óxido de vanadio. Sin embargo, los soles y geles de V_2O_5 han recibido un especial interés por sus potenciales aplicaciones como [12, 21, 31, 33–37]:

1. **Sensor de pH:** Películas delgadas del xerogel V_2O_5 , son usados como transistor de efecto campo de compuerta extendida (EGFET) para sensar pH, caracterizados por su sensibilidad, tamaño miniatura y costo económico.
2. **Recubrimientos electroquímicos:** Cuando soles y geles son sinterizados de soluciones acuosas de ácido vanádico, soles y geles de óxido de vanadio dan surgimiento a mesofases. Ellos exhiben un comportamiento como de cristal líquido y permite la deposición de recubrimientos que exhiben propiedades electroquímicas mejoradas.
3. **Recubrimientos antiestáticos:** Geles de óxido de vanadio $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ han sido estudiados extensivamente debido a sus potenciales aplicaciones en recubrimientos que eliminan la electricidad estática de cationes, previniendo daños por descargas electrostáticas. Su principal aplicación es en películas fotográficas, basadas en $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dopados con plata.

4. **Intercalación:** Debido a su estructura laminar, geles de pentóxido de vanadio son capaces de intercalar una amplia variedad de especies orgánicas e inorgánicas. La intercalación en geles V_2O_5 es mucho más fácil que en compuestos cristalinos usualmente laminares. Únicamente interacciones débiles son formadas entre las bandas. La intercalación ocurre fácilmente a temperatura ambiente en unos pocos minutos cuando el gel es sumergido en una solución acuosa de sales iónicas. La estructura interna de la red del óxido y el apilamiento uni-dimensional de las bandas de V_2O_5 no son destruidas. La distancia basal incrementa y la intercalación puede ser fácilmente seguida por difracción de rayos-x. Un amplio rango de otras especies iónicas o moleculares, incluyendo polímeros orgánicos han sido intercalados en la estructura laminar de geles $V_2O_5 \cdot nH_2O$.
5. **Cátodos para baterías de litio:** Geles de pentóxido de vanadio exhiben mejores propiedades como cátodos reversibles para baterías de litio. Este mejor comportamiento de los geles debería ser debido a las interacciones débiles entre láminas de V_2O_5 permitiendo la inserción de iones Li^+ entre las bandas más que en los canales como para el V_2O_5 cristalino.
6. **Bronces:** Muchos metales catiónicos pueden ser intercalados en la estructura laminar de geles óxidos de vanadio guiando a una gran variedad de broncees sol-gel que exhiben mejores propiedades electroquímicas.
7. **Dispositivos microiónicos y láminas semiconductoras:** Debido a sus propiedades eléctricas (conducción mixta).
8. **Nanotubos:** Recientemente a partir de geles de pentóxido de vanadio ha sido posible obtener nanotubos de V_2O_5 .
9. **VO_2 :** A partir de películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, obtenidas por el método de Müller y tratadas térmicamente en vacío, muestran un salto en la resistencia eléctrica entre 4 – 5 (para las películas tratadas a baja presión de H_2) y 2 – 3 (para películas tratadas a baja presión de oxígeno) órdenes de magnitud, alrededor de $68^\circ C$, que es característico para películas delgadas de dióxido de vanadio (VO_2) y son aplicadas como dispositivos sensores de temperatura, dispositivos interruptores ópticos, moduladores y polarizadores de ondas de radiación submilimétrica, medios de almacenamiento óptico de datos y espejos reflectores variables entre otros.
10. **Materiales electro-ópticos:** Interesantes efectos electro-ópticos han sido reportados cuando películas mezcladas de vanadio y otros óxidos son insertados en la estructura del electrodo de celdas cristales líquidos nemáticos.

1.4. Polímeros

Los electrolitos polímeros sólidos (conductores sólidos iónicos) son tema actual de mucha discusión, debido a sus posibles aplicaciones a una variedad de dispositivos

electroquímicos tales como sistemas de almacenamiento de energía, sensores y ventanas inteligentes electrocrómicas a temperatura ambiente. Entre éstos se encuentra el (PEG)–LiClO₄, sin embargo dicho sistema posee desventajas tales como baja conductividad iónica a temperatura ambiente, la transferencia del número de cationes es mucho menor que la unidad y la formación de láminas pasivas entre los electrolitos y el electrodo. La mayoría de estudios en esta área ha sido desarrollado a la mejora de estas características, sin embargo, es difícil estudiar los polímeros sólidos electrolitos debido a su complicada fase estructural y morfología. Muchas investigaciones se esfuerzan, por lo tanto, en desarrollar electrolitos polímeros sólidos con alta conductividad a temperatura ambiente. La mayoría de estudios han sido enfocados hacia estructuras de polímeros flexibles y amorfos dado que la conductividad iónica de los electrolitos sólidos polímeros mejora en la fase elastómera (elástica) por el movimiento segmental de la columna vertebral polimérica. La adición de plastificantes a los electrolitos sólidos poliméricos puede cambiar sus propiedades a bajas temperaturas. Poly(ethylene glycol), PEG, el cual es casi idéntico al PEO en su estructura química, ha sido usado como plastificante debido a que los PEGs dan un decrecimiento en la cristalinidad y un incremento en la movilidad de las sales en el electrolito, miscibilidad con las sales complejas amorfas de PEO y baja volatilidad [38]. Este polímero es ampliamente usado en el ámbito médico, donde algunos métodos de caracterización físicos han sido implementados para estudios cualitativos [39,40]. En dicho ámbito las dispersiones sólidas requieren formulación en forma de dosis, llamadas tabletas o cápsulas. Ya que es necesario producir tabletas aceptables de dispersiones sólidas usando PEG, algunos estudios sobre la estructura sólida y las propiedades de compactación han sido hechas [41, 42], encontrándose como la velocidad de compresión y la presión afectan la porosidad y el punto de fusión. Otra propiedad interesante de los PEGs y es aprovechada es su efectividad para excluir otros polímeros de su presencia cuando está en un ambiente acuoso, traduciendo en el rechazo de proteínas, formación de sistemas bi-fásicos con otros polímeros, no inmunogenicidad (propiedad que permite a una sustancia inducir una respuesta inmune detectable) y no antigenicidad (capacidad de un agente o de sus productos para estimular la formación de anticuerpos). Además, el polímero no es tóxico y no daña proteínas activas o células aunque este interactúa con las membranas celulares. Este es sujeto a una modificación química pronta y adheridas a otras moléculas y superficies, y cuando es adherida a otras moléculas esta tienen un pequeño efecto en su química pero controla su solubilidad e incrementa su tamaño. Estas propiedades, han guiado a una variedad de importantes aplicaciones biotécnicas y biomédicas, entre ellas: i) la observación de PEG puede ser usado para conducir proteínas y ácidos nucleicos de soluciones para purificación y crecimiento de cristales. Su comparativo bajo precio, toxicidad favorable y solubilidad en agua han guiado a un número de usos, incluyendo aplicaciones como adhesivos, como espesantes, como fluidos para lentes de contacto, como espumas estables, como un componente de materiales envasantes y como agente solubilizador para medicamentos. Ellas pueden ser usadas también como matrices para formar rápida liberación de dosis, por lo cual un medicamento pobremente soluble es incorporada en el PEG, generando un incremento en la velocidad de disolución en comparación a dosis de forma convencional. Ellas pueden ser adheridas a la superficie de liposomas con el fin de prevenir reconoci-

miento por los sistemas inmunes, así prolongando el tiempo de circulación de los liposomas. Ellos son también conocidos por su capacidad para enlazar proteínas. La estructura de esta familia de polímeros, como homopolímeros o como parte de un copolímero determina propiedades en un gran número de aplicaciones, incluyendo termoelastómetras, electrolitos poliméricos o tensioactivos (sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases) [43].

1.5. Compósitos que Contienen Vanadio

Otros compósitos que contienen vanadio son ampliamente usados en varias áreas de la ciencia y la tecnología, por ejemplo, vanadio dopado con titanio es un efectivo fotocatalizador y un material atractivo para celdas solares de alta eficiencia, las propiedades de tales materiales dependen significativamente del estado de valencia del vanadio, por tal razón, especies de ión-vanadio en óxidos mezclados es de interés tanto teórico como práctico. En la industria de cerámicos y vidrios, el V_2O_5 es un material importante, el cual es químicamente adherido al vidrio para coloración y para absorber longitudes de onda por debajo de 359 nm. Como material resistor cerámico es también usado, donde el coeficiente de resistencia de temperatura β_T para películas cerámicas basadas en Fe_2O_3 , NiO , MoO_3 y Nb_2O_5 , donde las mejores películas son aquellas que contienen entre 30 – 40 % peso de V_2O_5 , pero estas películas deben ser usadas por debajo de 973 K para evitar su evaporación. Numeroso compuestos ternarios (llamados así porque tres especies son involucradas en el producto final) de la forma general $M_xV_2O_5$ ($M = Li^+, Na^+, Cu^+, K^+$) han sido sinterizados. Ellos son más comúnmente conocidos como "bronces" debido al color bronce tomado por el compuesto, cuando el porcentaje de M incrementa. El trióxido de tungsteno parece ser el mejor compuesto electrocrómico. Sus ventajas son alta eficiencia de coloración, razonable estabilidad y relativo bajo costo, sin embargo, para aplicaciones de construcción el color azul brillante de las películas de WO_3 en el estado reducido no es favorable como el gris neutral o colores bronce para la mayoría de aplicaciones de construcción, lo cual es posible solucionar por la inserción de V_2O_5 sobre WO_3 en forma de compósito. En el estado reducido, el compósito película $WO_3-V_2O_5$ tiene un color oscuro o azul-café dependiendo de la cantidad de óxido de vanadio y de tungsteno [15]. Dependiendo del grado de inserción (x) y de la temperatura de síntesis, seis distintas fases cristalográficas han sido exhibidas para los sistemas $Li_xV_2O_5$. La mayoría de bronces de óxido de vanadio adoptan una estructura laminar y algunas veces exhiben fases hidratadas con moléculas de agua intersticialmente acomodadas.

Los parámetros estructurales conocidos como, la cristalinidad, fase cristalina, constante de red, microtensiones, tamaño de cristalito y tamaño de dominio, orientación, etc., son fuertemente dependientes de los parámetros de deposición. Para el caso en particular del pentóxido de vanadio, se ha demostrado como pierde oxígenos al calentarse en vacío o en una atmósfera reducida debido a la disociación parcial. La remoción de oxígeno de la red de V_2O_5 causa la formación de defectos o reducción de fases en las películas resultantes. Esto sugiere que las propiedades y aplicaciones de las películas dependen de la técnica de deposición usada para crecer las películas

y las condiciones de deposición tales como temperatura del sustrato, velocidad de evaporación, fuente de temperatura y vacío. En general, la relación entre propiedades microscópicas y macroscópicas, materiales y parámetros de deposición proveen una guía importante, para la optimización de las características de un material para una aplicación dada. Por lo tanto, un paso fundamental en el estudio sistemático de tales películas está en establecer las condiciones para la fabricación de películas de V_2O_5 con composición de fase y morfologías reproducibles. Muchos métodos son reportados para la preparación de películas delgadas de V_2O_5 tales como: Pulverización Catódica asistida por Magnetron (Magnetron Sputtering), Deposición por Láser pulsado (PLD), Deposición Química Húmeda (Wet Chemical Coating), Evaporación por Haz de Iones (Ion Beam Evaporation), Deposición Química de Vapor (Chemical Vapor Deposition), Rocío Piroclítico (Spray Pyrolysis) y sol-gel. Entre todas estas técnicas sobresale la última (sol-gel), ya que el proceso para obtener películas por inmersión en un sol es de bajo costo, con la posibilidad de obtener películas con espesor variable (delgadas o gruesas), con buenas propiedades de adhesión, no hay pérdida de material, un rápido cambio de sol a gel y además el sustrato puede ser depositado en ambos lados usando un equipamiento relativamente simple.

El concepto de propiedades hibridadoras de materiales orgánicos e inorgánicos para formar un material único (con las propiedades no solo la suma de las contribuciones individuales) es una vieja pero ya conocida estrategia. Recientemente, con la llegada de nuevas y nuevas tecnologías, los materiales compósitos basados en estos componentes han sido el foco de químicos y físicos debido a sus nuevas y favorables propiedades conectadas a la combinación de materiales extremadamente diferentes a nivel molecular. La combinación de componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material tiene implicaciones remarcadas en el desarrollo de materiales multifuncionales. Ellos son materiales innovadores con potenciales aplicaciones en el campo de la óptica, electrónica, iónica entre otros, más específicamente en electrónica molecular, dispositivos de visualización electroquímica, catalizadores, escudos electro-magnéticos, materiales absorbentes de microondas, supercapacitores y baterías entre otros.

A partir de los planteamientos expuestos aquí, surge nuestra motivación de sintetizar el compósito poly(ethylene glycol) PEG_x/V_2O_5 por la metodología de sol-gel para una razón molar de $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1$ del precursor polimérico, mezclando de forma directa el PEG sobre el sol precursor, por la técnica de inmersión lenta sobre sustratos de vidrio previamente tratados. Para determinar las condiciones óptimas de la síntesis, se crecieron películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ por la ruta del ácido peroxovanádico para dos concentraciones del óxido precursor en polvo (55 y 101mM), en función del tiempo de envejecido del sol precursor (días posterior a la preparación del sol). Para caracterizar estructuralmente y evaluar la relación entre parámetros cristalinos con la concentración, se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (XRD). El ordenamiento vibracional, fue evaluado por espectroscopía μ -Raman, a condiciones ambiente, para determinar los modos normales de vibración, la formación de fases secundarias y de forma semi-cualitativa la variación de la concentración de iones V^{4+} y V^{5+} , y del porcentaje de incorporación del PEG sobre el óxido en función de la concentración del precursor polimérico. Las propiedades ópticas fueron evaluadas por medio de espectrofotometría UV-Visible para determinar el tipo y el valor

del ancho de banda prohibida (Band-Gap). Para determinar las propiedades eléctricas del compósito se implementó un sistema para la evaluación de la resistividad (conductividad) eléctrica en función de la temperatura, utilizando el método de las cuatro puntas de van der Pauw y se calibró la respuesta con dos muestras patrón (VO_2 y Si), para determinar el tipo, mecanismo y valor de las propiedades de transporte eléctrico de los diferentes materiales sinterizados. La caracterización térmica del compósito, fue realizada por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), para determinar la variación de la temperatura de transición vítrea y de fusión en función de la concentración. Además de verificar la presencia de nuevos procesos térmicos en el compósito.

Capítulo 2

Revisión Literaria

RESUMEN: Se presenta una revisión del estado del arte del proceso sol-gel, la síntesis y evaluación de las propiedades físicas del poly(ethylene glycol), pentóxido de vanadio, $V_2O_5 \cdot nH_2O$ y algunos sistemas que contienen PEG y V_2O_5 .

2.1. Sol-Gel

2.1.1. Definición

¹Para definir que es un sol y un gel, es necesario definir que es un coloide. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1 – 1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto rango, tales como de van der Waals y de cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es suficientemente pequeña para exhibir un movimiento Browniano (recorrido aleatorio conducido por momentos impartidos por colisiones con moléculas del medio suspendido). En una dispersión coloidal se llama fase dispersa o dispersoide a la sustancia disuelta que se halla en menor proporción, y medio de dispersión al medio en que se hallan dispersas las partículas.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas tal que se extiende por toda la solución, la sustancia se dice ser un gel. Los geles pueden ser formados a partir de partículas de soles, cuando las fuerzas de dispersión atractivas entre ellas provocan uniones de tal forma como para formar una red. Debido a la continuidad de su estructura sólida los geles son elásticos, además, estos suelen ser en mayoría amorfos y/o porosos. El punto gel es el tiempo (o grado de reacción) para el cual el último enlace es formado que complete esta molécula gigante, una forma usual pero vulgar de medir el punto gel es con el cambio repentino en el comportamiento esfuerzo-deformación, una forma más elegante, es midiendo cierto valor de viscosidad, η . Así un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo encerrado en una fase líquida continua

¹La información mostrada en el presente capítulo, es referenciada de [30]

ó puede ser definido, como un sólido continuo y una fase fluido de dimensiones coloidales, advirtiendo que continuidad significa que uno podría viajar a través de la fase sólida de un lado de la muestra a otro sin tener que entrar en el líquido. Por lo general ha sido encontrado que el proceso de formación del gel inicia con agregados fractales que crecen hasta que ellos empiezan a chocar unos con otros, entonces estos conglomerados de átomos empiezan a unirse. Es decir, cerca del punto gel enlaces formados aleatoriamente entre conglomerados cercanamente estacionarios forman una red.

La gelación ocurre después que un sol es puesto en un molde, en tal caso es posible hacer objetos de una forma deseada, sin embargo, la gelación puede ser producida por la rápida evaporación del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras. La imagen más simple de gelación se obtiene al imaginar clusters que crecen por condensación de polímeros o agregación de partículas hasta que estos chocan; ellos forman enlaces entre sí para producir un solo cluster gigante que es llamado un gel. Gelación es un evento espectacular, cuando una solución de repente pierde fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico. En materiales amorfos, el transporte de átomos ocurre por flujo viscoso, mientras que en cristalinos, el transporte de átomos involucra difusión, es importante resaltar que las reacciones que producen gelación se detienen en el punto gel. Al momento de formarse el gel, muchos clusters estarán presentes en la fase sol, enredados pero no ligados al cluster gigante; con el tiempo, ellos progresivamente llegan a ser conectados a la red y la rigidez del gel incrementa. De acuerdo a esta imagen, el gel aparece cuando el último enlace es formado entre dos grandes clusters para crear el cluster gigante. Este enlace no es diferente de otros innumerables que forman antes y después del punto gel, excepto que este es responsable por el comienzo de la elasticidad creando una red sólida continua. Estudios termodinámicos han mostrado que el calor latente no es involucrado para el punto gel, pero la viscosidad aumenta abruptamente y la respuesta elástica a la deformación aparece.

El término envejecido es aplicado al proceso de cambio en estructura y propiedades después de la gelación, por ejemplo, el módulo de elasticidad, reorganización estructural substancial de la red (cristalización), ya que el envejecimiento de la solución permite la reorganización de la estructura por disolución y reprecipitación, resultando en un producto cristalino, además pueden generar poros de baja calidad de fabricación o precipitación de cristales, o simplemente una rigidez de la red por formación de ligantes adicionales. El proceso de envejecido se caracteriza por presentar polimerización el cual es el incremento en la conectividad de la red producida por reacciones de condensación. Los cambios estructurales que ocurren durante el envejecimiento tienen un efecto importante en el proceso de secado. Cuando el gel resultante, se deja secar a condiciones ambiente, el producto obtenido es llamado xerogel (xero significa secar), mientras que si el gel húmedo es colocado en un autoclave y secado bajo condiciones supercríticas (o hiper-críticas), el producto es llamado un aerogel.

En el proceso de sol-gel, los precursores (compuestos de inicio), para la preparación de un coloide consisten de elementos metálicos o metaloides, rodeado por varios ligantes (los cuales no incluyen otro átomo metálico o metaloide). El proceso está basado en la hidrólisis (reacción de moléculas de agua con ciertos iones me-

tálicos para formar un hidróxido metálico, complejo oxi o algunas veces un óxido) y condensación de precursores moleculares. Esta red de óxido esta formada en la solución a través de reacciones de polimerización inorgánica. En solución química, interacciones débiles (enlaces hidrógeno, van der Waals, interacciones hidrofóbicas-hidrofílicas) no son rotas. Ellas son involucradas en la formación de auto-ensamblaje entre precursores moleculares y juegan un papel importante durante el crecimiento de la red del óxido. La condensación de precursores inorgánicos puede ser controlada vía la modificación química de alcóxidos metálicos con ligantes complejantes tales como acetilacetona. La mayoría de papeles están enfocados hacia la síntesis sol-gel de silica y materiales basados en sílica.

2.1.2. Películas obtenidas a partir de soles y geles

La relación de conversión del sol a gel y gel a vidrio es en esencia una de causa y efecto. Muy poca información está disponible sobre la cinética de la sinterización de películas a partir de los geles. Los datos de Brinker y Mukherjee, indican que las películas de geles densifican más rápido que en bloque, a partir de la misma preparación a pesar de que las películas tienen una área superficial menor. Los resultados experimentales sugieren que las películas difieren de los geles en bloque, tanto química como microestructuralmente. De hecho las películas son mas densas que los geles en bloque, debido a su rápida evaporación causando que los poros en las películas colapsen por presiones capilares durante el secado.

El estrés generado durante el secado es el origen de las grietas en películas derivadas del gel, el cual provoca también en el sustrato un doblamiento. Propiedades físicas y químicas de las películas pueden ser afectadas por el estrés en las películas. Por lo tanto, es muy importante el entendimiento científico de la evolución del estrés en películas derivadas de geles. Cuando las películas de geles son convertidas en películas cerámicas, éstas experimentan estados de: i) calentamiento, ii) calentamiento isotérmico (recocido) y iii) enfriamiento. En los estados de calentamiento y calentamiento isotérmico, el gel cambia en estructura y químicamente, lo cual resulta en la evolución del estrés. El estrés generado así para cualquier ocasión durante los estados de calentamiento o calentamiento isotérmico es llamado estrés intrínseco. En los estados de calentamiento y calentamiento isotérmico, los geles películas son densificados en varias decenas con un % en reducción del volumen debido a (a) presión capilar en la vaporización del solvente y (b) reacción de policondensación. La densificación guía a un estrés de tracción debido a que las películas son apretadas sobre el sustrato. Estrés térmico podría también ser generado en el estado de calentamiento cuando las películas y sustratos tienen diferencias en el coeficiente de expansión térmica. Sin embargo, debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica $\Delta\alpha$ y el cambio en la temperatura ΔT debería estar en el orden de $10^{-7} - 10^{-5}$ y 10^2 K^{-1} respectivamente, la tensión resultante $\Delta\alpha\Delta T$ debería ser del orden de $10^{-5} - 10^{-3}$, el cual es mucho más pequeño que aquel ocurrido vía densificación (10^{-1}). Por lo tanto, el estrés debido a la densificación debería dominar el estado de calentamiento (y calentamiento isotérmico); en otras palabras, densificación da una mayor contribución al “estrés intrínseco” que las diferencias en el coeficiente de expansión. En el estado de enfriamiento, por otro lado, cambios no

mayores son esperados en la estructura y en la química. Por lo tanto, debería ser el estrés térmico el que es esperado ser generado en el estado de enfriamiento. El estrés intrínseco para el final del estado de calentamiento isotérmico y el estrés térmico generado en estado de enfriamiento son acumulados en películas, dando surgimiento a “estrés residual”, el cual es medido a temperatura ambiente después del secado. Desde el punto de vista tecnológico, la deposición sol gel de películas delgadas son importantes para el conocimiento de efectos prácticos de los parámetros de procesamiento en la evolución del estrés. Sin embargo, trabajos experimentales en relación a los parámetros de procesamiento y evolución del estrés son aún incompletos. Deposition sol-gel en días húmedos resulta quizás en formación de macrogrietas como es experimentado en laboratorios. Algunos experimentos sugieren que la temperatura de inicio de agrietamiento decrece con el incremento de la humedad relativa, es decir, cuando la película del gel es depositada y calentada para altas humedades relativas, agrietamientos son más probables de ocurrir a bajas temperaturas. La razón por la cual el bajo agrietamiento en la temperatura de inicio para altas humedades no es conocida. Sin embargo hay algunas posibilidades. Una es la post-hidrólisis para la superficie de la película gel por vapor de agua, el cual podría inducir reacciones de policondensación para la superficie, guiando a gradientes de tensión a lo largo del espesor. Segundo, la adsorción de agua en la superficie de la película podría incrementar la presión capilar, resultando en un incremento en el estrés de tracción. Otros estudios han demostrado que el espesor final y la porosidad no dependen de la humedad relativa [32].

Ciertamente uno de los aspectos más importantes del procesamiento sol-gel es que, antes de la gelación, el fluido sol o solución es ideal para preparar películas delgadas por procesos comunes tales como inmersión (dipping), rotación (spinning) ó pulverización (spraying). Las películas depositadas en presencia de campos eléctricos han sido ampliamente investigados en varios casos.

En una excelente revisión de depositos inmersos, Scriven divide el proceso de dip-coating en cinco estados: inmersión, puesta en marcha, deposición, drenaje y evaporación. Con solventes volátiles, tales como alcoholes, la evaporación normalmente esta acompañada de los pasos puesta en marcha, deposición y drenaje. El proceso dip-coating continuo es simple debido a que este separa la inmersión de los otros estados, esencialmente elimina la puesta en marcha y “oculta” el drenaje en la película depositada. El movimiento del sustrato entrando en un fluido líquido mecánicamente limitado por una capa lleva algo del líquido hacia la región de deposición, donde la capa limitante se divide en dos. La capa interna se mueve hacia arriba con el sustrato, mientras la capa exterior es retornada al baño. El espesor de la película depositada está relacionado a la posición de la línea de corriente que divide las capas hacia arriba y el movimiento descendente. Una competencia entre tanto como seis fuerzas en la región de deposición de la película gobierna el espesor de la película y la posición de la línea de corriente: i) la viscosidad arrastra hacia arriba sobre el líquido por el movimiento del sustrato, ii) fuerza de gravedad, iii) la fuerza resultante de la tensión superficial en el menisco concavamente curvada, iv) la fuerza inercial de la capa líquida limitante arribando a la región de deposición, v) el gradiente de tensión superficial y vi) la presión de disociación o conjunción (importante para películas menores que $1 \mu\text{m}$ de espesor). De acuerdo a Scriven, un

solapamiento de los estados de deposición y secado pueden causar flujo conducido por un gradiente de tensión superficial (efecto Marangoni) que afecta significativamente el perfil de secado. Este fenómeno resulta de la evaporación diferencial de los compuestos mas volátiles causando un gradiente en composición y por lo tanto un gradiente potencial de tensión superficial.

Ambos inmersión y rotación establecen campos de cizalla que podrían influir en la estructura de la película depositada. En inmersión, un ligero gradiente de velocidad es establecido normal al plano del sustrato. En rotación, un fuerte gradiente normal al sustrato es establecido el cual incrementa la forma del stress con radio y velocidad angular.

Aunque la física y la química que gobiernan el crecimiento de polímeros y gelación son esencialmente los mismos para películas que para geles en bloque, muchos factores distinguen la evolución estructural en películas:

1. El solapamiento de los estados de evaporación y deposición establece una competencia entre evaporación (la cual compacta la estructura) y reacciones de condensación continua (la cual endurece la estructura, por lo tanto incrementa la resistencia a la compactación). En sistemas en forma de bloque, los estados de gelación y secado son normalmente separados.
2. Comparado con sistemas en forma de bloque, la agregación, gelación y secado ocurre de segundo a minutos durante la inmersión o rotación antes que en dias o semanas.
3. La corta duración de los estados de deposición y secado causan sobre las películas una experiencia considerablemente de menor envejecimiento (enlazante) que geles en bloque.
4. El flujo del fluido, debido al drenaje, evaporación, combinado con la adhesión de especies precursoras al sustrato, impone una forma de estrés en la película durante la deposición.

2.2. Dióxido de Vanadio

Las propiedades eléctricas del VO_2 se estudian desde hace más de 4 décadas, desde cristales hasta películas delgadas, encontrándose resultados interesantes en el comportamiento de la resistencia eléctrica del material respecto a la temperatura. Posee además, una transición de fase de primer orden que lo lleva de semiconductor a metal en cierta temperatura crítica, la cual depende de la composición exacta del material [44].

El dióxido de vanadio se muestra muy interesante por su temperatura de transición, la cual está cerca de la temperatura ambiente y porque cristales de dióxido de vanadio han mostrado cambios de resistividad del orden de 10^5 respecto a un cambio de temperatura de una décima de grado a 68°C . Mediciones de las propiedades eléctricas, han confirmado un comportamiento semiconductor a temperatura ambiente, a medida que la temperatura aumenta la resistencia eléctrica baja gradualmente y

al llegar a la temperatura de transición la resistencia cae bruscamente, señalando la transición de semiconductor a metal. Esta transición se da en un rango muy estrecho de temperatura. Si la temperatura sigue aumentando, la resistencia del material se estabiliza corroborándose un comportamiento metálico. La temperatura de transición para las películas de VO_2 , depende en gran medida de la estequiometría del material y del sustrato sobre el que es crecido. Otros estudios, sugieren que en la temperatura crítica de 68°C , es posible encontrar portadores de carga positivos y negativos al mismo tiempo (utilizando medidas del efecto Hall). La estructura del sustrato juega un papel importante en la calidad de las películas de VO_2 ; además se ha encontrado que la resistencia eléctrica de las muestras cambian entre 4 y 5 ordenes de magnitud durante la transición de semiconductor a metal, sin embargo, el mecanismo de transición no es del todo claro, solo se sabe que hay un cambio estructural durante la transición: de monoclinico (para la fase semiconductor) a tetragonal (para la fase metálica) [45].

2.3. Silicio

El silicio es el material dominante para la fabricación de circuitos integrados (CI), por tal razón es uno de los materiales más estudiados en la actualidad. Un átomo de Si aislado, se caracteriza por poseer un número atómico de catorce, donde los niveles energéticos 1s, 2s, 2p y 3s están totalmente llenos y el nivel 3p tiene dos de los seis electrones para los cuales tiene capacidad. En estado sólido cada átomo de silicio tiene cuatro vecinos próximos por lo cual los niveles energéticos 3p son llenados completamente por los electrones compartidos con sus vecinos formando enlaces covalentes en una configuración tetraedral. En su fase cristalina, forma una estructura tipo diamante, la cual es repetida a través de la estructura del cristal de silicio solido. Sustratos de silicio son utilizados en la fabricación de circuitos integrados y están orientados a lo largo de los planos cristalográficos (111), los cuales son los sustratos preferencialmente orientados menos costosos de producir y son usados para la fabricación de dispositivos bipolares. Sustratos orientados a lo largo de (110) son difíciles de producir y son usados únicamente para propósitos experimentales, mientras que aquellos orientados sobre (100) tienen las mejores propiedades superficiales y son ampliamente usados para producir circuitos integrados MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) [46].

Si suficiente energía esta disponible, un electrón puede ser removido desde un enlace normal de valencia a un lugar distante en el cristal. Los electrones así liberados y el lugar de los electrones perdidos, o huecos, dejados atrás son libres para tomar parte en la conducción. La energía requerida para que este proceso suceda es alrededor de $1,12 - 1,17\text{eV}$ [46, 47] en silicio. Electrones y huecos pueden también ser producido por cuantos de luz de suficiente energía, o por excitación térmica a altas temperaturas. En el rango de conductividad intrínseca hay igual concentración de electrones y huecos determinado por un balance entre aquellos formados por excitación térmica y aquellos recombinados. La recombinación corresponde al exceso o conducción de electrones que regresan a las posiciones de los enlace de valencia vacantes. La conductividad intrínseca ocurre para un rango de temperaturas tan

altas que el número de electrones o huecos que surgen de impurezas es pequeño comparado con el número total presente.

El silicio es un material de brecha de energía prohibida del tipo indirecta, la cual se caracteriza porque el fondo de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia no están alineadas en el espacio de las k . Esto implica que para que la recombinación radiativa electrón-hueco (e-h) ocurra, la asistencia de un siguiente proceso (usualmente un fonón) es necesario para conservar la cantidad de movimiento. Tal proceso de tres partículas es muy ineficiente si se compara con la recombinación de una brecha de energía prohibida directa, donde el fondo de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia están alineadas. En este tipo de materiales la recombinación no necesita la participación de un tercer proceso. Además, el tiempo de vida radiativo en el Si es muy largo, del orden de los milisegundos, mientras que en semiconductores de band-gap directo, el tiempo de vida radiativo es significativamente menor, del orden de nanosegundos. La presencia de defectos o impurezas en el cristal produce nuevos niveles dentro de la brecha prohibida, donde los portadores de carga excitados pueden relajar o ser atrapados, y la recombinación en estos niveles puede dominar. Adicional al proceso de recombinación radiativo, el proceso de recombinación no-radiativo puede contribuir a la aniquilación de electrones y huecos. En estos procesos, la energía es liberada como fonones en la mayoría de casos. Entonces, allí existe una competición entre las recombinaciones radiativas y no radiativas. Esta competencia es fuertemente dominada por el fenómeno no radiativo causando eficiencia de muy baja luminiscencia [48].

2.4. Poly(ethylene glycol)

2.4.1. Definición

Un polímero (muchos miembros) es una molécula enorme (también llamada macromolécula) formada por cientos o miles de unidades llamadas monómeros que son capaces de formar al menos dos enlaces. Un oligómero es una molécula de tamaño intermedio (mucho mas grande que la “mono”, pero mucho menor que la “macro”) [30].

2.4.2. Estructura Química

Una primera mirada, al polímero conocido como Poly(ethylene glycol) ó PEG parece ser una simple molécula, con estructura de la forma $\text{H}-[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n-\text{OH}$ [49], donde n es el número de unidades repetidas. Ésta es lineal o ramificada tal como se muestra en la figura 2.1. Debido a su aparente simplicidad esta molécula es foco de mucho interés en la comunidad biotécnica y biomédica [50], además, los PEGs tienen un número de propiedades las cuales son de interés en las ciencias biofarmacéuticas. El Poly(ethylene glycol) (PEG), polyethylene oxide (PEO), polyoxyethylene (POE) y polyoxirane, se refieren todos al mismo polímero lineal formado desde la polimerización del óxido de etileno. Por convención, el PEG usualmente indica el poliéter de peso molecular menor que 20000, mientras que PEO es usado para polímeros de altos pesos moleculares y POE y polyoxirane han sido aplicados a polímeros de un amplio

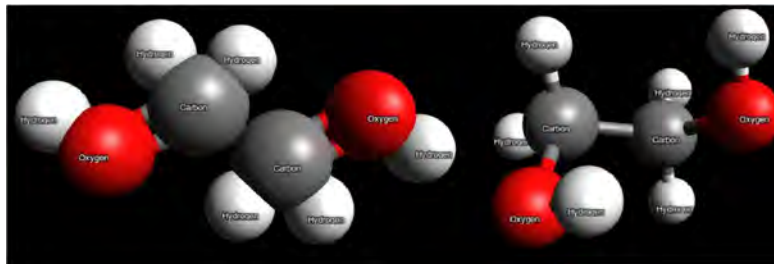


Figura 2.1: Monómero molecular del Poly(ethylene glycol) vista en forma lineal (*Izq.*), o en forma 3D (*Der.*).

rango de pesos moleculares, estos límites han sido impuestos por las propiedades físicas del polímero. Estos materiales están disponibles en una amplia variedad de pesos moleculares, que varían desde líquidos a temperatura ambiente (PEG 200 – 600), semisólidos (PEG 1500), sólidos semicristalinos (PEG 3000 – 20000 y superiores). Es necesario hacer énfasis en que los polímeros no existen como especies singulares de peso molecular, mas bien como una distribución de pesos moleculares, aunque la polidispersidad del PEG comercial es razonablemente estrecha. Comercialmente disponible el PEG es producido a través de polimerización aniónica del óxido de etileno para producir estructuras poliéter que poseen grupos hidroxil en ambos finales. Empleado como grupo protector, el poly(ethylene glycol) exhibe solubilidad en un amplio rango de solventes incluyendo N,N-Dimetilformamida (DMF), diclorometano, tolueno, acetonitrilo y agua. El PEG es insoluble en hexano, dietil-éter, isopropil alcohol y etanol. El poder de solubilidad del PEG no solamente permite condiciones de reacción homogénea, sino también permite a los pasos de reacción individual ser monitoreadas sin requerir división del polímero soporte [51].

2.4.3. Estructura Cristalina

Pocos estudios estructurales han sido realizados sobre el poly(ethylene glycol), sin embargo, algunos autores sugieren que cristalizan en una estructura monoclinica con parámetros de red $a = 8,05$, $b = 13,04$ y $c = 19,48$ Å con un ángulo $\beta = 125,4^\circ$ [52], ésta contiene siete unidades monómero de longitud 2,783 Å cada una tal como se muestra en la figura 2.2. Dicha estructura pertenece al grupo espacial $P2_1/a$ [53] y la dirección cristalográfica c es considerada como el eje de las fibras [1]. La mayoría de estudios estructurales de óxido de etileno han sido realizados sobre

Tabla 2.1: Distancias interatómicas de los diferentes tipos de enlaces para el Poly(ethylene glycol) PEG [1].

Tipo de enlace	Longitud (Å)
C-O	1,43
C-C	1,54
C-H	1,09

Poly(ethylene oxide), PEO, y la principal dificultad es evidenciada en la indexación de los índices de Miller. Las distancias de los diferentes tipos de enlaces son enlistados en el tabla 2.1, además sus ángulos correspondientes son mostrados en el tabla 2.2. La estructura de los PEGs debe ser considerada en términos de la conformación de moléculas individuales en el estado cristalino y el arreglo de aquellas moléculas en estructuras micro y macroscópicas. La estructura de las moléculas individuales ha sido estudiada usando un número de técnicas incluyendo estudios de difracción de rayos-X, el cual sugiere que el PEG tiene una conformación helical que consiste de siete unidades químicas y dos a su vez en una fibra identificada de periodo 19,3 Å. Esta estructura ha sido confirmada por estudios IR, Raman y NMR, entre otras técnicas. Estudios de microscopía de tunelamiento de barrido han fotografiado la estructura helical, encontrando la longitud de la secuencia de las siete unidades ser $(20 \pm 1,3)$ Å, la cual esta en excelente acuerdo con lo sugerido por difracción de rayos-X. Los PEGs son semicristalinos y pueden contener una proporción significativa de material amorfo, dependiendo de las condiciones de preparación y del peso molecular [54]. Los patrones de difracción de rayos-X de muestras PEG de diferentes pesos moleculares (4000, 6000, 8000, 10000 y 20000) exhiben alguna cristalinidad lo cual se ve evidenciado por dos picos de alta intensidad ($2\theta = 19,2$ y $2\theta = 23,4$) y algunos otros picos de baja intensidad. Cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico, aparece la presencia de picos similares característicos pero cambios menores en la intensidad de algunos picos son evidenciados, sin embargo los cambios en la estructura sólida del PEG depende de la historia térmica de la muestra además de sus propiedades mecánicas [55].

La estructura de estos polímeros ha continuado intrigando investigadores sobre los años. Aunque espectroscopía vibracional es ampliamente usada para determinar cadenas localizadas en la conformacion de polimeros en una variedad de estados físicos, los métodos no son frecuentemente usados para obtener informacion estructural cuantitativa de polímeros en solucion o en disolucion. La frecuencia e intensidad relativa de bandas vibracionales observadas son dependientes de las concentraciones relativas de estructuras específicas localizadas. Los PEGs exhiben una temperatura de transición vitrea la cual depende del peso molecular de la muestra. Estudios previos, han indicado que en el rango de pesos moleculares de $10^2 - 10^7$ la temperatura de transición vitrea surge desde aproximadamente -98°C a un máximo de -17°C para el PEG 6000 el cual es tambien el peso molecular exhibido por el de mayor grado de cristalinidad, despues de este la temperatura de transición decrece con el peso molecular. Los PEGs por lo tanto presentan un número de problemas con respecto a su uso y caracterización. La posibilidad de cambios en el grado de

Tabla 2.2: Ángulos de los correspondientes enlaces presentes en el Poly(ethylene glycol) PEG [1].

Enlace	Ángulo (°)
O-C-C	110,0
C-O-C	112,0
H-C-H	109,5

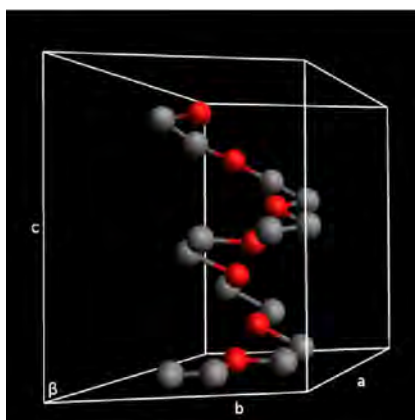


Figura 2.2: Celda unidad de la estructura cristalina del Poly(ethylene glycol). Las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, mientras que las grises representan los de carbono. Los átomos de hidrógeno no son mostrados para una ayuda visual.

cristalinidad y de la forma del cristal de una muestra depende de las condiciones de preparación, además de las consideraciones del comportamiento de la transición vítre y la estabilidad de formas metaestables todo indica que es necesario caracterizar completamente las muestras de PEG con el fin de predecir y entender la actuación del producto.

En disolución los PEGs, pierden la estructura helicoidal y un líquido conteniendo vollos aleatorios es obtenida. El mismo estudio sugiere que las soluciones de cloroformo y cloruro contienen vollos aleatorios, mientras en solución acuosa los sistemas retienen la configuración helicoidal, aunque en una menor forma ordenada. Otra evidencia ha sugerido que las moléculas de PEG pueden existir como agregados de alta o baja densidad en solución acuosa; aquí hay aun un debate con respecto a la conformación en agua. En la red del cristal, los PEGs son arreglados como laminillas, con las cadenas existentes en forma extendida o doblada, la última siendo metaestable con respecto a la conformación de cadenas extendidas. En ambos casos, los

Tabla 2.3: Frecuencias Raman características e intensidades de los grupos en compuestos orgánicos [2].

Molécula	Tipo de vibración	Región cm^{-1}	Intensidad
O-H	Estiramiento	3000 – 3650	Débil
C-H	Estiramiento	2800 – 3000	Fuerte
C=O	Estiramiento	1680 – 1820	Débil-Fuerte
C=C	Estiramiento	1500 – 1900	Muy fuerte
CH ₂	Estiramiento	1400 – 1470	Media
C-O-C	Estiramiento asimétrico	1060 – 1150	Débil
C-O-C	Estiramiento simétrico	800 – 970	Medio-Fuerte
Vibraciones de red	Libraciones y vibraciones Traslacionales	20– 200	Muy débil (inactiva) Muy fuerte

grupos finales hidroxil son rechazados en el exterior de la laminilla. La proporción de cristales en las cadenas de formas dobladas o extendidas es altamente dependiente del peso molecular. En muestras diluidas cristalizadas, aglomeraciones esféricas de cristales son formadas desde la laminilla la cual puede ser tan larga como 1 cm de diámetro debido a la baja velocidad de nucleación.

2.4.4. Ordenamiento Vibracional

Las sustancias inorgánicas están compuestas por varios átomos de la tabla periódica en cualquiera de los estados de valencia. En contraste, las sustancias orgánicas están compuestas únicamente por ciertos tipos de átomos diferentes conectados por unos pocos tipos de enlaces diferentes. La gran variedad de compuestos orgánicos es principalmente debido a las muchas posibilidades de combinar estos arreglos básicos a moléculas de diferente constitución, configuración, tamaño y patrón de sustitución. El mundo de las sustancias orgánicas es por lo tanto constituido por combinaciones de una multitud diferente de un cierto número definido de grupos de átomos. Ellos pueden ser caracterizados por vibraciones de frecuencias definidas las cuales se enlistan en la tabla 2.3 con sus respectivas intensidades.

Estudios vibracionales de los PEGs han sido hechos [56, 57], los cuales muestran modos vibracionales propios para dicho material y son enlistados en la tabla 2.4.4. Maxfield y colaboradores, investigaron la conformación del poly(ethylene oxide) y atribuyeron el pico cercano a $809cm^{-1}$ a la conformación g-t-g por unidad en el grupo PEO (O–C–C–O), donde la conformación g (gauche) se refiere a una alineación de torsión del grupo O–C ligado a los átomos adyacentes C–O, con un ángulo de torsión comprendido desde 30 a 90° y entre –30 y –90°. Mientras que la configuración t (trans) se refiere a la torsión del enlace C–C para ángulos entre ± 150 y 180°. Para la banda ubicada cerca de $851cm^{-1}$ ha sido asignada la conformación t-g-t para la unidad. La región de bajas frecuencias desde 200 hasta $600 cm^{-1}$ son principalmente pobladas con enlaces esqueléticos deformados C–O–C, mientras que las bandas ubicadas entre 845 y $857 cm^{-1}$ son conocidas por ser de conformación sensitiva. Cuando el PEG es disuelto en soluciones acuosas, su estructura es similar a la tipo

Número de onda cm^{-1}	Molécula	Tipo de vibración
274~282	O-C-C	
360~366	C-O-C	Esqueletal
531~537	O-C-C	Deformación
580~584		
845~934	C-O-C y CH_2	Estiramiento y balanceo
1200~1350	CH_2	Torsión
1400~1550	CH_2	Tijera
2858	CH_2	Estiramiento (simétrico)
2890	CH_2	Estiramiento (asimétrico)

helice encontrada en el estado sólido, asumiendo la conformación t-g-t alrededor de enlaces sucesivos O-C-C-O.

Las vibraciones típicas de cadenas largas en zig-zag de grupos $-\text{CH}_2-$ es materializada en Polietilenos, en los cuales es usual encuentran las vibraciones del grupo CH_2 de flexión en 1437cm^{-1} , mientras una vibración de meneo muestra una débil banda para 1370cm^{-1} y una vibración de torsión da una fuerte banda para 1295cm^{-1} . Las vibraciones de las cadenas C-C son observadas para 1126 y 1059cm^{-1} respectivamente. Los polienos exhiben una banda Raman fuerte entre 1200 y 1100cm^{-1} , respectivamente. Estas son atribuidos a vibraciones en fase de los enlaces C-C, a través de la cadena entera.

Una característica importante de las bandas de estiramiento CH_2 es su razón de intensidad $\frac{I(2850)}{I(2880)}$, la cual es muy sensitiva a la cadena de empaquetamiento. Esta razón puede ser usada para determinar los parámetros relativos bicapa orden/desorden. Esta razón refleja interacciones intercadenas. El incremento en el número de onda para la banda de estiramiento CH_2 refleja un decrecimiento en el orden de la cadena.

2.5. Pentóxido de Vanadio

2.5.1. Estructura Cristalina

El V_2O_5 es un material atractivo, debido a sus propiedades multifuncionales. Entre éstas, resalta ser un material polimorfo (con la misma fórmula química pero en diferentes presentaciones), identificado frecuentemente en la literatura como $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ (ortorrómbico), $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ (monoclínico o tetragonal), $\delta\text{-V}_2\text{O}_5$ (una modificación del $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$) [23] y $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ (ortorrómbico) [58]. En particular, el pentóxido de vanadio en su fase- α ha sido estudiado tanto a altas presiones como a altas temperaturas (HP-HT por sus siglas en inglés) y en condiciones ambiente. Dicha fase es la más conocida, estudiada y frecuentemente es nombrada como V_2O_5 . La fase- β fue obtenida por primera vez por Suzuki y colaboradores usando como material de inicio V_2O_5 enfriado por impacto, conteniendo una mezcla de material cristalino (ortorrómbico) y amorfo. Sus experimentos revelaron la presencia de la nueva fase para presiones por encima de 4 GPa y temperaturas por encima de 200°C . Para presiones entre 0,4

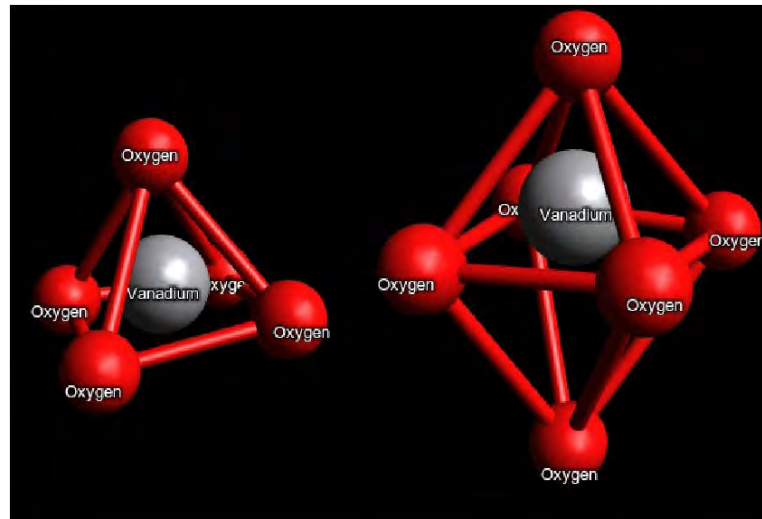


Figura 2.3: Dos unidades elementales estructurales del V_2O_5 . (*Izq.*) Pirámides de base cuadrada, VO_5 y (*Der.*) octaedros deformados, VO_6 , fundamentales para la construcción de la estructura del cristal. Las líneas que unen los átomos son una ayuda visual.

y 4 GPa, y temperaturas por encima de 200°C , Suzuki y colaboradores observaron la coexistencia de la fase ortorrómbica ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) con la nueva fase encontrada. Volkov y colaboradores determinaron por medidas de difracción de rayos-X (XRD) que la estructura de la fase- β es tetragonal con parámetros de red $a = 14,259$ y $c = 12,576$ Å. Estudios estructurales realizados por Loa y colaboradores, evidenciaron que entre 6–7 GPa el V_2O_5 sufre una transición marcada por desorden estructural pronunciado, el cual fue atribuido al severo comportamiento anisotrópico del material bajo una presión elevada y temperatura ambiente. En 2001 dos grupos diferentes, publicaron sus hallazgos en las fases del V_2O_5 investigado para HP-HT. El primero, compuesto por Filonenko y Zibrov desarrollaron experimentos de templado encontrando la fase- β por encima de 7,5 GPa y 900°C , y una nueva fase, la cual ellos etiquetaron como B- V_2O_5 , entre 8 – 8,5 GPa y $600 - 1100^\circ\text{C}$. El segundo grupo (compuesto por Kusaba y colaboradores), reportó la presencia de dos nuevas fases, la primera para 4,9 GPa y 350°C , y la segunda fase a 10,1 GPa y 400°C , respectivamente. Comparando los patrones XRD obtenidos por Filonenko y Zibrov, Kusaba, Suzuki, Volkov y colaboradores, se evidencia que las dos fases encontradas por Kusaba y colaboradores corresponden a las fases - β y -B, respectivamente. En ambas publicaciones, Filonenko y Zibrov, Kusaba y colaboradores, describen la fase- β como ortorrómbica con parámetros de red casi idénticos. Sin embargo, en un estudio más reciente, Filonenko y colaboradores re-analizaron la fase- β del V_2O_5 obtenidos por experimentos a HP-HT y encontraron la estructura ser monoclinica. Recientemente Q. Su y colaboradores [59] han obtenido satisfactoriamente películas de $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ por DC Reactive Magnetron Sputtering. Una variedad metaestable del pentóxido de

vanadio es el γ - V_2O_5 , obtenido a presión atmosférica por expulsión química o electroquímica de iones Li del γ - LiV_2O_5 . γ - V_2O_5 es ortorrómbico y fácilmente retorna a α - V_2O_5 al ser sometido a tratamiento térmico para temperaturas por encima de 340°C . Estudios sobre la estructura cristalina de V_2O_5 con litio intercalado han sido realizados [60], presentando diferentes fases estables.

La estructura cristalina del V_2O_5 ha sido ampliamente estudiada desde hace mucho tiempo [61]. La primera investigación estructural fue desarrollada por Ketelaar en 1936. Posteriormente, Byström, Wilhelmi y Brotzen, propusieron una descripción estructural basada en bipirámides triangulares que comparten caras y esquinas, formando láminas de V_2O_5 . Enjalbert y Galy reportaron un estudio estructural detallado de este óxido y concluyeron que la coordinación del oxígeno poliedro alrededor del átomo de vanadio debería ser descrita en términos de una pirámide de base cuadrada en vez de una bipirámide triangular. La base de esta pirámide es cuasi-planar y las distancias de los cuatro átomos de la base al plano promedio son menores que $0,014 \text{ \AA}$. El átomo de vanadio es desplazado desde este plano a $0,47 \text{ \AA}$, la razón de esto no está totalmente clara. Parece que el átomo de vanadio puede ser fácilmente desplazado con su anión poliedro [62].

La unidad estructural elemental del cristal V_2O_5 puede ser considerada como pirámides de base cuadrada deformadas VO_5 (figura 2.3 (*Izq.*)), donde los cinco átomos de oxígeno se encuentran en las esquinas, mientras que el átomo de vanadio se encuentra aproximadamente sobre la base. Dichas pirámides, están compuestas de cinco enlaces covalentes fuertes $V-O$, con un gran carácter iónico, compartiendo entre ellas esquinas y bordes, donde las últimas son alternadamente puestas unas hacia arriba y otras hacia abajo, debido a la repulsión $V^{5+}-V^{5+}$. La estructura cristalina a la cual corresponde dicho ordenamiento es ortorrómbico, con simetría de grupo espacial $D_{2h}^{13} - P_{mmm}$ y parámetros de red $a = 11,51$, $b = 3,56$ y $c = 4,37 \text{ \AA}$, respectivamente [63], como se muestra en la figura 2.4, es común encontrar en la literatura como los ejes cristalográficos b y c son intercambiados [14]. La estequiometría del V_2O_5 puede ser considerada de dos formas: i) Compuesta por dos estructuras triangulares de oxígeno a lo largo del plano $a-c$ formando V_2O_5 ; ii) Construida por bipirámides triangulares distorsionadas enlazadas por átomos de oxígeno que comparten bordes y con una esquina de átomos de vanadio formando dobles cadenas de $(V_2O_4)_n$ en zigzag (ver figura 2.5) a lo largo de la dirección $[010]$ y son enlazadas a lo largo de la dirección $[100]$ a través de esquinas compartidas, es decir, en una lámina uno puede distinguir cadenas de vanadios en la dirección b , conectadas por medio de puentes de oxígeno en la dirección a . Las pirámides en cadenas vecinas comparten una esquina, el oxígeno que une estas pirámides se conoce como puente de oxígeno, mientras que el oxígeno en las cadenas paralelas a las cadenas de vanadio son llamadas cadenas de oxígeno [64].

Con frecuencia la estructura cristalina del V_2O_5 es descrita como laminar [6] (ver figura 2.6), debido a la anisotropía de la posición relativa del vanadio a su oxígeno ambiente. Dichas láminas son mantenidas juntas por débiles interacciones tipo van der Waals, las cuales permiten al cristal unirse fácilmente a lo largo de los planos (001) y están separadas $\sim 4,4 \text{ \AA}$. Convencionalmente, los átomos de oxígeno son etiquetados como: O1 también conocido como oxígeno vanadil, que forma un enlace doble, O21, O23, O23' los cuales conforman los bordes que comparten las pirámides

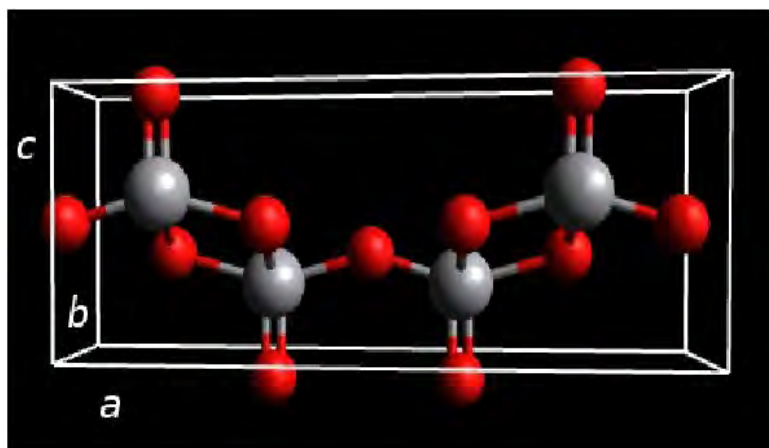


Figura 2.4: Celda Unidad del V_2O_5 . Los átomos rojos corresponden a los oxígenos mientras que los grises a los vanadios.

y O3, que conforman las esquinas compartidas (ver figura 2.7). Del diagrama estructural, es evidente que los enlaces entre pirámides son intercalados a lo largo de los ejes a , b y c de la forma O-V-O-..., de forma continua sobre la segunda dirección y de forma interrumpida a lo largo de las otras dos, tanto para las pirámides cuya orientación es paralela a c , como para aquellas antiparalelas. Algunos autores [10] consideran el átomo O1' para formar un octahedro deformado VO_6 , como se muestra en la figura 2.3 (*Der.*) (a pesar de no formar un enlace fuerte con el vanadio como el resto de sus vecinos), los cuales comparten esquinas y bordes (igual que las pirámides), generando un camino de fácil difusión en la estructura [65].

Dentro de las pirámides VO_5 , se observan diferentes enlaces que van desde 1,54 hasta 2,02 Å, mientras que en las láminas de V_2O_5 adyacentes, los enlaces V-O son muy largos 2,81 Å (las respectivas distancias de los diferentes enlaces se muestran en la tabla 2.4) y guían al carácter bidimensional del pentóxido de vanadio [4].

A partir de las observaciones anteriores, la estructura cristalina del pentóxido de divanadio, V_2O_5 , puede ser descrita como bandas dobles que se extienden a lo largo del eje cristalográfico b y en la dirección a son conectadas por puentes de oxígeno. Los átomos de vanadio están pentacoordinados en una lámina, con un enlace adicional interlamina débil, resultando en una coordinación de seis. Hay tres tipos de átomos de oxígeno: átomos de oxígeno monocoordinados (O1) entre los grupos vanadil, átomos de oxígeno doblemente coordinados (O21, O23 y O23') que forman puentes entre las bandas y átomos de oxígeno triplemente coordinados (O3) dentro de las bandas [66].

Estudios estructurales por medio de difracción de rayos-X (XRD), muestran picos característicos para el V_2O_5 en: 15,39° (200), 20,26° (001), 21,71° (101), 26,12° (110) y 31,00° (301) [67].

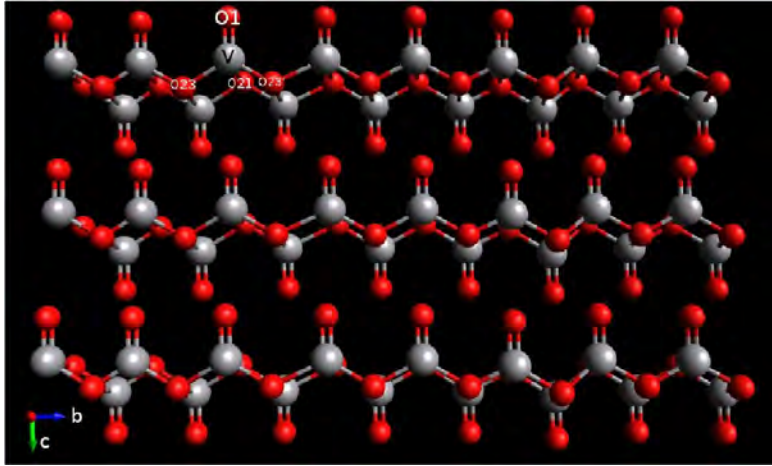


Figura 2.5: Vista del V_2O_5 a lo largo del plano b-c, formando cadenas de $(V_2O_4)_n$ en forma de zig-zag.

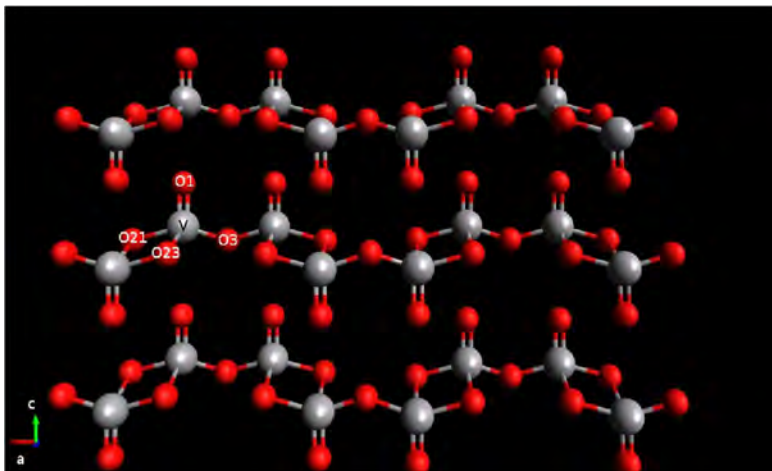


Figura 2.6: Esquema gráfico de la estructura laminar del óxido de vanadio. Los átomos etiquetados son frecuentemente los más representativos. El átomo O23', se encuentra en la parte posterior al vanadio.

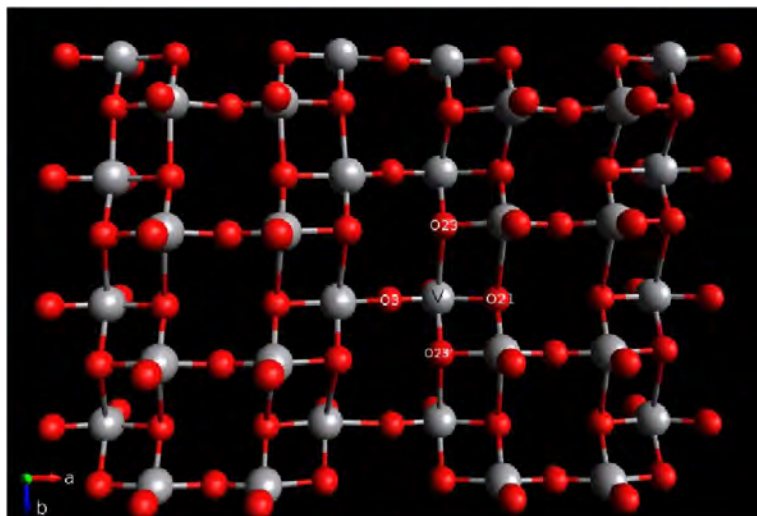


Figura 2.7: Vista de la estructura cristalina del pentóxido de vanadio a lo largo del plano $a - b$.

Algunos cálculos teóricos de V_2O_5 han sido realizados [22,68,69], para investigar:

- **Las propiedades estructurales en bloque y en la superficie (001).**
- **Las vacancias de oxígeno:** donde algunos autores sugieren que el oxígeno de más alta coordinación es el más probable de aparecer en procesos de oxidación en las superficies.
- **Los cambios atómicos, electrónicos, estructurales y magnéticos asociados a las vacancias de oxígeno:** donde dichas vacancias inducidas, genera magnetización en V_2O_5 . Estos resultados muestran que los momentos magnéticos pueden ser generados en los átomos de vanadio cerca de las vacancias de oxígeno sin ningún catión metálico de transición $3d$. De hecho, ha sido reportado que las bandas de pentóxido de vanadio podrían interactuar con el campo magnético, indicando la existencia de momentos magnéticos en el pentóxido de vanadio.
- **Carácter de los enlaces presentes en la estructura:** donde se observa que el oxígeno vanadil es el menos iónico, seguido por el oxígeno doblemente coordinado, mientras que el oxígeno triplemente coordinado llega a ser el más iónico.

Generalmente es aceptado que las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos para superficies catalíticamente activas (010) procede de acuerdo a un mecanismo de reducción donde las moléculas de hidrocarburos pierden uno o dos hidrógenos e incorporan oxígeno el cual es originado desde los sitios activos de la superficie del óxido. Este proceso forma vacancias de oxígeno para la superficie las

Tabla 2.4: Distancias de los enlaces más próximos al vanadio del V_2O_5 cristalino [3]. Para una ayuda visual, ver figuras 2.5, 2.6 y 2.7.

Enlace	Distancia (Å)
V-O1	1.54
V-O21	2.02
V-O23	1.88
V-O23'	1.88
V-O3	1.77
V-O1'	2.81

cuales pueden migrar dentro del bloque con el número equivalente de cationes metálicos siendo simultáneamente reducidos. Oxígeno gaseoso participa en la reacción de oxidación únicamente después de que la adsorción en otras partes de la catálisis es seguida por la migración a través de la red a los sitios activos. El punto clave para entender el mecanismo de oxidación de hidrocarburos selectiva es identificar aquella superficie de oxígenos estructuralmente diferentes los cuales juegan el papel más importante en la reacción, es decir, los responsables por la extracción de hidrógenos y los cuáles son insertados en las especies orgánicas guiando al producto oxigenado. Este tema ha sido discutido controversialmente en la literatura. Algunos autores asumen que el oxígeno vanadil ($V=O$) es removido de la superficie catalizadora para formar una vacancia de red, mientras que otros argumentan en favor de los puentes de oxígeno ($V-O-V$) y hay reportes que sugieren que una mezcla de oxígenos tipo $V=O$ y $V-O-V$ es esencial para el proceso de oxidación selectiva [29].

Películas delgadas de V_2O_5 han sido crecidas por diferentes métodos, sin embargo, el entendimiento del proceso de deposición para controlar la cristalinidad, orientación cristalográfica, morfología de las películas y consecuentemente sus propiedades mecánicas requieren una investigación detallada. Entre los diferentes métodos resalta Magnetron Sputtering d.c. [8, 9], cuyos resultados muestran una orientación preferencial de granos cristalinos V_2O_5 a lo largo de (001) la cual indica que la estructura está orientada sobre el eje cristalográfico c . La gran mayoría de materiales cristalinos presenta anisotropía, lo cual hace que las densidades de energía-esfuerzo sean diferentes para variaciones cristalográficas, por lo tanto el crecimiento de granos favorece aquellas orientaciones con baja densidad energía-esfuerzo. Por lo tanto, la orientación preferencial (001) del V_2O_5 sugiere que el crecimiento principal ocurre a lo largo del eje c para minimizar la densidad energía-esfuerzo. Cuando la temperatura del sustrato es aumentada, mayor energía es suministrada a los átomos adheridos, resultando en un incremento en la movilidad, el cual arroja un favorecimiento de la recristalización y un incremento en el orden de la microestructura. Cuando las películas son sometidas a tratamiento térmico, se evidencia una nanoestructurización del material, la composición y geometría de las nanofases siendo dependientes de la temperatura y la composición de la atmósfera [9]. Sin embargo si el principal interés concierne al desarrollo de materiales contraelectrodos, las más prometedoras propiedades eléctricas y mecánicas para las aplicaciones tecnológicas son mostradas por las películas que tienen un bajo grado de orden estructural [20].

Tabla 2.5: Modos normales de vibración asociados al V_2O_5 cristalino [4].

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibración	Tipo de vibración
144	Vibración de red	
194	Vibración de red	
283	V=O	Flexión
303	V_3 -O	Flexión
405	V=O	Flexión
487	V_2 -O	Flexión
530	V_3 -O	Estiramiento
706	V_2 -O	Estiramiento
995	V=O	Estiramiento

2.5.2. Ordenamiento Vibracional

De acuerdo al análisis teórico de grupo, 21 modos de vibración son posibles en el espectro Raman del V_2O_5 ortorrómbico, en la tabla 2.5 se presentan los más representativos. Las medidas Raman pueden ser discutidas usando el área y la frecuencia de dos grupos de bandas localizadas en las regiones de bajas y altas frecuencias, los primeros son llamados modos externos y ellos pueden ser vistos como movimientos relativos de las unidades estructurales unas con respecto a las otras. Los modos internos son los modos de vibración observados en la región de altas frecuencias. Entre los 21 modos de vibración, los observados alrededor de 144 y 995 cm^{-1} son vitales para la caracterización de películas ortorrómbicas de V_2O_5 . El pico alrededor de 995 cm^{-1} en la región de altas frecuencias es debido al modo vanadil, el cual es el único átomo de oxígeno que no es compartido por las pirámides y corresponde a la vibración de átomos V=O, los cuales también dan información acerca de la calidad estructural de las películas. El pico alrededor de 144 cm^{-1} en la región de bajas frecuencias es un modo laminar rígido y corresponde a las vibraciones del enlace $-O-V-O-O-V-$ e involucran al menos dos unidades básicas de óxido. Aún en policristales la intensidad de este modo es mucho más fuerte que todos los otros modos de vibración definidos como modos internos de los grupos óxidos y una disminución en la amplitud de esta frecuencia Raman es un indicador de un cambio en la correlación de largo alcance entre las unidades básicas. La presencia de este modo es una evidencia directa de una estructura laminar de las películas de V_2O_5 , sin embargo, la presencia de estas bandas no significan que películas crecidas tengan orientación preferencial alrededor del eje c perpendicular al plano del sustrato [27].

Las bandas intermedias (entre las regiones de bajas y de altas frecuencias), están caracterizadas como: 706 y 487 cm^{-1} , asignados al oxígeno doblemente coordinado y resulta de los oxígenos comunes a dos pirámides (que comparten esquinas); 530 y 303 cm^{-1} , asignado al oxígeno triplemente coordinado y resulta de los oxígenos en común para tres pirámides (que comparten bordes); 194 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de la red y es asociado al igual que el más bajo con la estructura laminar. Corrimientos de las bandas Raman hacia la región de altas frecuencias está asociado a la presencia de esfuerzos de tipo compresivo en la estructura del material [10]. En

Tabla 2.6: Modos normales de vibración asociados al V_2O_5 amorfo [4].

Número de onda (cm^{-1})	Modo de vibración	Tipo de vibración
Entre 200 y 450	$V_2\text{-O}, V_3\text{-O}$ y $V\text{-O}$	Flexión
520	$V_3\text{-O}$	Estiramiento
650	$V_2\text{-O}$	Estiramiento
932	$V^{4+}=\text{O}$	Estiramiento
1027	$V^{5+}=\text{O}$	Estiramiento

general, el corrimiento de un pico en los espectros Raman puede ser relacionado a la variación del estrés residual en las películas [8].

En la tabla 2.6, se muestran los modos vibracionales Raman propios para el V_2O_5 amorfo. Los modos observados allí, corresponden a una red V-O-V... desordenada, donde la banda ubicada en 144 cm^{-1} , desaparece completamente en la estructura amorfa debido a la falta de orden de largo alcance. La banda correspondiente a 1027 cm^{-1} es asociada a la vibración $V^{5+}=\text{O}$ de un oxígeno terminal posiblemente en la superficie del cluster en el material amorfo [4]. El pico alrededor de 830 cm^{-1} es un modo activo en infrarrojo. La presencia de esta banda es la evidencia del desorden estructural en las películas. Siempre y cuando la simetría del V_2O_5 es incambiable, este modo en Raman es inactivo, pero este llega a ser activo si hay desorden estructural. La presencia de este pico y el corrimiento en la frecuencia del modo vanadil, claramente indica que el material formado es sub-esteoquiométrico con deficiencia de oxígeno. Además la presencia de bandas entre 800 y 900 cm^{-1} han sido observadas en películas amorfas de V_2O_5 , depositadas por Sputtering RF en bajo flujo de oxígeno y en V_2O_5 intercalado con Li, de hecho, modos vibracionales en este rango están presentes o son importantes en sistemas que contienen V_2O_5 amorfo, preparadas en condiciones suficientemente alejadas del equilibrio térmico o aun sometidas a la acción de vidrios modificados [20].

N. Fateh y colaboradores [23], reportan para películas de V_2O_5 crecidas por Reactive Magnetron Sputtering DC y DC pulsado, bandas localizadas en 167 , 846 , 884 y 937 cm^{-1} , que son asignadas a nanotubos de V_2O_5 , sin embargo la banda ubicada en 846 cm^{-1} podría también ser asignada al modo Raman activo del VO_2 . Otros autores sugieren que la banda ubicada en 938 cm^{-1} es atribuida a enlaces $V^{4+}=\text{O}$ debido a una conversión directa de los enlaces $V^{5+}=\text{O}$ y/o el rompimiento de enlaces de oxígeno simples involucrando iones V^{4+} . Trabajos de inserción de litio sobre V_2O_5 ha mostrado que los iones V^{5+} se reducen a V^{4+} , convirtiendo los enlaces $V^{5+}=\text{O}$ a $V^{4+}=\text{O}$, los cuales son generados por dos mecanismos diferentes: i) el ya mencionado anteriormente; ii) el rompimiento de enlaces simples $V^{4+}-\text{O}-V^{4+}$. Cuando los enlaces simples $V^{5+}-\text{O}-V^{5+}$ son reducidos a enlaces $V^{4+}-\text{O}-V^{4+}$ con la inserción de litio, las distancias entre vanadios y oxígenos llega a ser más larga debido a la débil interacción columbinana y estos enlaces pueden ser rotos, creando enlaces $V^{4+}=\text{O}$. Se cree que este segundo proceso genera un mayor desorden en la estructura amorfa con la inserción de litio [4].

Trabajos teóricos de simulación molecular del V_2O_5 cristalino [3], sugiere que todos los átomos del pentóxido de vanadio vibran cerca de su posición inicial, mientras

que solamente el átomo O1 es débilmente mantenido para su posición y vibra con una gran amplitud. Esto indica la posibilidad que tales oxígenos sean fácilmente difundidos en la estructura del V_2O_5 , que resulta en el mecanismo de difusión del oxígeno vanadil esperado en la reducción del V_2O_5 a V_4O_9 en vacío a 373 K.

En estudios de películas crecidas por Sputtering, la intensidad de la banda ubicada en 144 cm^{-1} decrece cuando la intercalación de litio incrementa y la frecuencia incrementa desde 144 hasta 155 cm^{-1} debido a la presencia de esfuerzos compresivos a lo largo de la dirección a . Algunos autores sugieren que cuando el espectro Raman de películas de V_2O_5 presentan una baja intensidad, puede ser asociado a la poca cantidad de material depositado o a la baja potencia del haz empleado, además cuando las bandas del espectro son muy anchas puede ser debido al estado amorfo de la película [20].

2.5.3. Propiedades Ópticas

A partir de experimentos de fotodesorción, se ha demostrado que el V_2O_5 en forma de películas es un semiconductor con un band-gap visible que varia entre 2 y $2,5\text{eV}$, en condiciones ambiente. Ésto es confirmado por valores obtenidos a partir de otras medidas, por ejemplo, absorción óptica y medidas de reflectancia óptica. A partir de simulaciones (DFT), se ha obtenido un band-gap de $2,3\text{eV}$ para una transición directa, y de $1,9\text{eV}$, para una transición de tipo indirecta. La energía calculada del V_2O_5 para la banda de valencia se ha encontrado tener un ancho de $(5,5 \pm 0,5)\text{eV}$, que esta de acuerdo con otros resultados obtenidos por espectroscopia de fotoemisión ultravioleta. [22].

Películas de V_2O_5 sintetizadas por diferentes métodos [7, 10, 15, 21] (Sol-Gel, Sputtering, Electron Beam Evaporation entre otras), los cuales se caracterizan por un índice de refracción y coeficiente de extinción de $n = 2,31$ y $k = 1 \times 10^{-2}$ para $\lambda = 550\text{nm}$, además de una alta transmitancia óptica, especialmente en el rango espectral entre $550 - 2500\text{nm}$. Algunos autores sugieren que dichas películas presentan una transición del tipo directa, indirecta, sin embargo, estudios basados en espectroscopia de elipsometría, se ha encontrado que la absorción cerca del borde intrínseco no puede ser descrito por un mecanismo de transición óptico interbanda (transición permitida o prohibida y directa o indirecta). Los autores explican esto por la presencia de nanocristales dispersos en la matriz amorfa de las películas de V_2O_5 analizadas. Es de suma importancia anotar que la variación en el Band-Gap podría estar relacionado al grado de no-estequiometría en películas delgadas de V_2O_5 . Estas películas presentan un borde de absorción cercano a 550nm , aunque es frecuente encontrar en la literatura muchas discrepancias, las cuales dependen del método y hasta de las condiciones de crecimiento, pero en general el borde fundamental de absorción varía en el rango entre $400 - 600\text{nm}$ [15].

Cuando la temperatura del sustrato es aumentada en películas de V_2O_5 crecidas por Magnetron Sputtering DC, la transmitancia de las películas disminuye a medida que la temperatura del sustrato aumenta. A partir de estudios de microscopia se ha observado que la superficie llega a ser aspera a medida que la temperatura es incrementada. Esta superficie aspera resulta en una pérdida de luz por dispersión y así en una baja transmitancia. Además el band gap óptico decrece desde $2,59$ a

2,16eV a medida que la temperatura del sustrato aumenta [8].

Películas de V_2O_5 crecidas por depósito de láser pulsado, presentan un pico alrededor de 330nm en el espectro de transmitancia (T) en función de la longitud de onda, indicando que las películas no son homogéneas y bajos estados de oxidación de vanadio están presentes, concluyendo que las películas están en forma de multifase. Estas películas presentan resultados similares del valor numérico del band-gap si se grafican para una transición indirecta permitida y directa prohibida, sin embargo el mejor ajuste se obtiene con la última de 2,5eV, el cual esta de acuerdo con películas de óxido de vanadio con espesores alrededor de 400nm [70].

Teoría de densidad funcional y simulaciones montecarlo, recientemente han sido utilizadas, para verificar una transición de fase metal a aislante (por mapeo del band-gap de la superficie del cristal V_2O_5 (001)) entre 350 y 400K, la cual ocurre inhomogéneamente a través de la superficie y se expande en la dirección de las dobles filas vanadil (V=O) [71].

En el óxido de vanadio la banda de valencia contiene niveles enlazadores originados del nivel O-2p y V-3d, V-4s y V-4p y eventualmente niveles de oxígeno no enlazados. Los niveles enlazados sin embargo serán primariamente los de carácter O-2p, debido a que los niveles atómicos O-2p están situados mucho más bajo que los niveles de vanadio [64]. Por otro lado, la banda de conducción está principalmente compuesta por orbitales V-3d con una contribución despreciable de los estados O-2p [14].

2.5.4. Propiedades Eléctricas

El pentóxido de vanadio (V_2O_5), es un semiconductor laminar diamagnético [69], de baja movilidad (valores entre 10^{-5} y 10^{-6} $cm^2V^{-1}s^{-1}$) con conductividad predominantemente tipo n [10], el mecanismo de transporte eléctrico está asociado al salto entre estados localizados, la presencia de iones V^{4+} es tan determinante en las propiedades eléctricas del V_2O_5 , que hay estudios enfocados a la importancia de estos [72]. El pentóxido de vanadio exhibe una transición de fase eléctrica de semiconductor a metal entre 250 – 257 °C, la cual es reversible y rápida [9,22]. Minomura y Drickamer midieron a temperatura ambiente la dependencia de la presión con la resistencia eléctrica para V_2O_5 y encontraron una transición de fase entre ≈ 8 y 10 GPa. La nueva fase no fue identificada y los autores especificaron que el V_2O_5 “es un semiconductor por debajo y por encima de la transición”. Más allá de 10GPa, ningún otro cambio en la resistencia ha sido observado [58].

La conductividad eléctrica (σ) de películas delgadas de V_2O_5 está alrededor de $1,14 \times 10^{-7}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$, mientras que para el bloque se reporta $4,67 \times 10^{-8}$ $\Omega^{-1}cm^{-1}$ [21, 63]. La curva característica I-V para este tipo de películas son ohmicas a temperatura ambiente y campos aplicados no muy grandes [7]. Algunos estudios sugieren que películas delgadas de V_2O_5 poseen un coeficiente de resistencia de temperatura (β_T) máximo de 4 % K^{-1} [7], además que su permitividad eléctrica es de aproximadamente $\epsilon = 2,54$ [6] y su energía de activación está del orden de 0,2eV [73].

La conducción en óxidos de vanadio amorfos y vidrios vanadatos semiconductores, toma lugar vía la transferencia de electrones entre iones de diferente valencia. Por lo tanto, la razón entre las valencias es uno de los factores determinantes en

la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica en TMO (óxidos de metales de transición) puede ser explicada por el salto de electrones térmicamente activados entre centros metálicos en diferentes estados de oxidación: salto de electrones no apareados entre iones V^{4+} y V^{5+} que siguen el modelo de pequeño polaron [74]. En vidrios fosfato vanadio (aunque la razón $\frac{V^{4+}}{V_{total}}$ puede ser variada en un amplio rango) las características microestructurales tienen un significado muy influyente en las propiedades eléctricas y estas no son ideales para la evaluación del modelo de conductividad. En un intento por clarificar el problema de la conductividad, un modelo del material se hace necesario, en el cual la razón de la valencia pueda ser variada entre los límites del V_2O_5 y el V_2O_4 , que es debido a características estructurales inquietantes [75].

El pentóxido de vanadio es conocido por ser un semiconductor tipo n, esta propiedad surge de la no estequiometría del óxido donde las vacancias de oxígeno son compensadas por iones de vanadio en un bajo estado de oxidación, llamado V^{4+} . El pentóxido de vanadio es entonces un compuesto de valencia mezclada y sus propiedades semiconductoras son debidas a un proceso de salto entre iones V^{4+} y V^{5+} . Un fuerte acoplamiento electrón-fonón es usualmente observado en V_2O_5 no estequiométrico, guiando a la formación de pequeños polarones. La movilidad del portador de carga dado por las medidas del coeficiente Hall o la densidad de portadores calculada es entonces muy baja; ésta surge entre 10^{-3} y $1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. La conductividad eléctrica de cristales de V_2O_5 ha sido investigado exhaustivamente, pero los resultados son frecuentemente contradictorios. Aún la energía de activación, E_a , para la conductividad definida por $\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E_a}{kT}}$ no ha sido exactamente establecida. Valores publicados están generalmente entre 0,2 y 0,4 eV, en el rango de la temperatura ambiente. Algunas veces ha sido reportado que la energía de activación decrece a temperaturas altas y bajas, pero no todos los autores están de acuerdo con esta observación. Experimentos ESR muestran que a bajas temperaturas todos los electrones desapareados están atrapados en sitios de vanadio localizados alrededor de vacancias de oxígeno (polarones enlazados). Sin embargo es factible que para altas temperaturas estos electrones hayan sido liberados y que la conducción es únicamente debida a saltos de pequeños polarones entre sitios de vanadio que no están asociados con vacancias de oxígeno (polarones libres). Un incremento de la energía de activación medida es observada por debajo de 370 K. Para este rango de temperatura, se ha observado que algunos electrones desapareados permanecen atrapados alrededor de vacancias de oxígeno y por lo tanto no contribuyen a la conductividad. Por lo tanto la conductividad es gobernada por un segundo nivel del salto de electrones en el sistema: polarones enlazados y atrapados en sitios de vanadio asociados con vacancias de oxígeno y polarones libres saltan entre los otros sitios de vanadio. La movilidad μ y el número de portadores de carga n son ambos térmicamente activados, guiando a un incremento de la energía de activación por conductividad $\sigma = n\mu e$. Una comparación entre las energías de activación observadas por encima y por debajo de 370 K, podría dar una aproximación estimada de la energía necesaria para la ionización de defectos localizados y se encuentra entre 0,09 – 0,1 eV y corresponde al acoplamiento de los portadores de carga con las vacancias de oxígeno. Para temperaturas, por debajo de 160 K, un decrecimiento de la energía de activación es de nuevo observado. Algunos autores han sugerido efectos de superficie debido a la

presencia de ácidos vanádicos, pero esta hipótesis fue luego refutada. Parece ser mas razonable pensar que a tales temperaturas electrones desapareados son fuertemente atrapados alrededor de las vacancias de oxígeno y que la conductividad solamente surge desde el salto directo de polarones enlazados entre defectos localizados [76].

2.6. Pentóxido de Vanadio Hidratado

2.6.1. Síntesis

Los métodos usados para obtener soles y geles de pentóxido de vanadio son extremadamente variables ($V_2O_5 \cdot nH_2O$ ó pentóxido de vanadio hidratado) y han sido reportados en la literatura, identificandose algunos de ellos que pueden ser utilizado para obtener una fase o la otra. El primero de ellos fue descrito por Ditte en 1885. El calentó vanadato de amonio en un crisol de platino, luego reaccionó el residuo con ácido nítrico caliente y virtió la mezcla en agua, obteniendo un sol de color rojo. Algunos métodos experimentales para preparar soles y geles de pentóxido de vanadio se enlistan a continuación [5, 65, 77]:

- Experimentos similares a los de Ditte fueron publicados por Biltz, usando ácido hidroclicóric. El V_2O_5 es obtenido por medio de un tratamiento de vanadato de amonio con ácido hidroclicóric, el cual es disuelto en agua. La solución coloidal obtenida es llamada un sol Biltz.
- Soles de V_2O_5 también han sido obtenidos vía la termohidrólisis de soluciones acuosas de $VOCl_3$.
- Por procesos de hidrólisis y condesación de alcoholóxidos de vanadio $VO(OR)_3$.
- Düllberg reportó que los geles de óxido de vanadio pueden ser obtenidos vía la reacción del V_2O_5 cristalino con H_2O_2 (peróxido de hidrógeno).
- Experimentos similares a los de Dülberg fueron realizados por Kudo usando vanadio metálico en vez de V_2O_5 .
- Müller obtuvo geles de pentóxido de vanadio simplemente poniendo la mezcla de óxido caliente alrededor de $800^\circ C$ en agua. La solución obtenida es llamada un sol Müller.
- Ha sido mostrado que la hidratación de V_2O_5 amorfo también guía a la formación de geles de pentóxido de vanadio.
- Al dejar soluciones de sal de vanadio pasar a través de una columna Ion-Exchange. Como resultado, óxido de decavanadio es obtenido. Entonces, este ácido es descompuesto en agua hirviendo.
- El metodo de Prandtl y Hess que consiste en la hidrólisis de eter isoamílico de ácido de ortovanadio.

Los métodos de síntesis más confiables para hacer geles de pentóxido de vanadio están basados en la hidrólisis y condensación de precursores moleculares tales como vanadatos o alcóxidos de vanadio, sin embargo la principal desventaja del último, es que son costosos y usualmente inestables como precursores. Por lo tanto, el método más empleado y estudiado para preparar V_2O_5 xerogel, es vía la acidificación de vanadatos $NaVO_3$ en solución acuosa, los cuales han mostrado que los cationes ácido decavanádico $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ y dioxovanadio $[VO_2]^+$ se comportan como precursores para la formación del óxido de vanadio.

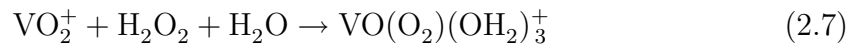
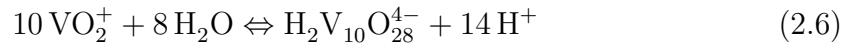
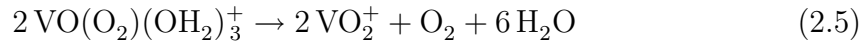
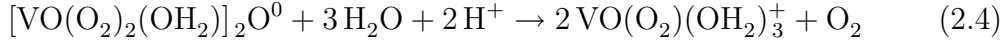
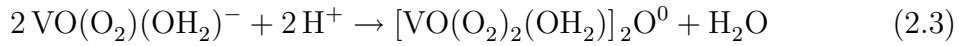
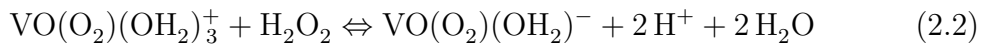
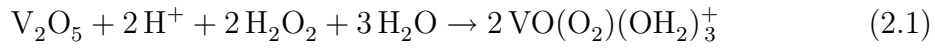
Polletier y colaboradores investigaron la preparación del gel V_2O_5 por Ion-Exchange, reportando la precipitación de especies peroxovanádicas y la reprecipitación de V_2O_5 en polvo suspendidas en agua [78].

La disolución de precursores sólidos (óxidos o metales) en soluciones de peróxido de hidrógeno es un proceso usado comúnmente para la síntesis de óxido de metales de transición húmedos, tales como WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 o TiO_2 . Este método es complicado debido a la formación de peroxovanadatos de variedad de composiciones y colores con variación de la acidez o alcalinidad de la reacción media [79], sin embargo el proceso químico que guía a la precipitación de los óxidos o peróxidos no está bien descrita. La reacción de disolución del V_2O_5 en H_2O_2 es altamente exotérmica y puede ser también muy violenta cuando soluciones de peróxido de hidrógeno concentradas ($\geq 30\%$) son usadas. Soluciones más diluídas de H_2O_2 tienen que ser empleadas con el fin de controlar la formación del gel. Según Alonso y Livage [34], estudios sobre estas soluciones, sugieren que un color naranja inicial toma lugar en la solución y es debido a la presencia del anión diperoxo $[VO(O_2)_2]^-$. La solución se torna de un color rojo después de aproximadamente 3 horas, sugiriendo la presencia de especies decavanadatas diprotonadas $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ y cationes oxoperosos $[VO(O_2)]^+$. Después de alrededor de cuatro horas y media, solo se observan las especies oxo $[VO_2]^+$ y $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, antes de ocurrir la gelación. En el proceso de gelación, la condensación de los precursores moleculares dan surgimiento a una red de óxido de vanadio. La cantidad de ácido decavanádico decrece rápidamente después de cuatro horas y no es posible detectarlo alrededor de 6 horas, tiempo para el cual se cree empieza la síntesis del gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Estos autores, concluyen que la disolución del V_2O_5 mezclado en peróxido de hidrógeno guía a la formación de las especies peroxo soluto tales como las ya descritas en la literatura. Sin embargo estas especies peroxo lentamente se descomponen y la formación del gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$ puede ser descrito como:

- El V_2O_5 disuelto en la presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno da una solución naranja de aniones diperoxo $[VO(O_2)_2]^-$.
- La solución H_2O_2 es altamente ácida ($pH \approx 0$) y el pH de la solución resultante es muy bajo ($pH \approx 1,5$).
- Especies peroxovanadatos parecen ser inestables en estas soluciones.
- El peróxido de hidrógeno en exceso y grupos peroxo son lentamente oxidados resultando oxígeno gaseoso.

- Especies V^V monoperóxido y oxo son progresivamente formados mientras que los grupos peróxido son descompuestos.
- Peróxido de hidrógeno libre no puede ser detectado en la solución después de 3 horas y una solución acuosa de $[VO_2]^+$ y $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ es finalmente obtenido. Esta solución da surgimiento a un gel de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, que espontáneamente polimeriza generando partículas de óxido de vanadio como bandas.
- El envejecimiento de dicha solución, la hace más viscosa progresivamente y un gel rojo oscuro formado.

A pesar de que la reacción química que genera el sólido precursor para la gelación del $V_2O_5 \cdot nH_2O$, no está totalmente elucidada, Fontenot y colaboradores, después de un arduo trabajo (estudiando la reacción del V_2O_5 con el peróxido de hidrógeno a diferentes concentraciones), propone la siguiente ruta como la más probable [80]:



La ruta del ácido peroxovanádico es muy fácil de ejecutar, una de sus principales ventajas es que permite la presencia de iones extranjeros tales como Na^+ que quizás permanecen en el gel aún después del intercambio de iones. La concentración de vanadio en geles y soles de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ pueden ser controladas precisamente, ya que esta depende únicamente del volumen de la solución de H_2O_2 adherida a la mezcla de V_2O_5 , mientras que la viscosidad puede ser precisamente ajustada al proceso de deposición (spin-coating o dip-coating) cuando películas delgadas van a ser hechas. La formación espontánea de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, podría ser debida según Alonso y Livage a las propiedades catalíticas del vanadio que favorece la descomposición de complejos peróxido permitiendo reacciones de condensación a proceder. Adicionando peróxido de hidrógeno allí únicamente disminuye la condensación pero no guía a un nuevo óxido de vanadio.

Los geles de óxido de vanadio $V_2O_5 \cdot nH_2O$ son muy diferentes de los polvos V_2O_5 obtenidos por reacciones a altas temperaturas tales como la descomposición térmica de vanadato de amonio NH_4VO_3 y la característica principal de estos geles, es que permanecen estables por meses y aún por años cuando son mantenidos en un recipiente cerrado.

2.6.2. Propiedades de los soles y geles de V_2O_5

Ha sido demostrado que dependiendo de la concentración del V_2O_5 (la cual es usualmente determinada secando las muestras para una temperatura de $500^\circ C$) una solución coloidal exhibe las propiedades de un sol o un gel. Para su correcta expresión, además de la unidad química usual, uno comúnmente usa el número de moléculas n el cual indica la relación de moles de agua con pentóxido de vanadio $V_2O_5 \cdot nH_2O$, el cual es determinante en la concentración crítica, que corresponde a la transición desde el sol al gel y es igual a aproximadamente $0,2 mol.l^{-1} = 18\%$ masa $= V_2O_5 \cdot 250H_2O$. Por debajo de esta concentración, una solución coloidal tiene las propiedades de un sol, mientras que arriba de esta es un gel [65].

Los geles de pentóxido de vanadio han sido conocidos por más de un siglo, éstos son materiales compósitos hechos por moléculas de solvente (H_2O) atrapadas dentro de una red de óxido (V_2O_5), fuertes interacciones ocurren para que la interface óxido/agua y el gel de óxido de vanadio se comporte como un sistema monofásico, lo cual causa que los componentes sólidos y líquidos no puedan ser separados bajo fuerzas gravitacionales usuales. En la mayoría de los casos, los soles son ópticamente isotrópicos, mientras que las partículas son amorfas y tienen un tamaño máximo de 100\AA , sin embargo, el proceso de cristalización empieza después de unas horas, cuando monocristales están siendo formados y continúan creciendo con el paso del tiempo, este proceso es llamado envejecido. Los soles envejecen más rápidamente bajo calentamiento o cuando un electrolito es añadido ($0,1M$ $NaCl$, NH_4Cl , $CaCl_2$ o K_2SO_4), sin embargo, el principal factor que influye en el proceso de envejecimiento es incrementar la concentración del V_2O_5 . Algunos autores sugieren que los geles deberían ser descritos como ácidos polivanádicos $H_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($x \approx 0,3$, $n \approx 1,6$ bajo condiciones ambiente) más que óxidos hidratados.

Un sol Biltz con una concentración de alrededor del 1% de masa es prácticamente monodispersa, con partículas de longitud de $20 - 40nm$. Después de un mes, este sol llega a ser polidisperso, y la máxima longitud de esta partícula alcanza $0,2 - 0,3\mu m$; después de aproximadamente $4 - 6$ meses, esta longitud es doblada; y después de tres años, la longitud de la partícula es igual a $2,5 - 3,0\mu m$, sin embargo, el ancho de la partícula permanece aproximadamente constante y es igual a $14nm$. Estudios sobre el proceso de envejecimiento Biltz obtenidos por medio de microscopios electrónicos evidencian que cuando el sol envejece, partículas largas y flexibles empiezan a entrelazarse formando una red, el tamaño de partícula calculado por difracción de rayos-X, es un poco menor variando desde 1 hasta $100nm$ y aumenta con el envejecimiento. Los datos obtenidos sugieren que este tipo de soles son los más sujetos a envejecimiento, lo que causa que las partículas más largas también sean encontradas.

Las partículas en el sol Müller tienen forma de fibras con longitud de $50nm$ y un

ancho de $15nm$, a medida que avanza el proceso de envejecimiento, ellos incrementan en tamaño más lentamente que las partículas en el sol Biltz. Así por ejemplo, un año después de su preparación, la longitud promedio es encontrada ser aproximadamente $0,4\mu m$ y después de dos años $1\mu m$.

Geles de óxido de vanadio preparados via la acidificación de soluciones acuosas de metavanadatos $NaVO_3$ ($\approx 1M$), son menos coloridas y contienen especies polivanadatos tales como $[V_4O_{12}]^{4-}$. La acidificación es desarrollada a través de una resina de intercambio de protones (Ion-Exchange), una solución amarilla de ácido vanádico es obtenida (evidenciando que la coordinación del vanadio incrementa de 4 a 6) que aumenta su viscosidad con el envejecido y un gel rojo es formado después de pocas horas. El aumento en la coordinación del $VO(OH)_3$ ocurre vía la adición nucleofílica de dos moléculas de agua dando especies hexacoordinadas $[VO(OH)_3(OH_2)_2]^0$. La condensación de ácido vanádico debería entonces guiar a la formación de bandas como especies poliméricas, las cuales pueden ser claramente visualizadas por microscopios electrónicos, con dimensiones aproximadas de $100nm$ de largo, $10nm$ de ancho y $1nm$ de espesor, los cuales forman conglomerados, que son los centros que sirven como puntos de intersección de las partículas del sol. La principal característica de éstos, es que sus partículas no incrementan en tamaño cuando el sol envejece. Algunos estudios ópticos sugieren que las partículas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ son altamente anisotrópicas, sin embargo su naturaleza exacta depende de n , por ejemplo, bajas concentraciones de vanadio ($n > 600$), hacen que las interacciones entre bandas sean débiles y los soles llegan a ser isotrópicos.

Cuando soles obtenidos por el método Prandtl y Hess, con una concentración de $0,1\%$ de masa, contienen partículas rígidas elongadas con los siguientes tamaños promedio: $150nm$ de largo, $10nm$ de ancho y $5nm$ de espesor, tales partículas probablemente permanecen incambiantes durante el curso del proceso de envejecimiento, lo cual hace que los geles secados bajo condiciones ambiente contengan alrededor de $1,8$ moles de H_2O por mol de V_2O_5 .

A pesar de que el tamaño de las partículas obtenidas para soles y geles de V_2O_5 depende fuertemente del método de crecimiento, también es cierto que durante el proceso de envejecimiento, las partículas del V_2O_5 incrementan su tamaño principalmente en la dirección del eje c , mientras que el incremento es pequeño a lo largo del eje a y el espesor permanece prácticamente constante a lo largo de b . Además, estudios NMR y ESR han confirmado que independiente del método utilizado para obtener el xerogel, los átomos de vanadio están en un ambiente de pirámides de base cuadradas (VO_5). Otra característica común para estos soles y geles, está relacionada con que las partículas son enlazadas por medio de moléculas de agua, es decir, dos láminas moleculares de óxido son enlazadas por una lámina de agua y la distancia entre ellas es de aproximadamente $2,8\text{Å}$. Cuando incrementa la concentración de agua, incrementa el número de moléculas de agua en las láminas guiando a un incremento paso a paso de la distancia entre partículas de V_2O_5 , la distancia de paso es un múltiplo de $2,8\text{Å}$. Cuando la cantidad de agua aumenta ($10 < n < 80$), la distancia entre partículas también lo hace ($50 - 250\text{Å}$), sugierendo que el agua penetra únicamente en las cavidades entre las partículas, guiando a una separación de las laminas [65].

Estudios por difracción de rayos-X muestran dos conjuntos de patrones caracte-

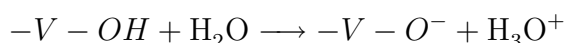
Tabla 2.7: Distancias atómicas halladas experimentalmente para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [5].

Enlace	Distancia (\AA)
V-O1	1,58
V-O1'(OH ₂)	2,7
V-O23	1,87
V-O23'	1,87
V-O3	1,78
V-O21	2,02

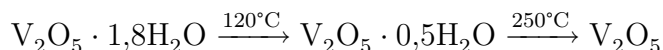
rísiticos: uno $00l$, observado en patrones de reflexión correspondiente al apilamiento de las bandas perpendiculares al sustrato, en donde la distancia basal depende de la cantidad de agua en los geles $V_2O_5 \cdot nH_2O$ y otra $hk0$ observados en patrones de transmisión, correspondiente a la estructura bidimensional de las bandas la cual no depende de n . Medidas de difracción de electrones realizadas sobre estos geles, guían a los parámetros de la celda 2D: $a = 27,0\text{\AA}$ y $b = 3,6\text{\AA}$, que sugirieron a Livage una estructura cercana a la observada en el plano ab del V_2O_5 ortorrómbico, donde el parámetro de red b es casi idéntico, pero el parámetro a es mucho más grande (27\AA en vez de $11,51\text{\AA}$), que está de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía electrónica. Esto podría ser debido a la presencia de enlaces $V-OH$, los cuales según algunos estudios (que sugieren las moléculas de agua no estar orientadas aleatoriamente) uno de estos enlaces $O-H$ debe ser perpendiculares a las bandas V_2O_5 (a lo largo del eje c , opuesto al enlace doble $V=O$), mientras que las moléculas de agua son ancladas juntas vía enlaces de hidrógeno. La estructura local de los geles de pentóxido de vanadio hechos de ácido vanádico presentan un gran dicroísmo (propiedad de los materiales que son capaces de dividir un haz de luz policromática en diversos haces monocromáticos) sugiriendo que los sitios del vanadio están bien orientados en la lámina, además de estar en un ambiente de pirámides de base cuadrada como en el V_2O_5 cristalino. Resultados obtenidos a partir de espectros EXAFS (Absorción de rayos-X extendidos de estructura fina) son mostrados en el tabla 2.7. Los enlaces $V=O$ y $V-OH_2$ están a lo largo del eje c , el último débilmente enlazado al vanadio, mientras que los cuatro átomos de oxígeno en el plano ecuatorial están a la misma distancia que los del V_2O_5 cristalino. La distancia hallada entre átomos de oxígeno del grupo $V=O$ entre pirámides adyacentes es de $3,7\text{\AA}$ y la distancia de los tres átomos de vanadio entre pirámides adyacentes es alrededor de 3\AA . Los monocristales en formas pequeñas de partículas sólidas elongadas y/o de largas fibras o bandas flexibles, puede servir como la unidad estructural en soles y geles de pentóxido de vanadio, coincidiendo en sus características principales, con aquellos obtenidos para un monocristal sólido V_2O_5 [5].

Sin embargo otros reportes sugieren que geles de óxido de vanadio (preparados por Ion-Exchange) poseen una molécula de agua a lo largo del eje c opuesto al doble enlace $V=O$ es depositada y además sugiere que otra molécula de OH_2 está en el plano ecuatorial opuesto a un grupo OH . Un enlace $V-OH_2$ y tres $V-OH$ son formados en este plano tal que las direcciones a y b no son equivalentes (tal como se muestra en la tabla 2.7). Al menos un grupo $V-OH$ es requerido para que la con-

densación ocurra, mostrando que ésta no puede proceder a lo largo de la dirección c ($\text{H}_2\text{O}-\text{V}=\text{O}$). Reacciones rápidas de los iones metálicos para formar óxidos poliméricos en solución acuosa (olación), a lo largo de la dirección $\text{HO}-\text{V}-\text{OH}_2$ (eje a) da surgimiento a cadenas de polímeros que comparten esquinas mientras que lentas reacciones de oxolación (condensación entre los complejos metálicos coordinado por los ligantes hidroxilo OH^-), a lo largo de la dirección $\text{OH}-\text{V}-\text{OH}$ (eje b) guía a la formación de las dobles cadenas que comparten bordes, tal como se muestra en la figura 2.8 [31]. La formación de dichos enlaces, debe estar relacionado a la disociación ácida de moléculas de agua que ocurre para la interface $\text{V}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{O}$ guiando a la formación adicional de especies H_3O^+ :



Los enlaces $\text{V}-\text{OH}$ según análisis térmico son removidos solamente para tratamientos alrededor de 300°C . La mayoría de autores, reportan un proceso de tres pasos que parece ser el más confiable de describir la salida térmica de agua [5]:



Óxido de vanadio amorfo es obtenido por encima de 250°C , mientras que la cristalización ocurre alrededor de 350°C . Procesos de absorción reversible de agua ocurren para la interface óxido-aire por debajo de $n = 0,5$, por encima de este valor el agua removida es de forma irreversible con el tratamiento térmico. Algunos resultados, sugieren un proceso de absorción multicapas, donde la primera monocapa debería ser químicamente enlazada a la red del óxido mientras que las siguientes deberían mas bien ser físicamente absorbidas. De acuerdo a la estructura laminar de los geles $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, la absorción puede ser descrita como un proceso de intercalación, donde un bloque mono-dimensional es insertado a lo largo de la distancia basal d , la cual es incrementada por pasos alrededor de $2,8\text{Å}$ correspondiente al diámetro de van der Waals para la molécula de agua. El valor de d más pequeño ($d = 8,8\text{Å}$) corresponde para $n = 0,5$ y éste incrementa hasta $d = 17,7\text{Å}$ para $n = 6$, sugiriendo que tres láminas de agua han sido intercaladas ($\Delta d = 8,9\text{Å}$). Pentóxido de vanadio hidratado obtenido por polimerización de ácido decavándico (Kittaka y colaboradores), presenta un espectro de desorción ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) caracterizado por tres picos para 90 , 180 y 325°C . El primer pico es asignado al O_2 absorbido, mientras que los otros dos picos son asignados a la remoción de agua [78] que es consistente con lo expuesto anteriormente. Medidas de difracción de neutrones y calorimétricas muestran que las moléculas de agua intercaladas pueden ser expulsadas del gel $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n > 5$) por enfriamiento, ya que el espaciamiento d medido por la posición de la línea $00l$, primero decrece por debajo de 0°C y permanece constante ($d = 15\text{Å}$) hasta 100K . Esto sugiere que dos láminas de agua sin congelar permanecen intercaladas dentro de la red del gel mientras que el exceso de agua es expulsado. Esta agua extra empieza a congelar alrededor de -20°C , el proceso es reversible y las moléculas de agua expulsadas son intercaladas otra vez dentro de las láminas de óxido de la red cuando la temperatura se incrementa hasta 300K . Otros autores [67], sugieren que compósitos $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2,1\text{H}_2\text{O}$, presentan cuatro estados en los termogramas que se dividen en: (i) entre $30 - 160^\circ\text{C}$ (sugerido a una remoción de agua interlaminar $18,8\%$)

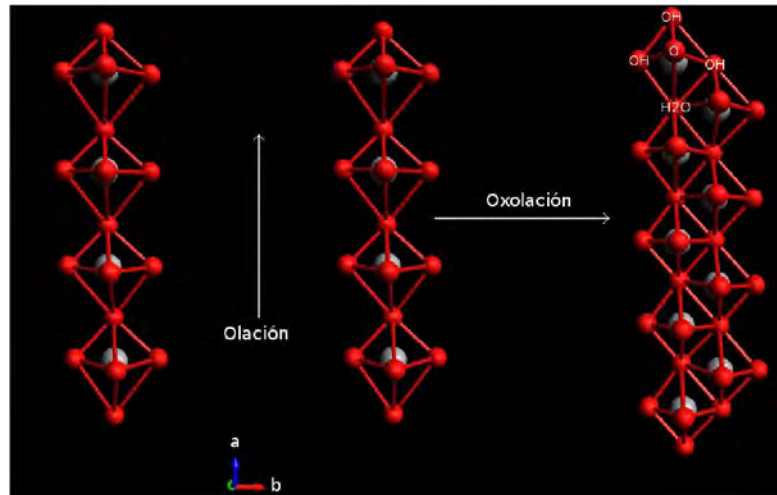


Figura 2.8: Ilustración gráfica del proceso de polimerización para geles de óxido de vanadio preparados a partir de la acidificación de soluciones acuosas de metavanadatos NaVO_3 ($\approx 1\text{M}$).

(ii) entre $160 - 325\text{ }^\circ\text{C}$ (sugerido igual al (i) $6,6\%$), (iii) entre $325 - 400\text{ }^\circ\text{C}$ (sugerido igual a los dos anteriores $1,2\%$) y (iv) para altas temperaturas $>400\text{ }^\circ\text{C}$, atribuido a la remoción de moléculas de agua permanentes y grupos hidroxilos $0,6\%$. Cuando películas son recocidas, tres procesos pueden tomar lugar [7]:

- **Recuperación:** Ambas micro y macro tensiones residuales decrecen en magnitud.
- **Recristalización:** Nuevos granos son formados y las tensiones residuales son prácticamente eliminadas, mientras que su fuerza y dureza decrecen.
- **Crecimiento de granos para altas temperaturas:** Nuevos granos orientados en otras direcciones cristalográficas son formados.

La estructura cristalina del xerogel V_2O_5 no es conocida con precisión, pero dos modelos han sido propuestos, el primero por Livage y colaboradores (figura 2.9) sugieren una estructura laminar compuesta por un solo bloque acanalada de V_2O_5 con un paso de $2,8\text{ \AA}$ (análoga a la del V_2O_5 cristalino). Entre cada paso de acanalamiento las láminas tienen la misma estructura del V_2O_5 cristalino; mientras que el segundo propuesto por Oka y colaboradores, sugieren un modelo bicapa (figura 2.10) con bloques planos de V_2O_5 basada en la estructura del $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ y similar al de las láminas de $\delta\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$. En el modelo de Oka dos bloques planos de V_2O_5 están cara contra cara a una distancia de $2,8\text{ \AA}$. El debate del modelo estructural viene de los espectros de rayos-X obtenidos del gel V_2O_5 , los cuales son satisfactoriamente explicados por ambos modelos en el modo reflexión $(00l)$, empleando el método de Rietveld y análisis de Patterson, sin embargo, cuando los modelos son aplicados al

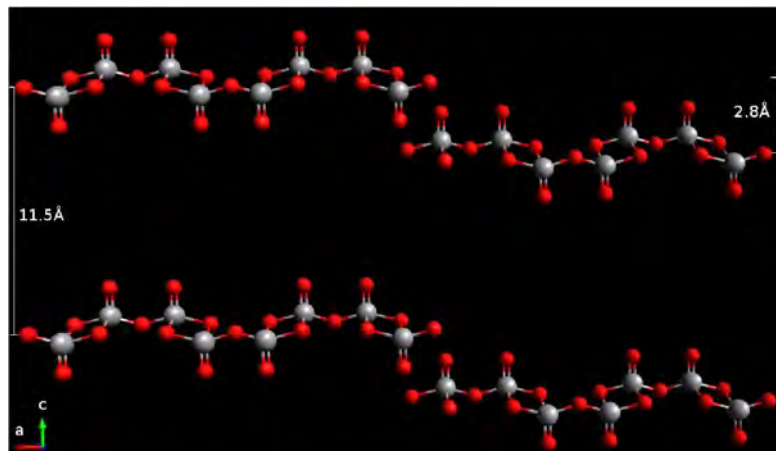


Figura 2.9: Modelo estructural en monocapas propuesto por Livage y colaboradores para el xerogel pentóxido de vanadio.

modo transmisión ($hk0$), ambos modelos presentan pobres acuerdos con los resultados experimentales. Por otro lado cálculos de la densidad del xerogel V_2O_5 , la cual es $\sim 2,5 \frac{g}{cm^3}$, presumen que el modelo de Oka es más consistente ($\rho \sim 2,87 \frac{g}{cm^3}$), que el modelo de Livage ($\rho \sim 1,5 \frac{g}{cm^3}$), lo cual ha sido recientemente confirmado por otros estudios [81, 82]. Un estudio de la estructura cristalina del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel resuelta por técnica de función de distribución de par atómico, confirmó una estructura cristalina monoclinica, de espacio grupal $C2/m$ y parámetros de red $a = 11,663$, $b = 3,653$ y $c = 8,92$ Å y un ángulo $\beta = 90,91^\circ$ [83].

Espectroscopia de absorción infrarroja y Raman, hechos sobre geles son muy similares a aquellos de V_2O_5 cristalino sugiriendo que láminas de óxido son anclados vía los enlaces $V=O-O$ como en el cristal. Abello y colaboradores examinaron el espectro vibracional de geles teniendo la fórmula $V_2O_5 \cdot nH_2O$, donde $n = 0,3, 0,4, 0,6, 1,2$ y $1,6$ [77], confirmando que todos los materiales fueron laminares, y el orden de corto rango fue cercanamente relacionado al V_2O_5 cristalino, mientras que los modos internos de moléculas de agua, esperados en la región de altas frecuencias, son muy débiles para ser detectados, esta carencia de señal puede ser debida al fuerte background de luminiscencia. Estos resultados evidencian que las moléculas de agua deberían entonces ser atrapadas en algunas cavidades entre laminas de óxido y éstas no son más enlazadas a la red con el envejecimiento del gel. Una banda ubicada entre 155 y 170 cm^{-1} es observada de los espectros μ -Raman, la cual es muy sensible al orden del cristal y está asociada a los modos de red de simetría B_{2g} y B_{3g} en el V_2O_5 cristalino, es decir, a la deformación del enlace entre diferentes unidades moleculares en el plano $a - b$, el cual corresponde al plano de las bandas en la estructura del xerogel. El decrecimiento del orden estructural afecta la intensidad de esta banda, y la presencia de estres compresivos en el plano $a - b$ induce cambios

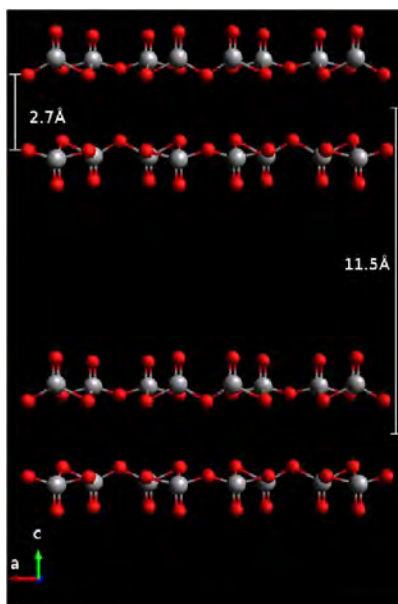


Figura 2.10: Modelo estructural para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$, en bicapas propuesto por Oka y colaboradores.

en la frecuencia. Estos estudios sugieren que la naturaleza química de las moléculas de agua dependen del grado de hidratación n y que las moléculas de agua son muy débilmente enlazadas al hidrógeno por parte del óxido de la red cuando el xerogel es secado en vacío ($n = 0,5$). Para estos xerogeles débilmente hidratados, se evidencia un corrimiento de la banda ubicada en $155cm^{-1}$ a $144cm^{-1}$, cuya intensidad y amplitud incrementa con el contenido de agua, de resto, cambios significativos no son observados cuando el contenido de agua incrementa mas allá de $n = 1,8$. De igual forma sucede con geles que son sometidos a tratamiento térmico, es decir, variaciones apreciables no se observan en la frecuencia de las bandas Raman, pero si en su intensidad relativa [20]. El corrimiento de bandas vibracionales a bajas frecuencias ha sido asociado con enlaces $V-O$ más débiles, lo cual indica que la naturaleza 3D del óxido ha sido estructuralmente modificada. En particular, estudios vibracionales sobre geles amorfos (preparados por molienda de V_2O_5 amorfo con agua), mostraron que la estructura de corto-rango del V_2O_5 amorfo fue similar a la cristalina (ortorrómbica) y que la adición de agua al gel modifica drásticamente el espectro Raman, generando un corrimiento de la banda en 995 a $890cm^{-1}$ (lo cual es atribuido a la solvatación de agua), mientras que una nueva banda aparece en $771cm^{-1}$, lo cual es atribuido al estiramiento de una nueva molécula presente $V-OH_2$, lo cual sugiere que la cantidad de agua en las películas estructuralmente desordenadas podría, en principio, afectar diferentes configuraciones y por lo tanto podría inducir algunos cambios en la densidad de estados vibracionales.

Los geles de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ exhiben propiedades electrónicas que surgen del salto

de electrones a través de óxido de la red con valencia mezclada, además de propiedades iónicas que surgen de la difusión de protones en la fase acuosa. La conducción en este óxido puede ser explicada por saltos electrónicos térmicamente activados entre centros metálicos en diferentes estados de oxidación, es decir, electrones desapareados saltando entre iones V^{4+} y V^{5+} , donde generalmente la conductividad incrementa con el número de portadores de carga (V^{4+}) en la red consistente con el modelo del pequeño polaron conductor [84]. Además, como tales geles pueden ser considerados óxidos hidratados, la contribución iónica al total de la conducción surge del salto de protones H^+ a través de la estructura laminar del pentóxido de vanadio xerogel, el salto se cree ser debido al movimiento rotacional de las moléculas de H_2O , sin embargo, en agua líquida, el movimiento rotacional de la molécula de H_2O misma es mucho más rápido que la frecuencia de salto que contribuye a la conducción eléctrica. El salto de H^+ ocurre solamente cuando los vecinos H_2O toman la orientación apropiada al hidrógeno enlazante. Todos estos resultados indican que la conducción eléctrica es determinada por el contenido de agua intercalada. La conductividad eléctrica estudiada a partir del análisis de impedancia, muestra una típica media circunferencia la cual es equivalente a una resistencia y un condensador en paralelo [85]. Cuando moléculas de agua son liberadas debido a un aumento en la temperatura, la conductividad eléctrica podría decrecer debido a una disminución del número de portadores de la fase protónica, sin embargo, es posible que apesar de la liberación de moléculas de agua, la conducción electrónica que domina en su totalidad el mecanismo de conducción y la alta cristalinidad de la red de V_2O_5 facilite el salto de pequeños polarones entre estados localizados. Otra posibilidad a ser considerada es que con la liberación de moléculas de agua la distancia entre unidades poliméricas adyacentes V_2O_5 llegan a ser más cortas contribuyendo en algo a la conductividad total [74].

Los iones V^{4+} están siempre presentes en los geles de pentóxido de vanadio, preferiblemente sobre las partículas de óxido de la superficie, lo cual hace de los geles de pentóxido de vanadio muy sensibles hacia la reducción que se evidencia cuando es dejado al ambiente ya que laminas V_2O_5 progresivamente se tornan verdes, debido a la presencia de especies V^{4+} , que sucede siempre independiente de la ruta de síntesis, éste es responsable de las propiedades de valencia mezclada de los geles de pentóxido de vanadio [37]. Otros fenómenos que guían a la reducción de iones de vanadio son la deshidratación y la presión de vapor de agua. Además el estado de reducción de los iones de vanadio es determinante en el grado de hidratación del gel, por ejemplo, xerogeles $\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 16\%$, en equilibrio con una atmósfera ambiente, contienen $2,5H_2O$ por V_2O_5 en vez de $1,8$ ($\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1\%$), sin embargo para xerogeles reducidos por debajo del 20% , la estructura interna de la red del óxido no cambia, sugiriendo que el apilamiento 1-D de las bandas es preservado, pero la distancia basal es modificada, sugiriendo la intercalación de otra lámina de agua. Estas observaciones no son claramente entendidas aún, sin embargo se cree que ellas podrían ser debidas a la modificación de la carga electrónica media de la red del óxido que surge de la reducción del vanadio, ó de la intercalación de especies vanadil reducidas VO_2^+ solvatadas con dos láminas de agua. Es de anotar que tales correlaciones entre el estado de reducción del gel y la cantidad de agua podrían explicar la gran cantidad de discrepancias en la literatura, ya que la cantidad de V^{4+} , el estado de

hidratación y aún el color de los geles de pentóxido de vanadio rara vez son dados en la mayoría de papeles. Por tal razón Livage y colaboradores, sugieren un modelo de la conductividad expresado de la siguiente forma:

$$\sigma T = \sigma_0 C(1 - C)e^{-2\alpha R} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (2.9)$$

Donde C es la razón de reducción ($C = \frac{V^{4+}}{V^{4+} + V^{5+}}$), α es el decaimiento de la función de onda y R es la distancia media entre iones de un mismo elemento. Como el coeficiente Seebeck y Hall son negativos, se infieren portadores de carga tipo n . Un fuerte acoplamiento electron-fonon es observado, cuando los portadores de carga tienen una baja movilidad. Sin embargo, la dependencia de la conductividad con la temperatura no sigue la ley de Arrhenius. La medida de la energía de activación W es en verdad la suma de dos términos, $W = W_h + \frac{W_d}{2}$ donde W_h corresponde a un salto fonónico asistido y W_d al desorden estructural. Este último término medido en geles de pentóxido de vanadio es cercano a 0,1 eV. La conductividad DC a temperatura ambiente es más baja. Esta incrementa con el estado de reducción desde $4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($C = 1\%$) hasta $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ($C = 10\%$). La dependencia de la conductividad eléctrica con la frecuencia ha sido discutida en términos de un modelo de polaron solapado, y la conductividad dc ha sido analizada en el marco de la teoría de percolación. Ópticamente saltos inducidos entre electrones dan una banda de absorción cerca a la región infrarroja alrededor de $h\nu = 1$ eV. Esta banda es movida hacia energías más pequeñas cuando C incrementa. La conducción iónica prevalece en $V_2O_5 \cdot nH_2O$ cuando $n > 0,5$. Esto surge de la difusión de protones a través de la matriz del gel. La conductividad AC incrementa muy rápidamente con la humedad relativa. La curva $\sigma = f(\frac{P}{P_s})$ tiene una forma sigmoid similar a la isoterma de absorción de agua. Este sugiere que el mecanismo de difusión de protones está relacionado al número de moléculas de agua y la forma como ellos son absorbidos a la superficie de la red del óxido. Para geles débilmente hidratados ($n = 0,5$) las moléculas de agua son atrapadas dentro de las cavidades de la red del óxido. Ellos no pueden difundir a través del xerogel y están muy apartados de los protones para saltar de un lado a otro. Por lo tanto el salto entre electrones, prevalece y la conductividad AC a temperatura ambiente es más baja, alrededor de $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La conductividad iónica entonces incrementa cuando más moléculas de agua son intercaladas entre bandas de V_2O_5 . Una meseta es observada alrededor de $n = 1,8$ cuando la primera monocapa es intercalada. La difusión de protones entonces ocurre a través de un arreglo ordenado de moléculas de agua enlazadas con hidrógenos y la conductividad a temperatura ambiente alcanza $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La dependencia de la conductividad con la temperatura sigue dos comportamientos Arrhenius con una enroscadura alrededor de 260 K. Este corresponde al punto de congelación del agua interlamina. La energía de activación correspondiente para la conducción por protones son de 0,35 y 0,42 eV arriba y por debajo de 260 K, respectivamente. Para grandes contenidos de agua ($n > 1,8$) la conducción protónica llega a ser similar a aquella de una solución acuosa ácida. Esta decrece a medida que el pH incrementa, por ejemplo, a medida que más agua es adherida al gel. Sensores de humedad han sido recientemente hechos con pentóxido de vanadio basado en óxidos amorfos binarios $V_2O_5 - M_xO_y$ ($M_xO_y = Ag_2O, Li_2O, SiO_2, GeO_2$). Estos materiales han sido sinterizados por la técnica de enfriamiento rápido y disuel-

Tabla 2.8: Dependencia del grado de hidratación del gel n con la distancia interplanar d .

Composito	Distancia interplanar (Å)	Referencia
$V_2O_5 \cdot 0H_2O$	4,2	[86]
$V_2O_5 \cdot 0,32H_2O$	11,40	[86]
$V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$	8,75	[5, 77]
$V_2O_5 \cdot 1,1H_2O$	12,10	[86]
$V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$	11,55	[77]
$V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$	11,7	[33]
$V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$	11,4	[20]
$V_2O_5 \cdot 1,8H_2O$	12	[34]
$V_2O_5 \cdot 2,1H_2O$	12,80	[86]
$V_2O_5 \cdot 6H_2O$	17,7	[5]
$V_2O_5 \cdot 10H_2O$	50	[65]
$V_2O_5 \cdot 80H_2O$	250	[65]

to en agua para obtener soluciones coloidales. Estos soles son luego depositados en un sustrato dando películas delgadas con una estructura laminar. Su transmitancia y conductividad DC varían con la humedad. Estas películas inorgánicas pueden ser combinadas con un polímero orgánico ([hidroxipropil]metil]celulosa) por adición de una solución acuosa al polímero orgánico y depositando la solución en un sustrato. Trabajos sobre películas híbridas muestran ser muy buenas debido a su alta sensibilidad como sensores de humedad. Su impedancia decrece 2 órdenes de magnitud cuando la humedad relativa incrementa desde 80 % hasta un 97 %. Dispositivos interruptores de dos terminales basados en geles de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ han sido patentados. Interruptores reversibles entre estados “on” y “off” ocurre en la escala de tiempo de los microsegundos y guía a un cambio en la conductancia eléctrica ($\frac{dI}{dV}$) de 2 órdenes de magnitud.

La dependencia del grado de hidratación del gel n con la distancia interplanar es compleja, debido principalmente a que cuando la intercalación toma lugar es posible que la distancia basal sea incrementada o reducida, posiblemente debido a la inserción de nuevos iones o moléculas. Algunos resultados obtenidos por diferentes autores son mostrados en la tabla 2.8.

2.6.3. Películas obtenidas a partir del xerogel V_2O_5

Cuando depósitos de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ son realizados en sustratos planos, xerogeles laminares son observados, los cuales se caracterizan por:

1. Estructuralmente [15, 20, 34, 67]:

- El pentóxido de vanadio xerogel presenta un pico característico en los espectros XRD alrededor de $7,53^\circ$. Este pico corresponde a la familia de líneas de difracción $00l$, característicos de un apilamiento unidimensional de las bandas pentóxido de vanadio xerogel perpendiculares al sustrato.

Los otros picos para $23,1^\circ$, $30,8^\circ$ y $38,7^\circ$ correspondientes a las líneas de difracción 003, 004 y 005 respectivamente, además el pentóxido de vanadio xerogel relacionado a la fase bi-dimensional no son observables sugiriendo que el caracter laminar del pentóxido de vanadio xerogel es menos pronunciado.

- Las películas obtenidas por spin-coating, presentan crecimiento preferencial a largo de los planos cristalográficos (110), la cual es modificada por tratamiento térmico (400°C) a lo largo de (001).
- Las películas obtenidas por dip-coating, presentan una orientación preferencial de crecimiento, sobre los planos (100), acompañado de una serie de armónicos (300), (400) y (500). Es importante resaltar que el pico 200 no puede ser observado sugiriendo que la estructura de los geles peroxovanádicos deben formar láminas dobles de V_2O_5 .
- Algunos autores sugieren la presencia de algunas bandas V_2O_5 cuya dirección de apilamiento es paralela al sustrato (spin-coating), mientras que xerogeles crecidos por dip-coating, presentan bandas planas perpendiculares al sustrato.
- El cambio del contenido de agua en V_2O_5 xerogel induce modificaciones estructurales en las muestras crecidas por dip-coating y se relaciona con cambios en el espectro vibracional.
- En la estructura del xerogel, la dirección cristalográfica c corresponde al espaciamiento interbandas, es mas o menos lleno con moléculas de agua.
- El espaciamiento interlaminar que es más frecuentemente reportado es de $d = 11,8\text{\AA}$, sugiriendo que una lámina de agua es intercalada entre las bandas de pentóxido de vanadio ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$).

2. Eléctricamente [7, 20, 33, 36, 86, 87]:

- Desde el punto de vista de la física de los semiconductores una de las características más desafiantes de películas delgadas depositadas de geles de pentóxido de vanadio es su sorprendentemente alta conductividad eléctrica.
- Muchas discrepancias pueden ser encontradas en la literatura, acerca de la conductividad eléctrica de películas delgadas de óxido de vanadio depositadas a partir de los geles.
- Los rangos de conductividad a temperatura ambiente están desde 10^{-6} hasta $5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- Valores experimentales dependen de muchos parámetros tales como el estado de reducción del vanadio, la humedad relativa de la atmósfera y aún del envejecimiento del gel o del espesor de la película. Sin embargo Bullot y colaboradores sugieren que la conductividad es esencialmente determinada por el contenido de V^{4+} del material
- La conductividad eléctrica es una propiedad anisotrópica, por ejemplo, ésta puede ser cuatro ordenes de magnitud más grande cuando las medidas son desarrolladas en una dirección paralela a las bandas en vez de

perpendicular. Este comportamiento es debido a la estructura laminar de los geles de pentóxido de vanadio.

- Como los geles de pentóxido de vanadio son conductores mezclados (electrónica e iónica), ambas contribuciones deben ser cuidadosamente tomadas en cuenta para ser separadas.
- La conducción electrónica prevalece en xerogeles $V_2O_5 \cdot 0,5H_2O$ deshidratados.
- Películas obtenidas a partir del sol Müller, presentan una curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura, caracterizada por dos pendientes con energías de activación de $0,1eV$ para la región de altas temperaturas $> 360K$ y $0,37eV$ para la región de bajas temperaturas $300K < T < 360K$, presente para el primer ciclo de calentamiento, indicando que dos tipos de canales de conducción contribuyen en la conductividad eléctrica. El ciclo de enfriamiento es irreversible y tiene una única pendiente con energía de activación de $0,1eV$. Dicho comportamiento es atribuido a la remoción de moléculas de agua guiando a un decrecimiento en la distancia interplanar.
- El coeficiente de resistencia de temperatura (β_T) para películas obtenidas a partir del sol Müller, es de $2\%K^{-1}$, indicando que el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ es un buen material para la fabricación de resistores a partir de películas delgadas.
- Las vacancias de oxígeno, también pueden contribuir con la conducción eléctrica.
- Las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ son semiconductoras tipo n .
- Para un voltaje de polarización bajo, cuando el flujo de corriente a través de la película es menor que $250 - 300\mu A$, una dependencia lineal es siempre obtenida para las curvas características corriente-voltaje, de películas $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Cuando la corriente excede este valor crítico las curvas corriente-voltaje presentan un comportamiento no-lineal.
- La energía de activación térmica de películas delgadas $V_2O_5 \cdot nH_2O$, han sido reportados variar desde $0,24$ hasta $0,37eV$.
- Las propiedades semiconductoras de las películas son consistentes con el modelo del pequeño polarón.
- De la dependencia entre la conductividad DC y AC. para varias humedades, Barboux y colaboradores concluyeron que la contribución iónica a la conductividad total depende de la cantidad de agua en el material. Sin embargo, surge la pregunta de como agua intercalada puede influir en el proceso de conducción eléctrica.
- La conductividad de películas de pentóxido de vanadio están determinadas por el contenido de las moléculas de agua intercaladas, donde la liberación de moléculas de agua induce el decrecimiento de la conductividad y el efecto es más pronunciado cuando moléculas de agua más

fuertemente enlazadas son removidas. Experimentos de relajación dieléctrica de $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, confirman la difusión de portadores de carga (protones) y la rotación de especies dipolares (moléculas de agua) fuertemente y débilmente enlazadas al óxido de la red, además de rotación de especies H_3O^+ .

3. Ópticamente [7]:

- Películas delgadas ópticamente transparentes son obtenidas vía la deposición de alcóxidos de vanadio.
- Películas obtenidas a partir de soles Müller presentan un band gap del tipo directo de 2,49 (sin tratamiento térmico) y 2,42eV para aquellas recocidas.
- Las películas recocidas tienen una energía de brecha prohibida más baja debido a que el tratamiento térmico disminuye los estados localizados en la banda del gap.

Pero en general, las propiedades físicas de las películas $V_2O_5 \cdot nH_2O$, dependen del método de crecimiento empleado, la química, la historia térmica y del grado de confinamiento del óxido. Dichas películas son ventajosas ya que exhiben grandes áreas superficiales con bajos contenidos en masa (menos de 10mg de V_2O_5/m^2).

2.7. Compositos que contienen V_2O_5

Recientes avances tecnológicos y el deseo de materiales con nuevas funciones han generado una enorme demanda de nuevos materiales. Muchos de estos, están bien establecidos, tales como metales, cerámicos o plásticos no pueden llenar todos los deseos tecnológicos para las numerosas nuevas aplicaciones. Científicos e ingenieros tempranamente se dieron cuenta que mezclas de materiales pueden mostrar propiedades superiores comparadas con aquellas contrapartes puras. Uno de los ejemplos más satisfactorios es el grupo de compósitos (materiales formados por varios componentes sintéticos mezclados heterogéneamente y que forman un compuesto) los cuales son formados por la incorporación de un material básico estructural en una segunda sustancia, *la matriz*. Muchos materiales naturales consisten de bloques inorgánicos y orgánicos distribuidos en la escala macro-molecular o nanoescala. En la mayoría de los casos la parte inorgánica provee fuerza mecánica y una estructura total de la naturaleza de los objetos mientras que la parte orgánica entrega enlaces entre los bloques construidos inorgánicos y/o tejido suave. El término material híbrido es usado para abarcar muchos sistemas diferentes en una amplia área de materiales diferentes, tales como polímeros cristalinos, compuestos amorfos sol-gel, materiales con y sin interacciones entre las unidades orgánicas e inorgánicas. La definición más aceptada de materiales híbridos es: un material híbrido es un material que incluye dos mitades mezcladas en la escala molecular. Comúnmente uno de estos compuestos es inorgánico y el otro es de naturaleza orgánica [73].

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ es un sólido poroso con una estructura laminar y este tiene capacidad para intercalación química diversa. La fuerza conductora para la intercalación esta

basada en el alto potencial redox del gel $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Algunos compósitos que contiene V_2O_5 y han sido reportados se presentan a continuación [5,12,16,67,73,88–93]:

- El compósito xerogel V_2O_5 - SiO_2 , ha sido sinterizado como una especie de vidrios conductores, los cuales se caracterizan por poseer patrones de difracción de rayos-X, con una banda ancha en la región $20 - 30^\circ$, la cual es atribuido al óxido de silicio amorfo.
- Nanocompuestos híbridos de polímeros conductores y sólidos inorgánicos han sido preparados y utilizados en aplicaciones como materiales electrodos de alta densidad de energía en baterías de ión Li^+ . Por ejemplo, compósitos de polyanilina (PAN) y V_2O_5 han sido combinados para formar compósitos redox-activos con Li^+ actuando como participante iónico primario en las reacciones de carga/descarga.
- Conductores iónicos/electrónicos han sido sinterizados de nanocompuestos híbridos xerogel del V_2O_5 y poly(ethylene oxide). Este material es sintetizado por la adición de una solución acuosa de PEO y triflato de litio a un sol de vanadio. La solución es entonces evaporada para formar una película delgada y flexible. La adición del componente PEO incrementa el espaciamiento entre las laminas del V_2O_5 . Con el objetivo de determinar la contribución relativa de la conductividad electrónica e iónica en este material, los autores midieron la conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas y por métodos de impedancia AC. Este compósito muestra una alta conductividad electrónica a través de las regiones paralelas a la película V_2O_5 como se esperaba.
- La síntesis de nuevos compuestos $PEO/V_2O_5 \cdot nH_2O$ es fácil y acompañada por simples mezclas de soluciones acuosas de PEO con geles acuosos de óxido de vanadio en varias razones. La lenta evaporación de agua guía a un compósito laminar hidratado de color rojo PEO/V_2O_5 con un espaciamiento interlaminar de $13,2\text{Å}$. La distancia interlaminar asociado con su espaciamiento es de $4,5\text{Å}$ e indica una conformación de cadena recta para el PEO (más que enroscada). Productos de una sola fase fueron obtenidos cuando las razones de $PEO/V_2O_5 \cdot nH_2O$ menores que 0,8. Para altas razones una segunda fase aparece con un espaciamiento interlaminar de $16,5\text{Å}$. Las películas de $PEO/V_2O_5 \cdot nH_2O$ pueden absorber agua reversiblemente dependiendo de la presión parcial de agua. Esto puede ser fácilmente visto vía cambios en el patrón de difracción de rayos-X, el cual muestra un decrecimiento ($1,6\text{Å}$) en el espaciamiento interlaminar y un notable agudizamiento de las líneas de difracción en una baja presión de agua. Cuando las películas de $PEO/V_2O_5 \cdot nH_2O$ son secadas en aire, valores típicos de n están en un rango desde 1,6 hasta 1,8. Además, las películas de $PEO/V_2O_5 \cdot nH_2O$ exhiben una mejor flexibilidad mecánica comparado a las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Películas de $(PEO)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ son sensibles a la luz y se tornan azul oscuro estando en luz ambiente por varias semanas. Exposición a una presión media de lámparas de Mercurio filtradas con vidrio pyrex causa que el material se torne azul durante varias horas. Este cambio de color es debido a la reacción inducida por la luz de reducción en la cual el PEO presumiblemente es oxidado por la red de óxido

de vanadio. Películas de PEO son en sí mismas también sensitivos a la luz pero en una escala de tiempo mucho más grande. Películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ originales no son sensitivas a la luz. Durante la oxidación del PEO, en los espectros infrarrojos no muestran cambios significativos en el espectro de vibración del PEO antes y después de la irradiación por al menos 18 horas. Además no se observan cambios obvios en la posición y forma de los picos de vibración de estiramiento para la red del óxido de vanadio, sugiriendo que cambios estructurales no ocurren en la red. Las muestras irradiadas tienen muy diferentes propiedades incluyendo mejor conductividad y menor solubilidad. La mejor conductividad ($10^{-2} \frac{S}{cm}$ a temperatura ambiente) es razonable en la base de un incremento de la concentración de portadores en la red del óxido de vanadio. Una gráfica de conductividad variable con la temperatura irradiada y una muestra antes de ser irradiada de $(PEO)_{0,50}V_2O_5 \cdot nH_2O$, indican claramente un cambio de alrededor de 2 ordenes de magnitud incrementa la conductividad. La dependencia de la temperatura sugiere un carácter semiconductor, con una energía de activación similar e igual a 0,24 eV. Este puede ser una consecuencia del hecho que únicamente un mínimo cambio estructural ocurre en la red del óxido de vanadio.

- Recientemente nanocompósitos de polianilina/ V_2O_5 (Pani/ V_2O_5) han sido preparados usando microemulsión hexdecil trimetil bromuro de amonio (CTAB), el cual presenta una mejor estabilidad comparado a la polianilina pura.
- Recientemente, el compuesto Polypyrrole/ V_2O_5 ha sido sinterizado y caracterizado satisfactoriamente.
- Una gran familia de óxidos de vanadio híbridos han sido preparados por la combinación del proceso hidrotérmico con el uso de plantillas orgánicas. El V_2O_5 cristalino es actualmente usado como precursor y muchos óxidos de vanadio han sido recientemente sinterizados usando aminas, cationes de amonio o diamnias como plantillas orgánicas.
- Largas cadenas alquil-amonio $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3]^+$ y bases nitrogenadas (piridina, pirazina), han sido intercalados en la estructura laminar de geles de pentóxido de vanadio. La orientación de estas especies moleculares entre láminas de óxido es deducida de la distancia basal d medida de difracción de rayos-X. La orientación de iones alquil-amonio depende de interacciones electrostáticas entre láminas de óxido y atracciones de van der Waals entre cadenas alquil. Pequeños iones alquil-amonio ($n < 6$) surgen paralelos a las láminas de los planos mientras que largas cadenas de iones ($n > 12$) permanecen paralelos uno con respecto a los otros y perpendicular a las láminas de V_2O_5 .
- Solventes polar orgánicos pueden ser intercalados en geles de V_2O_5 . Ellos guían a una expansión del gel y a un incremento de la distancia basal entre láminas de óxido. Dependiendo de la naturaleza de la molécula orgánica, diferentes procesos tales como reacciones de reducción, protonación o absorción dipolar son involucrados en estas reacciones de intercalación. La reducción intercalada

altera la estructura de bandas del huésped formando materiales como bronce con propiedades eléctricas importantes.

- La intercalación/polimerización in situ de monómeros orgánicos tales como anilina, pyrrole, y 2,2'-bithiophene producen materiales laminares que contienen monocapas de polímeros conductivos en el espacio intralaminar de los geles de óxido de vanadio.
- Cátodos compósitos que contienen V_2O_5 -PEG (de bajo peso molecular), han sido fabricados por el método de estado sólido, para optimizar el desempeño de baterías de litio. Además de algunos estudios termodinámicos y eléctricos han sido realizados sobre dichos compósitos.

Sin embargo, ningún parámetro físico ni químico por ahora (el momento dipolar, permitividades relativas, etc.) permiten alguna predicción reproducible, si una molécula orgánica dada puede intercalar o no.

Capítulo 3

Método Experimental

RESUMEN: Se presenta una explicación resumida sobre el proceso experimental llevado a cabo para la síntesis del compósito, una descripción de los diferentes métodos de caracterización empleados (XRD, μ -Raman, Espectrofotometría UV-Visible y DSC), los aspectos relacionados con la metodología desarrollada para medir resistividad eléctrica en función de la temperatura del material. El sistema se calibró con muestras de dióxido de vanadio y silicio (111).

3.1. Preparación de los sustratos

Las películas obtenidas, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio comercial (portamuestras), los cuales fueron previamente tratados previo a cada deposito, de la siguiente forma:

1. Los sustratos de vidrio fueron cortados en las dimensiones adecuadas para la obtención de las películas.
2. Se preparó una solución de ácido sulfúrico disuelta en agua al 10 %.
3. Los sustratos de vidrio cortados, fueron lavados con agua y jabón, luego fueron depositados en la solución anterior.
4. La solución con los sustratos, fue llevada a 70°C, durante una hora, bajo agitación magnética constante.
5. Los sustratos fueron retirados de la solución y lavados con agua destilada.
6. Posterior, fueron introducidos en una solución de acetona + etanol en una proporción 50 – 50 %.
7. La nueva solución con los sustratos fue ingresada en el equipo de limpieza por ultrasonido, durante treinta minutos.
8. Los sustratos son retirados de la solución, lavados con agua destilada y están listos para ser usados en la deposición.

3.2. Síntesis del sol $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Para la síntesis del sol $V_2O_5 \cdot nH_2O$, se empleó el método descrito por Dülberg, donde se mezclan pentóxido de vanadio cristalino (producido por la casa comercial ACROS ORGANICS, con una pureza del 99,6%) con peróxido de hidrógeno en disolución acuosa. Las respectivas concentraciones fueron las utilizadas por Alonso y Livage [34], 0,25g de V_2O_5 con 25ml de H_2O_2 al 10%. Estos autores, sugieren que una reacción exotérmica ocurre durante la cual el peróxido de hidrógeno es parcialmente descompuesto guiando a la liberación de oxígeno gaseoso. Una solución naranja es formada después de alrededor de 10 minutos, mientras que el O_2 abandona lentamente la solución, a medida que pasa el tiempo la solución se torna de un color naranja más claro. Al cabo de una hora, la solución sufre modificaciones significativas, las cuales persisten y alcanza un estado estacionario en el cual el sol se torna de un color rojo intenso y el burbujeo de oxígeno progresivamente se detiene, se torna un floculado gelatinoso de color rojo oscuro después de alrededor de 24 horas. Dejando secar bajo condiciones ambiente el gel guía a $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel ($n \approx 2$).

Para realizar un estudio sistemático y serio, se escogieron tres concentraciones diferentes del precursor en polvo pentóxido de vanadio, con el objetivo de hallar aquella con las mejores propiedades físicas para obtener el compuesto PEG/ V_2O_5 . La primera la sugerida por Alonso y Livage (55 mM); la segunda, agregando 0,45 g de V_2O_5 a la misma solución anterior (101 mM) y la tercera a una concentración de 13 mM (agregando 0,06 g de pentóxido de vanadio). Los sustratos de vidrio, previamente tratados fueron inmersos en cada una de las soluciones lentamente y solo una vez. Las películas obtenidas con la concentración más baja fueron de pésima calidad (poca coloración del sustrato, no-uniformidad en la deposición) al ser evaluadas visualmente, por tal razón dicho procedimiento fue el primero en ser descartado. Para las otras dos concentraciones se evaluó la influencia del tiempo de gelación sobre las propiedades físicas, obteniéndose películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ para diferentes días a partir del día de la reacción. En la tabla 3.1, se presenta la nomenclatura utilizada de aquí en adelante para identificar las diferentes muestras sometidas a estudio.

La influencia del tiempo de gelación sobre las propiedades físicas, se evaluó hasta el día once, debido principalmente a que hasta este día el sol presentaba unas condiciones aceptables de deposición de las películas (debido a que la solución se tornó muy viscosa). Debido a que el sol, como se indicó en el capítulo 2, presenta un crecimiento inicial en forma de fractales, las películas obtenidas inicialmente eran no homogéneas. Por tal razón el sol precursor ($V_2O_5 \cdot nH_2O$), antes de cualquier crecimiento fue sometido a agitación magnética durante tres horas. La técnica escogida para la deposición de las películas fue dip-coating. La principal ventaja de esta técnica sobre spin-coating es que la rotación del sustrato afecta la formación de la película del gel acuoso de V_2O_5 en dos formas diferentes: la aplicación de una fuerza centrífuga y la modificación en la velocidad de evaporación del solvente, lo cual puede generar un incremento en las tensiones superficiales. Sin embargo los xerogeles obtenidos por spin-coating presentan una mejor isotropía lo cual ha sido comprobado por medidas de conductividad eléctrica, paralela y perpendicular al sustrato, el cual revela una más baja anisotropía de la conductividad respecto a las películas

Tabla 3.1: Nomenclatura empleada para identificar las muestras de trabajo, del precursor $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Concentración (mM)	Día de crecimiento	Etiqueta
55	Tres	VOH-1A
	Cinco	VOH-2A
	Siete	VOH-3A
	Nueve	VOH-4A
	Once	VOH-5A
101	Tres	VOH-1B
	Cinco	VOH-2B
	Siete	VOH-3B
	Nueve	VOH-4B
	Once	VOH-5B

obtenidas por dip-coating. Otra ventaja que presenta la técnica de dip-coating es que el cambio del contenido de agua en xerogeles V_2O_5 induce modificaciones estructurales en las muestras y están relacionados con cambios en el espectro vibracional, mientras que las películas crecidas por spin-coating son de una calidad cristalina muy pobre y la deshidratación en vacío a temperatura ambiente induce desordenes estructurales adicionales [20].

3.3. Métodos de Caracterización

3.3.1. Difracción de rayos-X (XRD)

3.3.1.1. Rayos-X

¹Los rayos-X son ondas electromagnéticas con longitudes de onda que surgen aproximadamente en el rango entre $0,5 - 2,5\text{\AA}$ y son producidos cuando cualquier partícula cargada (usualmente electrones) de suficiente energía cinética es rápidamente desacelerada (por un campo eléctrico generado por dos electrodos metálicos). El alto voltaje mantenido a través de estos electrodos, de unos diez a miles de voltios, rápidamente dirigen los electrones al ánodo (electrodo positivo), o blanco, donde ellos chocan con muy alta velocidad. Los rayos-X son producidos en el punto de impacto y radia en todas las direcciones. La mayoría de la energía cinética de los electrones que chocan el blanco es convertida en calor, menos del 1% es transformada en radiación. Cuando los rayos-X que vienen del blanco son analizados, se encontró que consisten de una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de la intensidad con la longitud de onda depende del voltaje entre los electrodos. No todos los electrones son desacelerados en la misma forma, sin embargo, algunos son detenidos de un impacto y ceden toda su energía de una vez, mientras que otros son desviados de su camino por los átomos del blanco, perdiendo fracciones de energía ci-

¹Toda la información en esta sección que no sea referenciada es tomada de [94]

nética total sucesivamente hasta que ésta es totalmente gastada. Aquellos electrones los cuales son detenidos de un impacto dan surgimiento a fotones de máxima energía (mínima longitud de onda). La energía total emitida por segundo de los rayos-X, depende además del número atómico Z del blanco y de la corriente en el sistema. Cuando el voltaje en un tubo de rayos-X es aumentado arriba de cierto valor crítico, característico para el blanco metálico, picos de intensidad máxima aparecen para ciertas longitudes de onda. Dado que ellos son delgados y su longitud de onda es característico para el blanco metálico usado, ellas son llamadas líneas características (K , L y M). Comúnmente las únicas líneas útiles en difracción de rayos-X son las K , ya que las otras son fácilmente absorbidas. Hay muchas líneas en el conjunto de las K , pero solamente las tres más fuertes son observadas en trabajos normales de difracción. Estas son K_{α_1} , K_{α_2} y K_{β_1} . Las componentes α_1 y α_2 tienen longitudes de onda cercanas entre ellas, tal que no siempre son líneas separadas, cuando son separadas se llama el doblete K_{α} y si no son separadas, simplemente la línea K_{α} . Las líneas características fueron descubiertas por W. H. Bragg y sistematizadas por H. G. Moseley. Las líneas características surgen del material utilizando como blanco por si mismo, es decir, si uno de los electrones bombardea el blanco y tiene suficiente energía cinética, este puede sacar un electrón fuera de un orbital K , dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los otros electrones inmediatamente cae en la vacancia del orbital K , emitiendo energía en el proceso y el átomo está otra vez en su estado energético normal. La energía emitida está en forma de radiación de una longitud de onda definida y es de hecho la radiación característica K . La vacancia en el orbital K puede ser llenada por un electrón de cualquiera de los otros orbitales, dando surgimiento así a una serie de líneas K , K_{α} y K_{β} . Sin embargo, hay otro tipo de interacción, que debe ser tomada en cuenta a la hora de producir rayos-X, la absorción, es decir, cuando los rayos-X encuentran cualquier forma de materia, ellos son parcialmente transmitidas y parcialmente absorbidos. La absorción de rayos-X, se ha demostrado depender de: la distancia atravesada, la sustancia considerada, su densidad y la longitud de onda de los rayos-X.

Muchos experimentos de difracción de rayos-X, requieren radiación la cual es lo más monocromática posible. Sin embargo, el rayo de un tubo de rayos-X, operado a un voltaje por encima del voltaje crítico contienen no solamente la línea fuerte K_{α} sino también la débil línea K_{β} y el resto del espectro. La intensidad de estas componentes indeseables puede hacer decrecer la intensidad relativa de la línea K_{α} pasando el rayo a través de un filtro de un material hecho cuyo borde de absorción K surge entre las longitudes de onda K_{α} y K_{β} del blanco metálico. Tal material tendrá un número atómico 1 o 2 menor que el blanco metálico. Los materiales usados como filtros son usualmente láminas delgadas, sin embargo algunas veces no es posible obtener un metal dado en forma de lámina estable, entonces el óxido del metal puede ser usado. Cualquier tubo de rayos-X debe contener: a) una fuente de electrones, b) un voltaje acelerador y c) un blanco metálico. Sin embargo, como la mayoría de la energía cinética de los electrones es convertida en calor en el blanco, este debe ser refrigerado para prevenir su fusión. Todos los tubos de rayos-X contienen dos electrodos, un ánodo (el blanco metálico) mantenido, con pocas excepciones a un potencial a tierra y un cátodo mantenido a un alto potencial negativo, normalmente del orden de los 30000 – 50000 voltios para trabajos de difracción. Los tubos de

difracción de rayos-X pueden ser divididos en dos tipos básicos, de acuerdo a la forma en la cual los electrones son proveídos: tubos de filamento, en los cuales la fuente de electrones es un filamento caliente y tubo de gas, en el cual los electrones son producidos por la ionización de pequeñas cantidades de gas. Los principales medios usados para detectar rayos-X son: i) pantallas fluorescentes, las cuales son hechas de láminas delgadas de sulfuro de zinc y contienen un trazo de níquel, montado en un soporte de cartón. Bajo la acción de los rayos-X, este compuesto fluoresce en la región visible (en este caso luz amarilla); ii) películas fotográficas; y iii) dispositivos de ionización, los cuales miden la intensidad de los rayos-X por la cantidad de ionización que ellos producen en un gas. Esto se logra, pasando los rayos-X a través de una cámara que contiene un gas disponible y dos electrodos a una diferencia de potencial constante entre ellos, cuando el gas es ionizado por el choque de los rayos-X con las moléculas del gas, hay un movimiento de iones por la diferencia de potencial y se genera una corriente eléctrica. La magnitud de la corriente eléctrica es una medida de la intensidad de los rayos-X. En general, las pantallas fluorescentes son usadas hoy únicamente para la detección de rayos-X, mientras que las películas fotográficas y las varias formas de contadores permiten la detección y medida de la intensidad. Las películas fotográficas es el método mas ampliamente usado para observar los efectos de la difracción, debido a que puede grabar un número de rayos difractados al mismo tiempo y sus posiciones relativas en el espacio y las películas pueden ser usadas como una base para medidas de intensidad si se desea. Las intensidades pueden ser medidas mucho más rápidamente con contadores, y estos instrumentos llegan a ser mas y más populares para trabajos cuantitativos. Sin embargo, ellos graban solamente un rayo difractado al mismo tiempo. La línea K_{α} para un blanco de cobre, tiene una longitud de onda de aproximadamente 1,54051 Å. Mientras que el filtro usualmente utilizado es de níquel (Ni).

3.3.1.2. Fundamento Físico

Un cristal puede ser definido como un compuesto sólido de átomos arreglados en un patrón periódico en tres dimensiones. No todos los sólidos son cristalinos, sin embargo, algunos son amorfos, como los vidrios y no tienen ningún arreglo interior regular de átomos. Un punto de red, se define como un arreglo de puntos en el espacio arreglados tal que cada punto tiene alrededores idénticos, es decir, cuando los puntos de red son vistos en una dirección en particular desde un punto de red, debería tener exactamente la misma apariencia cuando es vista en la misma dirección desde cualquier otro punto de red. Los puntos de red, forman unidades básicas llamadas celdas, las cuales son idénticas y se conocen como celda unidad. El tamaño y la forma de la celda unidad puede a su vez ser descrita por tres vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , dibujados desde una esquina de la celda tomada como origen. Estos vectores definen la celda y son llamados ejes cristalográficos de la celda. Ellos pueden ser descritos en términos de sus longitudes (a,b,c) y los ángulos entre ellos (α, β, γ). Estas longitudes y ángulos son las constantes de red o parámetros de red de la celda unidad. En la división del espacio en tres conjuntos de planos, podemos por supuesto producir celdas unidades de varias formas, dependiendo de como arreglemos los planos. Siete tipos diferentes de celdas son necesarios para incluir todos los posibles puntos de red.

Tabla 3.2: Sistemas cristalinos y redes de Bravais

Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Red de Bravais	Símbolo de red
Cúbico	$a = b = c$	Simple	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en las caras	F
Tetragonal	$a = b \neq c$	Simple	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Centrada en el cuerpo	I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	Simple	P
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Centrada en el cuerpo	I
		Centrada en la base	C
		Centrada en las caras	F
Romboédrico	$a = b = c$	Simple	P
	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$		
Hexagonal	$a = b \neq c$	Simple	P
	$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$		
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	Simple	P
	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	Centrada en las bases	C
Triclínico	$a \neq b \neq c$	Simple	P
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$		

Estos corresponden a los siete sistemas cristalinos en los cuales todos los cristales pueden ser clasificados y se muestran en la tabla 3.2. En 1848 el cristalógrafo francés Bravais trabajó en este problema y demostró que hay catorce posibles puntos de red y no más; este importante resultado es conmemorado por el uso del término redes de Bravais y puntos de red como sinónimos. Los símbolos de la red significan: i) P ó R, celda simple; ii) F, celda centrada en las caras; iii) I, celda centrada en el cuerpo; iv) C, celda centrada en las bases.

Los *índices de Miller*, se definen como el recíproco del intercepto fraccional que hace un plano con cada uno de los ejes cristalográficos. Si los índices de Miller de un plano son (hkl) , entonces los planos hacen intercepto fraccional de $\frac{1}{h}$, $\frac{1}{k}$ y $\frac{1}{l}$ con los ejes y si las longitudes de los ejes son a , b y c , el plano hace intercepto real con $\frac{a}{h}$, $\frac{b}{k}$ y $\frac{c}{l}$. Los índices de Miller son siempre libres de fracciones. Si un plano es paralelo a un eje dado, su intercepto fraccional en tal eje es tomado como infinito y el correspondiente índice de Miller es cero. Si un plano corta un eje negativo, el correspondiente índice es negativo y es escrito con una barra sobre este.

Varios conjuntos de planos en una red tienen varios valores de espaciamiento interplanar. Los planos de gran espaciamiento tienen bajos índices y pasan a través de una alta densidad de puntos de red, mientras que lo contrario es verdadero para planos de pequeño espaciamiento. La distancia interplanar d_{hkl} , medido para ángulos rectos a los planos, es una función de los índices de los planos (hkl) y de las constantes de red $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$. La relación exacta depende del sistema cristalino involucrado y para los sistemas ortorrómbico y monoclínico, por ejemplo toma la forma respectiva de:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad (3.2)$$

La difracción de rayos-X es un fenómeno el cual involucra la interacción de los rayos-X, con la geometría de los cristales. En 1912 el físico Alemán von Laue, razonó acerca que si los cristales están compuestos por átomos regularmente espaciados (con una distancia aproximada entre ellos de $1 - 2 \text{ \AA}$), éstos podrían actuar como centros de dispersión para los rayos-X (con longitud de onda aproximada de 1 \AA), y si los rayos-X fueran ondas electromagnéticas, entonces debería ser posible difractar rayos-X por medio de cristales. Bajo su dirección, experimentos para evaluar esta hipótesis fueron llevados acabo, mostrando sin duda que los rayos-X fueron difractados por un cristal de sulfato de cobre, a parte del rayo primario (rayos-X) para formar un patrón de puntos en una placa fotográfica utilizada como sensor. Estos experimentos probaron la naturaleza ondulatoria de los rayos-X y la periodicidad del arreglo de átomos en un cristal. Los resultados de dichos experimentos, fueron leídos con gran interés por los dos Físicos Ingleses W. H. Bragg y su hijo W. L. Bragg, este último analizó satisfactoriamente el experimento de Laue y fue capaz de expresar las condiciones necesarias para la difracción en una simple forma matemática. La ley de Bragg, que predice el fenómeno de difracción de rayos-X y esta dado por:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

Donde d , es la distancia entre planos adyacentes y θ es el ángulo que forma el rayo incidente con el plano cristalográfico que participa en la difracción. Experimentalmente, la ley de Bragg puede ser utilizada usando rayos-X de longitud de onda (λ) conocida y midiendo θ , para determinar el espaciamiento d de varios planos en un cristal (conocido como análisis estructural). Al combinar la ley de Bragg y la ecuación de espaciamiento interplanar, podemos determinar las posibles direcciones de difracción, por ejemplo, para la estructura monoclinica:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (3.4)$$

En resumen, las direcciones de difracción son determinadas solamente por la forma y el tamaño de la celda unidad, mientras que las intensidades de los rayos difractados son determinados por las posiciones de los átomos en la celda unidad. El ángulo entre el rayo difractado y el rayo transmitido es siempre 2θ . Este es conocido como el ángulo de difracción y usualmente es el ángulo medido. Difracción puede ocurrir si la ley de Bragg es satisfecha. Esta ecuación pone condiciones muy estrictas para λ y θ para cualquier cristal dado. Con radiación monocromática, un montaje arbitrario de un solo cristal en una corriente de rayos-X, no produciría en general ningún rayo difractado. Una forma de satisfacer la ley de Bragg puede ser obtenida variando θ .

La difracción es debida esencialmente a la existencia de una cierta relación de fases entre dos o más ondas. Las diferencias de fases, entre dos ondas puede ser

debido a la diferencia en la longitud del camino viajado y produce un cambio en la amplitud de la onda resultante, por ejemplo, dos rayos están completamente en fase si la diferencia de camino entre ellas es cero o un número entero de longitudes de onda. Otra característica particular de la difracción, es que la intensidad de los rayos-X difractados es extremadamente pequeña comparado con el rayo de incidencia. La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el cual un gran número de átomos coopera. Aquí los átomos son arreglados periódicamente en una red, los rayos dispersados por estos tienen relaciones de fase definidas, las cuales son de interferencia destructiva en la mayoría de direcciones de dispersión, pero en unas pocas direcciones la interferencia constructiva toma lugar y los rayos difractados son formados.

Si la forma y el tamaño de la celda unidad del cristal son conocidos, podemos predecir la posición de todas las líneas posibles de difracción en la película. La línea de valor 2θ más bajo es producido por reflexiones de los planos de mayor espaciamiento. Un difractómetro es un equipo para medir difracción de rayos-X de longitud de onda conocida para determinar el espaciamiento entre los planos del cristal desconocidos, cuando los planos del cristal son conocidos. El difractómetro es siempre usado con radiación monocromática y medidas pueden ser hechas en especímenes monocristalinos y policristalinos, donde el contador intercepta y mide únicamente una parte de cualquier cono de rayos difractados.

Para la derivación de la ley de Bragg, se asumen ciertas condiciones ideales, llamado un cristal perfecto y un rayo incidente perfectamente paralelo y radiación estrictamente monocromática. Solamente un cristal infinito es en realidad perfecto y cualquier otra forma puede ser considerada como una imperfección del cristal. Las condiciones de difracción, están enfocadas tal que las ondas involucradas deben diferir en la longitud de camino, es decir, en su fase por exactamente un número entero de longitudes de onda.

Un solo átomo dispersa un rayo-X incidente en todas las direcciones en el espacio, pero un gran número de átomos arreglados en arreglo perfectamente periódico en tres dimensiones para formar un cristal dispersa (difracta) rayos-X en relativamente pocas direcciones. Esto es precisamente debido al arreglo periódico de los átomos que causa interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas las direcciones excepto aquellas predichas por la ley de Bragg y en estas direcciones constructivas ocurre interferencia o reforzamiento. Para sólidos amorfos y líquidos, los difractogramas XRD, se caracterizan por una casi pérdida completa de la periodicidad y una tendencia al orden únicamente en el sentido que los átomos son bastante empaquetados juntos y muestran una preferencia estadística para una distancia interatómica particular; el resultado es una curva de dispersión de rayos-X mostrando no más que uno o dos anchos máximo. Finalmente hay muchos gases monoatómicos, los cuales no tienen periodicidad estructural alguna; en tales gases, los átomos son arreglados perfectamente aleatorios y sus posiciones relativas cambian constantemente con el tiempo. La curva de dispersión correspondiente no muestra máximos, meramente un decrecimiento regular de la intensidad con el incremento del ángulo de dispersión.

Hay cuatro factores que afectan la intensidad relativa de las líneas de difracción de rayos-X:

1. **Factor de multiplicidad:** Se define como el número de planos diferentes en

una forma que tienen el mismo espaciamiento. Planos paralelos con diferentes índices de Miller, pertenecientes a la familia $\{100\}$, son contados separadamente como planos diferentes, obteniendo números los cuales son varias veces los precedidos para los planos (100). El valor del factor de multiplicidad además depende del sistema cristalino, por ejemplo, para un cristal ortorrómbico, los planos (100), (010) y (001) no tienen el mismo espaciamiento, tal que el valor del factor de multiplicidad para los planos 100 es 2 (mientras que para un sistema cúbico es 6 y para uno tetragonal es 4) y es el mismo para los 010 y 001. Este efecto, está principalmente presente para muestras en polvo.

2. **Factor de Lorentz:** Corresponden a ciertos factores geométricos combinados, los cuales están asociados a la relación entre la intensidad máxima y el ángulo de Bragg; la intensidad del rayo difractado y el número de partículas orientadas para el ángulo de Bragg o cerca de este; y la longitud de cualquier línea de difracción que hace que algunos rayos no sean detectados por el receptor, generando una disminución en la amplitud.
3. **Factor de absorción:** Absorción de rayos-X, por el espécimen en sí. Cálculos detallados de este efecto, muestran que la absorción incrementa a medida que θ disminuye.
4. **Factor de temperatura:** Comúnmente los cristales son considerados como colecciones de átomos localizados en puntos fijos en una red. En realidad, los átomos experimentan vibraciones térmicas alrededor de sus posiciones medias aun para la temperatura del cero absoluto, y la amplitud de estas vibraciones incrementa con la temperatura. La agitación térmica decrece la intensidad de un rayo difractado porque este tiene el efecto de correr los planos de red; los átomos pueden ser reorganizados no tanto en planos matemáticos, sino más bien en regiones de espesor mal definido. Así el reforzamiento de ondas dispersadas para el ángulo de Bragg por varios planos paralelos, no es perfecto como es para un cristal con átomos fijos. Este reforzamiento requiere que la diferencia de camino, la cual es una función del espaciamiento interplanar d , entre ondas dispersadas por planos adyacentes sean un número entero de longitudes de onda. Entonces el espesor de los planos en los cuales vibran los átomos es en promedio, el doble del desplazamiento promedio de un átomo desde su posición media. Bajo estas condiciones el reforzamiento no es tan perfecto, y este llega a ser más imperfecto a medida que las vibraciones aumentan, es decir, la temperatura incrementa. En otras palabras, la intensidad de un rayo difractado decrece a medida que la temperatura aumenta, y para una temperatura constante, las vibraciones térmicas causan un mayor decrecimiento en la intensidad reflejada para ángulos altos más que para bajos. Las vibraciones térmicas de los átomos de un cristal no causan ningún ensanchamiento de las líneas de difracción.

El efecto de la temperatura y el efecto de la absorción, dependen del ángulo en forma opuesta y en una primera aproximación pueden ser canceladas una con la otra. Cuando rayos-X monocromáticos se hacen incidir sobre un cristal y el ángulo de incidencia se hace variar, cuando el ángulo de Bragg sea formado θ_B , la ley de

Bragg será satisfecha y la intensidad de la reflexión es la mayor, pero aún ángulos desviados levemente del ángulo de Bragg alcanzan un valor alto de intensidad. Si todos los rayos difractados enviados por el cristal son recibidos por el detector, la energía total del rayo difractado puede ser medida y es dada por el área bajo la curva (y es llamada la intensidad integrada), la cual es mucho más interesante que la intensidad máxima, donde la forma es característica del espécimen mientras que la máxima intensidad es influida levemente por ajustes del aparato experimental.

Un difractómetro, es un instrumento diseñado para estudiar la cristalinidad en materiales por medidas de la forma en la cual los rayos-X difractados poseen una longitud de onda conocida. La intensidad en los difractómetros es medida directamente por medio de la ionización producida por un gas o por la fluorescencia que este produce en un sólido. Un difractómetro consiste de una fuente de radiación monocromática y un detector de rayos-X, colocados en la periferia de una circunferencia centrada sobre el espécimen a medir. El espécimen, es montado en una placa plana, la cual puede ser rotada alrededor de su eje perpendicular al plano. Los rayos-X divergen desde esta fuente y son difractados por el espécimen para formar un rayo difractado convergente el cual llega a un foco para la rendija y entra al contador. Las rendijas que reciben y el contador pueden ser rotados alrededor del eje de la muestra. En los difractómetros las líneas son grabadas una después de la otra, y es por lo tanto imperativo mantener la intensidad del rayo incidente constante, cuando líneas de intensidad relativas deben ser medidas precisamente. Entonces las variaciones usuales en la línea de voltaje son muy apreciables, el circuito del tubo de rayos-X de un difractómetro debe incluir un voltaje estabilizador y un tubo de corriente estabilizador. Si la superficie de la especie a medir es rugosa y el coeficiente de absorción lineal es alto, las intensidades de las reflexiones para ángulos bajos, son anormalmente bajas, debido a la absorción de los rayos difractados en cada porción proyectándose a la superficie.

Los difractómetros comerciales son instrumentos relativamente nuevos y poco uso ha sido hecho de este para medidas precisas de los parámetros de red. Una razón para la inferioridad de los difractómetros en este aspecto es la imposibilidad de observar el mismo cono de radiación reflejado hacia atrás en ambos lados del rayo incidente. Así el experimentador no tiene revisión automática de la escala angular del instrumento o la precisión de su alineación. Cuando un difractómetro es usado para medir el espaciamiento interplanar, la fuente más importante de error sistemático en d son los siguientes:

1. Instrumento desalineado. En particular, el centro del rayo incidente debe intersectar el eje del difractómetro y la posición 0° de la rejilla que recibe la señal.
2. Uso de un espécimen plano en vez de un espécimen curvo para conformar el círculo centrado.
3. Absorción en el espécimen.
4. Desplazamiento del espécimen del eje del difractómetro (este usualmente es la mayor fuente de error individual).

5. Divergencia vertical del rayo incidente.

3.3.1.3. Medida de los parámetros de red

Muchas aplicaciones de difracción de rayos-X, requieren un conocimiento preciso de los parámetros de red del material bajo estudio. En general, estas aplicaciones involucran soluciones sólidas; donde los parámetros de red de una solución sólida varía con la concentración del soluto, la composición de una solución dada puede ser determinada de la medida de sus parámetros de red. El proceso de medir un parámetro de red es uno muy indirecto, y es afortunadamente de una naturaleza tal que alta precisión es bastante fácil de obtener. La precisión en d ó en cualquiera de los parámetros de red a , b y c , depende de la precisión en $\sin \theta$. Este resultado se puede obtener derivando la ley de Bragg (ecuación 3.3), respecto a θ :

$$\Delta d = -d \cot \theta \Delta \theta \quad (3.5)$$

En una primera aproximación, la clave para una medida precisa de la distancia interplanar surge en el uso de líneas de difracción teniendo valores de 2θ tan cercanos a 180° como sea posible. Para sistemas cúbicos en particular, el parámetro de red a , es directamente proporcional al espaciamiento interplanar (d) de cualquier conjunto en particular de planos de red. Como el error en (d) desaparece cuando 2θ se aproxima a 180° , lo mismo debe suceder para el parámetro de red a y el valor verdadero del parámetro de red puede ser calculado simplemente dibujando la medida de a vs 2θ y extrapolando para $2\theta = 180^\circ$. Infortunadamente, esta curva no es lineal y la extrapolación de una curva no lineal no es precisa. Sin embargo, puede ser demostrado que si la medida de valores de a son graficadas contra ciertas funciones de θ , más que contra θ ó 2θ directamente, la curva resultante es una línea recta la cual puede ser extrapolada con confianza. La forma exacta de la función depende del tipo de equipo para difracción de rayos-X empleado, por ejemplo, para un difractor, las fuentes de error causan un error fraccional en d haciéndolo variar de una forma muy complicada con θ , tal que una función de simple extrapolación no puede ser usada para obtener alta precisión. Debido a algunos, pero no a todos, de estas fuentes de error causan que $\frac{\Delta d}{d}$ sea aproximadamente proporcional a $\cos^2 \theta$, un valor completamente preciso de los parámetros de red puede ser obtenido, simplemente extrapolando contra $\cos^2 \theta$, cuando θ tiende a 90° . Cristales no-cúbicos presentan dificultades adicionales, a pesar de la función de extrapolación escogida en particular. La dificultad es simplemente que la posición de una línea la cual tiene índices hkl es determinada por dos ó más parámetros y es imposible calcular todos estos del valor de $\sin^2 \theta$ de la línea sola. Debido a esta dificultad, el método de Cohen ha sido ampliamente utilizado. Dicho método esta basado en el hecho de que al medir la misma cantidad física varias veces, la medida obtenida es diferente (está sujeta a errores aleatorios), entonces la teoría de mínimos cuadrados es apropiada y establece que la suma del cuadrado de los errores sea un mínimo. Lo primero que se debe hacer en este método es tomar los valores de los picos obtenidos en el difractor para aquellos con índices de Miller (h00), (0k0) y (00l), hallar los valores de los respectivos parámetros de red (a,b,c) y graficarlos en función de $\cos^2 \theta$, $\sin^2 \theta$ y $(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta})$, los cuales han mostrado ser las funciones de extrapolación, para los diferentes equipos

de difracción de rayos-X. Por ejemplo, para el último caso se podría escribir:

$$\frac{\Delta d}{d} = K \left[\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right] \quad (3.6)$$

Donde, d es la distancias interplanar y K es una constante de proporcionalidad que está directamente relacionada con la desviación estándar en la medida de los ángulos de Bragg. Cohen, aplico el método para observar el valor de $\sin^2 \theta$ directamente. Para tal fin, la ley de Bragg es usada en forma cuadrática ($\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$) y posteriormente es tomado el logaritmo a ambos lados de la ecuación obteniendo:

$$\text{Ln}(\sin^2 \theta) = \text{Ln}\left(\frac{\lambda^2}{4}\right) - 2\text{Ln}d \quad (3.7)$$

La cual al ser derivada implícitamente se convierte en:

$$\frac{\Delta \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta} = -\frac{2\Delta d}{d} \quad (3.8)$$

Reemplazando está ecuación en la anterior, podemos encontrar la variación de $\sin^2 \theta$, en función de θ y utilizando razones trigonométricas fundamentales:

$$\Delta \sin^2 \theta = D \left[\frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right] \quad (3.9)$$

Donde $D = -\frac{K}{2}$ es una nueva constante. Ahora, recordemos que el valor verdadero de $\sin^2 \theta$ (*verdadero*), para cualquier línea de difracción viene dado por la relación entre la ley de Bragg y la ecuación de la distancia interplanar para una estructura en particular (ver ecuaciones 3.1 y 3.2). Luego, podemos definir la variación de $\Delta \sin^2 \theta$ como:

$$\Delta \sin^2 \theta = \sin^2 \theta(\text{observado}) - \sin^2 \theta(\text{verdadero}) \quad (3.10)$$

Reemplazando los valores conocidos para una estructura ortorrómbica, obtenemos que:

$$D \left[\frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right] = \sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (3.11)$$

$$\sin^2 \theta = A\alpha + B\beta + C\gamma + D\delta \quad (3.12)$$

Donde, $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$; $\alpha = h^2$; $B = \frac{\lambda^2}{4b^2}$; $\beta = k^2$; $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$; $\gamma = l^2$ y $\delta = \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta}$.

Debido a que las variables sobre las cuales se desea minimizar el error, son los parámetros de red, debemos escribir nuestro problema como la suma del cuadrado de los errores en un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, las cuales vendrían dadas por:

$$\Sigma \alpha \sin^2 \theta = A\Sigma \alpha^2 + B\Sigma \alpha\beta + C\Sigma \alpha\gamma + D\Sigma \alpha\delta \quad (3.13)$$

$$\Sigma \beta \sin^2 \theta = A\Sigma \alpha\beta + B\Sigma \beta^2 + C\Sigma \beta\gamma + D\Sigma \beta\delta \quad (3.14)$$

$$\Sigma\gamma \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\gamma + B\Sigma\beta\gamma + C\Sigma\gamma^2 + D\Sigma\gamma\delta \quad (3.15)$$

$$\Sigma\delta \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\delta + B\Sigma\beta\delta + C\Sigma\delta\gamma + D\Sigma\delta^2 \quad (3.16)$$

Para escribir matemáticamente de forma correcta las ecuaciones planteadas, se sustituyen los valores experimentales de $\text{sen}^2 \theta$, α , β , γ y δ para cada una de las n líneas de difracción. Estas ecuaciones de constantes desconocidas A , B , C y D , deben ser resueltas para los valores más probables de ellas por el método de los mínimos cuadrados. Una vez, encontrado las constantes es posible calcular directamente el valor de los respectivos parámetros de red. Haciendo un procedimiento similar para una estructura monoclinica se tendría:

$$\Sigma\alpha \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha^2 + B\Sigma\alpha\beta + C\Sigma\alpha\gamma + D\Sigma\alpha\delta + E\Sigma\alpha\sigma \quad (3.17)$$

$$\Sigma\beta \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\beta + B\Sigma\beta^2 + C\Sigma\beta\gamma + D\Sigma\beta\delta + E\Sigma\beta\sigma \quad (3.18)$$

$$\Sigma\gamma \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\gamma + B\Sigma\beta\gamma + C\Sigma\gamma^2 + D\Sigma\gamma\delta + E\Sigma\gamma\sigma \quad (3.19)$$

$$\Sigma\delta \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\delta + B\Sigma\beta\delta + C\Sigma\delta\gamma + D\Sigma\delta^2 + E\Sigma\delta\sigma \quad (3.20)$$

$$\Sigma\sigma \text{sen}^2 \theta = A\Sigma\alpha\delta + B\Sigma\beta\delta + C\Sigma\delta\gamma + D\Sigma\delta^2 + E\Sigma\sigma^2 \quad (3.21)$$

Donde: $A = \frac{\lambda^2}{4a^2 \text{sen}^2 \beta}$, $\alpha = h^2$, $B = \frac{\lambda^2}{4b^2}$, $\beta = k^2$, $C = \frac{\lambda^2}{4c^2 \text{sen}^2 \beta}$, $\gamma = l^2$, $D = -\frac{\lambda^2 \cos^2 \beta}{2ac \text{sen}^2 \beta}$, $\delta = h^2$ y $E = -\frac{K}{2}$, $\sigma = \left[\frac{\text{sen}^2 2\theta}{\text{sen} \theta} + \frac{\text{sen}^2 2\theta}{\theta} \right]$

Para el caso de una estructura monoclinica aparece un nuevo parámetro de red a determinar (β), lo cual genera por supuesto una nueva ecuación para resolver.

3.3.1.4. Tamaño de cristalito

² Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos que presentan un ordenamiento de largo alcance; los átomos se encuentran agrupados en una unidad estructural denominada celda unitaria la cual al repetirse genera el cristal. Los materiales cristalinos pueden estar formados por un cristal (monocristales) o un conjunto de cristales (policristales). El tamaño de un cristal está definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación.

Un grano cristalino está formado por uno o un conjunto de cristales con cierta orientación, los cuales están separados por fronteras de granos. El tamaño, la cantidad y orientación de los cristales forman un grano. En general las propiedades físicas de un material son altamente dependientes de que tan grandes o pequeños, con o

²Toda la información presentada en esta sección es tomada de [94, 95]

sin microdeformaciones, orientados o no sean los granos. Si el material contiene más de una fase cristalográfica, sus propiedades dependerán de cada una de ellas, ya que el tamaño y orientación del cristal es diferente para cada fase cristalográfica.

En el análisis estructural de materiales, a parte de la identificación de la fase cristalina, parámetros de red y orientación preferencial entre otras, es vital el estudio del tamaño promedio de cristal o de los cristales en general. Claramente, la determinación del tamaño de cristal está basado en la ecuación de Scherrer, sin embargo es necesario cálculos más refinados que arrojan valores más precisos acerca de este. Para calcular el tamaño de cristal, se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por la muestra de medida y por la óptica del instrumento. Este último se debe a el tamaño de la muestra irradiada, anchura de las rejillas, penetración del haz de rayos-X en la muestra, monocromaticidad del haz, entre otras.

Estudios cuidadosos, del ancho de los picos obtenidos por difracción de rayos-X ha mostrado, que el ancho de estos es dependiente directamente con el tamaño del cristalito y generalmente viene dado por la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0,9\lambda}{FWHM \cos \theta_B} \quad (3.22)$$

Donde t , es el tamaño de cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos-X empleados, $FWHM$ (Full Width at Half Maximum por sus siglas en inglés) es el ancho a media altura que presenta un determinado pico de difracción (en radianes) y debe ser corregido con el ancho instrumental del equipo empleado, y θ_B es el correspondiente ángulo de difracción de Bragg. Esta fórmula es usada para estimar el tamaño de partícula de cristales muy pequeños.

Para determinar el ensanchamiento originado por el difractómetro en un intervalo angular de 2θ , se procede a realizar la medición de la muestra estándar de calibración (Corundum, el cual corresponde a una forma cristalina del óxido de aluminio Al_2O_3), la cual posee un tamaño de cristal mayor que 2000 \AA y no presenta microdeformaciones. A continuación se determina el $FWHM$ (Full Width at Half Maximum) de cada uno de los picos del difractograma medido empleando la siguiente fórmula:

$$FWHM = \frac{(SF)(A)}{h} \quad (3.23)$$

donde SF es una constante relacionada con la forma del perfil y tiene un valor de 0,85, A es el área y h es la intensidad del pico de difracción. Posterior a esto, se realiza una gráfica del $FWHM$ obtenido en función de 2θ , el cual por lo general varía en una forma parabólica y puede ser ajustado por un polinomio de orden 2, el cual permite conocer el valor aproximado del ancho instrumental para cualquier valor de 2θ dentro del rango especificado. Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción de cualquier muestra en general se usa la fórmula:

$$FWHM_S = FWHM_M - FWHM_I \quad (3.24)$$

donde $FWHM_S$, corresponde al ensanchamiento de la muestra a medir, $FWHM_M$ es el ensanchamiento medido con el difractómetro y $FWHM_I$ representa el ensan-

chamiento instrumental del equipo empleado. Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor del $FWHM_G$ este convertido a radianes y se reemplaza en la fórmula de Scherrer.

Cuando el tamaño de cristales individuales es menor que alrededor de 1000\AA , el término tamaño de partículas es con frecuencia usado y la fórmula de Scherrer puede ser fácilmente aplicada para calcular el diámetro de la partícula del cristal. Todas las líneas de difracción tienen un ancho medible, aun cuando el tamaño de cristal excede los 1000\AA , causado por divergencia del rayo incidente y el ancho de la fuente de rayos-X. Medidas relativamente habituales están en el rango $0 - 500\text{\AA}$, pero muy buenas técnicas experimentales son necesarias en el rango entre $500 - 1000\text{\AA}$. El máximo tamaño medible para líneas anchas ha sido usualmente colocado para 1000\AA . El ancho de las líneas es principalmente usado para medir el tamaño de grano, más que el tamaño individual de cristales en sólidos agregados. Muchos intentos han sido hechos para a partir del ancho de las líneas de difracción de especímenes metálicos de granos muy finos, obtener el tamaño de los granos individuales. Tales medidas nunca son confiables, sin embargo, debido a que los granos individuales de tales materiales son a menudo estresados uniformemente, y esta condición, puede también ensanchar las líneas de difracción; existe por lo tanto una no certeza de la causa exacta del ancho observado. Por otro lado, los cristales individuales que forman el material de tamaño de partícula fino pueden con frecuencia se asumen estar libres de tensiones y todos los anchos observados pueden ser confiablemente asignados al efecto del tamaño de partícula.

El término estrés residual se refiere al hecho que el esfuerzo permanece después de que todas las fuerzas que se aplicaban sobre un sistema son removidas. Estrés de este tipo son también llamados microestrés y ellos varían de un grano a otro, o de una parte del grano a otra en una escala microscópica. Por otro lado, el estrés puede ser muy uniforme sobre grandes distancias; este es referido como un macroestrés. El efecto de un esfuerzo de tensión uniforme para ángulos rectos al plano reflejado, han mostrado como su espaciamiento interplanar aumenta y la correspondiente línea de difracción se corre hacia ángulos menores pero ningún otro cambio es observado. Para granos que presentan esfuerzos no uniformes un gran ensanchamiento de la línea de difracción ha sido observado.

Cada grano en un agregado policristalino, normalmente tiene una orientación cristalográfica diferente de su vecinos. Considerando como un todo, las orientaciones de todos los granos pueden ser aleatoriamente distribuidos en relación a algún marco de referencia, o ellos pueden tender a un cluster, a un mayor o menor grado, alrededor de alguna orientación en particular ú orientaciones. Cualquier agregado caracterizado por la última condición se dice tener una orientación preferencial ó textura la cual puede ser definida simplemente como una condición en la cual la distribución de orientación de cristales es no aleatoria. La orientación preferencial es generalmente una regla, no una excepción y la preparación de un agregado con una orientación cristalina aleatoria es una materia difícil. La importancia industrial de la orientación preferencial surge del efecto, a menudo muy marcado, el cual tiene sobre todas, las propiedades macroscópicas de los materiales. Dado el hecho que la mayoría de cristales solos son anisotropicos, en otras palabras, tienen propiedades diferentes en diferentes direcciones, este sigue que un agregado con orientación preferencial

debe también tener propiedades direccionales para un mayor o menor grado. Es de anotar que la orientación preferencial es solamente una condición cristalográfica y nada tiene que ver con la forma del grano [94].

3.3.1.5. Análisis químico

Una sustancia dada siempre produce un patrón de difracción característico, si tal sustancia esta presente en estado puro o como un constituyente de una sustancia mezclada. Este hecho es la base para el método de análisis químico por difracción. Análisis cualitativo para una sustancia en particular esta acompañada por la identificación del patrón de tal sustancia. Análisis cuantitativo es también posible, debido a que las intensidades de las líneas de difracción debido a un constituyente de una mezcla depende de la proporción de tal constituyente en el especimen. La ventaja particular del análisis de difracción es que revela la presencia de una sustancia como una sustancia ya existente en la muestra, y no en términos de sus elementos químicos constituyentes. Análisis de difracción es útil siempre que sea necesario conocer el estado de la combinación química de los elementos involucrados o las fases particulares en las cuales ellos están presentes. Para sistematizar el análisis cualitativo a partir de espectros de difracción de rayos-X, Hanawalt en 1936, decidió describir cada patrón enlistando los valores de d e I de sus líneas de difracción y organizarlo en el patrón conocido de valores decrecientes d para las líneas mas intensas del patrón. Este procedimiento permitió clasificar los patrones conocidos y desconocidos mas rápidamente ya que el patrón obtenido por difracción de rayos-X, para cualquier sustancia esta caracterizado por un conjunto de líneas de posiciones 2θ y un conjunto de líneas de intensidades relativas I .

Los parámetros de red de un sólido binario de B en A, depende solamente del porcentaje de B en la aleación. Este hecho puede ser seguido por las bases del análisis químico de los parámetros medidos. Lo único que es necesario es una curva de un parámetro en función de la composición, la cual puede ser establecida midiendo el parámetro de red de una serie de aleaciones previas. Su precisión depende enteramente de la pendiente de la curva parámetro-composición. Éste método es aplicable únicamente para aleaciones binarias.

El equipo empleado para evaluar las propiedades estructurales a temperatura ambiente, fue un sistema marca Buker AXS Advance A8 (ver figura 3.1), el cual posee una fuente de radiación monocromática Cu-K α . Los difractogramas, fueron adquiridos en un rango espectral entre $5 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, con una longitud de onda de $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ y un ángulo de paso de $0,02^\circ$.

3.3.2. Espectroscopía μ -Raman

3.3.2.1. Efecto Raman

³Las moléculas consisten de átomos los cuales tienen una cierta masa y estan conectados por enlaces elásticos. Como resultado, ellos pueden desarrollar movimiento periódicos, teniendo grados de libertad vibracional. Todos los movimientos de los

³Toda la información que no sea referenciada en esta sección es tomada de [2]



Figura 3.1: Difractómetro empleado para realizar las respectivas medidas de difracción de rayos-X (XRD).

átomos en una molécula relativa a otra son una superposición de los también llamadas vibraciones normales, en las cuales todos los átomos vibran con la misma fase y frecuencia normal. Sus amplitudes son descritas por coordenadas normales. Moléculas poliatómicas con n átomos posee $3n - 6$ vibraciones normales (las lineales tienen $3n - 5$ vibraciones normales), las cuales definen su espectro vibracional. Este espectro depende de las masas de los átomos, su arreglo geométrico y la fuerza de sus enlaces químicos. Agregados moleculares tales como cristales o complejos se comportan como “supermoléculas” en las cuales las vibraciones de los componentes individuales son acopladas. En una primera aproximación las vibraciones normales no son acopladas, ellas no interactúan, sin embargo, la elasticidad de los enlaces no sigue estrictamente la ley de Hooke, por lo tanto, sobretonos y combinaciones de vibraciones normales aparecen. Espectrometros Infrarrojo y Raman son las herramientas más importantes para observar espectros de vibración. Dependiendo de la naturaleza de la vibración, la cual es determinada por la simetría de la molécula, las vibraciones pueden ser activas o prohibidas en el espectro Raman o Infrarrojo.

Cada átomo tiene tres grados de libertad, esta puede moverse independientemente a lo largo de cada uno de los ejes del sistema coordenado Cartesiano. Si n átomos constituyen una molécula, hay $3n$ grados de libertad de movimiento. Tres de estos grados (los de traslación) involucran movimiento de todos los átomos simultáneamente en la misma dirección paralela al eje de un sistema coordenado Cartesiano. Otros tres grados de libertad tampoco cambian la distancia entre átomos, ellos describen rotaciones, por ejemplo, alrededor del eje principal inercial elipsoide de la

molécula. Los restantes grados $3n - 6$ son movimientos, los cuales cambian las distancias entre átomos, que incluye la longitud de los enlaces químicos y el ángulo entre ellos. Dado que estos enlaces son elásticos, movimiento periódicos ocurren. Todas las vibraciones de una molécula idealizada resulta de la superposición de $3n - 6$ vibraciones normales no interactuantes.

De acuerdo a la mecánica cuántica la molécula puede tomar una cantidad de energía ($h\nu_S$) para alcanzar el primer estado vibracionalmente excitado. La dispersión inelástica de cuantos de luz de alta energía es llamado efecto Raman; las moléculas son irradiadas con radiación monocromática en la región del espectro ultravioleta, visible o infrarrojo cercano, cuyo cuanto tiene energía $h\nu_0$, durante un impacto inelástico de un cuanto de luz con una molécula, la energía vibracional $h\nu_S$ puede ser cambiada. Así, los cuantos de luz son dispersados los cuales tienen una energía mayor o menor, de acuerdo a:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm h\nu_S \quad (3.25)$$

donde $h\nu_S$ es la energía vibracional, $h\nu_R$ es la energía Raman. Al mismo tiempo, el cuanto de luz excitado es también elásticamente dispersado en un fenómeno conocido como dispersión Rayleigh. En este caso el cuanto dispersado tiene la misma energía $h\nu_0$ que la radiación de excitación. La dispersión Raman de moléculas simétricas obedece a reglas de selección estrictas, las cuales permiten o prohíben la actividad de ciertas vibraciones en este espectro. Cuando una molécula es expuesta a un campo eléctrico, los electrones y núcleos son forzados a moverse en direcciones opuestas, un momento de dipolo es inducido el cual es proporcional a la fuerza del campo eléctrico y a la polarizabilidad molecular α .

Un cuanto de luz $h\nu_0$ golpea una molécula, un proceso de dispersión elástica (dispersión Rayleigh) de cuantos con energía $h\nu_0$, tiene la más alta probabilidad de suceder. El proceso inelástico, durante el cual la energía vibracional es cambiada (dispersión Raman), tiene una probabilidad mucho más baja. A temperatura ambiente la mayoría de moléculas están en su estado vibracional base. De acuerdo a la ley de Boltzman, un número mas pequeño esta en estados vibracionales excitados. Por lo tanto, el proceso Raman, el cual transfiere energía vibracional a la molécula y abandona un cuanto de energía menor ($h\nu_0 - h\nu_S$) tiene una probabilidad mas alta que el proceso inverso. Mientras estudiaba espectros de fluorescencia, Stokes en 1852 postulo que la longitud de onda de la luz producida por fluorescencia o fosforescencia es siempre mayor que la de la luz excitadora, de forma análoga, las líneas Raman son referidas como Stokes (causadas por un cuanto de menor energía) y anti-Stokes (causadas por un cuanto de mayor energía). Por lo general, la intensidad de las líneas Stokes, son mayores que de las anti-Stokes. La relación de las intensidad de líneas Raman Stokes y anti-Stokes de la misma frecuencia de corrimiento hacen posible determinar la temperatura de una muestra. La intensidad absoluta de una línea provee información acerca de la estructura molecular (este muestra la modulación de la polarizabilidad molecular por una vibración). La flexibilidad de los electrones y del núcleo en una molécula depende de su distancia mutua, es decir, si la distancia es pequeña, un campo externo tiene una menor influencia en las partículas que si la distancia es grande. Por lo tanto, la polarizabilidad de una molécula puede ser modulada por una vibración. Con el fin de hacer el espectro Raman fácil

de evaluar, el corrimiento en la frecuencia es usualmente grabado; la radiación de excitación define la frecuencia de corrimiento cero. La descripción del efecto Raman, esta basada en la “teoría de polarizabilidad (Placzek, 1934)” la cual es válida en una buena aproximación, si la frecuencia de excitación ν_0 es mucho más grande que la frecuencia de la transición vibracional ν_V , pero menor que la frecuencia de la transición electrónica del estado excitado ν_e . Si, por otro lado, ν_0 se aproxima a ν_e , resonancia ocurre la cual realza considerablemente las intensidades de las líneas Raman, conocido también como efecto de resonancia Raman.

En espectroscopia vibracional, es común medir “frecuencias” en unidades de número de onda k (ondas por unidad de longitud), el cual es el recíproco de la longitud de onda λ . Las amplitudes absolutas de vibraciones normales son del orden de $1 - 10\mu\text{m}$.

Una vibración molecular puede únicamente ser observada en el espectro Raman si hay una modulación de la polarizabilidad molecular por la vibración:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \neq 0 \quad (3.26)$$

Si la ecuación anterior es satisfecha por simetría, entonces las vibraciones se dicen ser permitidas o activas en el espectro Raman; si no son satisfechas por simetría, se dicen ser prohibidas o inactivas.

Hay dos tipos principales de vibraciones: i) aquellas con cambio en la longitud del enlace son llamadas *vibraciones de estiramiento*; y ii) aquellas vibraciones en las cuales cambia el ángulo del enlace son llamadas *vibraciones de flexión y de torsión*. Las vibraciones de flexión deforman principalmente los ángulos de los enlaces para un átomo, mientras que las vibraciones de torsión cambian el ángulo dihedral entre planos definidos por los ligantes para ambos átomos de un enlace. El número de grados de libertad vibracional de una molécula no lineal con n átomos es $f = 3n - 6$, mientras que para una molécula lineal este número es de $f = 3n - 5$. Para una molécula no lineal y no cíclica con b enlaces químicos, el número de grados de libertad de estiramiento es $n_b = b$, mientras que el número de grados de libertad de flexión es $n_\phi = 4b - 3n + n_1$. Aquí n_1 es el número de átomos con un único enlace (terminal). El número de vibraciones de torsión es equivalente al número de enlaces sin terminal $n_T = b - n_1$. Las vibraciones normales observadas son una combinación lineal de estos grados de libertad. Adicional, combinaciones de vibraciones normales pueden ser visibles, por ejemplo, armónicos, suma y diferencia de tonos. La combinación de tonos usualmente muestra bandas débiles. Un sobretono de vibración (de una deformación) la cual tiene alrededor de la misma frecuencia que la vibración fundamental (estiramiento) de los mismos enlaces pueden mezclarse con dos bandas producidas por el fundamental o cercanamente de igual intensidad. Este efecto, el cual puede producir bandas de mas es llamada *resonancia Fermi* (Fermi 1931). Una condición necesaria para la resonancia Fermi es que los sobretonos y la fundamental deben pertenecer a la misma especie de simetría. Algunas vibraciones características han recibido un nombre descriptivo especial (Mecke 1932). Vibraciones de estiramiento de un grupo XY son llamadas $\nu(XY)$, vibraciones de deformación simétrica (ó tije-ra) de grupos XY_2 ó XY_3 son referidos como $\delta(XY_2)$ ó $\delta(XY_3)$, otras vibraciones de deformación son llamadas meneo $\omega(XY_2)$ (las cuales corresponden a un cambio de

ángulo entre el plano de un grupo de átomos y un plano con el resto de la molécula), balanceo $\rho(XY_2)$, ó torsión $\tau(XY_2)$.

3.3.2.2. Espectrómetro Raman

Espectrometros Raman, usualmente combinan una fuente de radiación, un arreglo de muestras, un dispositivo para dispersión espectral o selección de radiación, y un detector de radiación, conectado apropiadamente para facilidades de grabación y evaluación. Un espectrometro ideal graba completamente el espectro resuelto con una máxima razón de señal a ruido. Este requiere una mínima cantidad de muestra la cual es medida no destructivamente en un mínimo de tiempo, y este provee facilidades para almacenar y evaluar el espectro. Este también proporciona información concerniente a la composición, constitución y otras propiedades físicas. Para propósitos prácticos, es ventajoso usar cm en vez de m , entonces las dimensiones de la mayoría de fuentes de radiación, muestras y detectores son del orden de cm . Además, esta asegura coherencia con la unidad aceptada del número de onda cm^{-1} .

Cualquier sistema óptico transporta radiación electromagnética. Esta potencia radiada puede abarcar información en términos de distribuciones de longitud de onda, intensidad, polarización y fase en el espacio ó en el tiempo. Un sistema óptico es esencialmente constituido por elementos de imágenes, tales como lentes o espejos, o elementos conductores, tales como fibras ópticas. Un sistema óptico usualmente comprime una serie de elementos de imágenes. Estos son combinados con elementos los cuales producen o detectan radiación o interactúan en diferentes formas con este.

El espectro Raman al ser analizado contiene principalmente la radiación de excitación con la frecuencia ν_0 , la cual es resultado de la dispersión Rayleigh y Tyndall también como la reflexión y refracción para partículas. Esta radiación está acompañada por líneas muy fuertes, las cuales son debidas a vibraciones rotacionales y traslacionales de moléculas en la fase condensada, con corrimientos en el número de onda de alrededor de $80cm^{-1}$ de la línea de excitación. Las líneas Raman tienen una intensidad la cual es mas baja por muchos ordenes de magnitud, $10^{-6}..,10^{12}$. El ruido estadístico del flujo cuántico de la radiación de excitación y la “dispersión Rayleigh”, por ejemplo, el ruido de disparo, esta de acuerdo a la estadística de Poisson proporcional a la raíz cuadrada de la amplitud de la intensidad. Cuando el interferograma es transformado en un espectro, este ruido es distribuido y aparece como un ruido background a través de todo el espectro entero. Este es aun mas fuerte que la línea Raman mas fuerte. Estas múltiples desventajas han prevenido el uso de interferómetros para espectroscopia Raman. Sin embargo, si la línea Rayleigh son completamente eliminadas de la radiación a ser analizada, entonces el espectro Raman puede ser grabado.

Un láser es una fuente de radiación, la cual produce una muy alta radianza espectral en un pequeño rango espectral para una longitud de onda fija. Un láser combina una fuente de radiación con aislamiento espectral de su radiación “dos componentes importantes de un espectrometro”. La palabra láser viene de las siglas Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation. Los elementos esenciales de un láser son: un medio activo; un proceso de bombeo para producir una inversion de población; y una geometría disponible o elementos ópticos de realimentación. La mayoría

de láseres son esencialmente interferómetros cuyas cavidades contienen átomos ó moléculas en un estado el cual permite emisión simultanea de radiación, amplificando ondas estacionarias. Los láseres producen radiación coherente con una relación definitiva de fase entre las ondas por espacialidad también como por temporalidad. Láseres sintonizables permiten la selección de longitudes de onda de emisión con un rango definitivo de longitudes de onda. Ellas funcionan como fuentes de radiación y como monocromadores. Los láseres son fuentes de radiación ideales para espectroscopia Raman. Ellos usualmente tienen un gran resonador con ventanas altamente reflectivas, por lo tanto, la potencia de resolución puede ser muy alta.

La luz consiste de ondas electromagnéticas cuyas vibraciones son transversas a la dirección de propagación. Tales paquetes de ondas contienen rayos vibrando aleatoriamente de diferentes maneras. Si las vibraciones, sin embargo, exhiben alguna preferencia espacial entonces los rayos de luz se dicen estar *polarizados*. Cuando la vibración del vector eléctrico de la onda de radiación procede en un plano, la luz es linealmente polarizada. El plano de vibración en si es llamado el plano de polarización. La propagación de las ondas electromagnéticas pueden también proceder en una hélice con forma circular o elíptica. La radiación es entonces entendida ser polarizada circularmente o elípticamente.

El elemento fundamental de un espectrometro, el aparato espectral el cual es necesario para la selección o discriminación de la radiación de diferentes longitudes de onda, en conexión con elementos los cuales generan, transportan y detectan la radiación, permiten el uso de la espectroscopia vibracional. Los componentes de dicho sistema óptico son:

- **Fuentes de radiación:** Una transición permitida entre dos estados de energía $E_2 > E_1$ de un átomo, molécula o cristal, produce un cuanto de luz con energía $h\nu_{12}$. La transición inversa, de E_1 a E_2 , ocurre si un cuanto de luz $h\nu_{12}$ es absorbido.
- **Elementos los cuales producen imágenes de elementos anteriores a elementos posteriores:** Las lentes son los elementos de imágenes mas importantes. De acuerdo a las leyes de refracción, proveen imágenes de objetos radiantes. Las lentes más comunes tienen superficies esféricas o planas. Las lentes para las cuales converge el rayo de luz incidente son llamadas positivas; ellas pueden ser biconvexas, plano-convexas o del tipo de menisco convergente. Ellas se caracterizan por una distancia focal positiva. Las lentes para las cuales diverge el rayo incidente son llamadas negativas; pueden ser biconcavas, plano-concavas o del tipo de menisco divergente. Estas lentes se caracterizan por poseer una distancia focal negativa. Lentes con distancia focal positiva, son los más usados en Espectroscopia Raman.
- **Elementos los cuales conducen la radiación:** La fibra óptica fue originalmente desarrollada principalmente para enlazar comunicaciones. Ahora su importancia esta continuamente incrementando en muchas otras aplicaciones técnicas. En espectroscopia óptica, las fibras ópticas son usadas esencialmente para la investigación “en-línea“ de muestras remotas sin su transporte. La radiación laser puede ser transportada fácilmente por una fibra, pero su conexión a un espectrometro, principalmente necesita un envoltorio de fibras,

debido a que los espectrometros tienen una conductancia óptica la cual usualmente excede la de la fibra.

- **Elementos que transforman la radiación en señales eléctricas:** El detector de radiación es la parte esencial de cualquier espectrometro. Este emplea diferentes procesos elementales para transformar una entrada, por ejemplo, potencia radiada, irradiancia ó energía radiante en una salida, por ejemplo, carga eléctrica, una corriente o potencial. Este es grabado directamente como un espectro o procesado después de ser digitalizado con el fin de resolver problemas analíticos. La razón, entre el detector de salida y el detector de entrada, es definido como la responsividad del detector. Relacionado a la responsividad esta la eficiencia cuántica, la cual describe el número de eventos elementalmente producido por un fotón incidente. Algunos detectores de radiación, por ejemplo, detectores de fotoemisión (fototubos de vacío ó fotomultiplicadores) ó detectores semiconductores (fotodiodos ó fototransistores) producen directamente una señal eléctrica por efectos cuánticos. Su salida es fuertemente dependiente de la longitud de onda de la radiación detectada. Detectores térmicos, por ejemplo, termocuplas y termopilas, bolómetros, detectores piroeléctricos, ó detectores neumáticos y fotoacústicos graban un aumento en la temperatura a través de radiación y convierten esta en una señal eléctrica. Esta es proporcional al flujo de la potencia radiante, independiente de la longitud de onda. La salida de un detector exhibe fluctuaciones indeseables, las cuales son llamadas ruido. Este ruido puede ser clasificado como:

- *Térmico o ruido Johnson* debido a la agitación térmica de portadores de corriente en un elemento resistivo.
- *Ruido de temperatura* debido al proceso estadístico de intercambio de calor entre un detector y sus alrededores, el cual produce una fluctuación de la señal eléctrica.
- *Ruido de generación-recombinación* debido a la estadística de los portadores de carga.
- *Ruido de contacto* debido a fluctuaciones de corriente a través de los contactos eléctricos.
- *Ruido de radiación* debido a fluctuaciones estadísticas del flujo de fotones, de acuerdo a la estadística de Poisson.
- *Ruido de corriente oscura* debido a la suma del ruido de corriente en la ausencia de una señal.
- *Ruido de disparo*, el cual es la suma del ruido de radiación y la componente estadística del ruido de corriente oscura.

Dispositivos de carga acoplada, CCDs, almacenan la carga generada por un cuanto de luz. El patrón de carga corresponde al patrón de irradiación. Los CCDs tienen un sistema de detección multicanal simultanea. Enfriadores termoeléctricos basados en el efecto Peltier son usados para temperaturas por debajo de -30°C , las cuales son requeridas para el funcionamiento de la cámara CCD.

Si la radiación coherente con una muy alta intensidad es aplicada continuamente o como pulso, efectos no lineales pueden ser observados los cuales producen radiación Raman coherente. Esto es debido al momento dipolar molecular inducido por un campo eléctrico. Espectroscopia Raman no-lineal y sus aplicaciones son muy diferentes del efecto Raman *clásico* y difiere considerablemente en su alcance. El efecto Raman clásico produce solamente señales muy débiles. Hay dos técnicas las cuales realzan satisfactoriamente este efecto. La espectroscopia de resonancia Raman RRS es hecha usando la excitación de moléculas en un rango espectral de absorción electrónica. La espectroscopia Raman de superficie-realzada SERS emplea la influencia de pequeñas partículas de metal en el proceso elemental de dispersión Raman. Estas dos técnicas pueden aun ser combinadas en el efecto de resonancia Raman de superficie realzada SERRS. Tales espectros son grabados con los mismos espectrometros de un espectro Raman clásico, aunque diferentes condiciones de la excitación y técnicas especiales de la muestra son usadas. Todos los tipos de espectrometros deben tener medios para reducir la potencia radiante de la radiación de excitación acompañado por la radiación Raman, ya que las líneas Rayleigh tiene una potencia radiante la cual excede la línea Raman por alrededor de 10^6 a 10^{15} . Filtros de las líneas Rayleigh pueden ser producidos por interferencia de líneas de filtros también conocido como filtros notch, el cual específicamente refleja la línea Rayleigh.

3.3.2.3. Aplicaciones del espectro vibracional

Las siguientes características son las más relevantes para la aplicación del espectro vibracional en química y física:

1. Espectroscopía vibracional involucra diferentes métodos, los más importantes de estos son espectroscopia infrarroja (IR) y Raman.
2. Los espectros Raman de dos moléculas son diferentes, si estas moléculas tienen diferentes contribuciones, distribuciones isotrópicas, configuraciones, conformaciones o si sus ambientes son diferentes por cualquier razón.
3. Las sustancias definidas pueden ser identificadas por su espectro Raman e interpretado como huellas dactilares.
4. El espectro muestra ciertas bandas, por ejemplo, vibraciones características, las cuales son típicas de grupos de átomos en particular y las cuales son definidas por rangos definitivos de frecuencias e intensidades en el espectro Raman. Este puede ser empleado para la elucidación de la estructura molecular.
5. Estructuras moleculares pueden también ser derivadas del espectro empleando modelos de cálculo.
6. Las intensidades de las bandas en el espectro de una mezcla son usualmente proporcionales a la concentración de los componentes individuales. Así, es posible determinar la concentración de una sustancia o llevar a cabo un análisis multi-componente.

7. Espectro vibracional de sustancias en cualquier estado pueden ser grabados; el espectro de una sustancia en diferentes fases son similares, pero ellas difieren respecto a la actividad e intensidad de vibraciones, su frecuencia, ancho medio y la estructura fina de las bandas.
8. Los espectros Raman, pueden ser usualmente grabados de forma no destructiva. Después de que el espectro ha sido almacenado, la muestra puede ser recuperada y usada para otros propósitos.
9. El almacenamiento y evaluación del espectro Raman puede ser automatizado. El espectro puede ser obtenido en línea y en tiempo real.
10. El tiempo necesario para grabar un espectro vibracional es del orden de segundos a minutos o, con un equipamiento especial, puede ser aun menor.

Los espectros vibracionales contienen información acerca de cualquier aspecto de la estructura molecular. Esta información puede ser evaluada comparando el espectro Raman observado con aquel calculado de modelos de moléculas sistemáticamente modificados, hasta que el mejor ajuste sea alcanzado. Sin embargo, cálculos muy simples pueden ayudar a asignar las bandas observadas a características estructurales o a predecir los efectos de un cambio de la estructura molecular o del cristal como resultado de una reacción química o transición de fase. Estos modelos tratan las moléculas como sistemas de bolas, conectados por resortes donde usualmente se ignoran la anamorticidad y la interacción entre constantes de fuerza.

El espectro de vibraciones normales activas Raman, depende de si la muestra esta en estado sólido, líquido ó gaseoso. En el estado gaseoso, por ejemplo, acoplamiento de las transiciones vibracionales con los grados de libertad de rotación da surgimiento a bandas de rotación-vibración. Las estructuras de estas bandas caracterizan la forma de una molécula y su simetría. Líneas espectrales en bajas frecuencias raman son debidas a rotaciones puras y cuantizadas de las moléculas. Los espectros de muestras en estado líquido son dados por moléculas, las cuales pueden tener alguna orientación respecto al rayo del espectrometro. Como en gases, moléculas flexibles en un líquido pueden asumir cualquiera de las posibles conformaciones. Algunas bandas son anchas, allí ellas son la suma del espectro debido a diferentes complejos de moléculas interactuantes. Las vibraciones de red en cristales moleculares, dan surgimiento a bandas angostas y bien definidas. Espectros de moléculas en estado cristalino, por ejemplo, cristales moleculares, son obtenidos de moléculas las cuales estan fijas a posiciones (sitios) en la red. Como consecuencia, cualquier vibracion molecular es dividida en tantos componentes como moléculas presentes en la celda unidad. Su actividad Raman es determinada por la simetría de la celda unidad. Además, los grados de libertad de rotación y traslación de las moléculas para sus sitios son “congeladas” para dar surgimiento a vibraciones de red: vibraciones traslacionales de las moléculas para sus sitios y vibraciones de rotación alrededor de su eje inercial principal. El espectro vibracional de una molécula libre es modificado cuando este es introducido en un cristal molecular.

El alma de la química analítica es transformar propiedades físicas y químicas de una muestra en información acerca de su composición. Información concerniente a

todos los aspectos de la estructura molecular e interacciones intermoleculares es codificado en el espectro vibracional. El arte de la espectroscopia vibracional puede ser definido encontrando la aproximación óptima para extraer información del espectro de las moléculas y transformar este en respuestas relevantes a preguntas analíticas. Un espectro Raman consiste de bandas en las cuales los puntos vecinos están fuertemente correlacionados. Las líneas espectrales pueden ser descritas por funciones Gaussianas o Lorentzianas, en las cuales los parámetros definen la posición, intensidad y ancho medio. La información contenida de un espectro consiste por lo tanto de estos parámetros significativos de todas las líneas o bandas sin resolver. Esto se hace posible almacenando el espectro en una forma reducida.

La intensidad de una banda Raman está dada por el espectrometro y la muestra, que es proporcional al flujo de la radiación de excitación Φ_0 , la concentración c (moléculas por cm^3), la dispersión Raman molecular efectiva en la sección transversal y el espesor efectivo dispersado por la muestra. Los límites de detección de espectrometros dispersivos ha sido estimado estar alrededor de $10^{-12}g$ para analizar en la muestra. El ancho de las líneas en espectroscopia vibracional son una función de las condiciones de medida y del estado de la muestra. El ancho de la línea natural es alrededor de $10^{-8}cm^{-1}$ no es usualmente considerada. El efecto Doppler a temperatura ambiente contribuye $10^{-3}cm^{-1}$. La contribución debido a impactos e interacciones intermoleculares para un gas a $1mbar$ es de $10^{-5}cm^{-1}$ y para $1bar$ es de $10^{-2}cm^{-1}$. El ancho de la línea resultante en el espectro de cristales es del orden de $1 - 5cm^{-1}$ y para un líquido este puede alcanzar $20cm^{-1}$. Al reducir la temperatura de la muestra, la sensibilidad incrementa.

Análisis por difracción de rayos-X se ha convertido en un método estándar para elucidar la composición y estructura de los sólidos en química orgánica. Por lo tanto es a menudo debatible si es o no necesario emplear espectroscopia vibracional. Incuestionablemente, análisis XRD, es el método escogido para la determinación de detalles estructurales de compuestos complejos. En este caso, solamente ciertos elementos estructurales pueden ser identificados con la ayuda de espectroscopia vibracional. Además en ámbitos de química inorgánica, hay un interés incrementado en pequeñas moléculas reactivas para la discusión de estructura, enlaces y mecanismos de reacción. Espectroscopia vibracional en particular provee información acerca de la dinámica molecular y a menudo es posible calcular con precisión constantes de fuerza en pequeñas moléculas, junto con distancia entre enlaces y energía de enlaces, provee una buena medida de la fuerza del enlace. En química orgánica, el carbón y uno pocos elementos juegan un papel principal, mientras que en química inorgánica todos los elementos de la tabla periódica son involucrados. Espectroscopia vibracional de sustancias inorgánicas es por lo tanto un ámbito amplio.

No hay duda que la principal aplicación de espectroscopia vibracional en química inorgánica es el análisis de sustancias conocidas, de especies las cuales difieren una de otra respecto a las masas de los átomos involucrados y a su conectividad (geométrica y electrónica) exhibida para diferentes espectros vibracionales. Espectroscopia vibracional es por lo tanto básicamente empleada para detectar pequeñas cantidades de un cierto compuesto en un gran exceso de otros componentes. La espectroscopia vibracional es así un método estándar para identificar productos y para determinar su grado de contaminación por otros compuestos.

La intensidad de las bandas Raman, depende de la estructura electrónica de las especies, donde cambios en el momento dipolar ($\partial\alpha$) durante una vibración causada por cambios en la densidad de electrones ($I(\text{Raman}) \sim (\frac{\partial\alpha}{\partial Q})^2$). Q es la coordenada normal.

La situación enlazante determina el valor de las constantes de fuerza, y estas constantes juntamente son las responsables por la frecuencia observada. Las constantes de fuerzas son mucho más influidas por cambios en el enlace, que por la distancia. Sin embargo, las frecuencias también dependen de la situación de acoplamiento. Las constantes de fuerza de un enlace dado dependen principalmente de la posición de los átomos constituyentes dentro de la tabla periódica. En un periodo, la constante de fuerza incrementa con el incremento del número del grupo. En un grupo, las frecuencias decrecen con el incremento del periodo, entonces la fuerza del enlace decrece y la masa atómica incrementa. Entonces las constantes de fuerza son aproximadamente proporcionales al orden del enlace (simple, doble, triple). Un aumento en el número de coordinación disminuye la frecuencia. La constante de fuerza es un indicador sensitivo de pequeños cambios en los enlazamientos, esto significa que el gradiente de la curva de potencial cerca de la distancia de equilibrio es fácilmente afectado por cambios en la estructura electrónica. Solamente cálculos sofisticados de química cuántica hace posible describir la curva de potencial con suficiente precisión para obtener una constante de fuerza confiable.

La intensidad de la radiación dispersada por el efecto Raman (I_R), excitada con radiación de frecuencia ν_0 depende de:

$$I_R \sim N \cdot I_0 (\nu_0 \pm \nu_k)^4 \sum (\alpha'_{\rho\sigma})^2 \quad (3.27)$$

Donde I_0 , es la potencia de la radiación excitadora, ν_k es la frecuencia de la vibración normal k , $\alpha'_{\rho\sigma}$ es el cambio de las componentes de la polarizabilidad molecular con la coordenada normal y N es el número de moléculas por unidad de volumen involucrado en el proceso. La información concerniente a la identidad y cantidad de un compuesto es codificada en el espectro característico de las bandas (su posición, intensidad y forma). Para la determinación cuantitativa, una medida de intensidad tiene que ser llevada a cabo para cada análisis de investigación. Análisis cuantitativos son usualmente llevados a cabo comparando las cantidades medidas de la muestra a evaluar con aquellas de concentraciones estándar conocida. Debido a la unicidad del espectro vibracional de un compuesto, bandas individuales pueden a menudo ser encontradas, las cuales hacen posible llevar a cabo un análisis multicomponente, aun con mezclas de diez o más constituyentes. Otra ventaja es la extremadamente amplia variedad de muestras las cuales pueden ser analizadas por espectroscopia vibracional. En principio, es posible determinar compuestos en el rango de concentración desde partes por millón hasta un 100 %, con una desviación estándar menor o igual que el 1 %.

La relación que describe la intensidad de una banda Raman, está determinada por el número de moléculas dispersoras por unidad de volumen N , la dispersión diferencial sobre el área de sección transversal $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ y la intensidad del rayo laser incidente I_0 es:

$$I \sim NI_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (3.28)$$

Aquí, si la dispersión sobre la sección transversal $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ es independiente de la concentración y si la intensidad del rayo láser incidente I_0 permanece constante, entonces la intensidad de una banda es directamente proporcional a la concentración de la muestra. Esta concentración puede ser derivada del espectro de una muestra desconocida, directamente si el valor de la dispersión de sección transversal es conocida, ó por comparación con estándares de concentraciones conocidas. A menudo es posible usar el ancho de una línea como una medida de la intensidad, aunque, parece ser mejor emplear las áreas de las bandas para determinación cuantitativa.

La intensidad de una línea Raman es proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, los cuales son involucrados en el proceso de dispersión. La medida de intensidades puede por lo tanto ser usada para determinar concentraciones de compuestos. Sin embargo, hay que tener cuidado ya que las intensidades Raman son afectados por muchos factores experimentales.

Recientemente, la espectroscopía Raman ha sido empleada para estudiar satisfactoriamente la microestructura de películas delgadas amorfas de óxido metálicos de transición [4].

El análisis del espectro vibracional de un compuesto puede dar información adicional de la naturaleza del orden estructural a nivel microscópico, en particular puede ser útil siguiendo la evolución del material durante diferentes pasos de un tratamiento. La ausencia de picos en un espectro μ -Raman confirma una distribución desordenada con una baja actividad Raman [20]

El equipo empleado para la evaluación de los modos normales de vibración de los compósitos (ver figura 3.2), fue un LabRam HR800 Jobin Yvon Horiba de alta resolución, con una fuente de radiación monocromática de 473 nm, con una potencia de láser de 5.5 mW y un área de medida de 2 mm . Los espectros fueron adquiridos en el rango entre 100 y 3000 cm^{-1} .

3.3.3. Espectrofotometría UV-Visible

3.3.3.1. Generalidades

⁴Uno de los métodos fisicoquímicos más empleados en análisis es el de la medida de la absorción de energía radiante. La gran difusión de esta técnica es consecuencia de los siguientes factores: i) el amplio intervalo de longitudes de onda o de frecuencias de energía radiante y sus diferentes modos de interacción con la materia; ii) la existencia en el mercado de instrumentos de medida cada vez más precisos; iii) las ventajas inherentes al método. Generalmente, el análisis es muy rápido, una vez que se ha establecido el método, a no ser que se requiera un tratamiento previo para eliminar interferencias. La principal aplicación de este método es en la determinación exacta de cantidades de constituyentes y para el análisis de trazas. Dichos métodos son no destructivos y en general por tal importancia son los más utilizados en casi todos los laboratorios industriales, clínicos, de investigación o enseñanza.

⁴La información que no ha sido referenciada en esta sección fue tomada de [96]

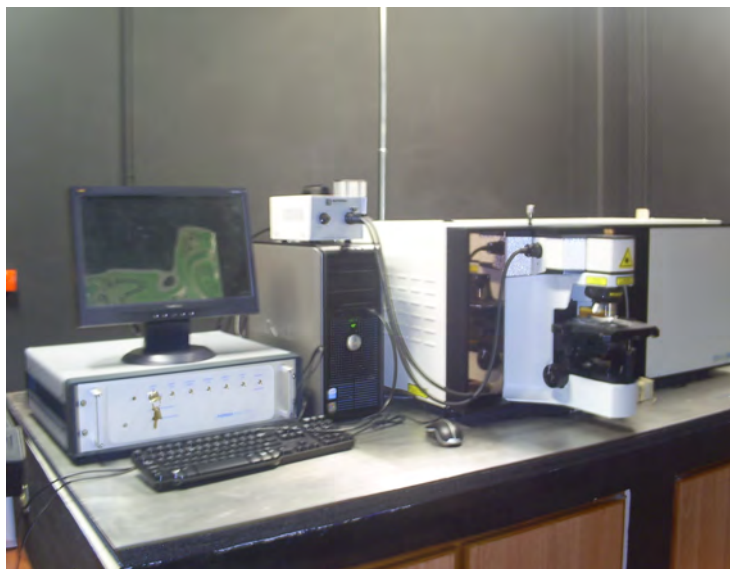


Figura 3.2: Microscopio Raman empleado para realizar las respectivas medidas de los modos normales de vibración.

La energía radiante se define como la energía transmitida en forma de radiación electromagnética. Puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de gran excitación, tales como las producidas por altas temperaturas o por descargas eléctricas. Esta energía puede ser absorbida, transmitida, reflejada y refractada por muchas sustancias en diferentes estados de agregación (sólido, líquido, disolución y gas) si la radiación incidente tiene una longitud de onda apropiada. Las radiaciones electromagnéticas muestran una doble característica. En difracción y refracción, la radiación tiene propiedades de onda, aunque no necesita de un medio físico para su propagación. En los fenómenos de emisión y absorción, la radiación electromagnética tiene también las propiedades de las partículas, llamadas fotones (del griego *phot*, perteneciente a la luz). El espectro electromagnético completo abarca más de 20 órdenes de magnitud de longitudes de onda; su representación, por tanto, suele hacerse a escala logarítmica. En espectrofotometría, la energía que incide sobre la muestra es una radiación monocromática (energía radiante de una sola longitud de onda, o por razones prácticas, una banda muy estrecha de longitudes de onda).

Los átomos, iones o moléculas pueden absorber radiaciones si la energía de los fotones es la de las frecuencias naturales de vibración de los electrones y/o de los átomos en la molécula. Se dice entonces que la materia que ha absorbido la energía ha pasado a un estado excitado. La relación de la energía muestra que la energía de los fotones aumenta con la frecuencia (o decrece con la longitud de onda). Los fotones de energía diferente (es decir, de energía radiante de distinta longitud de onda) producen efectos diferentes en el material absorbente. Longitudes de onda muy cortas (rayos gamma y cósmicos) pueden dar lugar a transformaciones nucleares (energías del orden de los MeV). Los rayos-X producen transiciones de los electrones en las capas

internas del átomo; la absorción de rayos-X es, por tanto, independiente del estado de combinación de los átomos (energías del orden de los KeV). La absorción de radiaciones de las zonas ultravioleta y visible del espectro afecta a los electrones de la capa externa (de valencia) de los átomos; de aquí que dependa del estado de combinación de los átomos (energías del orden de 1 a $25eV$). La absorción en el infrarrojo próximo altera las vibraciones de las moléculas (energías del orden de 0,01 a $1eV$). Cuando se absorbe energía en el infrarrojo lejano y en la región de las microondas se producen alteraciones en la rotación de las moléculas, necesitando energías bajas del orden de 10^{-3} a $10^{-5}eV$. Los procesos descritos son la base de todos los métodos espectrofotométricos. La energía absorbida por los átomos, iones o moléculas se disipa rápidamente dentro del material absorbente, normalmente en forma de calor; pero a veces puede ser reemitida como energía radiante (fluorescencia y fosforescencia) o puede iniciar reacciones químicas.

Las siguientes definiciones y símbolos han sido recomendados por la Comisión de Nomenclatura:

- **Transmitancia (T):** Es la relación entre la intensidad de radiación transmitida por una muestra (I) y la intensidad de radiación que incide sobre la muestra (I_0), medidos ambos en la misma posición del espectro y con la misma rendija, $T = \frac{I}{I_0}$. Se supone que el haz es de radiación paralela y que incide sobre las superficies planas y paralelas de la muestra, formando ángulos rectos.
- **Absorbancia (A):** Es el logaritmo en base 10 del recíproco de la transmitancia, T , en el que en disoluciones el disolvente puro es el material de referencia; esto es, $A = \text{Log}_{10} \frac{1}{T} = -\text{Log}_{10} T$. Si la transmitancia es medida en forma porcentual (%), entonces $A = 2 - \text{Log}_{10} T$.

3.3.3.2. Leyes de la espectrofotometría

Cuando un haz de energía radiante monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia “transparente”, parte de la energía es absorbida y el resto es transmitida (en realidad, también una pequeña parte es reflejada, por lo que cuando se diseña un aparato para hacer estas medidas se tiene en cuenta este factor, de tal forma que se elimine su influencia). Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda de la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, el color observado corresponderá a las longitudes de onda de la energía transmitida. Las leyes de la espectrofotometría se pueden enunciar como:

1. **Ley de Bouguer:** La energía radiante monocromática transmitida en un medio homogéneo isotrópico es proporcional a la energía radiante incidente; o bien, la relación entre la energía radiante transmitida I , y la incidente I_0 es una constante, T . La energía de radiación transmitida decrece en progresión geométrica cuando la longitud de camino óptico aumenta en progresión aritmética. Dicho de otro modo: capas de igual espesor absorben fracciones iguales de energía de una radiación incidente sobre ellas. $-\text{Log} T = \alpha l$, donde α , es el coeficiente de absorción del medio y l es el camino óptico (espesor).

2. **Ley de Beer:** Expresa la misma relación entre transmitancia y concentración del material absorbente que la ley de Bouguer entre transmitancia y camino óptico, es decir, que para un camino óptico dado, la transmitancia disminuye en progresión geométrica cuando la concentración (en disolución) aumenta en progresión aritmética $-\text{Log}T = \alpha c$, donde c , es la concentración.

Las leyes fundamentales de la espectrofotometría se obtienen por combinación de la ley de Bouguer con la de Beer, que en óptica son conocidas como la ley de Beer-Lambert, la ley de Beer o la ley de Beer-Lambert-Bouguer, que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha lc} = e^{-A} \quad (3.29)$$

El coeficiente de absorción (α), se define como [7]:

$$\alpha = \frac{4\pi k_\lambda}{\lambda} \quad (3.30)$$

donde λ , es la longitud de onda de la luz y k_λ es el coeficiente de extinción. El valor del coeficiente de absorción varía según los materiales y la longitud de onda. Ésta suele determinarse experimentalmente y la ley tiende a no ser válida para valores de $c \gg 0$, especialmente si el material dispersa mucho la luz. A partir de la ecuación anterior es posible definir la absorbancia en términos del coeficiente de absorción como [96]:

$$A = \alpha lc \quad (3.31)$$

Como l y c , son constantes para un material en particular, para fines experimentales se puede trabajar con la absorbancia o el coeficiente de absorción puesto que las dos son directamente proporcionales.

3.3.3.3. Espectrofotómetros

Algunos de los componente básicos de los diversos tipos de fotómetros contiene: una fuente de energía radiante, conectada directamente a un aparato divisor del haz luminoso, el cual hace pasar una parte a través de la muestra hacia la fotocelda y la otra a través del blanco de referencia hacia la segunda fotocelda. En los espectrofotómetros, el haz procedente de la fuente lumínica se dispersa en un espectro continuo al pasar a través de un prisma, o red de difracción. Los prismas y/o las redes de difracción, con sus accesorios, lentes, espejos y rendijas, se llaman monocromadores. De todas las longitudes de onda emitidas por la fuente luminosa puede seleccionarse para su empleo en las medidas una sola longitud de onda o, normalmente, una banda estrecha de longitudes de onda. Las distintas regiones del espectro requieren diferentes materiales de construcción, distintas fuentes de energía radiante y diferentes fotorreceptores. El fotorreceptor debe dar una respuesta tal que sea directamente proporcional a la energía radiante que llegue a él. Los fotómetros normalmente utilizados, usan celdas fotoemisoras, fotoconductoras o fotomultiplicadoras, termopilas o bolómetros. Estos detectores no son fidedignos, pero permiten amplificación de su

respuesta eléctrica antes de la medida o antes de dirigirla al registro gráfico. Los medidores de los aparatos, utilizan la respuesta amplificada del fotorreceptor, sobre el circuito de algún tipo de puente de Wheatstone, el cual actúa como equilibrador, indicando el equilibrio por una posición de cero (sin deflexión) sobre el medidor (galvanómetro). La respuesta del fotorreceptor, después de amplificada es registrada en una gráfica. Usualmente, hay una sincronización entre el registro gráfico y el elemento dispersante (prisma o red) con la función de transmitancia para dar lugar a una gráfica de la transmitancia en función de la longitud de onda.

Los datos espectrofotométricos pueden representarse mediante una gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda. Algunas sustancias exhiben una mayor o menor absorción en una región espectral amplia; otras pueden mostrar una absorción específica a una longitud de onda característica. Cada sustancia absorbente posee su espectro característico. Análisis del espectro de absorción óptica es una de las herramientas más útiles para entender la estructura electrónica de sólidos en cualquier forma, cristalina o amorfa.

3.3.3.4. Medida de las propiedades ópticas en materiales semiconductores

⁵ Las propiedades ópticas de un material, cambian o afectan las características de la luz que pasa a través de este, modificando su vector de propagación o intensidad. Las propiedades ópticas de varios materiales, están disponibles en la literatura de una u otra forma, publicadas en revistas, libros y handbooks o puestas en sitios web de varios investigadores, organizaciones o compañías. Hay disponible un número de técnicas experimentales para la medida de las constantes ópticas, entre ellas, se encuentra la elipsometría, la cual mide el cambio en la polarización de la luz incidente en una muestra a superficies con sensibilidad caracterizada y películas delgadas. La interacción de la luz incidente polarizada con la muestra causa un cambio en la polarización, el cual puede entonces ser medido analizando la luz reflejada por la muestra. Una de las medidas ópticas más populares y convenientes, involucra luz monocromática pasando a través de una muestra delgada y midiendo la intensidad transmitida como una función de la longitud de onda $T(\lambda)$, es usando un simple espectrofotómetro.

Las propiedades ópticas de semiconductores cristalinos en particular presentan diferentes procesos posibles de absorción, cuando se gráfica el coeficiente de absorción en función de la energía de la luz interactuante. Según la energía del fotón incrementa la absorción puede ser clasificada en los siguientes tipos: i) Reststrahlen o absorción de red, en la cual la radiación es absorbida por vibraciones de los iones del cristal, ii) absorción de portadores de carga libres, debido a la presencia de electrones libres y huecos, un efecto que decrece con el incremento de la energía del fotón, iii) banda de absorción de impurezas (usualmente angostas) debido a varios dopantes, iv) picos de absorción de excitones que son usualmente observados a bajas temperaturas y son cercanos al borde fundamental de absorción y v) banda a banda ó absorción fundamental de fotones, el cual excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. El último tipo de absorción tiene un gran

⁵La información que no es referenciada en esta sección fue tomada de [97].

coeficiente de absorción y ocurre cuando la energía del fotón alcanza la energía de brecha prohibida (band-Gap) E_g . Este es probablemente el efecto de absorción más importante. Los valores de E_g y su corrimiento de temperatura, $\frac{dE_g}{dT}$, son por lo tanto factores importantes en dispositivos optoelectrónicos basados en semiconductores. En aproximadamente todos los semiconductores, la E_g decrece con la temperatura, aquí el corrimiento de la absorción fundamental a longitudes de onda mayores.

La absorción banda-a-banda o absorción fundamental de radiación ocurre debido a la fotoexcitación de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Así, la absorción de un fotón crea un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia y requiere la conservación de la energía y el momento del electrón excitado, hueco y fotón. En sólidos cristalinos, como la estructura de bandas depende del vector de onda del electrón \mathbf{k} , hay dos tipos de absorción banda-a-banda correspondiente a transiciones directas e indirectas. En contraste, en sólidos amorfos, donde no existe orden de largo alcance solo las transiciones directas son significativas. Una transición directa es un proceso de fotoexcitación en el cual los fonones no son involucrados. Como el momento del fotón es despreciable comparado con el momento del electrón, cuando el fotón es absorbido para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, el vector \mathbf{k} de los electrones no cambia. Una transición directa en el diagrama E- \mathbf{k} es una transición vertical desde una energía inicial E y vector de onda \mathbf{k} en la banda de valencia a una energía final E' y vector de onda \mathbf{k}' en la banda de conducción, donde $k' = k$. El coeficiente de absorción α es derivado desde la probabilidad de transición en mecánica cuántica desde E hasta E' . La densidad de estados ocupados para E en la banda de valencia, desde la cual los electrones son excitados y la densidad de estados sin ocupar en la banda de conducción. Así α depende en conjunto de la densidad de estados mencionados anteriormente. Cerca de los bordes de absorción, la densidad de estados puede ser aproximadamente una banda parabólica y el coeficiente de absorción α es obtenido como una función de la energía del fotón:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

siendo la constante $B \approx \frac{e^2}{nch^2m_e^*} (2\mu^*)^{\frac{3}{2}}$, donde m_e^* y μ^* son las masas efectivas reducidas del electrón y el hueco respectivamente, n es el índice refractivo y E_g es la energía de brecha prohibida directa, mínimo $E_c - E_v$ para el mismo valor de \mathbf{k} . De hecho experimentos muestran este tipo de comportamiento para energías de fotón por encima de E_g y cercanos a E_g a temperatura ambiente. La extrapolación a cero de la energía del fotón da la energía de brecha prohibida E_g . Para energías de fotón muy cercanas a la energía del gap, la absorción es usualmente debida a la absorción de un excitón, especialmente a bajas temperaturas. En semiconductores de energía de brecha prohibida indirecta, la absorción de fotones para energías cercanas a E_g requiere la absorción o emisión de fonones durante el proceso de absorción. El inicio de la absorción corresponde a la energía del fotón ($E_g - h\Omega$), la cual representa la absorción de un fonón con energía $h\Omega$. Una vez que la energía del fotón es alcanzada, entonces el proceso de absorción del fotón puede ocurrir por la emisión de un fonón para el cual el coeficiente de absorción es mayor que para la absorción del fonón. En semiconductores degenerados, el nivel de Fermi surge en una banda; por ejemplo, este surge en la banda de conducción para un semiconductor tipo-n degenerado. En

estos semiconductores, los electrones en la banda de valencia pueden únicamente ser excitados a estados por encima de E_f en la banda de conducción, un poco más que en el fondo de esta. Entonces el coeficiente de absorción depende de la concentración de portadores libres. La absorción fundamental se dice entonces depender de la banda llena y hay un aparente corrimiento en el borde de absorción, llamado el corrimiento Burstein-Moss. Además, en semiconductores degenerados indirectos, la transición indirecta puede involucrar un proceso de dispersión sin fonón, tal como impurezas o dispersiones electrón-electrón, el cual puede cambiar el vector de onda de los electrones.

La absorción por impurezas puede ser registrada como los picos del coeficiente de absorción, que surgen debajo del fundamental (banda a banda) y absorción excitónica. La mayoría de ellos pueden estar relacionados a la presencia de impurezas ionizadas o, simplemente, iones. El origen de estos picos surge en la transición electrónica entre estados electrónicos de un ion y bandas de valencia-conducción ó transiciones intraiónicas. En el primer caso las características aparentes son líneas intensas y anchas mientras que en el último su apariencia depende fuertemente de si estas transiciones son permitidas o no por las reglas de selección de paridad. Para las transiciones permitidas el pico de absorción aparece ser muy intensas y anchas mientras que transiciones prohibidas producen picos débiles y estrechos.

En un semiconductor cristalino libre de defectos, existe una energía prohibida bien definida entre las bandas de conducción y de valencia. En contraste, en un semiconductor amorfo, la distribución de estados electrónicos en la banda de valencia y de conducción no termina abruptamente para los bordes de banda. En vez de eso, algunos de los estados electrónicos, referidos como estados de cola, invaden la otra región de gap vacío. Adicional a los estados de cola, hay otros estados localizados dentro de la región del gap. Estos estados de cola localizados en semiconductores amorfos surge como una consecuencia de defectos. Los defectos en semiconductores amorfos son considerados ser en todos los casos de partida de la coordinación normal de los vecinos mas próximos (o requerimientos de valencia normal). Ejemplos de defectos son rompimientos y enlaces colgados (típico del silicio amorfo) sobre y bajo átomos coordinados (tales como "alternacion de pares de valencia" en vidrios calcogenuro), huecos, poros, fisuras y otros defectos macroscópicos. Como estas colas y defectos profundos de estados son localizados y allí existe bordes de movilidad, las cuales separan estos estados localizados de sus contrapartes extendidas. Estas colas localizadas y profundos estados de defectos son responsables por muchas de las propiedades únicas exhibidas por semiconductores amorfos. A pesar de intensivos años de investigación, la forma exacta de la distribución electrónica de estados asociado con semiconductores amorfos permanece como materia de debate. Mientras hay aun algunas cuestiones sin resolver, hay un consenso general que las colas de estado surgen como una consecuencia del desorden (enlaces débiles y colgando) presentes dentro de la red amorfa y que el ancho de estas colas refleja la cantidad de desorden presente. La existencia de estados de cola en sólidos amorfos tiene un profundo impacto sobre la absorción óptica banda a banda. A diferencia del caso de un sólido cristalino, la absorción de fotones en un sólidos intrínseco amorfo puede también ocurrir para energías del fotón debajo del gap óptico, debido a la presencia de estados de cola en el gap prohibido. En un semiconductor cristalino, la

energía y el momento del cristal de un electrón involucrado en una transición óptica debe ser conservada. En un semiconductor amorfo, sin embargo, únicamente la energía necesita ser conservada. Como resultado, para transiciones ópticas causadas por energía de fotones mayores al gap en semiconductores amorfos, la aproximación de densidad de estados juntos no es aplicable. Dos aproximaciones son usualmente usadas para calcular el coeficiente de absorción en semiconductores amorfos. En la primera aproximación, uno puede asumir que el elemento de transición de la matriz es independiente de la energía del fotón que es absorbida. En la segunda aproximación, contrario a la primera, se usa la aproximación del dipolo. A partir de la primera aproximación, se observa la conocida relación de Tauc, para el coeficiente de absorción de semiconductores amorfos, es decir, $(\alpha E)^{\frac{1}{2}} \propto (E - E_g)$. Sin embargo, aplicando la segunda aproximación se obtiene que $(\frac{\alpha}{E})^{\frac{1}{2}} \propto (E - E_g)$, una leve dependencia funcional diferente. La primera aproximación ha sido usada ampliamente y satisfactoriamente para interpretar las medidas experimentales de muestras, las cuales soportan la relación de Tauc también como aquellas desviadas de esta.

Uno de los tratamientos clásicos de las propiedades ópticas de películas delgadas encontrado en la literatura permanece en el libro de O. S. Heavens primera publicación por Butterworths Scientific Publications en 1995 y subsecuentemente revisada y republicada por Dover en 1965 y en 1991. Además de dedicar muchas secciones del libro a los aspectos experimentales y prácticos de películas delgadas, el autor también presenta las ecuaciones de Maxwell para calcular la intensidad de la luz transmitida y reflejada por películas mono y multilaminares. Aunque la fotometría ha sido frecuentemente usada para caracterizar las propiedades ópticas de películas delgadas, elipsometría, o el estudio del estado de polarización de la luz reflejada o transmitida y su relación con las propiedades del material, ha llegado a ser un método de caracterización estándar y poderoso tal como la potencia computacional y son fácilmente disponibles.

Los fundamentos del borde absorción en semiconductores corresponde al umbral de la transición de carga entre la banda más alta llena y la banda más baja vacía. La intensidad de una onda óptica pasando a través de un sólido es atenuada por la absorción electrónica de la energía del fotón. El coeficiente de absorción (α) determina la absorción de energía en un sólido y puede ser usado en la ley de Beer, para obtener una expresión de la transmitancia para compuestos sólidos en forma de películas:

$$I_t = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-A} \quad (3.33)$$

donde l , es el espesor de la película. Por lo general la absorción es muy pequeña para fotones de energía mucho menor que la energía del gap e incrementa significativamente para fotones de alta energía. Este valor de la transmitancia T es válido para incidencia normal y para espesores mucho más grandes que α^{-1} , los efectos de interferencia debido a las reflexiones internas también como a la reflectividad para incidencia normal son despreciables.

La relación entre la absorbancia y la energía de los fotones incidentes, viene dada por:



Figura 3.3: Espectrofotómetro UV-Vis, empleado para la caracterización óptica de los materiales.

$$Ahv = lB(hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.34)$$

Donde hv es la energía del fotón incidente, B es una constante llamada el ancho del parámetro de borde y l el espesor de la película. El band-gap óptico de las películas es evaluado por extrapolación de la región lineal de la gráfica $(Ahv)^2$ vs hv a cero, es decir, al hacer la absorbancia cero en la ecuación anterior y hallar el valor de hv para el cual sucede esto se conoce como la energía de brecha prohibida. Este resultado sugiere que la energía de brecha prohibida puede ser obtenida por la gráfica del coeficiente de absorción ó de la absorbancia arrojando resultados totalmente confiables.

Los defectos presentes en la estructura cristalina para bandas prohibidas son responsables de la banda ancha de absorción alrededor de 1000 nm. Cuando en dicha gráfica la región de bajas energías esta dominada por una trenza exponencial, ésta está asociada con transiciones que involucran impurezas dentro del band-gap [7, 10, 15, 70].

El espectrofotómetro empleado para la obtención de los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda (ver figura 3.3), fue un Perkin-Elmer de doble rayo, infrarrojo de registro gráfico, con óptica de sal gema que cubre la zona de longitudes de onda de 2 a $16\mu m$. Está provista de accesorios para el análisis de gases, líquidos y disoluciones y sólidos finamente dispersos. Posee una amplia aplicación en la determinación de constituyentes de compuestos orgánicos. La muestra usada como referencia fueron los vidrios portamuestras y la transmitancia óptica fue adquirida en un rango espectral entre 400 y 700nm a condiciones ambiente.

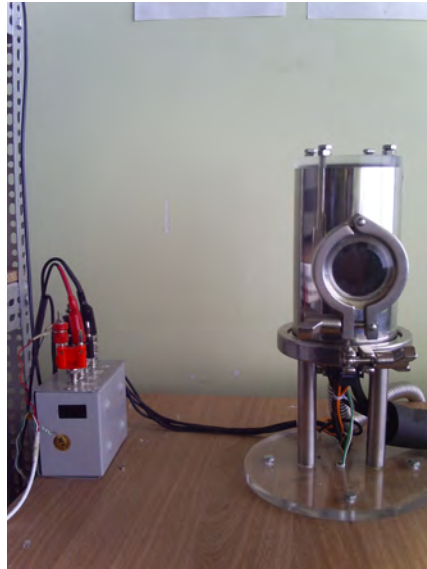


Figura 3.4: Equipo implementado para la caracterización eléctrica de materiales utilizando el método de la cuatro puntas convencional de van der Pauw.

3.3.4. Caracterización eléctrica

En este capítulo se presenta una descripción completa del equipo implementado, el cual es mostrado en la figura 3.4 para la medida de las propiedades eléctricas de las películas obtenidas utilizando el método de las cuatro puntas de van der Pauw, iniciando con una breve introducción sobre las propiedades eléctricas de los materiales, haciendo énfasis en el modelo de conducción por polarones (responsable de la conducción eléctrica en V_2O_5).

3.3.4.1. Generalidades

Clásicamente, se describe la conducción eléctrica como el movimiento de partículas eléctricamente cargadas (electrones, huecos, iones) a través de un medio físico (materia). El transporte de las cargas puede ser una consecuencia de la existencia de un campo eléctrico o debido a un gradiente de concentración en la densidad de carga (difusión). Los parámetros físicos que gobiernan este transporte dependen de las propiedades del material en el que se produzca. Por lo general la conducción eléctrica se puede cuantificar a través de una magnitud denominada la corriente eléctrica (I) que representa la razón entre la cantidad de carga (Columbio, C) y el tiempo en segundos. La conducción eléctrica en materiales está bien descrita por la ley de Ohm, la cual establece que la corriente eléctrica que circula a través de un material es proporcional al campo eléctrico aplicado sobre éste, es decir:

$$J = \sigma E \quad (3.35)$$

Donde J es la densidad de corriente y se refiere a la cantidad de portadores de carga que atraviesan un área determinada en una unidad de tiempo, σ es la conductividad eléctrica y se refiere a una propiedad característica que está asociada a la facilidad con la que las partículas cargadas pueden circular a través del material, y E es el campo eléctrico aplicado sobre dicho material. El recíproco de la conductividad se denomina la resistividad (ρ) y su definición es completamente inversa. Para materiales conductores se puede demostrar fácilmente, que si $J = \frac{I}{A}$ y $E = \frac{V}{d}$, donde I es la corriente que circula sobre el conductor, A es el área de sección transversal, V es la diferencia de potencial generada en los extremos y d es la longitud del material. La resistividad puede ser escrita como:

$$\rho = \frac{V A}{I d} \quad (3.36)$$

Al término $\frac{V}{I}$, comúnmente se le conoce como la resistencia eléctrica (R) y da información de la corriente generada por una diferencia de potencial aplicada sobre el material. R , en general, depende de la geometría de la muestra que se este midiendo. Se denomina como la resistencia eléctrica R de la materia como la medida de la dificultad o facilidad que encuentra el movimiento de los electrones para circular a través de dicha materia. Esta definición es válida para corriente continua (corriente constante en el tiempo) y para corriente alterna (que cambia con el tiempo) cuando se traten elementos resistivos puros, es decir, sin componentes inductivas ni capacitivas. Cuando la materia no se comporta como un elemento resistivo puro (sus componentes inductivas y capacitivas son diferentes de cero), la oposición presente a la circulación de corriente recibe el nombre de impedancia. En la antigüedad, la resistividad o la conductividad, se consideraba como una propiedad intrínseca de los materiales, la cual no depende de ningún factor geométrico y podría definir las propiedades del tipo de material al cual se estaba haciendo referencia según su clasificación eléctrica (conductor, semiconductor ó aislante). Posteriormente, con la fabricación y estudio de nuevos materiales se logro identificar que la conductividad (resistividad) por si sola no clasifica el comportamiento eléctrico de los materiales y se hizo necesario encontrar otro método o procedimiento que pudiera garantizar su plena caracterización eléctrica. De acuerdo a esto la variación de la resistencia eléctrica con la temperatura nos da la información necesaria para cumplir con los requisitos expuestos anteriormente. Según el comportamiento de la resistividad eléctrica de un material respecto a la temperatura pueden ser clasificados como⁶:

- **Materiales conductores:** Son aquellos en los cuales la resistividad eléctrica aumenta a medida que la temperatura lo hace. $\rho \approx \rho_0(1 + \alpha\Delta T)$, donde ρ es la resistividad eléctrica para un valor de temperatura determinado, ρ_0 es el valor de la resistividad eléctrica para una temperatura de referencia (por lo general 20°C) y ΔT es la diferencia entre la temperatura a la cual se desea obtener el

⁶Dentro de esta categoría cabe resaltar que no es posible incluir aquellos materiales llamados superconductores, debido a que estos deben cumplir una condición adicional a la de temperatura.

valor y la temperatura de referencia. Esta expresión es válida para valores no muy altos de temperatura.

- **Materiales semiconductores:** Son aquellos en los cuales la ρ disminuye a medida que la temperatura aumenta. $\rho \approx \rho_0 e^{\frac{E_a}{K_B T}}$ (o una forma similar que involucra exponenciales), donde E_a se denomina energía de activación y corresponde a la energía necesaria para activar térmicamente los portadores de carga del material, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y ρ_0 es una constante que puede ser aproximadamente independiente de la temperatura.
- **Materiales aislantes:** Son aquellos en los que la resistencia eléctrica permanece aproximadamente constante a medida que la temperatura aumenta.

El comportamiento de los materiales conductores en función de la temperatura, puede ser fácilmente entendido como iones presentes en la red, actuando como osciladores, donde la amplitud de cada uno de estos está directamente relacionado con la energía interna del sistema (temperatura). A medida que se aumenta la temperatura, también lo hace la amplitud de cada uno de los osciladores, afectando el recorrido libre medio del número de portadores de carga libre (electrones), reduciendo su movilidad y por ende aumentando el valor de la resistencia eléctrica. Para los materiales semiconductores, el análisis correspondiente, se hace tomando en cuenta el incremento del número de portadores a medida que aumenta la temperatura, el cual es un fenómeno más predominante (sobre el aumento en la amplitud de las oscilaciones) y justifica la mejora en la conducción eléctrica. De forma análoga, para materiales aislantes, la respuesta eléctrica está asociada con la deficiencia de portadores de carga, que prácticamente es independiente de la temperatura.

3.3.4.2. Propiedades eléctricas de materiales semiconductores

Se dice que un semiconductor intrínseco, es aquel que posee un número igual de portadores tipo n a un número de portadores tipo p , es decir no existen niveles intermedios energéticos entre la banda de valencia y la banda de conducción, de tal forma que todos los portadores de carga son generados térmicamente y son iguales. Para un material intrínseco se puede considerar que la $E_a = \frac{E_g}{2}$.

Diversos criterios pueden enunciarse para clasificar los sólidos. Uno de ellos es la conductividad eléctrica σ . En el caso de los semiconductores, a temperatura ambiente, normalmente poseen conductividades eléctricas comprendidas desde 10^4 a $10^{-10} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Sin embargo la diferencia entre materiales metálicos, aislantes y semiconductores está crucialmente ligada a la temperatura. Los semiconductores son con frecuencia dopados con otros materiales (impurezas) para aumentar su conductividad y generar en ellos características de uso tecnológico. En su estado puro y a temperaturas bajas poseen una conductividad relativamente baja por lo que pueden ser denominados aislantes. Los portadores de carga en los semiconductores se mueven siguiendo un parámetro estadístico delimitado por la función de Fermi, $f(E)$, distribuyéndose en dos bandas de energía conocidas como banda de conducción y de valencia. La primera banda posee mayor energía que la segunda y están separadas

por una zona que no tiene estados de energía disponible para los electrones de enlace, denominada brecha de energía. De la magnitud del ancho de esta zona, depende la conducción en un semiconductor.

La conductividad eléctrica en semiconductores intrínsecos es apreciable cuando los electrones saltan de la banda de valencia, dejando huecos, a la banda de conducción, manteniéndose una concentración de electrones n igual a la concentración de huecos p [45].

La dependencia de la resistencia con la temperatura es muy interesante, de aquí es posible determinar muchos parámetros tales como el coeficiente Seebeck, energía de activación (E_a), estructura de bandas y el coeficiente de resistencia de temperatura (TCR), el cual es un parámetro determinante, para el uso de películas en sistemas para sensar variaciones de la temperatura con cambios en la resistencia eléctrica. Este parámetro puede ser determinado de la relación [7, 98]:

$$TCR = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \quad (3.37)$$

Donde R es la resistencia de la película a 22°C. Dependiendo del modelo empleado para la resistencia eléctrica en función de la temperatura el valor del coeficiente de resistencia de temperatura varía.

La movilidad (E) para saltos a través de estados localizados, normalmente está dado por:

$$\mu(E) \sim \left[\frac{eR^2(E)}{kT} \right] \nu_{ph} e^{-2\alpha R} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (3.38)$$

Donde, R es la distancia promedio entre saltos y es una función de la energía. El término $e^{-2\alpha R}$ describe el solapamiento de las funciones de onda en las vecindades de los sitios de salto, mientras que $\nu_{ph} e^{-\frac{W}{kT}}$, representa la probabilidad de salto de un electrón local a un nuevo sitio [7].

Un gran número de materiales aislantes aparecen amorfos y son conocidos por exhibir un flujo de corriente que incrementa aproximadamente exponencialmente con la raíz cuadrada del voltaje aplicado. Este tipo de características voltaje-corriente es usualmente aparecido para el mecanismo de emisión Schotkky donde los electrones son emitidos desde el electrodo del material hasta la barrera interfacial. Muchas películas delgadas de dieléctricos y semiconductores exhiben una gráfica corriente-voltaje de la forma:

$$I \propto e^{\frac{\beta E^2}{kT}} \quad (3.39)$$

Donde I es la corriente, $E = \frac{V}{d}$ el campo eléctrico aplicado, d es el espesor de la película, V el voltaje aplicado, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y β esta dado por:

$$\beta = \beta_{PF} = 2\beta_S = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

Donde β_S y β_{PF} son los coeficientes bajando campo de Schottky y Poole-Frenkel, respectivamente y e es la carga electrónica [6].

3.3.4.3. Polarones

Un polarón es una cuasipartícula compuesta por un electrón y un campo de deformaciones asociado. Cuando un electrón se mueve lentamente por el interior de un cristal puede producir una deformación en la red cristalina que lo rodea al interactuar con los átomos próximos. Esta deformación se liga al electrón que la ha creado y se desplaza junto a él a través de la red, dando lugar a un polarón.

En años recientes, trabajos teóricos por varios autores han probado una base para el entendimiento de la conducción en óxidos de metales de transición y otros materiales donde la interacción entre electrones y fonones ópticos es fuerte. En particular es predicho que, si la interacción es suficientemente fuerte, un “pequeño polarón” será formado y para una temperatura suficientemente alta este se moverá por un proceso de salto con movilidad de la forma $\mu_0 e^{-\frac{W_H}{kT}}$ (W_H es la energía de salto del polarón). Un muy diferente tipo de movimiento de salto ha sido también descrito en la literatura. En este, un electrón se mueve por saltos térmicamente activados desde un estado localizado a otro, una energía de activación siendo requerida por cada salto debido a que los estados localizados tienen energías cuantizadas extendiéndose sobre un cierto rango. La localización no es una consecuencia de la interacción con fonones, pero debería ocurrir en sólidos rígidos y es causado por campos aleatorios de electrones o por un arreglo desordenado de átomos: el salto, sin embargo, es debido a un intercambio de energía con fonones. El mejor ejemplo conocido de este proceso es la conducción de impurezas en germanio dopado, donde la localización es debida a campos aleatorios montados por centros minoritarios cargados. Si dos centros tienen niveles de energía cuantizados diferentes por W_D , la probabilidad por unidad de tiempo que un electrón salte desde el estado bajo hasta el alto es proporcional a $e^{-\frac{W_D}{kT}}$ (W_D es la energía de activación para el salto debido al desorden). En conducción de impurezas de óxidos semiconductores, ambos W_D y W_H afectan la conductividad.

Para entender el movimiento de polarones en una red molecular, consideremos dos moléculas idénticas, 1, 2. La probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón salte de una molécula a otra es proporcional a $e^{-\frac{W_H}{kT}}$, donde W_H es a menudo menor que la mitad de la energía del polarón W_P . Ha sido mostrado que la energía de ambas moléculas con el electrón sobre este es claramente $4W_H$, refiriéndose a este proceso como “salto asistido por fotón”. Cuando un electrón se transfiere de una molécula a la siguiente pueden ser considerados dos casos: i) El caso adiabático donde el electrón va hacia adelante y hacia atrás varias veces durante cada excitación de la red, aquí las moléculas están suficientemente cerca para que un electrón experimente tunelamiento de uno al otro y regrese varias veces durante un estado excitado del sistema. El polarón es térmicamente activado sobre la barrera de potencial a lo largo del estado bajo adiabático y la movilidad es de la forma $\mu = \mu_0 e^{\frac{W_H}{kT}}$; ii) El caso no adiabático cuando el electrón tiene una baja probabilidad de hacer transferencia durante cada excitación. Sin ahora algún campo aleatorio en el sólido separa la energía de un electrón de los dos centros por W_D (como en la conduc-

ción de impurezas), se encuentra que la energía de activación W depende de ambas contribuciones W_D y W_H . Uno de los más llamativos e importantes resultados de teoría de polarón para una red cristalina es que para bajas temperatura energías del punto-cero permite al polarón moverse de molécula en molécula sin activación térmica, llevando su polarización con este. El polarón entonces se comporta como una partícula pesada moviéndose por el mecanismo usual de bandas. La transición desde el comportamiento de salto a banda ocurre para una temperatura T_t y la movilidad para bajas temperaturas varía de forma inversa con la temperatura. Para un cristal a temperaturas intermedias, como la temperatura es bajada el proceso multifonón es congelado y al final una temperatura es alcanzada donde la principal contribución es de saltos en los cuales un solo fonón óptico es absorbido y emitido.

Teoría de polarones ha sido aplicado a redes moleculares, preferiblemente a sulfuros y óxidos de metales de transición. La posibilidad de que un electrón en un cristal iónico pueda ser atrapado por la nube de polarización la cual es formada alrededor de esta, fue primero predicho por Landau. Para una gran distancia entre la energía potencial del electrón con otro electrón en un cristal es $\frac{e^2}{\kappa r}$, mientras que si los iones no pueden moverse este podría ser $\frac{e^2}{\kappa_\infty r}$, donde κ , κ_∞ son las constantes dieléctricas estática y a altas frecuencias. Así la energía potencial en el pozo de potencial debido al desplazamiento de los iones es dado por $V_p(r) = -\frac{e^2}{\kappa_p r}$, donde $\frac{1}{\kappa_p} = \frac{1}{\kappa_\infty} - \frac{1}{\kappa}$. Este potencial puede ser tomado como un potencial de auto-atrapamiento del electrón en sí mismo; el electrón “excava su propio pozo de potencial“. Al hacer una aproximación tosca para el movimiento del electrón en el pozo de potencial a un potencial r_p se encuentran dos aproximaciones limitantes: i) La masa efectiva del electrón es tan alta que la energía cinética debida a su localización en el pozo es despreciable, entonces r_p debe ser algo menor que la distancia inter-ionica. Este puede ser calculado si el espectro fonónico es conocidos, o estimado si todos los fonones ópticos son asumidos tener la misma frecuencia. El polarón en este caso es llamado “pequeño polarón”, la energía es construida a partir de los siguientes términos a) La energía requerida para polarizar el medio y b) la energía potencial del electrón bajando, así la energía del polarón viene dada por $-W_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\kappa_p r_p}$, donde r_p es el radio del polarón. Esta fórmula trata el medio como un continuo. ii) El otro extremo es el “gran polarón“, el cual ocurre cuando la masa efectiva no es grande. Los óxidos de metales de transición son extremadamente anisotrópicos, lo cual se ve reflejado en m^* , no se considera el tratamiento para el caso intermedio (entre pequeños y grandes polarones). Como expresión el movimiento del pequeño polarón, todas las consideraciones anteriores aplican excepto que W_H no es necesariamente igual a $\frac{1}{2}W_p$. Las fluctuaciones térmicas pueden producir un pozo en un átomo y uno en el átomo adyacente, los cuales son de la misma profundidad, tal que un electrón puede saltar de un átomo al siguiente. Si los átomos están lo suficientemente apartados tal que la nube de carga no se solapa apreciablemente, entonces la energía que produce la configuración esta hecha de los siguientes términos:

- La energía requerida para que el electrón surja desde la configuración del pozo de potencial de dos átomos, para el electrón en equilibrio en un átomo a la configuración en la cual el electrón pueda saltar, que es igual a W_p .
- La energía liberada en el desplazamiento relajado de los iones el cual causa el

pozo de potencial en el átomo (1) y es igual a $-\frac{3}{4}W_p$.

- La energía requerida para formar el pozo en el átomo (2) la cual es $\frac{1}{4}W_p$. Esta es sumada a $W_H = \frac{1}{2}W_p$. Sin embargo si los dos pozos están suficientemente cerca uno del otro para que se solapen las dos nubes de polarización, W_H es disminuida y elementalmente electrostática.

En bandas rígidas (es decir que los iones de la red son mantenidos rigidamente en su lugar), los polarones no pueden ser formados.

En V_2O_5 la banda d esta vacía en el cristal puro estequiométrico, los electrones pueden ser introducidos por reducción lo cual produce donores. Para los óxidos de metales de transición uno espera un solapamiento entre las funciones d sea a través de los iones de oxígeno. En los materiales que no poseen electrones d en el estado estequiométrico, los electrones que son provistos por donores se moverán en la banda la cual tiene una interacción débil con O^{2-} y es por lo tanto estrecha. Formación de pequeños polarones, como la observada para V_2O_5 es por lo tanto más probable.

La atracción entre el polarón y el centro es de tipo Coulombiana, sugiriendo que r_p para un polarón enlazado es probablemente más pequeño que para un polarón libre. Así un polarón enlazado puede ser pequeño, mientras que el polarón libre es comparativamente más grande. La energía de enlace E_c de un polarón a un centro de carga, normalmente esta dado por $E_c = e^2/\kappa d$, donde d es la distancia desde la carga positiva atrapada en el centro (entre 3 y 4 Å) [99].

En el regimen no adiabático, la conductividad (asumiendo un número constante de portadores de carga) podría estar dado por (Austin y Mott 1969):

$$\sigma = \sigma_0 T^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{W}{kT}} \quad (3.41)$$

Algunos estudios sugieren que una gráfica de $\ln(\sigma T^{\frac{3}{2}})$ contra T^{-1} por encima de $370K$, muestra que, en este rango de temperatura, el modelo del pequeño polarón puede ser aplicado. La energía de activación W , puede ser deducida de la pendiente de esta curva [76].

3.3.4.4. Implementación de un Equipo para la Caracterización Eléctrica de Materiales

Como uno de los objetivos principales de este trabajo de investigación, consiste en la medición de propiedades eléctricas sobre las películas sinterizadas, se implemento un equipo para dicho fin. En primera instancia se configuraron los instrumentos de medición para caracterizar propiedades eléctricas de muestras convencionalmente consideradas como estándar, utilizando el método de las cuatro puntas con la técnica de van der Pauw (ver Apéndice A). En la aplicación de está técnica se ejecuta una sola medición de la muestra, siempre inyectando una corriente entre dos contactos al material y tomando la lectura de voltaje entre los otros dos contactos. Es necesario realizar un cambio en la dirección de la corriente sobre la película para ayudar a reducir factores que puedan ser parásitos en las mediciones a efectuarse, tales como efectos de pequeños aumentos en temperatura como producto del paso de la corriente sobre la superficie de la película. Para efectuar las mediciones se configuró un juego

Tabla 3.3: Materiales empleados (Hardware), para estudiar las propiedades eléctricas de materiales en forma de película.

INSTRUMENTO	FUNCIÓN
Keithley Modelo 6220	Fuente de corriente de alta precisión D.C.
Agilent Modelo 34420A	Nanovoltímetro
Termocupla tipo K	Sensor de temperatura
NI USB Modelo 9161	Transductor de temperatura al PC
Taishi XMTG	Controlador de temperatura
Sistema de refrigeración	Controlador de temperatura
Bomba rotatoria de paletas Moldeo Pascal 2005-SD	Bomba de vacío
PC	Computadora: Pentium 4 - windows XP
PCI-GPIB (IEEE-488.2)	Interfase IEEE - GPIB

de medidores de voltaje y de corriente. Un estudio de dichas mediciones ayudó a reconocer y corroborar comportamientos de conducción eléctrica en los materiales observados.

El montaje experimental que permitió medir propiedades eléctricas, consta fundamentalmente de dos partes: Los equipos de medición, los cuales conforman el “hardware” y una unidad básica de control remoto, lo que se supone sea el “software”.

Actualmente, se encuentran múltiples mecanismos de interconexión entre un dispositivo transductor y un PC. Se trata de interfaces de comunicación que reciben señales de transductores y las convierten a lenguaje de máquina para su posterior tratamiento y control. En este trabajo se empleó un “Bus” de datos IEEE - 488 (abreviación para Institute of Electrical and Electronics Engineers, por sus siglas en inglés), comercialmente conocido como PCI-GPIB 488-2 (Peripheral Component Inteconnect-General Purpose Instrument Bus, por sus siglas en inglés). Usando la interfase GPIB se logró un acople de medidores que aparece resumido en la tabla 3.3. Se acondicionó un programa de lenguaje gráfico en computadora (ver tabla 3.4), con rutinas en que los instrumentos ejecutan comandos de adquisición de datos y así obtener información de la medición sobre las películas trabajadas. El equipo implementado está diseñado de tal forma que los aparatos utilizados están enlazados a una computadora de tal manera que los medidores, envían la información de los mismos y a su vez controla y monitorea su estado de funcionamiento. Todo lo hace a través de “paneles virtuales” que simulan los dispositivos electrónicos. Los componentes del montaje experimental se presentan a continuación de una forma más específica:

1. **Fuente de corriente modelo 6220:** Este elemento es bastante versátil y posee diversas funciones. Esencialmente se empleó como alimentador de corriente. Su rango de trabajo es desde $1nA$ hasta $0,105A$.
2. **Nanovoltímetro Agilent modelo 34420A:** Con este instrumento se pueden

Tabla 3.4: Materiales empleados (Software), para estudiar las propiedades eléctricas de materiales en forma de película.

PROGRAMAS	CONTROLADORES (DRIVERS)
LabView 8.0	Control fuente de corriente Termómetro Nanovoltímetro

obtener medidas de voltaje en rangos muy bajos, hasta un orden de 10^{-9} V, gracias a su cualidad de lecturas con bajo ruido.

3. **Termocupla tipo K:** Este elemento, consiste de dos delgados alambres de Alumel-Cromel el cual permite cuantificar cambios en la temperatura como cambios en la resistencia eléctrica del dispositivo.
4. **NI USB Modelo 9161:** Este instrumento, permite la conexión de hasta 5 termocuplas diferentes para sensar temperatura, en diversos rangos, de acuerdo a la termocupla que se utilice. Posee una resolución de aproximadamente $\pm 0,001^\circ\text{C}$.
5. **Taishi XMTG:** Dispositivo diseñado para controlar la temperatura de un sistema, por medio del control del paso de la corriente para hornos eléctricos y fue utilizado para aumentar la temperatura de la muestra a analizar (temperatura máxima de trabajo 600K).
6. **Sistema de refrigeración:** Consiste de un sistema de refrigeración líquido convencional, compuesto por una bomba que hace circular el líquido refrigerante (Etilenglicol) y un radiador como disipador grande. En el equipo, es utilizado para reducir la temperatura hasta 0°C .
7. **Bomba rotatoria de paletas modelo Pascal 2005-SD:** Es una bomba rotatoria, para propósitos general y utilizado en aplicaciones no-corrosivas, que alcanza hasta un vacío del orden de 10^{-4}mbar y fue empleada para generar vacío sobre la cámara donde se lleva a cabo la medida.

Para hacer mediciones de las propiedades eléctricas desde la unidad remota, se configuró un panel frontal virtual que facilita la interacción con tres instrumentos al mismo tiempo. En la figura 3.5 se puede apreciar la forma en que están dispuestos los equipos físicamente. En la figura, es posible identificar: 1) el sistema de refrigeración, 2) la cámara de vacío donde es aislada la muestra, 3) el controlador de temperatura, 4) La bomba de vacío, 5) la caja de conexiones eléctricas entre los aparatos de control y medidas con la muestra, 6) el nanovoltímetro, 7) la fuente de corriente y 8) el transductor de la termocupla para la obtención de la temperatura. Todo el sistema acoplado, es llevado a un PC usando un panel frontal virtual mediante una interfase GPIB (ver figura 3.6). El panel virtual consiste de:

1. En la parte superior izquierda del VI (Instrumento Virtual), aparece una breve descripción del programa, con algunas sugerencias y precauciones importantes



Figura 3.5: Fotografía de la disposición física de los equipos utilizados para la medida de las propiedades eléctricas de materiales.

a la hora de realizar medidas; un directorio para especificar el archivo a crear (con formato .txt) y el botón “OFF”, para detener la adquisición de datos.

2. En la parte inferior izquierda, aparecen los controladores de la fuente de corriente, en donde se indican la corriente y el voltaje compliance de trabajo.
3. En la parte central inferior, aparecen el tipo de termocupla a trabajar (especificado por el operario), los datos suministrados por el nanovoltímetro y el sensor de temperatura.
4. En la parte inferior derecha, se especifica el tiempo de espera (time delay) en milisegundos, que corresponde al tiempo medio entre medidas y sirve para controlar la velocidad de medición. En general para valores superiores a quinientos milisegundos los datos son confiables. La última casilla, corresponde al valor obtenido de la resistencia eléctrica ($\frac{V}{I}$).
5. En la parte central, se muestra la adquisición de datos (resistencia eléctrica y temperatura) en tiempo real.

Los datos ingresados al programa, son llevados directamente al algoritmo en donde se encuentran las respectivas ecuaciones. El código del programa mostrado en la figura 3.7, permite cargar las ecuaciones, como un caso estructurado dentro de la rutina que se sigue dentro del programa elaborado para medir la resistencia eléctrica. Cada control virtual está respaldado por secuencias gráficas de comandos contenidos en cajas, es decir los drivers o controladores. Cada grupo de cajas, conforma un nodo. Todas las cajas están contenidas en diagramas de bloques, los cuales se ejecutan de acuerdo al flujo de los datos, los cuales van siempre de derecha a izquierda. Los datos

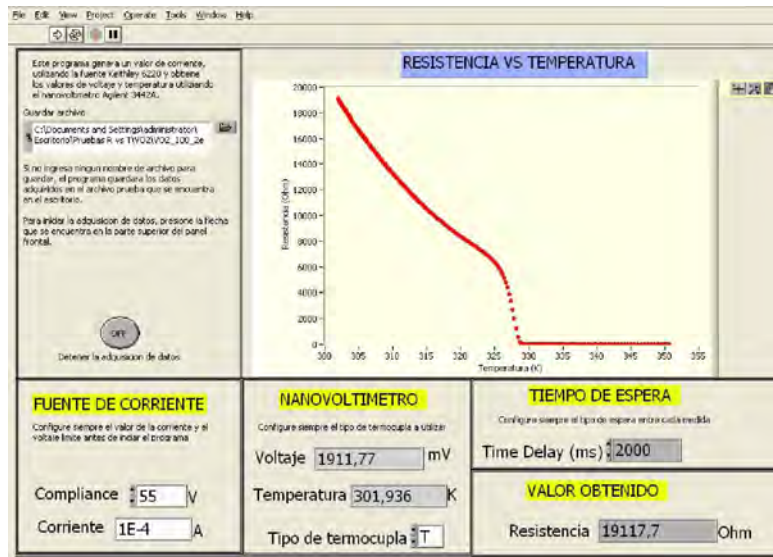


Figura 3.6: Panel frontal virtual, visualizado en el monitor del PC, para el control y adquisición de datos de las medidas eléctricas.

empezarán a fluir por los nodos, solo si están disponibles en terminales de entrada (casillas de entrada de parámetros en el panel frontal), al finalizar la rutina, los nodos suministran la información procesada en terminales de salida (visualizadores en el panel frontal).

El diagrama de bloques del programa diseñado, puede ser explicado en diez pasos:

1. Inicializa la comunicación, entre el PC y los instrumentos de control y de medida para la adquisición de datos en el siguiente orden: a) Fuente de corriente, b) Nanovoltímetro y c) Sensor de temperatura.
2. Verifica que los datos suministrados a la fuente de corriente, estén dentro del rango de trabajo del equipo.
3. Escribe el dato de compliance, en la fuente de corriente el cual ha sido suministrado por el operador.
4. Envía el dato del tiempo de espera (Time delay), en milisegundos.
5. Compara el valor de la corriente a configurar la fuente, con unos valores preestablecidos ($1\mu\text{A}$ y 1mA), para escoger la rutina sobre la cual será enviado el dato.
6. Realiza el proceso completo de una medición: a) Escribe el dato respectivo de la corriente suministrada por el operador, b) espera el tiempo especificado en el time delay para estabilizar el valor suministrado, c) obtiene el valor del voltaje medido por el nanovoltímetro, d) obtiene el valor de la temperatura sensado por la termocupla, e) Invierte la corriente de trabajo sobre la fuente,

- f) espera el tiempo especificado por el operario (time delay), para estabilizar la corriente suministrada, g) mide el valor del voltaje para la respectiva corriente, h) obtiene el valor de la temperatura en este instante.
7. Los valores del voltaje obtenidos por el nanovoltímetro son promediados para eliminar la resistencia de contacto y los efectos térmicos sobre la interfaz, de igual forma para los valores de temperatura para obtener un valor más exacto.
 8. Los valores del voltaje promedio son divididos entre la corriente (constante), para obtener el valor de la resistencia eléctrica. Posterior a esto dichos valores con los de temperatura son tomados para ser graficados en el panel frontal del programa.
 9. Todos los datos anteriores (temperatura, voltaje, corriente, resistencia eléctrica), son almacenados en un archivo con extensión .txt.
 10. Los procedimientos anteriores son repetidos el numero de veces que indique el operador, el cual termina la adquisición cuando el operador presione el botón de terminar la medida, en este instante se cierra la comunicación con el sensor de temperatura, el nanovoltímetro y la fuente de corriente.

Para realizar las medidas, la muestra es colocada sobre un horno de cobre, el cual está conectado al sistema de refrigeración, dentro de una cámara, que está conectada a la bomba de vacío. Cuando el sistema es sellado herméticamente y se procede a realizar vacío, el sistema de refrigeración es encendido y el sistema es llevado aproximadamente hasta 0°C, por último el sistema de control (manejado desde el PC) se pone en marcha, de igual forma que el horno y se dispone en modo medición hasta 300°C. Sobre la parte inferior del horno está conectada una termocupla tipo K, que permite sensar los cambios en la temperatura.

Para contactar las películas se utilizó un sistema, mostrado en la figura 3.8, que consiste de alambres de plata, este material fue escogido como contactos, debido principalmente debido a su baja capacidad de oxidación con la temperatura. La geometría dispuesta es en forma cuadrada, a una distancia aproximada de 2 milímetros. Como primera medida, se realizan las 8 diferentes mediciones de voltaje (a una misma corriente) para obtener el valor de la resistividad eléctrica y verificar la posibilidad de realizar dicha medida utilizando el método de van der Pauw (con el criterio del factor de geometría f). Los alambres de plata que van conectados a la muestra, poseen conexiones hacia una caja aislada, donde cada conexión es enumerada para su identificación. Dicho tablero de conexiones está conectado adecuadamente a cada instrumento de medida.

En general, para este tipo de medidas, la unión del alambre de plata con la superficie de las muestras medidas funcionó muy bien con pintura de plata, no solo por su alta conductividad eléctrica y estabilidad a elevadas temperaturas, sino también por la adherencia y dureza que adquiere al secar. Esto permite que los alambres de plata posean un buen contacto con la muestra, evitando que estén posicionados en falso y resulten en contactos eléctricos vacilantes. Sin embargo esta virtud puede potencialmente convertirse en una desventaja, ya que películas que no posean la suficiente adherencia y sean sometidas a dichas medidas RT (Resistencia

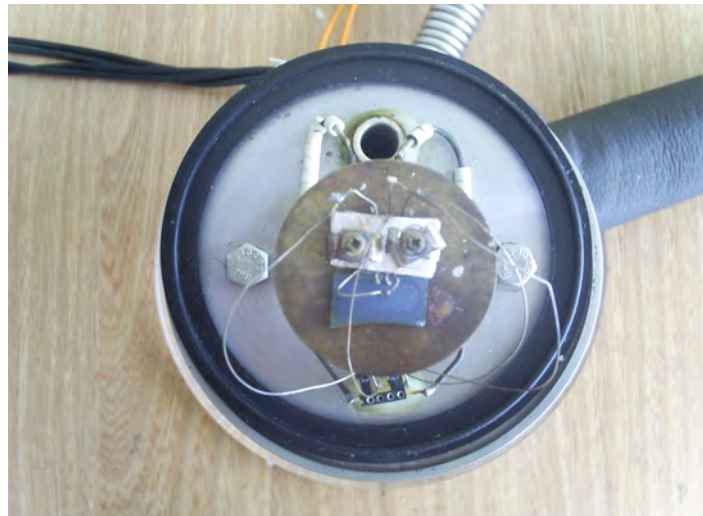


Figura 3.8: Fotografía del sistema de contacto (térmico y eléctrico) de las muestras para ser caracterizadas.

eléctrica vs Temperatura), pueden ser fácilmente desprendidas del sustrato y por consiguiente degradadas durante la medida.

Por otra parte, este tipo de medidas puede ser considerado como una medida de la calidad de adherencia de las películas obtenidas por cualquier método.

Se hicieron medidas en películas de dióxido de vanadio (figura 3.9-a), crecidas por Magnetron Sputtering RF [100, 101], preparadas por colaboradores del Laboratorio de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca, dirigido por el Dr. Gilberto Bolaños. La película fue contactada como se explicó anteriormente para realizar medidas de resistividad eléctrica usando el método de van der Pauw.

A temperatura ambiente, la resistencia eléctrica de la película de dióxido de vanadio era del orden de $10^4 \Omega$. Cuando se calentó la muestra, la resistencia empezó a descender gradualmente, cada valor fue tomado en un lapso de tiempo de tres segundos. Para la película depositada, ocurre un importante cambio en su valor de resistencia, el cual sucede el rango entre 65 y 73°C, al punto de caer cuatro ordenes de magnitud. Después la resistencia se mantiene aproximadamente constante, más allá de los 73°C, en un orden de $10^0 \Omega$.

Cuando se alcanzó una temperatura suficiente para observar completamente el fenómeno, la película se dejó enfriar cortando la corriente al horno, se refrigeró el sistema y fue llevado hasta la temperatura inicial, se repitió la medida, observándose un comportamiento idéntico, como si se tratara de un proceso reversible, con una histéresis no mayor de 0,3°C (correspondiente a un 0,4 %). Al regresar a temperatura ambiente la película vuelve a adquirir el mismo valor de resistencia, dentro del error experimental. El procedimiento descrito anteriormente se reprodujo dos veces más, al medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura usando el método de las cuatro puntas de van der Pauw y verificó la reproducibilidad del equipo

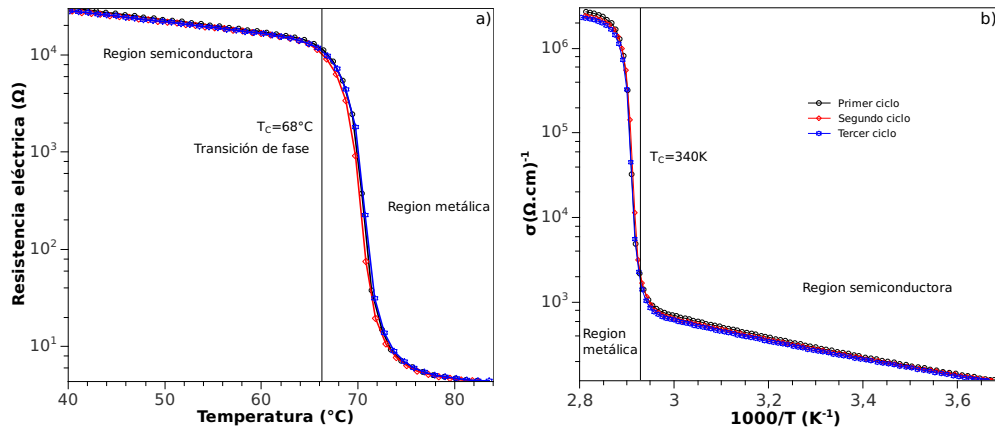


Figura 3.9: a) Medida de la resistencia eléctrica en función de la temperatura del dióxido de vanadio para tres ciclos consecutivos y b) Conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura.

implementado.

En la figura 3.9-b se muestran los resultados obtenidos de la conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura. Allí se observa como la conductividad va aumentando cuando aumenta la temperatura, indicando un aumento en la concentración de portadores de carga. Antes del crecimiento abrupto de la conductividad, la película muestra un comportamiento de material semiconductor, el comportamiento lineal de la conductividad (en escala logarítmica), en función del inverso de la temperatura (para la región semiconductor), permite identificar el valor de su pendiente el cual está asociado con la energía de activación en impurezas del material semiconductor. A partir de las medidas realizadas las energías de activación promedio para los portadores de carga fue de $(0,217 \pm 0,004)\text{eV}$ con una desviación del 1,7% entre medidas y está acorde para películas delgadas de VO₂ [102].

Para cristales de VO₂ en la fase semiconductor, la resistencia R puede ser determinada por la concentración de portadores intrínsecos y la movilidad por:

$$R = R_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (3.42)$$

Donde R_0 es la resistencia cuando $T \rightarrow \infty$, E_a es la energía de activación y k es la constante de Boltzmann. Reemplazando este valor en la definición del Coeficiente de Resistencia de Temperatura (TCR), definido en el capítulo 3, se obtiene que:

$$TCR = -\frac{E_a}{kT^2} \quad (3.43)$$

Esto significa que para una cierta temperatura, el TCR es proporcional a la energía de activación del VO₂ en su fase semiconductor y físicamente representa la variación porcentual de la resistencia eléctrica por cada grado kelvin. El valor encontrado para la película de VO₂ fue en promedio de $-2,89\%/K$ a temperatura ambiente y está en concordancia para películas obtenidas por el método de sol-gel [103]. El signo negativo representa, que a medida que la temperatura aumenta,

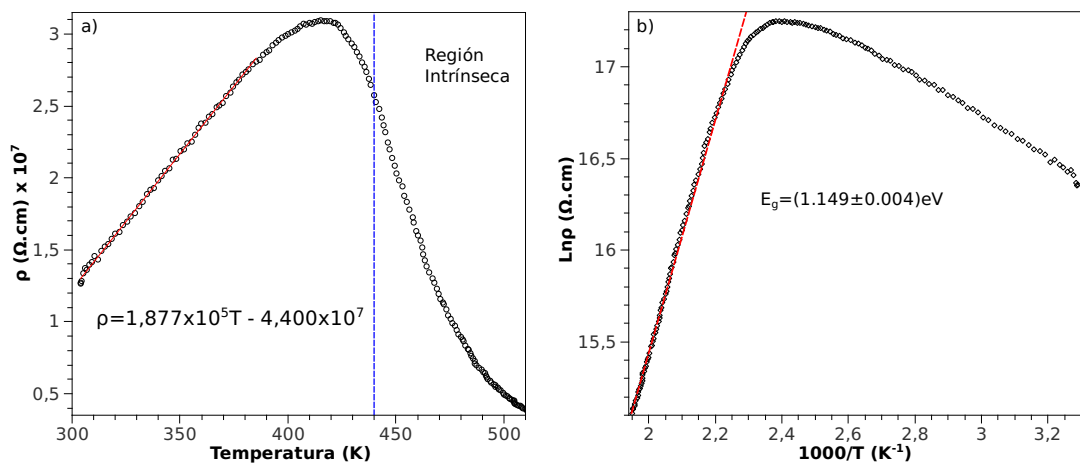


Figura 3.10: a) variación de la resistividad eléctrica con la temperatura para un sustrato comercial de silicio altamente orientado (111). b) Gráfica de la región intrínseca para determinar la energía de brecha prohibida (Band-Gap).

la resistencia eléctrica disminuye, el cual es un comportamiento propio de materiales semiconductores.

De acuerdo a los trabajos previos, la temperatura crítica puede ir de 55 a 68°C y su valor depende de las condiciones de crecimiento de la película y la orientación y composición del sustrato. Par este trabajo se determinó que la temperatura crítica se encuentra en el intervalo de temperatura en donde la resistencia eléctrica se reduce abruptamente, destacando la temperatura en donde el valor de la conductividad cambia más rápidamente. Esto también se define tomando, desde la gráfica, la derivada de máximo valor en la trayectoria de la curva formada durante la transición de fase estructural [45].

El cambio en la resistencia eléctrica sobre la región de la transición de fase, se encuentra entre ≈ 15000 y 8Ω , lo que confirmó el funcionamiento correcto, primero del sensor de temperatura y segundo de las medidas de resistencia eléctrica. Además de lo expuesto anteriormente, las propiedades como su transición característica en el infrarrojo, que también cambia drásticamente en la transición de fase, hacen que las películas de VO_2 sean usadas en el campo tecnológico de sensores.

Estudios de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, sobre sustratos de silicio comercial (con orientación preferencial (111)), fueron realizados para corroborar el correcto funcionamiento del equipo implementado (ver figura 3.10), mostrando poseer dos regiones características, la primera llamada intrínseca en la cual hay aproximadamente igual concentración de electrones y huecos (temperaturas por encima del ambiente), mientras que la segunda (región cercana a la temperatura ambiente), las impurezas residuales (átomos) de elementos desconocidos presentes en la mezcla son responsables por las propiedades de transporte eléctrico. Esta última región presenta un comportamiento del tipo metálico, cuyo ecuación característica (válida en el rango entre $300K \leq T \leq 385K$), es mostrada en la figura 3.10-a. El rápido decrecimiento de la resistividad con la temperatura en el rango intrínseco resulta del incremento en la concentración de electrones y huecos los cuales surgen

de la excitación térmica de electrones para llenar la banda de conducción. Estudios teóricos sugieren que la resistividad ρ debería variar como [47]:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (3.44)$$

Donde ρ_0 es una constante relacionada con el valor de la resistividad eléctrica cuando $T \rightarrow \infty$, k_B es la constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$), T es la temperatura absoluta y E_g es la separación en electronvoltios entre la parte superior de la banda llena (banda de valencia) y la parte inferior de la banda de conducción (ó también conocida como energía de brecha prohibida). Los resultados obtenidos con el equipo implementado sobre el sustrato de silicio, presentaron una resistividad de la película alrededor de $(1,27 \pm 0,12) \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, donde dicho valor depende de la presencia de impurezas y ha sido estimado que idealmente el silicio puro debe tener una resistividad alrededor de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ [47]. A partir de la figura 3.10-b y la ecuación 3.44, es posible obtener el valor de la energía de brecha prohibida, el cual fue de $1,149 \pm 0,004 \text{ eV}$ y está en concordancia con lo reportado en la literatura [47].

3.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

⁷ En esta sección damos una idea general sobre la técnica conocida como Differential Scanning Calorimetry (DSC), la cual fue usada en este trabajo de investigación principalmente para determinar la temperatura de fusión del Poly(ethylen glycol), en las medidas de las propiedades eléctricas con el fin de no degradar las respectivas muestras. Sin embargo, información complementaria fue obtenida y discutida.

3.3.5.1. Generalidades

Calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés DSC) es la técnica de análisis térmico mas ampliamente usada, disponible para el análisis y provee un método fácil y rápido para obtener gran información acerca del material. Este ha encontrado uso en un amplio rango de aplicaciones incluyendo polímeros y plásticos, comidas, farmacología, vidrios, cerámicos, proteínas y materiales vitales en la ciencia; de hecho virtualmente cualquier material, permite el análisis a medidas rapidas de propiedades básicas del material.

Un analizador DSC mide el cambio de la energía ocurrido cuando una muestra es calentada, o enfriada o mantenida isotérmicamente, junto con la temperatura para la cual estos cambios ocurren. Los cambios de energía permiten al usuario encontrar y medir las transiciones que ocurren en la muestra cualitativamente y anotar la temperatura donde ellos ocurren y así caracterizar un material por procesos de fusión, medidas de transiciones vítreas y un rango de eventos mas complejos. Una de las grandes ventajas de DSC es que las muestras son encapsuladas muy fácilmente, usualmente con pequeña o sin preparación, lista a ser colocada en el DSC, tal que las medidas pueden ser rápidamente y fácilmente hechas.

La propiedad que es medida por DSC es el flujo de calor, el flujo de energía dentro o fuera de la muestra como una función de la temperatura o el tiempo y es

⁷Toda la información presentada en esta sección ha sido tomada de [104]

usualmente medido en unidades de mW en el eje y . Donde mW es $\frac{mJ}{s}$ literalmente es el flujo de energía en la unidad de tiempo. El valor real de la medida de flujo de calor depende del efecto de la referencia y no es absoluto.

Dos convenciones diferentes existen para visualizar la curva de flujo de calor: uno muestra endotermias en la dirección hacia abajo, la otra hacia arriba. Tradicionalmente, el flujo de calor en sistemas endotérmicos son mostrados ir hacia abajo, donde las transiciones endotérmicas resultan en una temperatura diferencial negativa.

Cuando el barrido comienza, este toma un corto periodo de tiempo para que la energía sea transmitida a ambos la muestra y la referencia con el fin de producir la velocidad de calentamiento requerida, así hay siempre un periodo leve de inestabilidad al comenzar el barrido antes de que una velocidad estable de calentamiento (o enfriamiento) sea establecida. Este quizás aparezca como un paso endotérmico pero debe variar de barrido a barrido. Este periodo es denominado transitorio.

La transición vítrea (T_g) es la temperatura asignada a una región por encima de la cual materiales amorfos son fluidos o elásticos y por debajo de la cual ellos son inmóviles y rígidos, simplemente congelados en un estado desordenado. Estrictamente hablando, este estado desordenado congelado no es descrito como sólido (término el cual aplica al estado cristalino), pero materiales en este estado son duros y con frecuencia frágiles. Sin embargo este es un estado líquido congelado, donde el movimiento molecular puede ocurrir aunque sobre muy largo periodos de tiempo. Materiales en este estado líquido es definido ser un vidrio y cuando esta por encima de T_g es definido estar en un estado fluido o elástico. Materiales en su estado amorfo exhiben cambios muy substanciales en las propiedades físicas cuando ellos pasan a través de la transición vítrea y esta es una de las medidas de transición más comunes usando métodos térmicos. Esta es exhibida solamente por estructuras amorfas, materiales totalmente cristalinos no muestran esta transición, y representa las fronteras entre estados duros y suaves. Este tipo de transiciones son descritas como de segundo orden, donde la discontinuidad está en la derivada de segundo orden de la ecuación de la energía libre de Gibbs, respecto a la temperatura. Por lo tanto estas discontinuidades deberían ser observadas en la capacidad calorífica (flujo de calor) y compresibilidad isotérmica. La transición vítrea es un evento muy complejo y ha sido explicado de diferentes formas. Una aproximación involucra consideraciones de la energía implicada en movimiento. Para muy bajas temperaturas, las moléculas no tienen suficiente energía para moverse y los materiales son inmóviles y muy duros. Cuando ellos son gradualmente calentados, una molécula de típica cadena larga, exhiben pequeñas transiciones donde rotaciones y vibraciones de los grupos laterales o cadenas laterales pueden empezar, y en algunos casos dar una vuelta sobre el eje de las cadenas principales sobre sí mismas. Eventualmente, una temperatura es alcanzada donde una molécula completa de la estructura puede moverse independientemente de otra resultando en un debilitamiento significativo del material y esto es designado como la transición vítrea. Después de que una molécula ha pasado a través de T_g , este tiene una gran habilidad para moverse en varios movimientos moleculares, descritos como un incremento en los grados de libertad del movimiento. Para una molécula dada varios de estos movimientos pueden no estar bien definidos, pero ellos representan una forma adicional de absorber (o ceder) energía, lo cual significa que un incremento (o disminución) en el calor específico es

observado. El significado del T_g dependerá del contenido amorfo. Algunos materiales son totalmente amorfos y por lo tanto la T_g tendrá una influencia muy significativa sobre las propiedades de los materiales. Por ejemplo, termoplásticos totalmente amorfos llegan a ser fluidos por encima de T_g , donde materiales parcialmente cristalinos permanecen sólidos hasta que el punto de fusión es alcanzado. Materiales totalmente cristalinos, no muestran un T_g , sin embargo, aquellos materiales que son semi-cristalinos exhiben ambos una transición vítrea y una fusión. La altura de la transición T_g , es dependiente del contenido amorfo y puede proveer una medida de este. Materiales parcialmente cristalinos pueden también contener material amorfo, el cual no es totalmente libre de moverse debido a la proximidad a los cristales del material, y algunas moléculas individuales largas pueden ser parte amorfa mientras una sección diferente puede ser parte de una estructura cristalina.

La temperatura de transición vítrea esta influido por muchos parámetros incluyendo efectos de aditivos, la flexibilidad de los enlaces químicos en la molécula en si mismo (materiales con enlaces flexibles tienen bajas temperaturas de transición vítrea mientras que estructuras más rígidas tienen temperaturas de transición más altas).

El fenómeno de relajación entálpica usualmente da surgimiento a picos pequeños y a menudo resulta cuando se calienta un material el cual ha sido enfriado lentamente a través del T_g o mantenido justo debajo del T_g por un periodo de tiempo. Esto permite al material recocer (relajar) en un bajo estado entálpico. Una baja temperatura transición vítrea es asociada con un bajo estado entálpico, donde la transición vítrea de un material no es un evento termodinámico fijo y la temperatura de transición es dependiente en alguna medida de como este ha sido enfriado y el estado de la energía en el cual ha sido recocido. En el calentamiento de un polímero el cual ha sido recocido en un bajo estado entálpico un pequeño pico aparece casi como un rebasamiento, referido a un evento de relajación entálpica. Si el calentamiento es muy lento este pico puede no aparecer y un valor verdadero de T_g es entonces obtenido, pero a velocidades de barrido normales (10 o 20/min) un leve rebasamiento del valor real de T_g de un material recocido es a menudo observado.

A parte de cristales perfectos, todos los sólidos cristalinos contienen algún área de desorden o regiones de baja cristalinidad. Cuando estas regiones desordenadas forman el bloque del material, este se dice existir en una forma amorfa; por debajo de T_g esta se define ser como un vidrio. Sólidos amorfos pueden ser distinguidos de su contraparte cristalina por su falta de propiedades macroscópicas y microscópicas. Las formas amorfas de los materiales, son termodinámicamente menos estables (metaestables), que su forma cristalina correspondiente.

Una fusión cristalina es una de las medidas de transición mas comunes y aparece como un pico en el trazo de flujo de calor. Esta es descrita como una transición de primer orden teniendo una paso de discontinuidad en la derivada de primer orden de la energía libre de Gibbs. Para transiciones de primer orden:

$$dG = -SdT + VdP \quad (3.45)$$

Donde $S = -(\frac{dG}{dT})_P$ y $V = (\frac{dG}{dP})_T$, las discontinuidades son observadas en la entropía, entalpía o volumen. La primera derivada de una función escalón es un pico, tal que la curva de flujo de calor, el cual es la primera derivada de la curva de

la entalpía, muestra un pico de una transición de fusión.

Fusión es un proceso endotérmico donde la muestra absorbe energía con el fin de fundir. Integrando el área del pico da el calor de fusión ΔH_f y este puede ser un simple proceso pero requiere una cuidadosa escogencia de las posiciones del cursor para su integración.

3.3.5.2. Información obtenida a partir de los Termogramas DSC

El calor específico (capacidad calorífica C_p) de un material puede ser determinada cuantitativamente usando DSC y es designado C_p donde los valores son obtenidos para presión constante. Tradicionalmente, esta es hecha por sustracción de la línea base de la curva de flujo de calor. La curva de referencia sustraída contra un estándar da un valor cuantitativo de C_p .

La entalpía de un material es la energía requerida para calentar el material a una temperatura y es obtenida por integración de la curva de capacidad calorífica.

Las curvas de las derivadas son fácilmente obtenidas de la curva de flujo de calor vía un algoritmo matemático y ayuda con la interpretación de datos. Típicamente ellas pueden ayudar a definir cálculos de límites y pueden ayudar con la resolución de datos, particularmente donde el solapamiento de picos concierne. La primera derivada de la curva es útil para examinar transiciones paso a paso tales como la transición vítrea. La segunda derivada de un pico es más fácilmente interpretada que la primera. En este caso los datos son invertidos, pero cualquier hombro en los datos originales se resolverá en picos separados en la curva de la segunda derivada. Este es particularmente útil para examinar procesos de fusión para ayudar a identificar hombros en los picos debido a múltiples eventos. La segunda derivada produce un máximo o mínimo para cada inflexión de la curva original. Hombros en la curva original son mostrados como picos en la segunda derivada. Para el nivel de la derivada más alta el ruido generado es mayor, datos de alta calidad son necesarios para estudios de altas derivadas. Técnicas de suavizado son usadas en las curvas de flujo antes de generar una derivada y pueden también ser útiles. En general, eventos filosos e inflexiones producen las mejores curvas derivadas. Estudios a altas velocidades también producen muy buenas curvas derivadas donde la velocidad de cambio es incrementada.

En principio, la fusión de un simple cristal no debería producir un pico de forma simétrica, aunque en ocasiones este puede suceder. Cuando la fusión empieza, la muestra esencialmente permanece en la temperatura de fusión, mientras que sólido y líquido están en equilibrio y progresa la fusión. Éste resulta en un pico con una punta recta cuya pendiente refleja la velocidad de energía transferida a la muestra. El máximo del pico representa el final de la región de fusión en equilibrio y el trazo entonces retrocede a la línea base, la energía bajo la cola de la cima resulta de la energía necesaria para calentar la muestra líquida a la temperatura del horno. La forma del pico resultante no es simétrica y para bajas velocidad parece mas triangular. En un sistema de flujo ésta es la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia que crea la señal que es reportada como el flujo de calor. De esto se deduce que el punto de fusión de una muestra de un solo cristal es reflejado por la inicio, la cual es donde la fusión comienza y no el pico de máximo valor. El

valor del pico máximo y la altura del pico sera influidas por el peso de la muestra y posiblemente por el procedimiento de encapsulación, donde un pobre contacto térmico resulta en un pico ancho con baja altura. Las dos piezas primarias de mayor precisión de gráfico de información de un solo cristal fundido son por lo tanto el calor de fusión (área de fusión) y el punto de fusión (la temperatura de arranque).

Muchos materiales no contienen cristales de una sola especie, sino que consisten de un rango de cristales que varían la estabilidad del punto de fusión sobre un amplio rango de temperaturas. Tratar de calcular una temperatura de arranque para tales procesos es difícil. La temperatura del máximo pico de un ancho de fusión es el más significativo y por lo tanto usado en la práctica, ya que para muchos materiales representa la temperatura donde la fusión es completa.

Cálculos de los límites para la integración de un pico necesita una selección cuidadosa, particularmente para picos anchos donde el inicio gradual de la fusión puede ser duro de distinguir y pequeños cambios pueden tener un efecto significativo en los valores obtenidos. La escogencia de una línea base recta, la cual se extiende horizontalmente desde la derecha a la izquierda, particularmente cuando condiciones isotérmicas han sido usadas es probablemente el método más usado.

La transición vítrea no es un solo punto y puede ocurrir sobre una región de temperaturas, en algunos casos decenas de grados, por lo tanto hay que ser cuidadoso a la hora de citar un valor de T_g . Uno de los métodos más empleados para este fin, es el cálculo del punto medio, el cual se obtiene primero dibujando dos líneas tangentes desde la línea de base, para la región de la transición y trazando una línea recta que se ajuste lo mejor posible a la transición vítrea, posterior a esto se marca la intersección entre las tres líneas trazadas, la cual nos da un intervalo de temperaturas. Se toma la mitad de este intervalo y ese valor puede ser considerado en una buena aproximación como la temperatura de transición vítrea.

DSC, a menudo es usado para identificar y aproximadamente cuantificar polímeros en una mezcla. La identificación está referenciada a la temperatura del pico de fusión ya que la presencia de otros polímeros cristalinos en la matriz no tiene usualmente un efecto significativo en este, y datos semi-cuantitativos son obtenidos usando el área bajo las endotermas de fusión y comparando esta con el obtenido para el material referencia puro que ha sido analizado bajo condiciones experimentales similares.

Para mucho hidratos (compuesto que contiene moléculas de agua en su estructura) y solvatos (agregado resultante de la asociación iónica o molecular que se produce en algunas disoluciones), la molécula huésped es incorporada dentro de la celda unidad del arreglo de red y tiene un efecto de estabilizar la estructura cristalina. La deshidratación o proceso de desolvatación entonces ocurre durante la fusión o un poco después de la fusión del estado hidratado/solvatado. En tales casos, la primera mezcla hidratada/solvatada y el solvente es eliminado desde la fase líquida. La subsecuente transición exotérmica es debida a la cristalización del solvente en forma libre de la mezcla en un arreglo anhidro (sustancia que no contiene agua) más estable. Es posible para una molécula ser expulsada desde una estructura cristalina tal que desestabilice ésta. El resultado de una estructura desestabilizada es entonces probablemente un rearrreglo en un proceso muy rápido.

Como ya se ha anotado, los sólidos amorfos no poseen ningún orden de largo

alcance y por lo tanto no posee un arreglo de cristales en la red. DSC, no puede ser usado para estudiar tales materiales, ya que la transición de fusión endotérmica es comúnmente observada para estructuras cristalinas correspondientes. Sin embargo, una transición que es única para sólidos amorfos es la transición vítrea (T_g), que es característica para cada sistema, es la temperatura por debajo de la cual las moléculas son configuracionalmente congeladas en el estado vítreo y por lo tanto carencia de movimiento de las moléculas como en un líquido, mientras que por encima de T_g el material amorfo se dice ser un plástico o estar en estado elástico y exhibe un cierto grado de fluidez. Eihei y colaboradores, prepararon un número de farmacéuticos amorfos, de los cuales obtuvieron su temperatura de transición vítrea. Los resultados de su investigación revelaron que la razón $\frac{T_g}{T_m}$ donde T_m , es la temperatura de fusión y ambas están en grados kelvin, está en un valor que oscila entre 0,7 y 0,85. Esta aparente constancia en la razón indica que la T_g , puede ser estimada a partir del punto de fusión. Conociendo T_g podríamos predecir la temperatura almacenada necesaria para asegurar estabilidad del vidrio y prevenir recristalización o transformación (físicas y químicas). Un estudio realizado con lactosa, muestra como bajas cantidades de contenido amorfo en un material pueden ser determinados por la altura de la transición vítrea. Este hecho nace de que existe una relación directamente proporcional entre la temperatura de transición vítrea y el porcentaje de contenido amorfo en la muestra. Esto solo es posible de realizar, cuando el procedimiento es realizado a muy altas velocidades de barrido.

Un simple método para calcular la razón sólido/líquido en muestras mixtas es medir dicha mezcla y calcular el área de los picos de fusión para ambas fases y expresar esta como la razón sólido/líquido de la mezcla a tal temperatura.

El Calorímetro Diferencial de Barrido empleado para la caracterización térmica fue un DSC Q100 TA Instruments y es mostrado en la figura 3.11, con una sensibilidad de $0,2\mu\text{W}$, precisión de temperatura de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. El sistema fue calibrado previamente con un estándar de indio de 99,999 % de pureza. Para los respectivos análisis se utilizó una atmósfera de nitrógeno grado 5,0 analítico, con un flujo controlado y constante de 50mL/min. Cada muestra se empaquetó en una cápsula hermética de aluminio y se comparó el flujo de calor con una cápsula igual pero vacía. El tamaño de las muestras analizadas fue de 10,9mg, en un rango de medida desde -90°C hasta 90°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.4. Síntesis del compuesto PEG/V₂O₅

Para la síntesis del material híbrido Poly(ethylene glycol) PEG/V₂O₅, se evaluaron las propiedades físicas (estructura cristalina, modos normales de vibración, propiedades ópticas y eléctricas) del compuesto V₂O₅·nH₂O, en función de la concentración del precursor pentóxido de vanadio en polvo, obteniéndose unos mejores resultados para aquellos a 101mM. Igualmente se evaluó la influencia del tiempo de gelación sobre dichas propiedades. Para este último análisis en particular, se obtuvo que aquellas películas obtenidas el día nueve posterior a la reacción (VOH-4B) presentan las mejores propiedades y por tal razón fueron las empleadas para la síntesis del compuesto PEG/V₂O₅.



Figura 3.11: Equipo DSC empleado para la caracterización térmica de los compositos obtenidos.

Tabla 3.5: Nomenclatura empleada para identificar las muestras de PEG/ V_2O_5 , obtenidas a una concentración de 101mM para el día nueve posterior a la reacción.

Concentración (x)	Nomenclatura
0,2	VOHPEG-4A
0,4	VOHPEG-4B
0,6	VOHPEG-4C
0,8	VOHPEG-4D
1,0	VOHPEG-4E

El material híbrido en cuestión se obtuvo, a partir de sol precursor para una concentración de 101mM, el cual fue dejado inmóvil durante 24 horas y posteriormente se agregaron 4, 55, 9, 11, 13, 66, 18, 21 y 22, 76g, los cuales corresponden a razones molares (x), de $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ y 1 respectivamente, respecto al αV_2O_5 . La solución fue sometida a agitación magnética durante 3 horas, para los días tres, cinco, siete y nueve posterior a la reacción para garantizar condiciones de crecimiento homogéneas a aquellas precursoras. El polímero poly(ethylene glycol) PEG, empleado fue suministrado por la casa comercial MERCK, grado analítico de peso molecular de 10.000 y con una temperatura de fusión (T_m) especificada por el fabricante entre 58 – 63°C (ver apéndice B).

El depósito se realizó por inmersión lenta de los sustratos previamente tratados sobre la solución resultante una sola vez. Las películas obtenidas fueron bastante irregulares en su espesor y fueron dejadas secar a condiciones ambiente durante 24 horas. Posteriormente fueron etiquetadas (como se muestra en la tabla 3.5) para su caracterización y análisis correspondiente.

Capítulo 4

Caracterización de los Precursores

RESUMEN: Se presentan los resultados obtenidos al caracterizar estructural, vibracional, óptica y eléctricamente los precursores empleados (PEG, V_2O_5 y $V_2O_5 \cdot nH_2O$) para la síntesis del compósito PEG_x/V_2O_5 .

4.1. Poly(ethylene glycol)

La estructura cristalina de los óxidos de etileno (PEG, PEO, etc.), tal como se discutió en la sección 2.4.3 no está totalmente elucidada. Sin embargo, algunos autores sugieren una estructura monoclinica caracterizada por dos picos principales localizados en $19,2$ y $23,3^\circ$ (2θ), presente en el patrón de difracción para el PEG en polvo tal como se muestra en la figura 4.1. En la tabla 4.1, se muestran los diferentes ángulos de Bragg, con los respectivos índices de Miller. La gran mayoría de estudios de óxidos de etileno son realizados para el Poly(ethylene oxide) (PEO), por tal razón, para verificar la indexación de los índices de Miller a trabajar, se verificaron, utilizando los parámetros de red teóricos ($a = 8,05\text{\AA}$, $b = 13,04\text{\AA}$, $c = 19,48\text{\AA}$ y $\beta = 125,4^\circ$), la fórmula de la distancia interplanar d , para una red cristalina monoclinica y la ley de Bragg (ecuación 3.2), es posible hallar el ángulo (θ) respectivo para cada uno de los índices de Miller.

Los resultados, para cada uno de los ángulos de difracción (2θ), con sus respectivos índices son mostrados en la tabla 4.2. De allí es posible concluir, que los índices de Miller indexados para $2\theta = 19,22^\circ$ (120), $2\theta = 23,28^\circ$ (032) son ideales para ser empleados en los respectivos cálculos del parámetro de red para el Poly(ethylene glycol). Sin embargo es importante anotar, que los índices de Miller indexados para los picos ubicados en $26,24$ y $26,92^\circ$, parecen estar mutuamente invertidos. Al realizar el cálculo del porcentaje de dispersión ($|\frac{2\theta_{calculado} - 2\theta_{esperado}}{2\theta_{esperado}}| * 100$) es posible sustentar dicha hipótesis (0,08 y 0,22% respectivamente), quedando indexados como: $2\theta = 26,24^\circ$ para (024) y $2\theta = 26,92^\circ$ para los cristalitos orientados sobre el plano ($\bar{2}24$). Posteriormente, se procedió a calcular los respectivos parámetros de red, empleando el método de los mínimos cuadrados (como se describió en el capítulo 3). Los resultados mostraron que el sistema de ecuaciones obtenido para dicho polímero consiste de una matriz, la cual matemáticamente está mal condicionada:

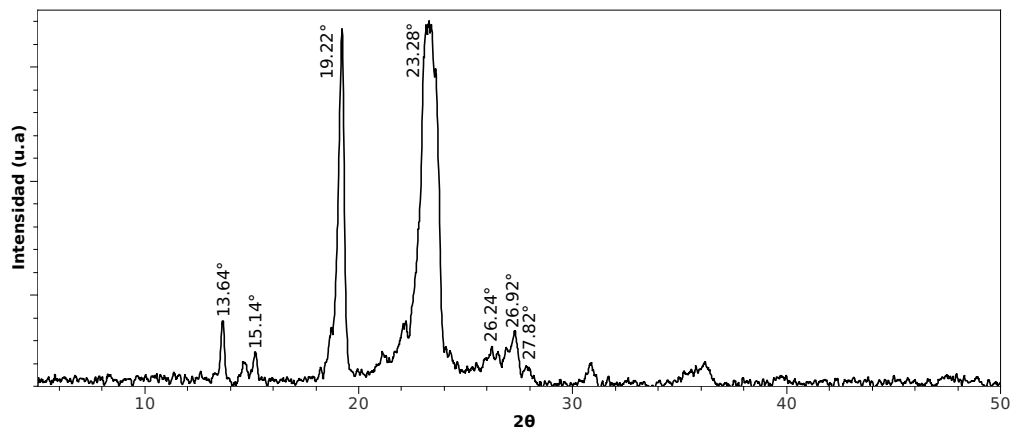


Figura 4.1: Difractograma XRD a temperatura ambiente para el Poly(ethylene glycol) de peso molecular 10.000 precursor en polvo.

Tabla 4.1: Ángulos 2θ , reportados en la literatura con sus respectivos índices de Miller para los diferentes picos observados en el difractograma XRD para la familia de óxidos de etileno.

2θ (Experimental)	2θ (Reportado en la literatura)	hkl
13,64°	13,70° [105] 13,15° [106]	111 [105, 106]
15,14°	15,00° [107] 15,20° [106]	$\bar{2}21$ [107] $\bar{2}11$ [106]
19,22°	19,00° [105, 107] 19,10° [106]	120 [105–107]
23,28°	23,40° [107] 23,00° [105] 23,70° [106]	112/004/032/132/212/124 [105–107]
26,24°	26,20° [106, 107]	$\bar{2}24$ [106, 107]
26,92°	26,90° [107] 26,80° [106]	024 [106, 107]

$$17A + 20B + 64C - 32D + 8,3079206339F = 0,2445901502 \quad (4.1)$$

$$20A + 129B + 164C - 32D + 32,94081321772F = 0,9006682460 \quad (4.2)$$

$$64A + 164B + 528C - 128D + 61,6606348610F = 1,8541154657 \quad (4.3)$$

$$- 32A - 32B - 128C + 64D - 14,0253069539F = -0,4334418169 \quad (4.4)$$

$$8,307920A + 32,940813B + 61,660634C - 14,025306D + 10,073111F = 0,282258 \quad (4.5)$$

Cuyos valores de A, B, C, D y E , son los definidos en el capítulo detalle experimental para una estructura monoclinica. Una matriz mal condicionada, resulta cuando la solución al sistema de ecuaciones es potencialmente muy sensible a perturbaciones de los datos [108]. Para resolver este problema, métodos de regularización para soluciones estables computando han sido propuestas. Al aplicar el método de regularización de Tikhonov sobre dicho sistema de ecuaciones, se obtiene $\beta = 172^\circ$ $a = 60,37$, $b = 15,82$ y $c = 128,88\text{\AA}$, cuyos valores están muy por encima de los reportados. Para tratar de dar una solución a dicho problema, se descarto el pico ubicado en $2\theta = 23,28^\circ$ (el cual según se ve en la tabla 4.1, presenta mayores discrepancias en los reportes de la literatura) y se procedió a realizar el respectivo cálculo con los otros plenamente identificados. La solución obtenida fueron: $\beta = 103^\circ$ $a = 22,29$, $b = 19,86$ y $c = 20,37\text{\AA}$, cuyos valores son demasiado alejados del valor reportado y el calculado anteriormente. Por tal razón la evaluación de los parámetros de red en este sección será omitida y se sugiere un estudio cuidadoso y detallado sobre la estructura cristalina del polímero poly(ethylene glycol) PEG con peso molecular de 10.000.

Con el fin de continuar con un estudio serio acerca del tema, en la tabla 4.3, se presentan los resultados obtenidos al calcular el tamaño de cristalito (ecuación 3.22) de cada uno de los picos identificados de los resultados XRD, con la respectiva corrección del FWHM instrumental del equipo empleado ($FWHM_I = 2,655 \times 10^{-5}(2\theta)^2 - 1,323 \times 10^{-3}(2\theta) + 1,963 \times 10^{-1}$) con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa. El tamaño de cristalito promedio obtenido fue de $(266 \pm 90)\text{\AA}$.

El estudio vibracional del precursor Poly(ethylene glycol) precursor en polvo a temperatura ambiente (ver figura 4.2), evidenció los modos normales de vibración asociados al polímero. En la tabla 4.4, se enlistan los respectivos modos de vibración, la molécula asociada a dicha vibración y su respectivo tipo, los cuales están en concordancia con los reportados en la literatura (ver capítulo 2). Adicional, se enlistan los respectivos porcentajes de intensidad relativa para cada uno de los modos vibracionales. Como evidencian los resultados, existen múltiples bandas las cuales son asociadas a los mismos modos normales de vibración y puede ser explicado por el efecto de resonancia Fermi (ver capítulo 3).

Tabla 4.2: Índices de Miller, calculados a partir de la ecuación 3.2 y reportados para los diferentes picos, obtenidos del difractograma XRD para la familia de óxidos de etileno.

hkl	$2\theta_{calculado}$	$2\theta_{esperado}$	% de dispersión
111	18,63	13,64	36,58
$\bar{2}21$	27,93	15,14	45,79
120	19,18	19,22	0,21
112	23,04	23,28	1,03
004	22,38	23,28	3,87
032	23,31	23,28	0,13
132	30,19	23,28	29,68
112	23,04	23,28	1,03
212	35,79	23,28	53,73
124	35,27	23,28	51,50
$\bar{2}24$	26,86	26,24	2,36
024	26,26	26,92	2,45
$\bar{4}03$	46,06	27,82	65,56

Tabla 4.3: Tamaños de cristalito y porcentaje de intensidad relativa obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos-X para el PEG 10.000 evaluado a temperatura ambiente.

2θ	Tamaño de Cristalito (Å)	I/I_0 (%)
13,64	278,134	22,80
14,58	241,662	12,25
15,14	404,219	14,71
19,22	289,305	97,83
21,1	303,027	14,83
22,22	378,168	22,74
23,28	109,103	100
26,24	149,214	16,12
26,92	436,120	16,00
27,28	356,005	20,34
27,82	245,672	11,31
30,88	198,830	12,02
36,2	68,74	12,19

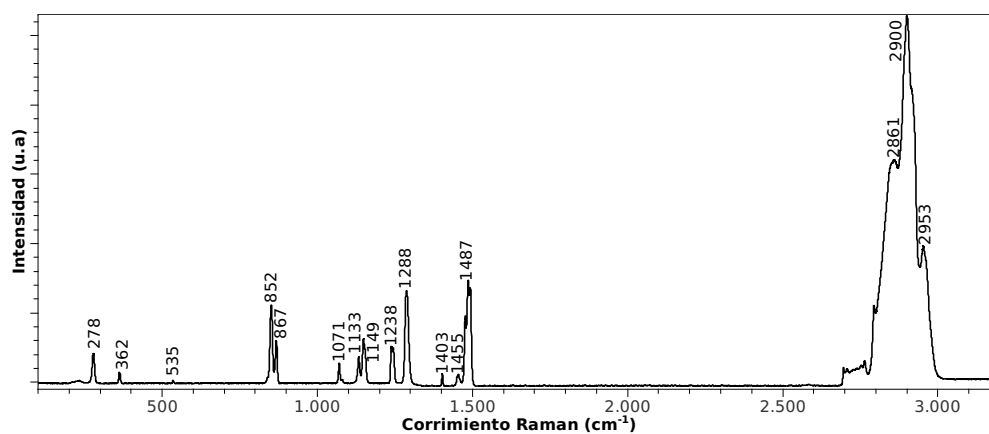


Figura 4.2: Espectro μ -Raman obtenido para el Poly(ethylene glycol) precursor en polvo.

Tabla 4.4: Modos normales de vibración observados por Espectroscopia μ -Raman del Poly(ethylene glycol) evaluado a temperatura ambiente.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de vibración	Molécula	I/I_0 (%)
278	-	O-C-C	7,99
362	Esqueletal	C-O-C	2,62
535	Deformación	O-C-C	0,51
852	Estiramiento simétrico	C-O-C	21,06
867	Estiramiento simétrico	C-O-C	11,36
1071	Estiramiento asimétrico	C-O-C	5,30
1133	Estiramiento asimétrico	C-O-C	6,96
1149	Estiramiento asimétrico	C-O-C	12,04
1238	Torsión	CH_2	9,85
1288	Torsión	CH_2	25,04
1403	Tijera	CH_2	2,54
1455	Tijera	CH_2	2,21
1487	Tijera	CH_2	27,83
2861	Estiramiento simétrico	CH_2	60,71
2900	Estiramiento asimétrico	CH_2	100
2953	Estiramiento	CH_2	37,47

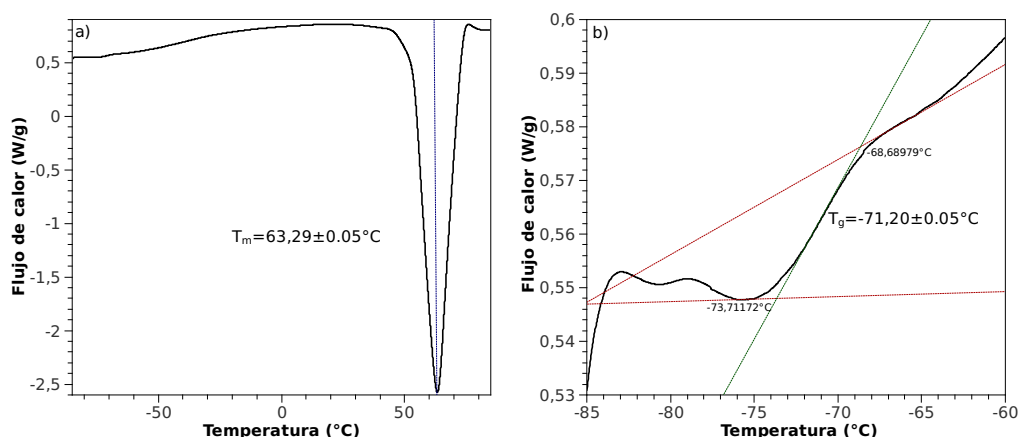


Figura 4.3: a) Espectro DSC del polímero Poly(ethylene glycol) PEG de peso molecular 10.000. b) Flujo de calor vs temperatura para la región $-85 < T < -60^\circ\text{C}$ donde ocurre la transición vítrea del polímero.

La forma afilada de los picos alrededor de 19° y 23° , indica la naturaleza semicristalina del polímero PEG, conteniendo regiones cristalinas y amorfas. Para corroborar, este hecho, se realizaron medidas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (ver figura 4.3a), sobre el compuesto polimérico precursor en polvo, donde se evidencia la presencia de una fase amorfa responsable de la transición vítrea en los polímeros (figura 4.3-b). La transición vítrea ocurre alrededor de $T_g = (-71,20 \pm 0,05)^\circ\text{C}$, mientras que el cambio de fase (sólido-líquido) está próximo a $T_m = (63,29 \pm 0,05)^\circ\text{C}$. Ambos resultados están dentro de los rangos reportados para el polímero en cuestión (ver capítulos 2 y 3).

4.2. Pentóxido de vanadio

Con el fin de desarrollar un trabajo de investigación ordenado y sistemático, se caracterizó el precursor V_2O_5 , suministrado por la casa comercial Across Organics del 99,6% de pureza. El polvo de color naranja, fue estudiado en sus propiedades estructurales, vibracionales, ópticas y eléctricas.

En la figura 4.4, se observa el difractograma XRD para el polvo pentóxido de vanadio puro, el cual corresponde al $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ [17]. El tamaño de cristalito para cada uno de los picos de difracción fueron calculados y son enlistados en la tabla 4.5, el tamaño de cristalito promedio fue de $(129,135 \pm 65,550)\text{nm}$ mientras que los parámetros de red fueron calculados utilizando el método de mínimos cuadrados. Los respectivos valores obtenidos fueron: $a = (11,514 \pm 0,006)\text{Å}$, $b = (3,566 \pm 0,002)\text{Å}$ y $c = (4,369 \pm 0,002)\text{Å}$, los cuales están de acuerdo con resultados obtenidos utilizando la interfaz gráfica EXPGUI del programa GSAS y válido la metodología empleada [109]. Adicional a esto, los efectos de la orientación preferencial a lo largo de diferentes direcciones son expresados en términos de las intensidades relativas (I/I_0) para los picos cristalinos (ver tabla 4.5). Allí, I es la intensidad en cuentas para cualquier pico, I_0 es la intensidad del pico más intenso e I/I_0 es el porcentaje

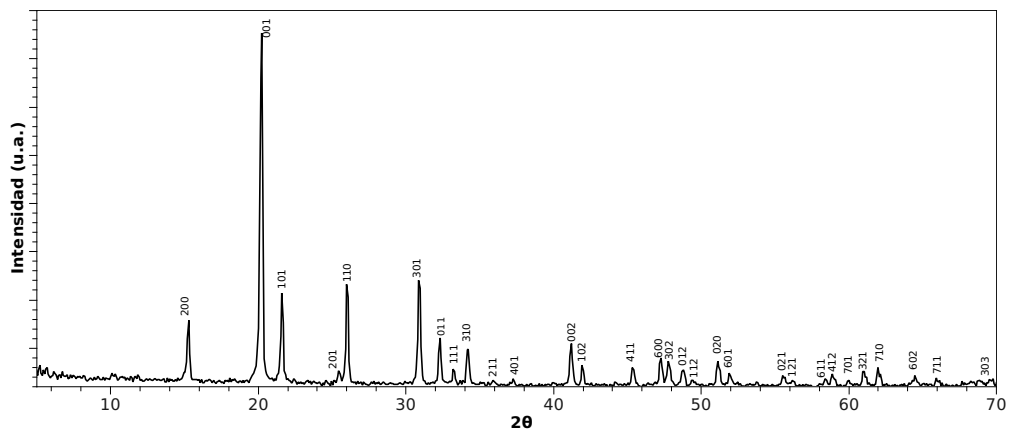


Figura 4.4: Difractograma XRD del V_2O_5 en polvo.

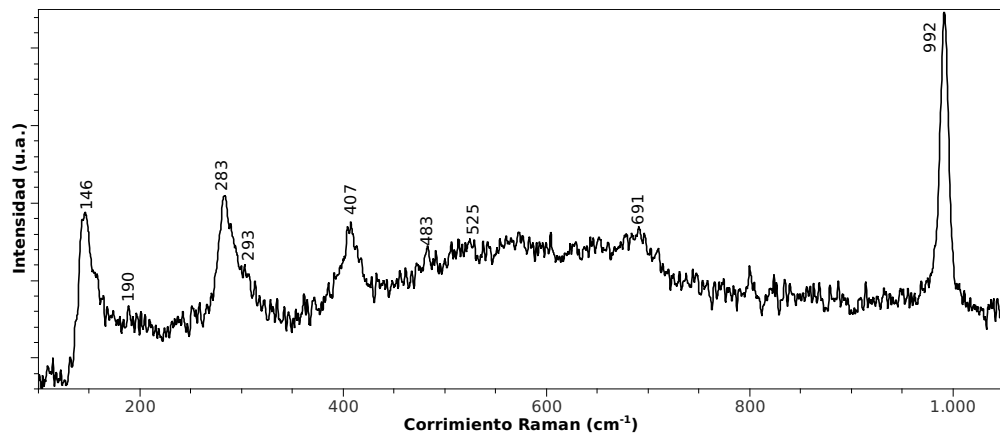


Figura 4.5: Espectro μ -Raman del V_2O_5 precursor en polvo.

de intensidad relativa.

La caracterización vibracional, presentó los modos vibracionales propios para el pentóxido de vanadio, se muestran en la figura 4.5 y en la tabla 4.6. Allí se observan los modos principales vibración, destacando aquellos de las regiones de bajas y altas frecuencias tal como se menciona en el capítulo 2. Es importante resaltar que algunos modos vibracionales aparecen corridos respecto a las posiciones reportadas en la literatura, sin embargo, ningún corrimiento supera el 2%, por lo tanto pueden ser considerados iguales; además que el modo vibracional más predominante corresponde al del oxígeno vanadil ($V=O$).

Para realizar la medida de las propiedades ópticas y eléctricas se espolvoreó pentóxido de vanadio precursor en polvo, sobre un sustrato de vidrio previamente tratado y húmedo. Para eliminar el agua residual presente en la película, ésta fue sometida a tratamiento térmico a 100°C y se procedió a caracterizar estructural y vibracionalmente obteniéndose los mismos resultados los cuales certificaron ésta para ser usada en las respectivas medidas. A partir de los resultados de Transmitancia y Absorbancia en función de la longitud de onda (ver figura 4.6) se observa como

Tabla 4.5: Tamaño de cristalito (t) para cada uno de los picos de difracción del α -V₂O₅

2θ	Plano cristalográfico	I/I_0 (%)	t (nm)	$\pm\Delta t$ (nm)
15,28	200	20,83	69,0	0,5
20,24	001	100	200,9	0,5
21,6	101	28,39	121,1	0,5
25,44	201	7,06	88,5	0,5
26	110	30,78	180,0	0,5
30,88	301	31,86	201,4	0,5
32,32	011	16,03	304,7	0,5
33,2	111	7,40	115,2	0,5
34,24	310	13	115,9	0,5
35,92	211	4,43	50,6	0,5
37,28	401	4,78	212,7	0,5
41,2	002	14,51	117,1	0,5
41,92	102	8,62	198,8	0,5
45,36	411	8,04	88,0	0,5
47,28	600	10,53	112,8	0,5
47,76	302	9,66	51,2	0,5
48,8	012	7,27	34,7	0,5
49,36	112	4,43	54,8	0,5
51,12	020	9,79	83,9	0,5
51,92	601	6,45	82,4	0,5
55,52	021	5,73	76,8	0,5
56,16	121	4,33	210,8	0,5
58,4	611	4,96	129,2	0,5
58,88	412	6,16	91,1	0,5
60	701	4,51	500,6	0,5
60,96	321	6,93	94,2	0,5
62	710	7,93	135,7	0,5
64,48	602	5,78	44,5	0,5
65,92	711	5,07	69,6	0,5
68,88	303	4,35	38,3	0,5

Tabla 4.6: Modos normales de vibración asociados al α -V₂O₅, precursor en polvo.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Tipo de vibración	I/I_0 (%)
146	Vibración de red	-	42,16
190	Vibración de red	-	15,14
283	V=O	Flexión	20,48
293	V ₃ -O	Flexión	20,68
407	V=O	Flexión	39,39
483	V ₂ =O	Flexión	32,39
525	V ₃ =O	Estiramiento	34,47
691	V ₂ =O	Estiramiento	37,99
992	V=O	Estiramiento	100

la absorción es fuerte para la región de bajas longitudes de onda (altas energías), mientras que para altas longitudes de onda (bajas energías), la absorción es baja y es un comportamiento característico para materiales semiconductores, donde una transición electrónica toma lugar. El criterio para escoger el tipo de transición óptica, se basa en el coeficiente de determinación (r^2), sobre la región lineal principal, donde se hace una regresión lineal de la gráfica de la forma $(Ah\nu)^n$ vs $h\nu$ y n toma un valor en particular dependiendo del tipo de transición óptica (ver tabla 4.7). El valor del Band-Gap, para una transición del tipo directa viene dado por el punto sobre la línea recta donde la absorbancia (A) vale cero, mientras que para una del tipo indirecta, es caracterizada por que una vez la absorción empieza, corresponde a una energía del fotón de $(E_g - h\Omega)$, el cual representa la absorción de un fonón con energía $h\Omega$. En este caso, la absorbancia es proporcional a $[h\nu - (E_g - h\Omega)]^2$. Una vez la energía del fotón es alcanzada $[h\nu - (E_g + h\Omega)]^2$, entonces el proceso de absorción del fotón puede también ocurrir por la emisión de un fonón para el cual la absorbancia es mayor que aquella para la absorción del fonón [97]. El tipo de transición óptica que presentó mejores resultados, tal como se muestra en la tabla 4.7, fue del tipo indirecto y está de acuerdo con algunos reportes previos para el pentóxido de vanadio [10]. Para determinar información cuantitativa de los espectros sobre la transición electrónica que toma lugar, se extrapolan las rectas con mejor ajuste hasta aquel valor para el cual la absorbancia vale cero, las cuales corresponden a la absorción y emisión del fonón, tal como se muestra en la figura 4.7, de donde es posible obtener la energía de brecha prohibida y la energía del fonón ($h\Omega$) necesario para que la transición ocurra. Los respectivos valores obtenidos fueron de $E_g = 1,89\text{eV}$, $h\Omega = 86,9\text{meV}$ y están acorde con la literatura [110].

La conductividad eléctrica a temperatura ambiente fue medida $(5,263 \times 10^{-5} (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}))$ y esta de acuerdo con valores reportados $(5 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1})$ para el pentóxido de vanadio [110]. Las propiedades eléctricas fueron determinadas a partir de medidas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura, la cual presentó un comportamiento semiconductor típico para este tipo de materiales (ver figura 4.8a). Para determinar el mecanismo de conducción eléctrica respectivo, se compararon los dos modelos que han sido sugeridos (ver tabla 4.8) y se comparó el coeficiente de determinación obtenido de las respectivas regiones lineales. Los mejores resul-

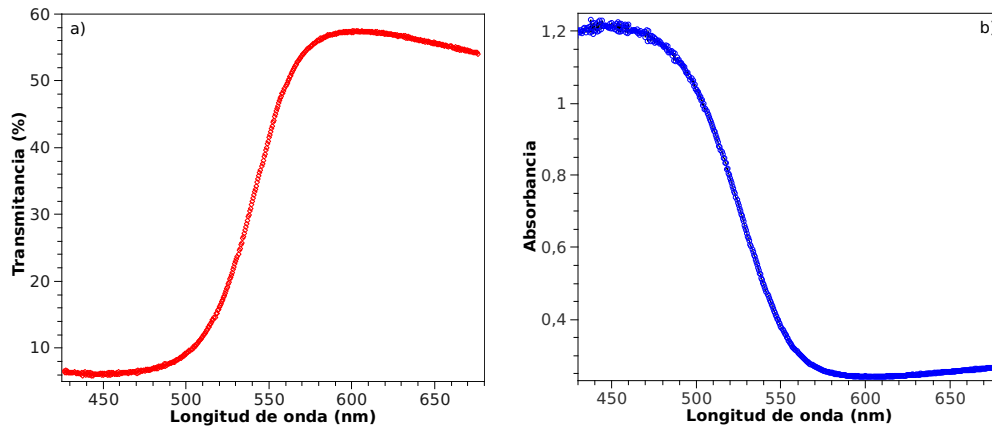


Figura 4.6: a) Espectro de transmitancia y b) absorbancia óptica para la película del V_2O_5 precursor en polvo espolvoreado.

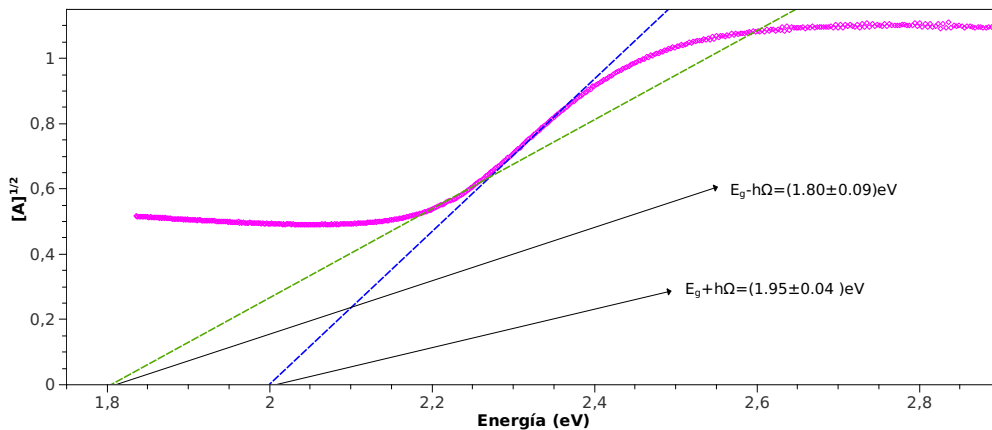


Figura 4.7: a) Espectro $(A)^{\frac{1}{2}}$ vs $h\nu$ para determinar la energía de brecha prohibida (E_g) y la energía del fonón ($h\Omega$), para la absorción fundamental banda a banda de la película del V_2O_5 precursor en polvo espolvoreado.

Tabla 4.7: Cálculo de las energías de brecha prohibida (E_g), con sus respectivos coeficientes de determinación (r^2) para los cuatro tipos posibles de transición óptica de la película obtenida.

Tipo de transición	Modelo	E_g (eV)	ΔE_g (eV)	r^2
Directa	$(Ah\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$	2,27	0,03	0,9993
Indirecta	$(A)^{1/2} = B(h\nu - E_g \pm h\Omega)$	1,89	0,05	0,9996

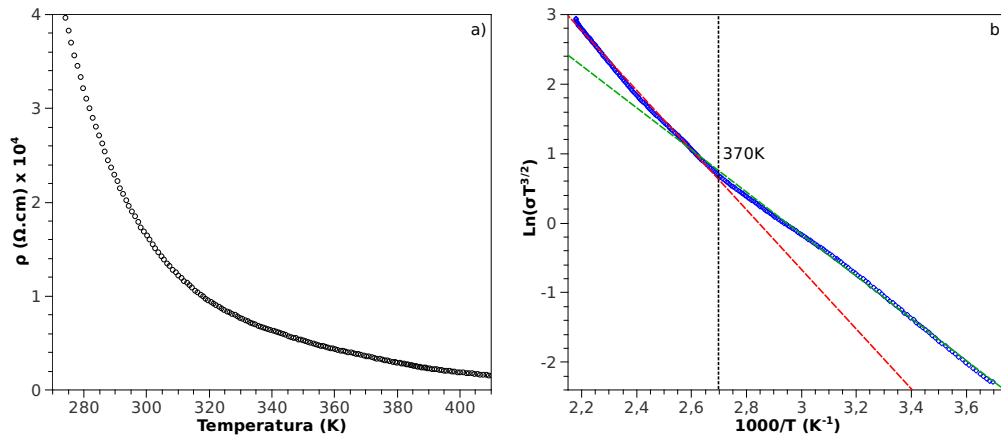


Figura 4.8: a) ρ en función de la temperatura y b) $\text{Ln}(\sigma T^{3/2})$ vs $1000/T$ para la película del V_2O_5 precursor en polvo.

Tabla 4.8: Energías de activación (E_a), con sus respectivos coeficientes de determinación (r) para los modelos sugeridos en la conducción eléctrica del V_2O_5 .

Modelo	Región	E_a (eV)	ΔE_a (eV)	r^2
$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$	$T \leq 370K$	0,215	0,001	0,9987
$\sigma = \sigma_0 T^{-3/2} e^{-\frac{E_a}{kT}}$	$T \leq 370K$	0,256	0,001	0,9993
$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$	$T \geq 370K$	0,316	0,002	0,9982
$\sigma = \sigma_0 T^{-3/2} e^{-\frac{E_a}{kT}}$	$T \geq 370K$	0,370	0,002	0,9985

tados fueron obtenidos para el modelo del pequeño polarón y esta de acuerdo con la literatura [110] al igual que la energía de activación para las respectivas zonas y la energía de ionización de defectos localizados (acoplamiento de los portadores de carga con las vacancias de oxígeno) de $(0,114 \pm 0,003)$ eV. Sin embargo Livage y colaboradores [76] reportan un aumento en la energía de activación para la zona por debajo de 370K.

4.3. Caracterización del compuesto $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Con el objetivo de sinterizar el compuesto $V_2O_5 \cdot nH_2O$, que posea las mejores propiedades físicas para el crecimiento de películas PEG/ V_2O_5 , se caracterizaron estructural vibracional, óptica y eléctricamente óxidos de vanadio hidratados para las concentraciones de 55mM y 101mM del precursor α - V_2O_5 , variando el tiempo (en días) de crecimiento de la película (3, 5, 7, 9 y 11 días a partir del momento de la reacción), para estudiar la influencia del tiempo de gelación sobre las propiedades física del compuesto obtenido por el método de sol gel (ruta del ácido peroxovanádico).

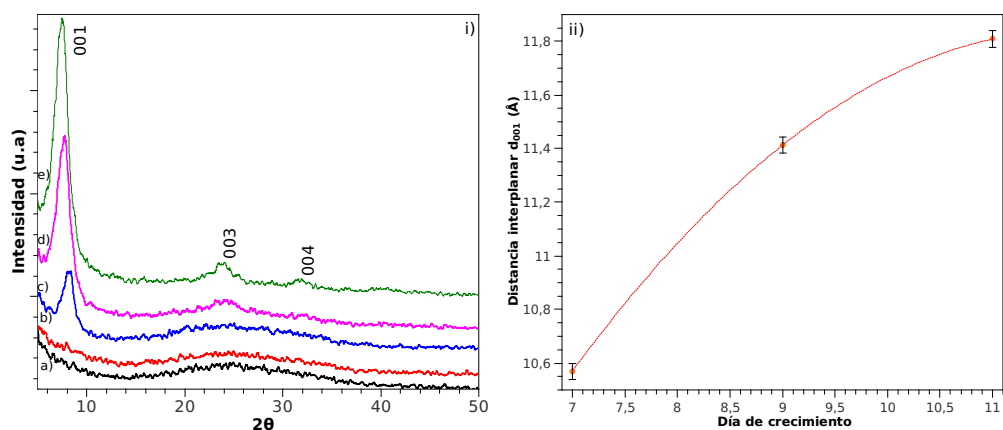


Figura 4.9: i) Difractogramas XRD a temperatura ambiente para el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo: a) VOH-1A, b) VOH-2A, c) VOH-3A, d) VOH-4A y e) VOH-5A. ii) Variación de la distancia interplanar d_{001} con el tiempo de envejecido del sol precursor.

4.3.1. 55mM

4.3.1.1. Difracción de rayos-X (XRD)

Los difractogramas XRD, obtenidos para las películas VOH-1A y VOH-2A (ver figura 4.9-i y -ii) son característicos del vidrio (sustrato), lo cual puede indicar que las películas obtenidas son demasiado delgadas para ser detectadas por difracción de rayos-X, ó por otro lado, presentan una estructura del tipo amorfo.

Para los compósitos VOH-3A, VOH-4A y VOH-5A (ver figura 4.9-ic, -id y -ie), se evidencian espectros característicos de nanocristales de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ preferencialmente orientados [111], caracterizado por las reflexiones del tipo (00*l*). La ausencia del plano (002), resulta de la estructura laminar de las películas, la cual facilita la intercalación laminar ideal para la síntesis del compuesto PEG/ V_2O_5 . De los resultados XRD, se observa como el tiempo de envejecido del sol, favorece el crecimiento de nuevos cristalitas (003) y (004), los cuales permanecen aproximadamente constantes en su tamaño promedio de cristalito (para los días 7, 9 y 11 de $(47 \pm 1)\text{Å}$, $(31 \pm 7)\text{Å}$ y $(32 \pm 7)\text{Å}$ respectivamente) tal como se muestra en la tabla 4.9). La distancia interplanar, sin embargo, aumenta (ver figura 4.9-ii, de lo cual se infiere que el grado de hidratación del gel n aumenta con el envejecido del sol, efecto que es predominante sobre la evaporación del solvente (agua). Las películas obtenidas, presentan valores de n obtenidos a partir de la distancia interplanar [5] de aproximadamente 1,59, 2,12 y 2,36, para los días 7, 9 y 11 posterior a la reacción respectivamente.

Para evaluar de una forma semicuantitativa la evolución de la cristalinidad de las películas obtenidas se compara el porcentaje de intensidad relativa, entre los dos picos más intensos (001 y 003) (ver tabla 4.9). De allí se puede concluir que la calidad cristalina de las películas obtenidas aumenta levemente con el tiempo de envejecido del sol, debido a que la dirección preferencial de crecimiento de los cristalitas se hace mucho más intensa con el proceso de polimerización.

Tabla 4.9: Tamaño de cristalito, calculado de los resultados obtenidos por XRD para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ crecidas a partir del día 7 con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.

Película	hkl	Tamaño de cristalito (Å)	I/I_0 (%)
VOH-3A	001	46,659	100
	003	-	-
	004	-	-
VOH-4A	001	37,641	100
	003	23,382	37,86
	004	-	-
VOH-5A	001	36,938	100
	003	20,585	35,95
	004	37,310	31,59

4.3.1.2. Espectroscopía μ -Raman

En la figura 4.10-i), se muestran los espectros μ -Raman obtenidos para las películas VOH-1A y VOH-2A. En concordancia con los resultados obtenidos por XRD, las películas crecidas para los días 3 y 5, presentan un espectro característico del sustrato de vidrio, lo cual corrobora la hipótesis de poco material depositado para aquellas películas obtenidas los respectivos días. La película VOH-3A, presenta un comportamiento particular, caracterizado por regiones de poco material depositado (ver figura 4.10i-d) y otras propias del pentóxido de vanadio policristalino, tal como se muestra en la figura 4.10ii-a y está, en concordancia para óxidos de vanadio hidratados. Esta característica en particular, sugiere una no-uniformidad sobre el espesor de las películas obtenidas para el día 7, generando inhomogeneidad. El resto de los espectros μ -Raman obtenidos para las películas VOH-4A y VOH-5A, se presentan en la figura 4.10ii-b y 4.10ii-c. De allí se puede inferir, como la presencia de una fase amorfa, caracterizada por bandas en 842 y 884cm^{-1} ; la presencia de tensiones compresivas a lo largo de los planos cristalográficos a - b (evidenciado por la banda ubicada en 162cm^{-1}) y la formación de enlaces del tipo $V^{4+}=O$ y $V^{5+}=O$, propias para las bandas de 934 y 1032cm^{-1} , respectivamente, los cuales fueron descritos en el capítulo 2.

En la tabla 4.10, se muestran los modos vibracionales que presentan alguna variación respecto al tiempo de gelación, con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa. Los modos vibracionales correspondientes a 162cm^{-1} , 296cm^{-1} , 407cm^{-1} y 526cm^{-1} , no presentan una variación significativa de sus posiciones, respecto al tiempo de envejecido del sol. La variación del resto de modos normales de vibración respecto a la frecuencia Raman reportada sugiere una alta sensibilidad de la distancia intermolecular con la cantidad de agua presente en el compuesto. La disminución en la intensidad de la banda asociada con el modo vibracional vanadil ($V=O$) y el respectivo aumento en la intensidad de aquel asociado con deformaciones del tipo compresivo (162cm^{-1}) con el tiempo de envejecido del sol, sugiere un proceso de oxolación más predominante que uno de olación (ver capítulo 2), con el tiempo

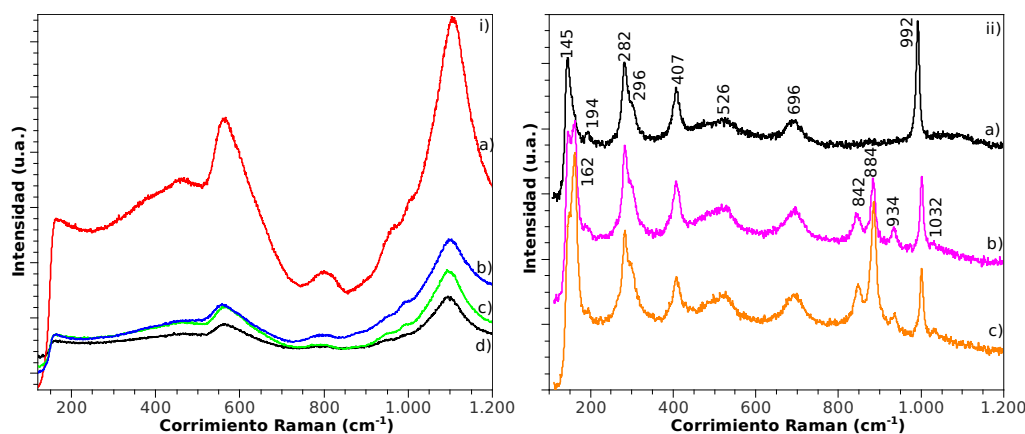


Figura 4.10: Espectros μ -Raman a temperatura ambiente para: i) a) el sustrato de vidrio, b) VOH-1A, c) VOH-2A y d) VOH-3A. ii) Las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, a) VOH-3A, b) VOH-4A y c) VOH-5A.

de maduración del sol precursor. El porcentaje de intensidad relativa, sugiere un aumento en el número de osciladores debido a efectos de polimerización (para la región de bajas frecuencias), los cuales se ven beneficiados por el tiempo de envejecido, mientras que aquellos ubicados en la zona de altas frecuencias, presentan una disminución en el porcentaje de intensidad relativa, el cual probablemente puede ser asociado a la aparición de modos vibracionales propios del $V=O^{4+}$ y $V=O^{5+}$. Aquellos asignados a la fase amorfa del compuesto, inferen un incremento con el tiempo de envejecido y el grado de hidratación. De allí es importante anotar que la presencia de las moléculas de agua beneficia la formación de cristalitas en la dirección preferencial de crecimiento (resultados XRD), mientras que en la película induce deformaciones sobre las pirámides de base cuadrada las cuales dan surgimiento a un desorden estructural, ambas en función del tiempo de maduración de la solución precursora.

4.3.1.3. Espectrofotometría U.V.-Visible

Para el estudio de las propiedades ópticas de las películas obtenidas, se analizaron los espectros de transmitancia óptica en función de la energía de los fotones incidentes sobre las películas de igual forma como se hizo para la película de V_2O_5 en polvo esparcida sobre el sustrato de vidrio (ver sección 5.2). Dicho análisis se hizo debido a la gran cantidad de discrepancias encontradas en la literatura acerca del tipo de transición óptica del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (ver capítulo 2). Las películas VOH-1A y VOH-2A, presentaron un tipo de transición óptica del tipo directa, la cual ha sido reportada para estructuras del tipo amorfo y está en concordancia con los resultados obtenidos por XRD y μ -Raman (ver figura 4.11-i). Para el compuesto VOH-3A, se observa un cambio en el mecanismo de transición óptica a indirecta, el cual prevalece para aquella etiquetada como VOH-4A, tal como se muestra en la figura 4.11-ii. Este cambio en el tipo de transición óptica puede ser asociado al cambio en el tipo

Tabla 4.10: Modos vibracionales propios de las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ crecidas a partir del día 7, que varían con el tiempo de gelación, con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.

Película	Número de onda (cm^{-1})	I/I_0 (%)
VOH-3A	145	79,17
	194	36,19
	282	76,26
	526	44,76
	696	43,34
	992	100
VOH-4A	146	94
	187	42,53
	283	86,11
	482	49,92
	529	52,94
	694	51,95
	842	49,03
	884	68,06
	934	40,74
	1002	68,84
VOH-5A	149	80,10
	195	48,79
	284	74,42
	527	54,07
	699	53,43
	848	56,67
	886	83,67
	936	47,18
	1001	61,75
	1035	41,91

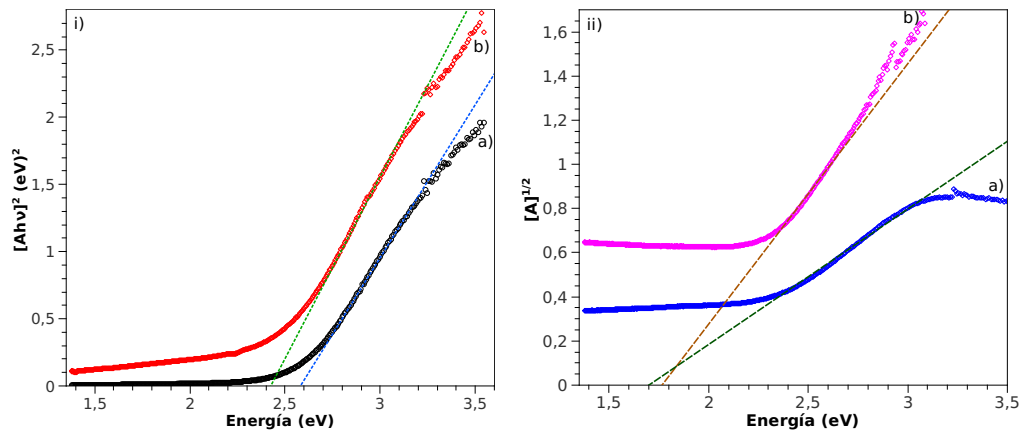


Figura 4.11: Espectros de absorbancia en función de la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, i-a) VOH-1A, i-b) VOH-2A y ii-a) VOH-3A, ii-b) VOH-4A. Las líneas punteadas representan la región lineal sobre la cual se extrapola (para absorbancia igual a cero) para obtener la energía de brecha prohibida.

de estructura de las películas de amorfas a cristalinas, lo cual fue verificado por los resultados XRD y μ -Raman.

Es importante resaltar que a pesar de que en las figuras se observa una sola línea para la determinación del ancho de energía prohibida (Band-Gap), el cálculo fue realizado para ambas regiones lineales (debida a la absorción y emisión del fonón). Para la muestra VOH-5A, por el contrario la caracterización óptica no pudo ser realizada de forma apropiada (ver figura 4.12) debido principalmente a que la absorción por parte de las películas obtenidas es muy alta, lo cual implica que el coeficiente de absorción óptico no puede ser bien definido (tal como se especificó en el capítulo 3). La principal razón para este fenómeno puede estar asociado al espesor de la película que genera reflexiones internas aumentando la absorción de la radiación visible y solo permite analizar la parte exponencial de la curva de absorbancia, que hace imposible visualizar la parte lineal de dicha gráfica.

La variación de la energía de brecha prohibida (energía del band-gap), respecto al tiempo de gelación es mostrado en la figura 4.13-a, donde además se muestra en forma esquemática como varía el tipo de transición óptica. Dicho comportamiento sugiere una fuerte dependencia entre el tipo de transición óptica y la energía del band-gap con la estructura de la película (cristalina o amorfa). Adicional a esto es importante resaltar como la inserción de moléculas de agua y el envejecimiento del gel no modifican significativamente el valor de la energía de brecha prohibida para los días de crecimiento 7 y 9. Este comportamiento es claramente evidenciado también, para la energía del fonón necesario para que la transición electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción tome lugar tal como se muestra en la figura 4.13-b.

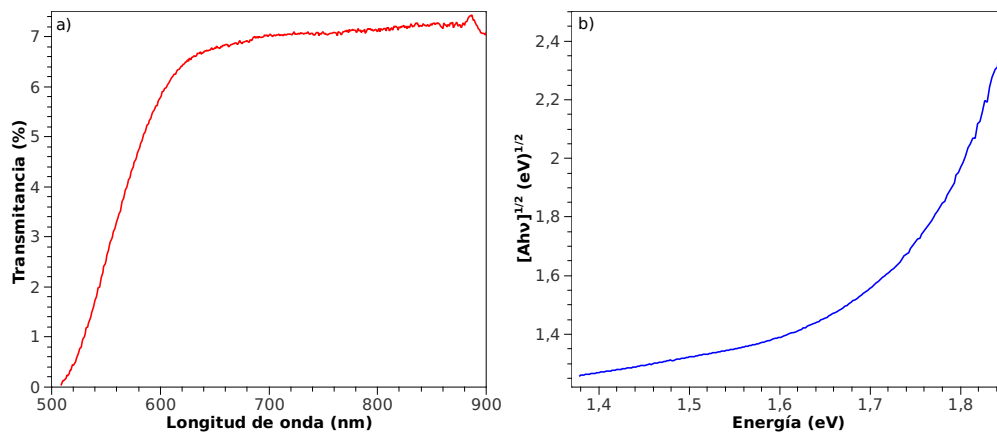


Figura 4.12: Espectros de a) trasmintancia y b) absorbancia en función de la energía de los fotones incidentes a temperatura ambiente para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, VOH-5A.

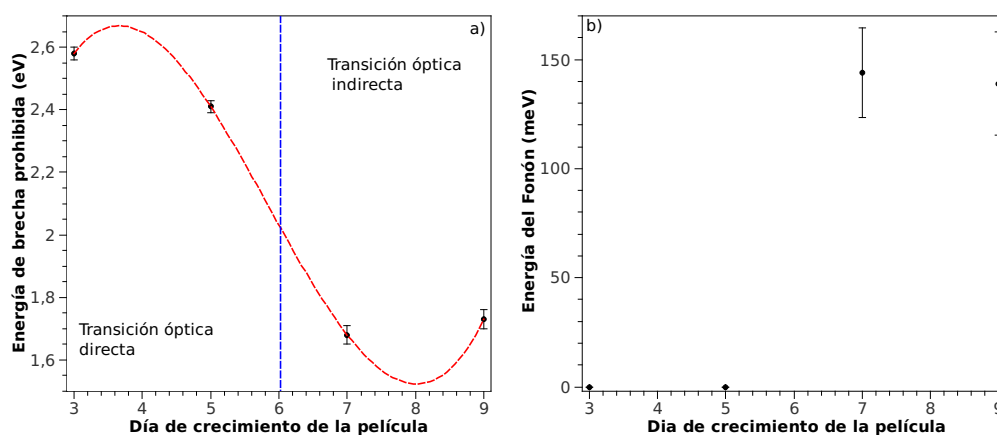


Figura 4.13: Variación de a) la energía de brecha prohibida (Band-Gap) y del tipo de transición óptica, y b) la energía del fonón en función del tiempo de gelación, para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo.

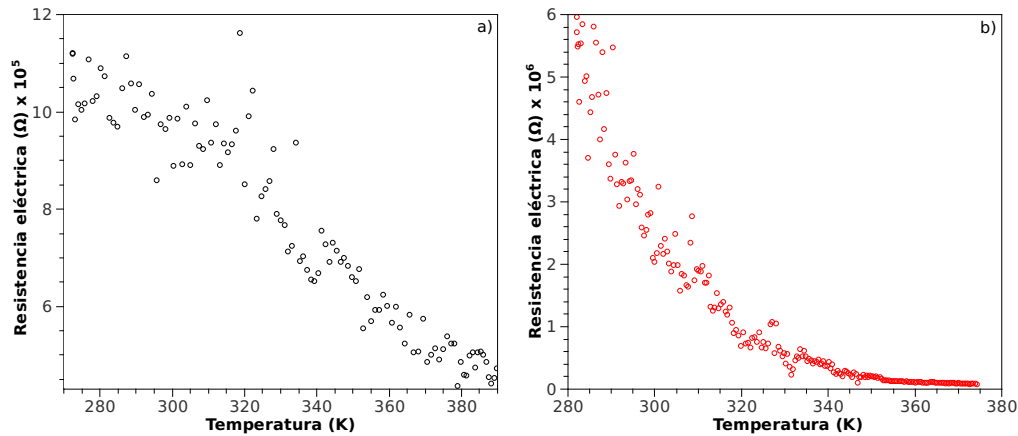


Figura 4.14: Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo: a) VOH-3A y b) VOH-4A.

4.3.1.4. Caracterización eléctrica

Para realizar un estudio apropiado de las propiedades eléctricas, se realizaron medidas de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las respectivas películas obtenidas. La dificultad principal, para realizar medidas de la resistividad (conductividad) eléctrica, se basa en el hecho de que las películas obtenidas para los días 3 y 5 son muy delgadas (conclusión obtenida a partir de los resultados anteriores), lo cual es una limitante significativa para la medida de las propiedades de transporte eléctrico. Con el fin de obtener medidas eficientes, se realizaron las respectivas medidas utilizando el método de las cuatro puntas de van der Pauw, para la película VOH-3A (ver figura 4.14a), obteniéndose unos resultados bastante ruidosos y por ende poco confiables, los cuales dificultan la obtención de información real. Un resultado similar, fue obtenido para la película VOH-4A (figura 4.14b), por tal razón, la evaluación de las propiedades eléctricas del compuesto fueron restringidas solamente a aquellas obtenidas para el día 11, tal como se muestra en la figura 4.15. Al realizar la respectiva comparación de los modelos propuestos para la conducción eléctrica, se observa como el tipo de modelo que mejor presenta un ajuste al comportamiento lineal es el del pequeño polarón, sugiriendo en primera aproximación que a pesar de la inserción de moléculas de agua sobre la matriz del óxido, el mecanismo predominante en las propiedades eléctricas es el salto entre electrones sobre vanadios de diferente valencia. De la gráfica, es posible diferenciar dos regiones con diferentes pendientes (diferentes energías de activación E_a), las cuales son asociados a pequeños polarones enlazados (región de temperaturas cercanas al ambiente) y polarones libres ($T > 353K$). El punto de intersección entre ambas regiones se encuentra en $353K$, lo cual sugiere que a pesar de que el mecanismo de transporte eléctrico no es modificado por la inserción de moléculas de agua, si lo es la energía térmica necesaria para liberar polarones ligados a diferentes vacancias por la presencia del H_2O . Las respectivas energías de activación, calculadas para las dos regiones identificadas fueron de $(0,409 \pm 0,001)$ y $(0,284 \pm 0,001)$ eV para la zonas de altas ($T > 353K$) y bajas

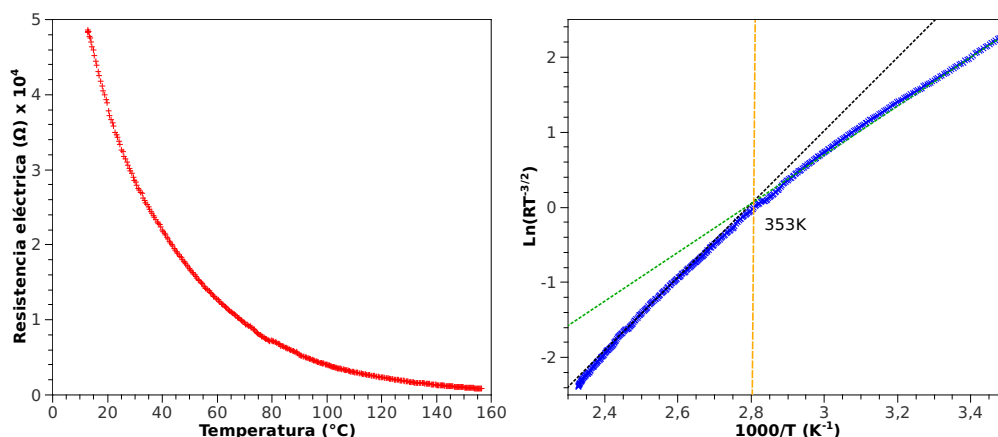


Figura 4.15: Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 55mM del precursor en polvo, VOH-5A. Las líneas punteadas representan la región lineal sobre la cual se extrapola para obtener la energía de activación.

temperaturas ($T < 353K$) respectivamente. Ambos valores de energía de activación son mayores a los encontrados para el α - V_2O_5 , al igual que la energía de ionización para efectos localizados ($0,125 \pm 0,002$)eV. El aumento en la energía necesaria para activar térmicamente el salto entre electrones sobre las vacancias presentes en la red del óxido, puede ser atribuido a que la inserción de moléculas de agua sobre la red, puede estar disminuyendo el número de vacancias de oxígeno lo cual repercutiría en un aumento en la energía térmica necesaria para tal efecto.

4.3.2. 101mM

4.3.2.1. Difracción de rayos-X (XRD)

La caracterización estructural para las películas $V_2O_5 \cdot nH_2O$ crecidas durante los diferentes días a una concentración de 101mM del precursor en polvo pentóxido de vanadio, revelaron una rápida cristalización (ver figura 4.16-i) a diferencia para aquellas crecidas a 55mM. Sin embargo, al igual que las anteriores, las películas obtenidas a esta concentración presentan un aumento en la distancia interplanar (d_{001}) con el tiempo de envejecido del sol, tal como se muestra en la figura 4.16-ii, lo cual sugiere un aumento en el grado de hidratación del gel con el tiempo de maduración. A partir del día 5, se observa la formación de cristalitos orientados a lo largo de los planos (003), mientras que a partir del día 9, aparecen los orientados sobre (004), en concordancia con reportes para este tipo de películas.

El tamaño de cristalito promedio calculado a partir de los difractogramas XRD (ver tabla 4.11), para cada una de las películas obtenidas fue de (69 ± 1) , (67 ± 4) , $(65,5 \pm 0,8)$, (50 ± 3) y (39 ± 6) , para las respectivas películas VOH-1B, VOH-2B, VOH-3B, VOH-4B y VOH-5B. De los resultados obtenidos, se infiere como las películas obtenidas son más nanocristalinas, a medida que el sol es más envejecido. A partir del porcentaje de intensidad relativa, se observa adicionalmente como la

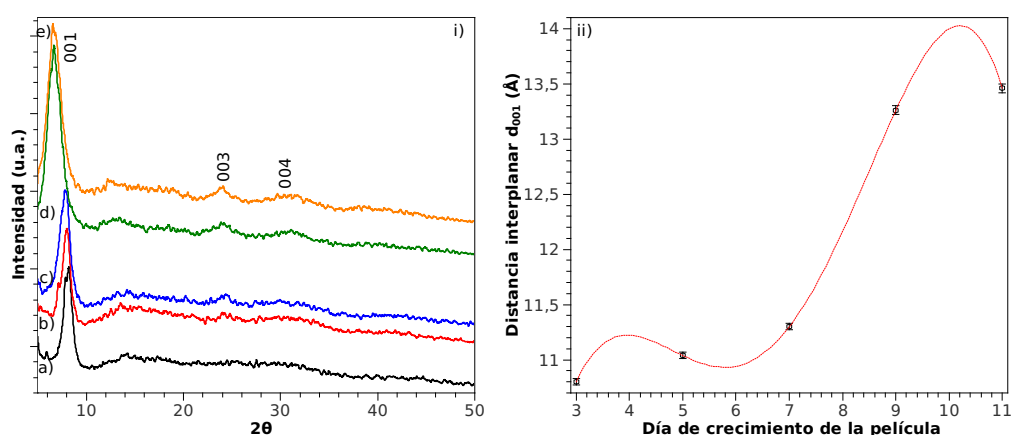


Figura 4.16: i) Difractogramas XRD a temperatura ambiente obtenidos para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, a) VOH-1B, b) VOH-2B, c) VOH-3B, d) VOH-4B y e) VOH-5B. ii) Variación de la distancia interplanar d_{001} en función del tiempo de envejecido de la solución precursora.

calidad cristalina de las películas aumenta con el tiempo de gelación (al igual que para las películas obtenidas a una concentración de 55mM), resaltando como única excepción aquella obtenida para el día 11. Los respectivos grados de hidratación n del compuesto obtenido fueron de 1,74, 1,88, 2,04, 3,26 y 3,38, para los respectivos días de crecimiento 3, 5, 7, 9 y 11 posterior a la reacción del sol precursor. Estos resultados sugieren que adicionalmente el grado de hidratación está fuertemente relacionado con la concentración del precursor V_2O_5 en polvo.

4.3.2.2. Espectroscopia μ -Raman

Los espectros μ -Raman obtenidos para las películas son muy similares a aquellos reportados para el α - V_2O_5 (ver figura 4.17-i), solo para aquellas películas VOH-3B, VOH-4B y VOH-5B. Para aquellas asignadas VOH-1B y VOH-2B (ver figura 4.17-ii) los espectros son similares a aquellos obtenidos para los mismos días pero a una concentración de 55mM, indicando que las películas obtenidas son bastante delgadas y no son óptimas para ser analizadas por espectroscopía μ -Raman. Mientras que las películas obtenidas durante los días 7, 9 y 11, presentan espectros característicos para el pentóxido de vanadio con algunas características en particular: la película VOH-3B, presenta un fase tensionada de forma compresiva a lo largo del plano a - b , con la presencia de modos vibracionales asignados al $V_2O_5 \cdot nH_2O$ en fase amorfa y una fase no-estequiométrica (un tipo de compuestos químicos en los cuales los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables), la cual se evidencia por la ausencia del modo de estiramiento $V=O$, como fue presentado en el capítulo 2; para aquellas etiquetadas como VOH-4B y VOH-5B, se infieren los modos vibracionales propios para el V_2O_5 policristalino, más aquellos observados en el caso anterior; para el día 11, se observa el modo vibracional asociado con el $V^{5+}=O$, de forma similar que para la película obtenida

Tabla 4.11: Tamaño de cristalito, calculado de los resultados obtenidos por XRD para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ crecidas para una concentración de 101mM con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.

Película	hkl	Tamaño de cristalito (Å)	I/I_0 (%)
VOH-1B	001	69,067	100
	003	-	-
	004	-	-
VOH-2B	001	70,884	100
	003	62,363	32,16
	004	-	-
VOH-3B	001	64,700	100
	003	66,374	28,61
	004	-	-
VOH-4B	001	45,52	100
	003	53,04	18,94
	004	49,93	15,55
VOH-5B	001	47,435	100
	003	31,489	22,06
	004	37,489	18,20

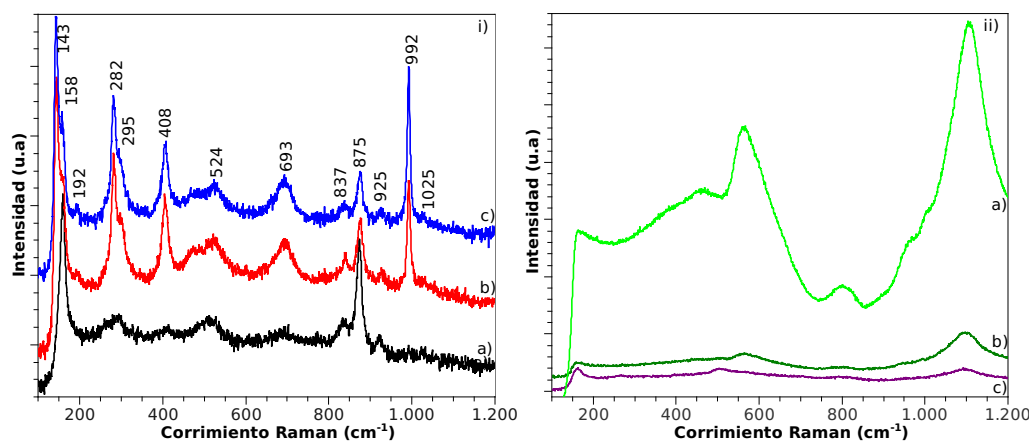


Figura 4.17: Espectros μ -Raman a temperatura ambiente para: i) el $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo a) VOH-3B, b) VOH-4B y c) VOH-5B; ii) a) el sustrato de vidrio utilizado en la deposición y aquellas películas etiquetadas como VOH-1B (b) y VOH-2B (c).

Tabla 4.12: Modos vibracionales propios de las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ crecidas a partir del día 7, que varían con el tiempo de gelación, con sus respectivos porcentajes de intensidad relativa.

Película	Número de onda (cm^{-1})	I/I_0 (%)
VOH-3B	160	100
	294	28,79
	414	22,54
	511	28,16
	833	26,54
	874	72,97
	923	16,58
VOH-4B	145	100
	156	64,92
	297	49,24
	405	56,29
	522	41,47
	691	39,63
	841	34,54
	876	47,43
	927	28,99
VOH-5B	143	100
	158	57,83
	295	44,07
	408	46,74
	524	32,58
	693	34,12
	837	24,81
	875	35,54
	925	22,09
	1025	20,55

este mismo día con la concentración del precursor pentóxido de vanadio de 55mM.

En la tabla 4.12, se muestra la evolución de los modos vibracionales que presentan alguna variación significativa respecto al tiempo de envejecido del sol con su respectivo porcentaje de intensidad relativa. Los modos vibracionales que permanecen aproximadamente invariantes respecto al tiempo de gelación son aquellos ubicados en 192, 282 y $992cm^{-1}$. Los dos primeros, evidencian una disminución del porcentaje de intensidad relativa de 28,36 a 25,20 % y 71,59 a 68,27 %, respectivamente, lo cual privilegia los procesos de oxolación más que los de olación y está de acuerdo para las películas obtenidas a una concentración de 55mM y esta directamente relacionado con la sensibilidad de la estructura del compuesto a la presencia de moléculas de agua (las cuales aumentan con el tiempo de envejecido).

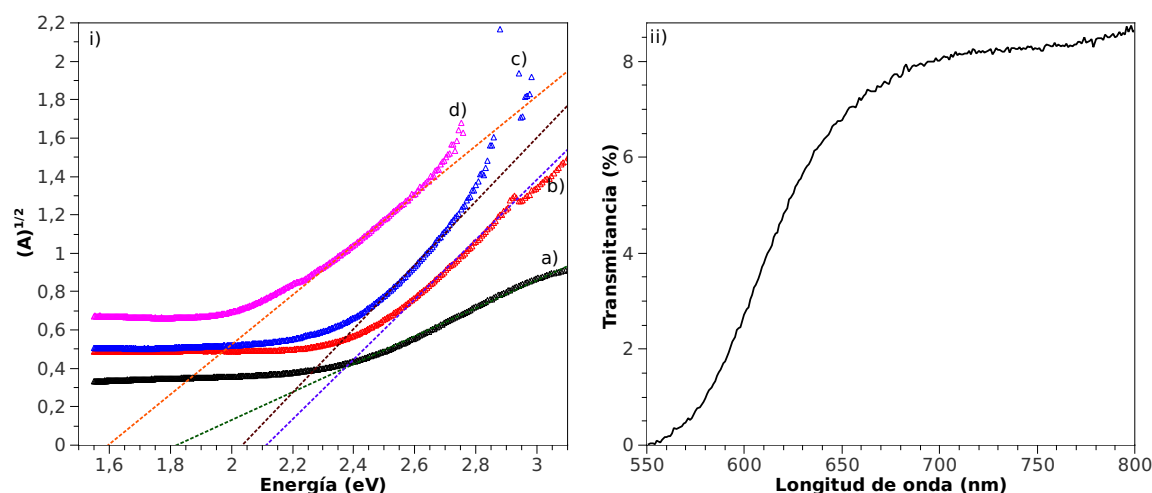


Figura 4.18: Espectros de absorbancia a temperatura ambiente del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo para las películas etiquetadas como, VOH-1B (ia), VOH-2B (ib), VOH-3B (ic), VOH-4B (id) y de transmisión, VOH-5B (ii) en función de la energía de los fotones incidentes.

4.3.2.3. Espectrofotometría U.V-Visible

Para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, obtenidas a la presente concentración del precursor pentóxido de vanadio en polvo, se evidenció solo un tipo de transición óptica, indirecta (ver figura 4.18-i), cuyos resultados están de acuerdo para aquellas películas cristalinas, sinterizadas a una concentración de 55mM (ver sección 5.3.1.3). De igual forma, solo se muestra en la figura una sola línea de tendencia pero los cálculos fueron realizados para ambas regiones lineales (absorción y emisión de un fonón).

En la figura 4.18-ii, se observa el espectro de transmisión en función de la longitud de onda, para la película sinterizada el día 11 posterior a la reacción del sol precursor (VOH-5B). La respectiva caracterización óptica no pudo ser realizada por las mismas razones que para aquella sinterizada a una concentración de 55mM del precursor en polvo. La variación de la energía de brecha prohibida (Band-Gap) y la energía del fonón involucrado en la transición óptica se muestran en la figura 4.19, allí se observa una variación de la E_g en función del tiempo de envejecido, que puede estar asociado a las variaciones en la estructura cristalina, el grado de hidratación, la formación de una fase amorfa y de una tensionada compresivamente los cuales fueron evidenciados por los resultados XRD y μ -Raman, mientras que $h\Omega$, dentro de los límites experimentales de error, pueden ser considerados iguales y están en concordancia con lo obtenido para aquellas películas sinterizadas a una concentración de 55mM.

4.3.2.4. Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica, se realizó sobre la película VOH-2B (ver figura 4.20-i), obteniéndose unos resultados pésimos lo cual sugiere que las películas obtenidas hasta este día no son óptimas para realizar mediciones de sus propiedades eléctricas.

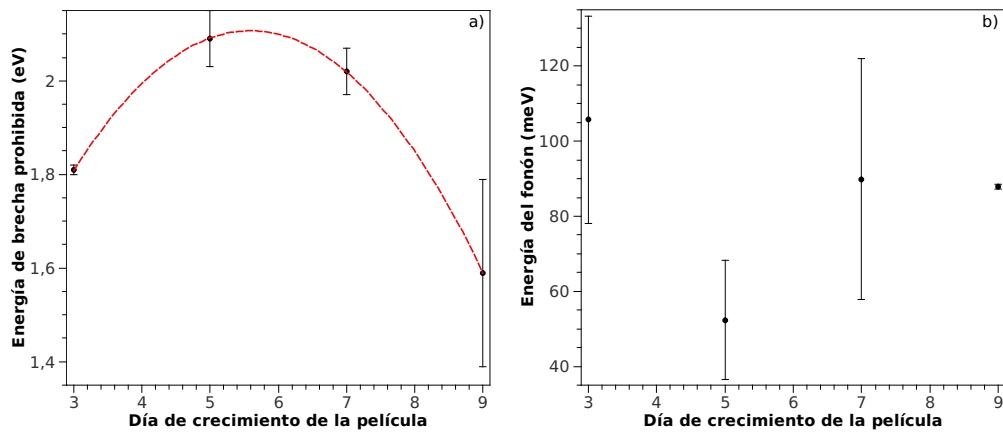


Figura 4.19: a) Variación de la energía de brecha prohibida (Band-Gap), con el tiempo de envejecido del sol a temperatura ambiente del $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, con su respectivo tipo de transición óptica. La línea punteada que une los puntos es una guía para el observador. b) Transmitancia óptica en función de la longitud de onda para la película VOH-5B.

Las películas etiquetadas como VOH-3B y VOH-4B (ver figura 4.20-ii), presentan un comportamiento semiconductor, el cual es explicado de una forma más satisfactoria por el modelo del pequeño polarón, para ambas regiones (bajas $T < 377K$ y altas $T > 377K$ temperaturas). Mientras que aquella VOH-5B, se presenta un comportamiento mixto, para la región de temperaturas cercanas al ambiente presentan un mejor ajuste del tipo Arrhenius lo cual puede ser explicado por el alto contenido de agua, el cual disminuye significativamente las vacancias de oxígeno y por ende disminuye el número de polarones enlazados y la conducción eléctrica toma lugar preferiblemente por el salto de electrones entre la banda de conducción y de valencia. Mientras que para la región de altas temperaturas presenta un comportamiento del tipo semiconductor ajustado al modelo del pequeño polarón, lo cual nos indica que las vacancia de agua generadas por efectos térmicos (desorción de agua), beneficia la liberación de polarones ligados y la generación de algunos nuevos, haciendo más predominante este mecanismo de conducción eléctrica.

Las correspondientes energías de activación para cada una de las diferentes películas, son mostrados en la tabla 4.13. De allí es posible inferir, como la temperatura de transición entre los polarones libres y enlazados está directamente relacionado con la cantidad de agua en el compuesto y para la región de altas temperaturas como a medida que la hidratación del gel aumenta la energía necesaria para liberarlos se hace cada vez mayor, debido posiblemente a una disminución en las vacancias de oxígeno presentes en la estructura. La energía de ionización de los polarones para los días 7, 9 y 11 son de 0,066, 0,153 y 0,197eV respectivamente.

4.3.3. Análisis de los resultados obtenidos

Como el objetivo de este trabajo de investigación es obtener películas de Poly(ethylene glycol) PEG/ V_2O_5 , se hace necesario identificar primero las película

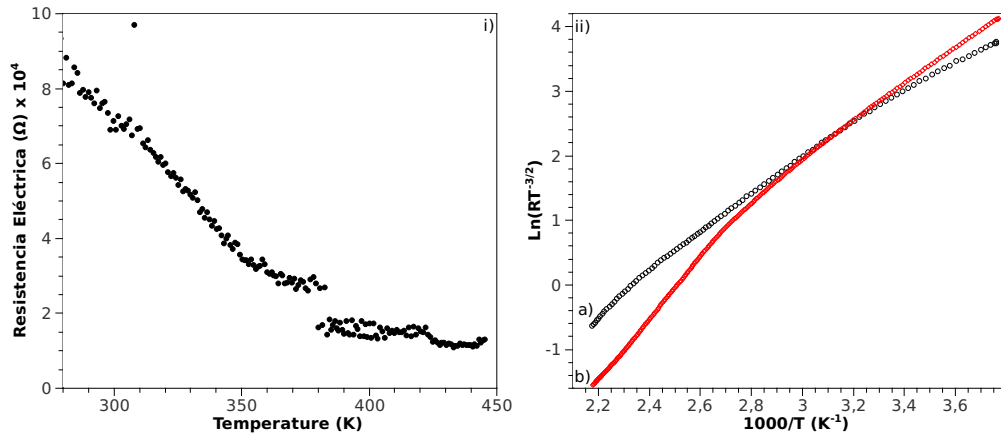


Figura 4.20: Resistencia eléctrica en función de la temperatura de la película $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, para las películas: VOH-2B (i), VOH-3B (ii-a) y VOH-4B (ii-b).

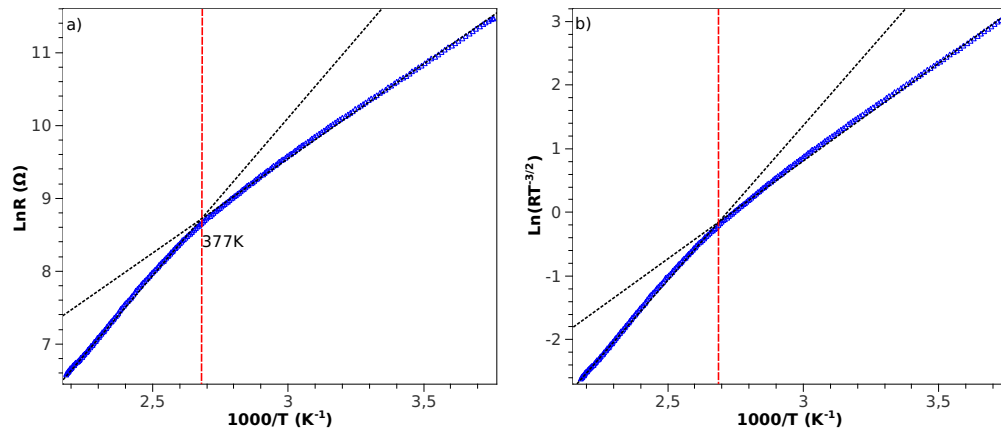


Figura 4.21: Variación de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la película de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ a una concentración de 101mM del precursor en polvo, VOH-5B para el modelo del tipo Arrhenius (a) y del pequeño polarón (b).

Tabla 4.13: Energía de activación calculada a partir de las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperaturas para las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, obtenidas los días 7, 9 y 11 posterior a la reacción.

Película	Región	E_a (eV)	ΔE_a (eV)	Modelo
VOH-3B	$T < 357K$	0,209	0,002	Pequeño Polarón
	$T > 357K$	0,275	0,002	Pequeño Polarón
VOH-4B	$T < 360K$	0,254	0,001	Pequeño Polarón
	$T > 360K$	0,407	0,001	Pequeño Polarón
VOH-5B	$T < 377K$	0,224	0,001	Arrhenius
	$T > 377K$	0,421	0,001	Pequeño Polarón

crecidas con mejores propiedades físicas en función de la concentración del precursor pentóxido de vanadio en polvo. Indudablemente las películas obtenidas para una concentración de 101mM, presentan unas mejores propiedades estructurales (caracterizadas principalmente por una rápida cristalización, comparadas con las obtenidas a 55mM). De igual forma sucede con la caracterización eléctrica, las cuales pueden ser más fácilmente evaluadas para los compósitos obtenidos a una concentración más alta. Las propiedades vibracionales y ópticas, no presentaron variaciones significativas (de mejor o peor calidad en las películas obtenidas). Por las razones expuestas la concentración a trabajar para la obtención del compósito híbrido PEG/V₂O₅, fue la de 101mM, del precursor en polvo pentóxido de vanadio.

El análisis siguiente, debe realizarse en función del día de obtención de la respectivas películas a partir de la reacción precursora inicial. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X, sugieren que cualquiera de las cinco películas obtenidas, es posible de analizar estructuralmente. Los espectros de transmitancia óptica en función de la longitud de onda de la luz incidente, sugiere que las películas obtenidas pueden ser caracterizadas ópticamente, excepto la obtenida para el día de crecimiento 11 posterior a la reacción para la obtención de la solución precursora, debido principalmente a su alto espesor que genera un porcentaje de absorción óptica bastante bajo, infiriendo resultados poco confiables. A partir de espectroscopía μ -Raman, se observa como las películas obtenidas los días tres y cinco no son óptimas para ser analizadas en sus espectros vibracionales, debido posiblemente a su delgado espesor (el cual se evidencia visualmente) y la obtención de películas altamente subestequiométricas para aquellas crecidas el día siete. Las medidas de las propiedades eléctricas sugieren posibilidades de medición solo para aquellas obtenidas los días siete nueve y once posterior a la obtención del sol precursor, sin embargo, es importante anotar que debido a la variación en el modelo de conducción eléctrica no es muy confiable utilizar aquella obtenida el día 11.

De acuerdo con todo lo expuesto hasta ahora, se consideró oportuno utilizar la solución precursora de V₂O₅·nH₂O, con una concentración del precursor en polvo α V₂O₅ a una concentración de 101mM y el día de crecimiento como el nueve posterior a la reacción, realizando siempre el mismo procedimiento experimental planteado en el capítulo 3, para la obtención del compósito híbrido PEG/V₂O₅, variando la razón molar del polímero entre $x = 0,2$ y $x = 1$.

Capítulo 5

Caracterización del Compósito PEG_x/V₂O₅

RESUMEN: Se describe la evaluación de las propiedades estructurales, vibracionales, ópticas, térmicas y eléctricas del compósito PEG_x/V₂O₅, sinterizado en forma de película a partir del sol V₂O₅·nH₂O a una concentración de 101mM del pentóxido de vanadio en polvo, crecida nueve días posterior a la reacción del sol precursor.

5.1. Caracterización estructural

Los difractogramas XRD (ver figura B), de las películas de PEG_x/V₂O₅·nH₂O, presentaron los picos característicos del polímero Poly(ethylene glycol). La formación de diferentes cristalitos presentó una alta dependencia con la concentración ($x = (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1)$). Aparentemente los nanocristales de α -V₂O₅, son inhibidos en las muestras crecidas, debido muy posiblemente a que la superficie es muy rugosa y el coeficiente de absorción lineal es alto, lo cual puede hacer que las intensidades de las reflexiones para ángulos bajos (menores a 8°), sean demasiado pequeñas para ser detectadas, por la absorción de los rayos difractados por parte de la superficie (ver capítulo 3). Para la concentración de 0,2, se observa la aparición de los dos picos característicos para el polímero precursor, con una dirección de crecimiento preferencial a lo largo de [120]. A medida que aumenta la concentración del PEG sobre el material híbrido, se observa el crecimiento de nuevos cristalitos, para 0,4, por ejemplo, se observa la aparición de los picos ubicados en 15,06, 26,1, 27,02 y 27,78°, los cuales están en concordancia con los analizados para el polímero puro en polvo, adicional a esto, se presenta un nuevo pico ubicado en 18,66°. A partir de la concentración de 0,6, aparecen dos nuevos pico ubicado en 17,68 y 21,58°, el primero sin identificar y el segundo asociado al PEG. Para la concentración de 0,8, no se observa una variación significativa en los picos mencionados anteriormente, al igual que el de la concentración de 1.

Para analizar la influencia de la concentración del polímero sobre la distancia interplanar (d) del pico más representativo del compósito obtenido (19,22°), se es-

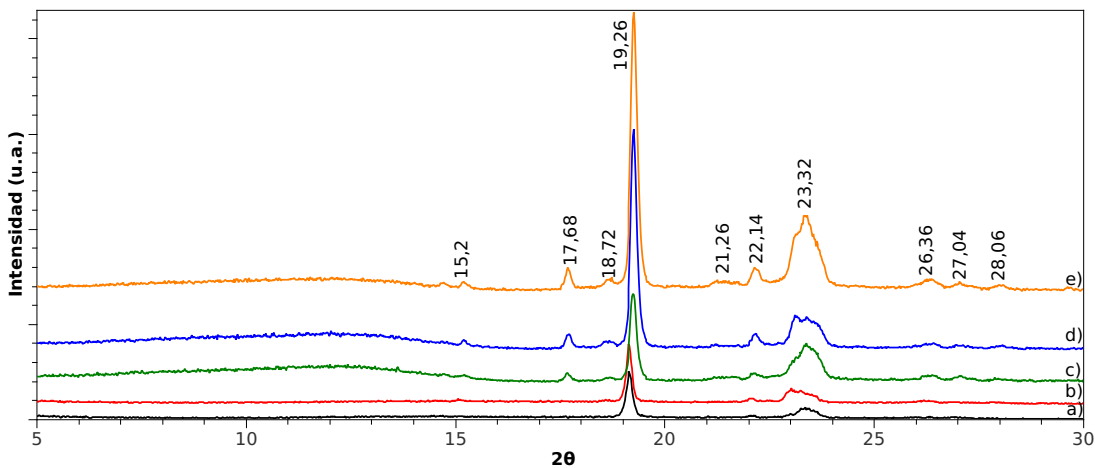


Figura 5.1: Difractograma XRD del compuesto $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenida el día 4 posterior a la reacción para aquellas películas etiquetadas como: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E a temperatura ambiente.

quemató un diagrama de fases (variación de la distancia interplanar en función de la concentración) cuyos resultados son mostrados en la figura 5.2-a. De allí es posible inferir como a medida que la concentración del poly(ethylene glycol) es aumentada, la distancia entre planos (120) se reduce, con una tendencia hacia el valor del polímero puro lo cual se ve favorecido por el aumento en el número de cadenas poliméricas en el compuesto. Mientras que la distancia interplanar para los cristalitas correspondientes a $23,28^\circ$ no presentan una variación significativa (ver figura 5.2-b), inferior al 1% respecto a la concentración del precursor polimérico, considerándose dentro de los límites experimentales de error como constante y es igual al hallado para el PEG en polvo ($3,83 \pm 0,02 \text{ \AA}$).

El tamaño de cristalito para los picos más representativos, muestra un comportamiento inverso al de la distancia interplanar, es decir, aquellos correspondientes a orientaciones (120) dentro de los límites experimentales de error pueden ser considerados iguales en función de la concentración del precursor polimérico (ver figura 5.3-b), cuyo valor calculado fue de $113,06 \pm 18,78 \text{ nm}$ y es mucho mayor que el del precursor en polvo. El pico asignado a $23,28^\circ$ disminuye con tendencia a estabilizar, tal como se muestra en la figura 5.3-b. Estos resultados sugieren, que las cadenas de V_2O_5 en el sol pueden estar actuando como ligantes, favoreciendo el proceso de cristalización del PEG, especialmente los iones VO_2^+ , precursores del V_2O_5 en el sol (ver capítulo 3). El cambio en la orientación preferencial de crecimiento de las películas obtenidas respecto al polímero precursor, sugiere un favorecimiento en el crecimiento de aquellos orientados sobre planos (120), debido muy posiblemente a que estos presentan una menor relación densidad de energía-esfuerzo explicando dicho comportamiento.

Los porcentajes de intensidad relativa (I/I_0) para los picos más representativos ($19,26^\circ$ y $23,32^\circ$) obteniéndose valores de 24,93 %, 41,55 %, 60,57 %, 35,91 %, 50,16 %, para las respectivas concentraciones de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 y 1,0. Estos resultados sugie-

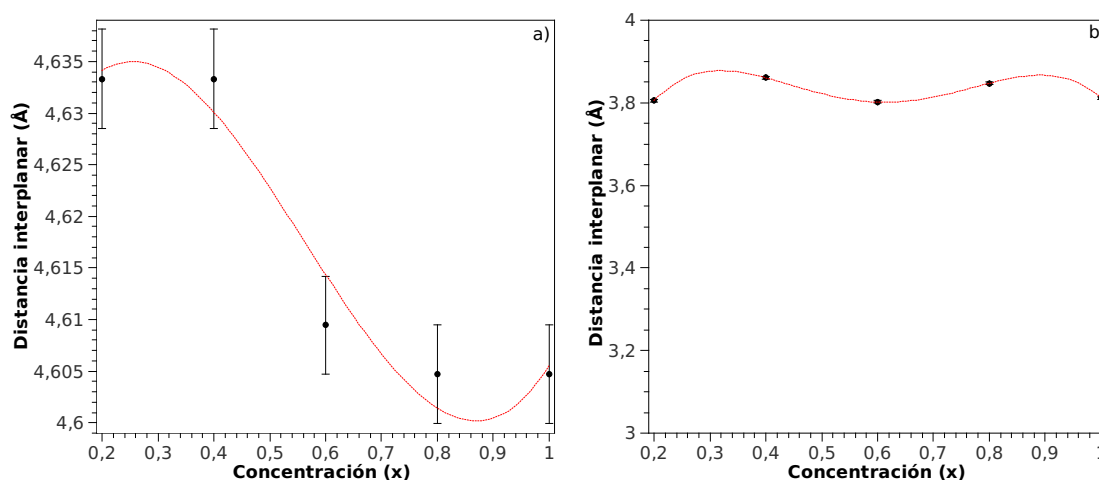


Figura 5.2: Variación de la distancia interplanar (d), sobre el compuesto obtenido en función de la concentración de PEG para los picos más representativos del polímero a) $19,22^\circ$ y b) $23,18^\circ$.

ren que el porcentaje de intensidad relativa para concentraciones inferiores o iguales a 0,6, sirven para cuantificar semi-cuantitativamente el porcentaje de inserción de poly(ethylene glycol), en el material híbrido, mientras que para las concentraciones de 0,8 y 1,0, una reducción es observada.

5.2. Caracterización vibracional

Los espectros μ -Raman a temperatura ambiente para cada uno de los compósito obtenidos son mostrados en la figura 5.4. De los espectros es posible identificar, los modos normales de vibración del poly(ethylene glycol) PEG: 370, 541, 849, 865, 1067, 1077, 1130, 1146, 1236, 1286, 1400, 1449, 1475 1482, 2857, 2899 y 2950cm^{-1} . Adicional a esto, es posible identificar aquellos modos vibracionales correspondientes al oxígeno vanadil ($\text{V}=\text{O}$), ubicado en 284 cm^{-1} , para vibraciones de flexión; la banda correspondiente a enlaces del tipo $\text{V}^{4+}=\text{O}$, ubicada en 938 cm^{-1} y aquellos asignados a vibraciones de las moléculas $\text{V}^{5+}=\text{O}$, presentes en 1034 cm^{-1} , los cuales prácticamente permanecen invariantes en función de la concentración del polímero precursor, sin embargo, los modos normales de vibración asociados al polímero en la región de bajas frecuencias ($200 \leq k \leq 600\text{ cm}^{-1}$), presentan un ligero corrimiento hacia regiones de altas frecuencias respecto al precursor PEG puro, mientras que el resto de modos normales de vibración presentan un ligero corrimiento hacia regiones de bajas frecuencias. Aquellas vibraciones asociadas con $\text{V}^{4+}=\text{O}$ y $\text{V}^{5+}=\text{O}$, presentan grandes corrimientos ($\approx 10\text{ cm}^{-1}$) respecto al precursor $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, indicando que la presencia de las cadenas de PEG, modifican considerablemente la distancia entre enlaces $\text{V}=\text{O}$.

Para las películas obtenidas de menor concentración ($x=0,2$), se observa la aparición de una banda ubicada en 175 cm^{-1} , la cual sugiere la presencia de una estructura laminar para el V_2O_5 fuertemente tensionada compresivamente a lo largo de los pla-

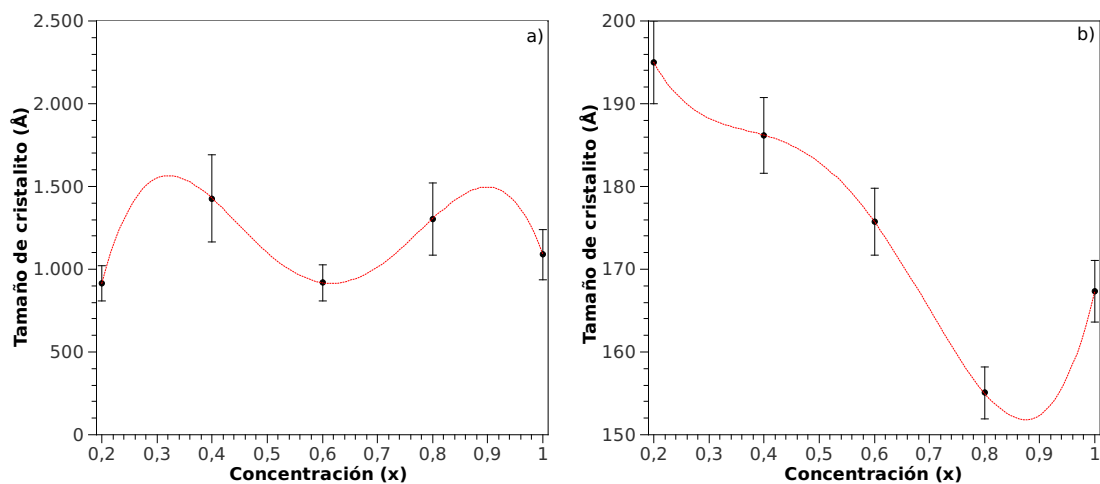


Figura 5.3: Variación del tamaño de cristalito (t), sobre el compuesto obtenido en función de la concentración de PEG para aquellos correspondientes a 23,18°.

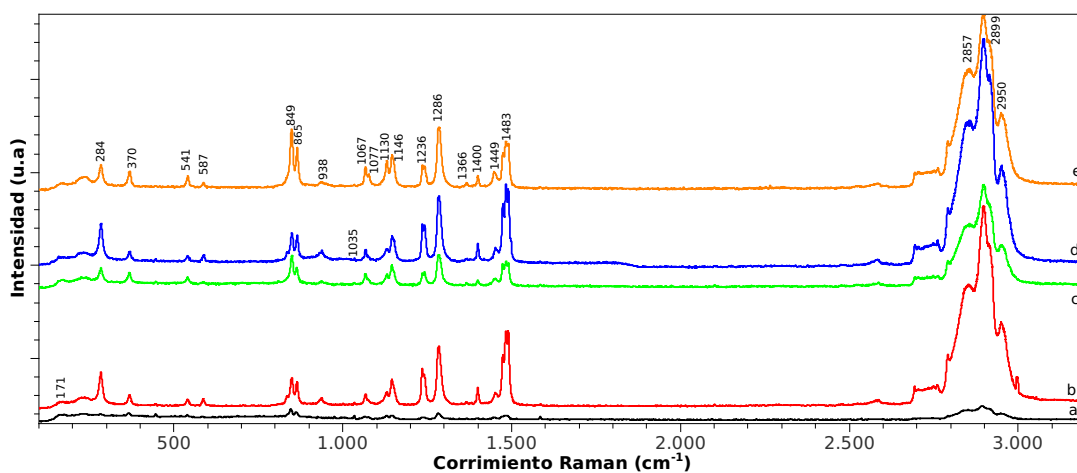


Figura 5.4: Espectros μ -Raman a temperatura ambiente, de los compósito obtenidos: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E.

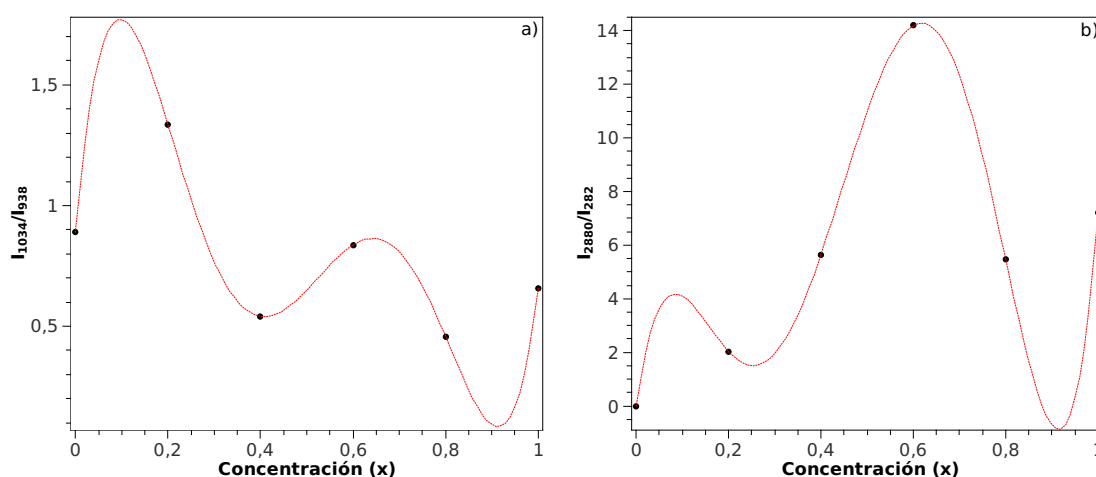


Figura 5.5: a) Variación Espectros μ -Raman a temperatura ambiente, de las películas etiquetadas como: a) VOHPEG-4A, b) VOHPEG-4B, c) VOHPEG-4C, d) VOHPEG-4D y e) VOHPEG-4E.

nos cristalográficos correspondientes $a - b$ y la cual disminuye su frecuencia Raman, hasta 170 cm^{-1} para la concentración de $x = 0,6$, sugiriendo que el incremento en la concentración del precursor polimérico disminuye las tensiones de compresión sobre el óxido, muy posiblemente por la deshidratación del compósito, el cual adicionalmente explicaría la desaparición del modo vibracional de red, ya que la formación del gel ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), está directamente relacionada con la hidrólisis de los compuestos precursores. Aparentemente el agua presente en el sol, se enlaza más fácilmente con la cadena poliméricas que con el pentóxido de vanadio.

El modo interno de vibración principal para el V_2O_5 , correspondiente al oxígeno vanadil ($\text{V}=\text{O}$) de estiramiento, ubicado en 992 cm^{-1} , es ubicado para una frecuencia un poco mayor (999 cm^{-1}), infiriendo una disminución de la distancia entre los enlaces vanadio oxígeno, por la presencia del polímero sobre el compósito en estudio. Dicho modo vibracional esta solo presente para las películas con concentraciones iguales e inferiores a 0,4. Lo cual nos sugiere, que posiblemente un aumento en la concentración de las cadenas poliméricas beneficia la formación de enlaces con estados localizados V^{4+} y V^{5+} .

Para determinar de una forma semicuantitativa, la influencia del polímero sobre la formación de iones V^{4+} y V^{5+} , se graficó la relación entre las intensidades Raman ($\frac{I_{1034}}{I_{938}}$) en función de la concentración de PEG, tal como se muestra en la figura 5.5a. Donde se observa una disminución gradual de la razón entre iones $\frac{\text{V}^{5+}}{\text{V}^{4+}}$ con tendencia a estabilizar, lo cual sugiere que el aumento en la concentración del polímero, induce reducción sobre los iones de vanadio, lo cual visualmente es evidenciado por la coloración verde adquirida por las películas, que sugiere un aumento en la concentración de iones V^{4+} .

En la figura 5.5b, se muestra la variación en las intensidades Raman para las bandas $\frac{I_{2880}}{I_{282}}$, el cual es un indicador de la variación porcentual del poly(ethylene glycol), respecto al óxido de vanadio. La figura, muestra un aumento progresivo

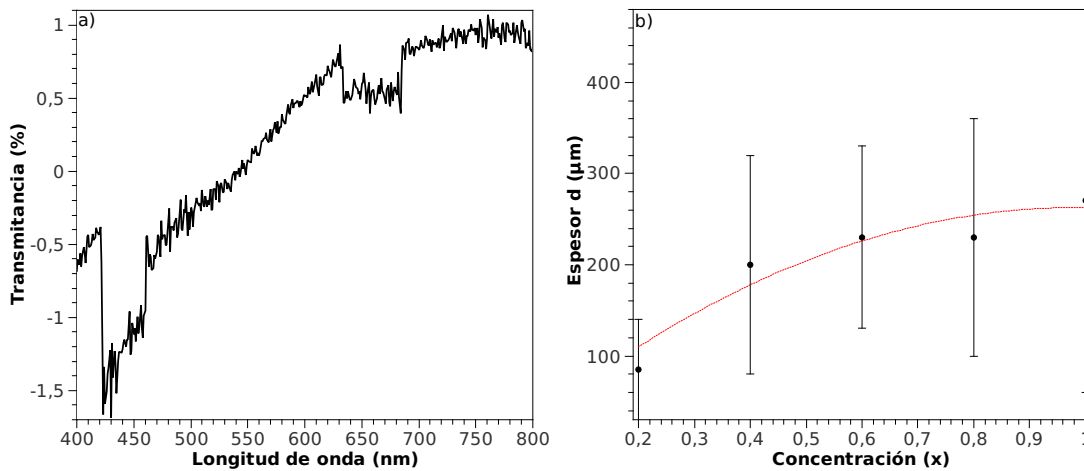


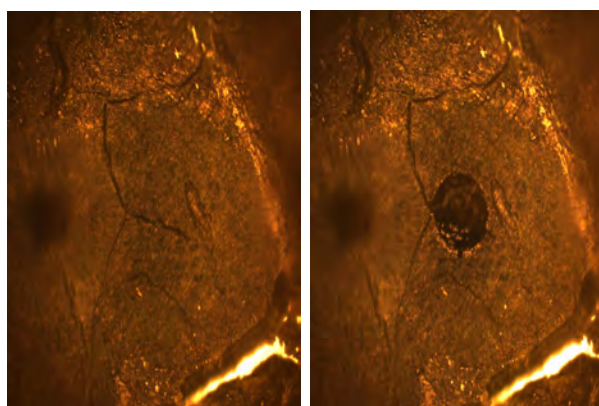
Figura 5.6: a) Espectro de transmitancia óptica en función de la longitud de onda para la película VOHPEG-4A a temperatura ambiente. b) Variación del espesor d de los compósitos $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$.

del PEG, respecto al V_2O_5 , hasta una concentración de $x = 0,6$, posterior a esta concentración se observa una disminución con tendencia a estabilizar, lo cual indica que apesar que la concentración del polímero ha sido aumentada, la incorporación del polímero sobre las películas compósito, alcanza un valor máximo (crítico) y posterior a esto, la incorporación disminuye lo cual puede ser debido a una baja disolución de las cadenas poliméricas en el agua presente en el sol. Este resultado en particular está en concordancia con lo hallado analizando el porcentaje de intensidad relativa de los difractogramas XRD, de cada una de las películas.

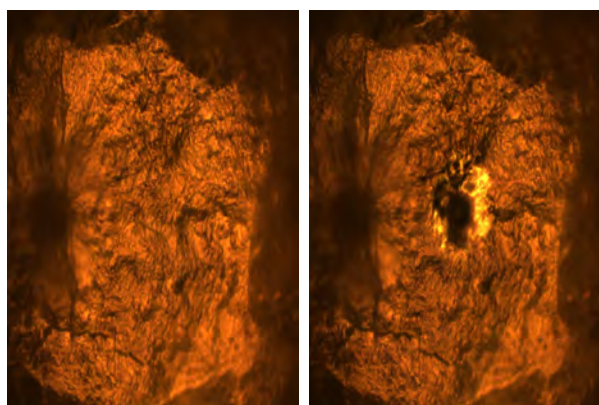
5.3. Caracterización óptica

Al caracterizar ópticamente las películas del compósito obtenido, se obtuvieron resultados bastante ruidosos, tal como se muestra en la figura 5.6a. La razones principales de este hecho, son ilustradas en la figura 5.6b, en donde se observa como el espesor de las películas obtenidas es bastante grande ($\approx 10\mu\text{ m}$), que corresponden a películas gruesas y una inhomogeneidad en las medidas del espesor y lo cual se evidencia por el intervalo de confianza de la medida. En general películas con grandes espesores, generan efectos ópticos de atenuación de las ondas electromagnéticas, debido a multiples reflexiones internas, mientras que la inhomogeneidad, es responsable por la alta dispersión de la luz, lo cual genera efectos de reflexión óptica. Ambos efectos sumados, contribuyen considerablemente en el aumento de la absorbancia de las películas lo cual limita sus aplicaciones tecnológicas en el campo de la óptica.

Es importante anotar que las películas del material híbrido, son extremadamente sensibles a la radiación óptica de alta potencia. Dicho comportamiento fue evidenciado por medio de espectroscopia μ -Raman, cuyas microscopías para haces de luz, presentan una reacción que genera un crater debido a la incidencia del láser tal como



(a)



(b)

Figura 5.7: Fotografías obtenidas con el microscopio Raman antes (Izquierda) y después (Derecha) de hacer incidir el láser, para las películas a) VOHPEG-4A y b) VOHPEG-4C.

se muestra en las figuras 5.7a y 5.7b.

5.4. Caracterización térmica

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), fue empleado para caracterizar térmicamente el material híbrido y obtener información sobre la temperatura de fusión del compuesto, para obtener medidas de la resistividad eléctrica del material en función de la temperatura en un rango de confianza.

Los termogramas para bajas concentraciones ($x = 0,2$ y $0,4$) son mostrados en la figura 5.8a-i y -ii, de donde se infiere la temperatura de transición vítrea T_g , la cual sugiere la presencia de una fase polimérica amorfa del nuevo material híbrido; una temperatura de cristalización T_c , que se refiere a la temperatura necesaria para

que un polímero presente un ordenamiento cristalino y no es observado para el poly(ethylene glycol) puro, indicando un mejoramiento en la calidad cristalina de las películas obtenidas por la presencia del precursor óxido de vanadio; una temperatura de fusión del agua presente en la solución precursora; y una temperatura de fusión del polímero empleado, la cual no es muy evidente en el termograma (debido al tamaño, del pico endotérmico del agua) y por tal razón es mostrado en el inset de cada una de las figuras. Para el resto de concentraciones ($x = 0,6, 0,8, 1,0$), los termogramas son mostrados en las figuras 5.8b-a, 5.8c-b y 5.8c-c-i. En la figura 5.8c-c-ii, se observa el termograma obtenido para el sol precursor V₂O₅·nH₂O a una razón molar de óxido de vanadio de 101mM, el cual verifica la presencia de agua sobre la solución precursora y confirma que cada uno de los procesos térmicos evidenciados son debidos a la presencia de las cadenas poliméricas. Todos los termogramas, son caracterizados por los procesos térmicos planteados anteriormente y adicional se observa la aparición de una nueva transición denotada como T_x , para las concentraciones de $x = 0,8, 1,0$, para las respectivas temperaturas de 15,44 y 20,24°C, lo cual sugiere la formación de una nueva mezcla para altas concentraciones que para su correcta identificación se sugiere realizar estudios complementarios.

La evolución de la T_g en función de la concentración se muestra en la figura 5.9a-i, donde se observa como la temperatura de transición vítrea disminuye a medida que la concentración del polímero aumenta, sugiriendo un aumento en la cristalinidad del compósito obtenido con el aumento del número de cadenas poliméricas. Un comportamiento similar es observado para el H₂O presente en el sol precursor tal como se muestra en la figura 5.9b-i. La variación de la temperatura de cristalización en función de la concentración del PEG, presenta un comportamiento inverso, tal como se muestra en la figura 5.9a-ii, donde la temperatura necesaria para que el compósito obtenido cristalice es mayor con el número de cadenas de poly(ethylene glycol) presentes en la muestra. Mientras que para la temperatura de fusión del material híbrido se observa un comportamiento aproximadamente constante para concentraciones inferiores o iguales a 0,8 y para la máxima (1,0), disminuye considerablemente (ver figura 5.9b-ii)).

Es importante resaltar que para todas las muestras al observar las variaciones con respecto a los diferentes procesos térmicos (T_g , T_c , T_{mw} y T_m), hay un comportamiento subnormal posterior a la concentración de $x = 0,6$, lo cual está de acuerdo con los resultados reportados anteriormente.

5.5. Caracterización eléctrica

Las propiedades eléctricas de las películas compósito obtenidas (PEG_x/V₂O₅), fueron evaluadas solamente en el rango de temperaturas entre 12 y 45, debido principalmente a que las medidas realizadas en vacío fueron extremadamente ruidosas y no permite un buen acople entre la fuente corriente y las películas, sugiriendo una alta sensibilidad a la humedad relativa del medio ambiente. Por lo tanto las medidas fueron realizadas a condiciones ambiente y adicional a esto el rango de temperatura fue limitado en su parte superior, debido a la T_g del compósito obtenido.

En la figura 5.10-i), se muestra la curva característica de resistividad eléctrica

en función de la temperatura para el PEG precursor en polvo, donde se observa un claro comportamiento metálico, lo cual puede ser explicado por la movilidad adquirida por las cadenas poliméricas con el aumento en la temperatura, lo cual dificulta significativamente la difusión de los pocos portadores de carga. Las películas $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, obtenidas para todas las concentraciones, se caracterizan por presentar una transición de fase eléctrica (ver figuras 5.10ii, 5.11), de semiconductor a metal. El comportamiento metálico está bien explicado por la presencia de las cadenas poliméricas cuyo efecto es absolutamente predominante para la región de temperaturas superiores, mientras que, el comportamiento semiconductor, es muy posiblemente debido a la presencia de iones vanadio (de acuerdo a los resultados Raman), especialmente aquellos correspondiente a V^{4+} y V^{5+} , cuya salto de electrones sobre estados localizados genera pequeños polarones y cuyo efecto es más predominante sobre una red polimérica aproximadamente estática ($T < 290\text{K}$).

En la figura 5.12a, se observa la variación de la conductividad eléctrica con la concentración del poly(ethylene glycol). Un aumento en la razón molar de las cadenas poliméricas, en teoría aumenta la resistividad eléctrica (que es el efecto en general observado). Sin embargo, para la concentración de $x = 0,6$, se observa como la conductividad aumenta subitamente y puede ser explicado, debido a que a dicha concentración existen la mayor cantidad de iones V^{4+} , de acuerdo con resultados Raman y presenta las mejores propiedades estructurales. Dichas características combinadas generan una posible explicación al aumento en la conducción eléctrica. La temperatura para la cual ocurre la transición eléctrica, presenta un comportamiento aproximadamente constante para concentraciones inferiores a $x = 0,6$ (figura 5.12b), y aumenta para las restantes, lo cual puede estar correlacionado con las propiedades térmicas del compuesto obtenido (DSC), ya que para altas concentraciones aparece una transición de fase térmica la cual no pudo ser identificada mediante este estudio y podría estar relacionada con el tipo de conducción eléctrica.

Por último es sumamente importante anotar, como los mejores resultados para la región semiconductor son obtenidos a partir del modelo del pequeño polarón y confirma el mecanismo de conducción eléctrica planteado. Para dicha región se calculo la energía de activación térmica a partir de la pendiente de un gráfico $\rho T^{-3/2}$ vs. $1000/T$, con su respectiva desviación estándar y cuyos resultados son mostrados en la figura 5.12c. Del gráfico es posible inferir como un aumento en la concentración del polímero, en general aumenta la energía necesaria para activar térmicamente los portadores de carga, con la respectiva variación anormal para la concentración de $x = 0,6$, donde el tamaño de cristalito obtenido es el mayor y posiblemente los efectos entre fronteras de grano son bastante predominantes, generando energías de activación térmica bastante altas.

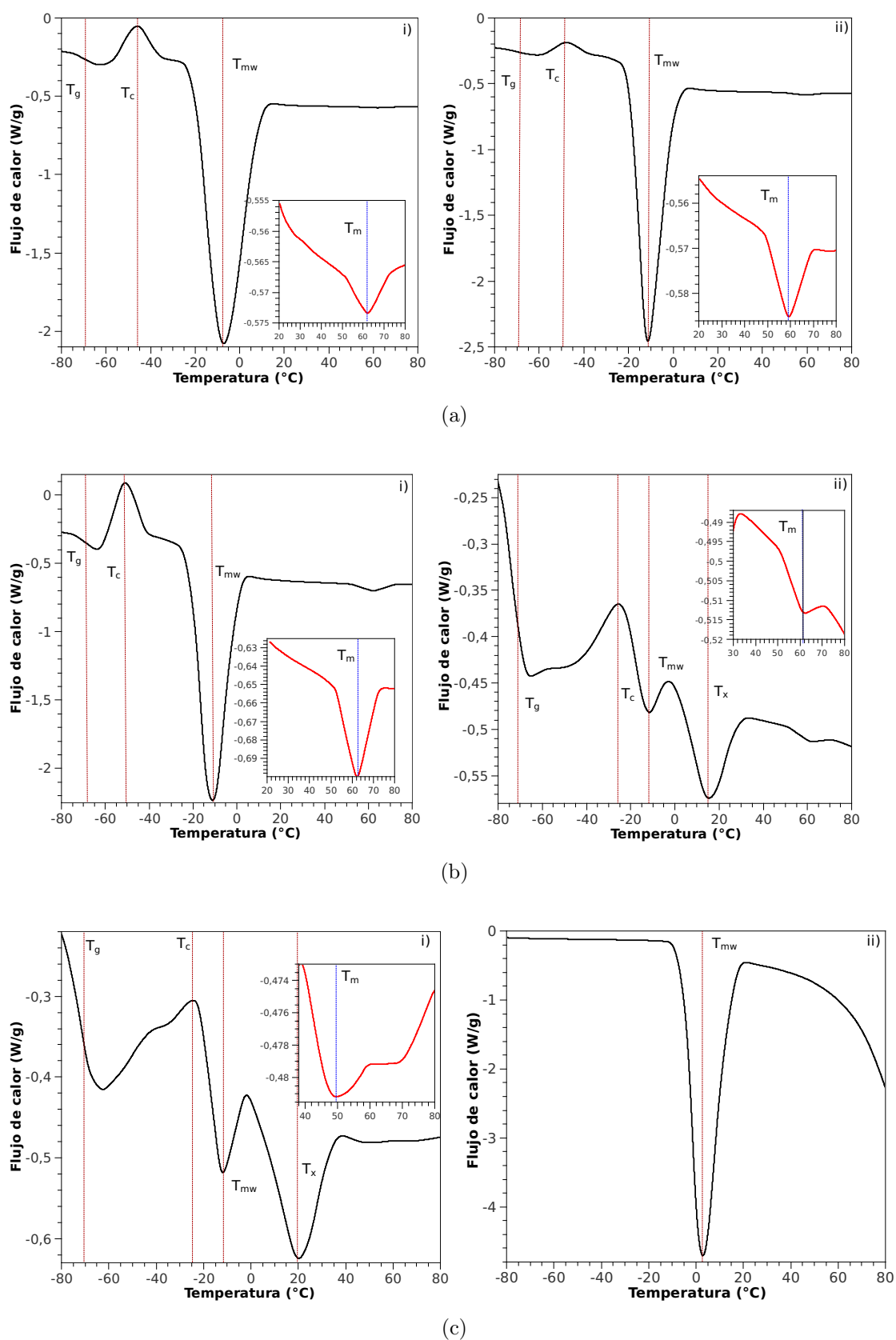


Figura 5.8: Termogramas DSC obtenidos para el sol precursor $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, para concentraciones x de: a-i) 0.2, a-ii) 0.4, b-i) 0.6, b-ii) 0.8 y c-i) 1.0. c-ii) Termograma DSC para el sol precursor $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a una concentración de 101mM de V_2O_5 .

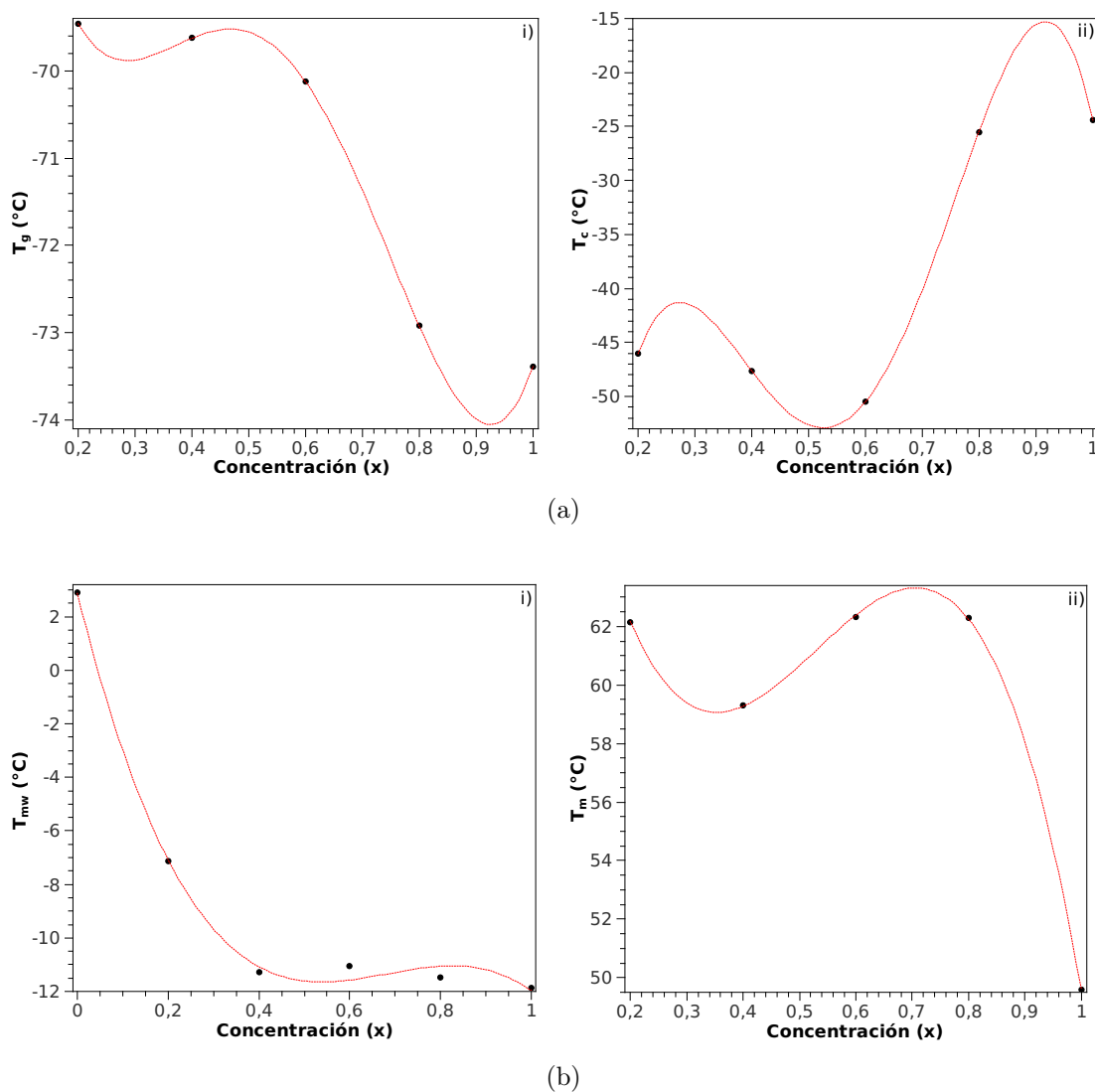


Figura 5.9: Variación de la temperatura de transición vítrea a-i) T_g , de cristalización a-ii) T_c , de fusión para el H_2O b-i) T_{mw} y de fusión del PEG b-ii) T_m , del sol precursor $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$, en función de la concentración x . Las líneas que unen los puntos, son una ayuda visual.

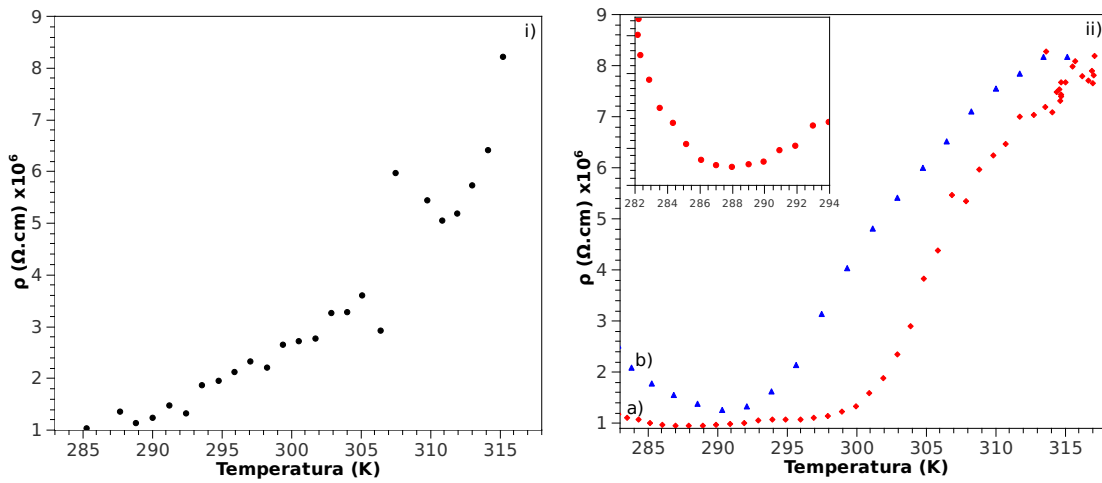


Figura 5.10: i) Resistividad eléctrica en función de la temperatura para el poly(ethylene glycol) precursor en polvo. ii) ρ vs. T , para las películas compósito $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$: a) VOHPEG-4A y b) VOHPEG-4B. El inset en la gráfica representa un zoom sobre la región que parece constante sobre la gráfica a).

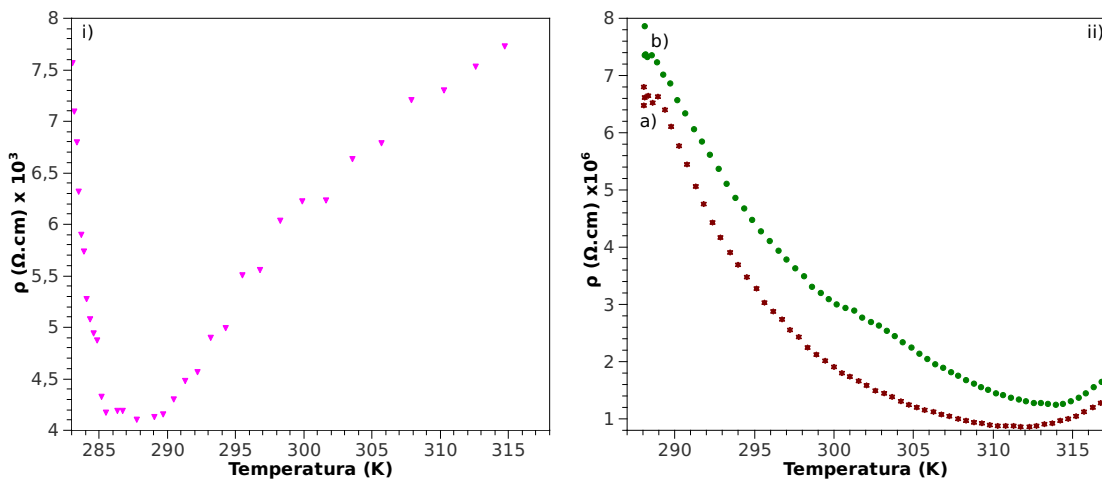


Figura 5.11: a) Caracterización eléctrica del compósito $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$ para: i) VOHPEG-4C y ii) VOHPEG-4D (a) y VOHPEG-4E (b).

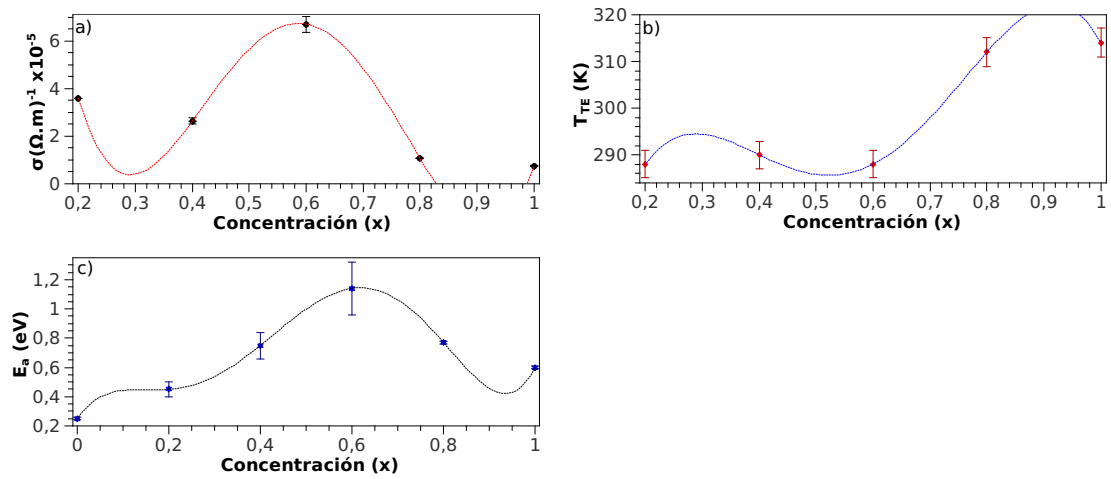


Figura 5.12: Variación de la conductividad eléctrica a temperatura ambiente (σ), la temperatura de la transición eléctrica (T_{TE}) y de la energía de activación para la región semiconductor en función de la concentración (x) del poly(ethylene glycol) precursor en polvo, para las películas $\text{PEG}_x/\text{V}_2\text{O}_5$.

Capítulo 6

Conclusiones y Perspectivas

RESUMEN: Se resumen los resultados más importantes obtenidos de este trabajo de investigación y algunas recomendaciones para futuros investigadores.

6.1. Conclusiones

Se sintetizó y caracterizó películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ sobre sustratos de vidrio para dos concentraciones diferentes (50 y 101mM del precursor pentóxido de vanadio en polvo) en función del tiempo de gelación (variando el día de crecimiento). A partir de los resultados se obtuvieron las condiciones óptimas (concentración 101mM y 9 días de gelación del sol precursor) para la respectiva síntesis y caracterización del compuesto PEG_x/V_2O_5 .

Se implementó un sistema para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura; para ello se utilizó la técnica de van der Pauw. La reproducibilidad del equipo fue evaluada con una muestra de dióxido de vanadio (VO_2), la cual presentó una variación porcentual para la temperatura de transición de fase de primer orden (de semiconductor a metal) alrededor de $68^\circ C$, del 0,4 % entre ciclos de calentamiento consecutivos y en la medida de la energía de activación de la región semiconductor del 1,7 %, además de la verificación del cambio abrupto en la resistencia eléctrica hasta por cuatro ordenes de magnitud, característico para dicho material. Los resultados para el silicio, permitieron identificar las regiones de conducción eléctrica intrínseca y extrínseca, con una variación en la medida de la energía de brecha prohibida (Band-Gap), alrededor del 2,2 % que está de acuerdo con la literatura y permitió medir de forma cualitativa la exactitud del sistema implementado.

Las películas de pentóxido de vanadio hidratado, fueron caracterizadas estructuralmente, evidenciando la formación de nanocristales preferencialmente orientados (001), una alta dependencia entre la concentración del óxido precursor y la velocidad de nucleación (cristalización) del material, mientras que el tiempo de gelación del sol precursor aumenta el grado de hidratación (n) de las películas (evidenciado por el aumento en la distancia interplanar) y el tamaño de cristalito sugiere un material cada vez más nanoestructurado. La caracterización μ -Raman, presentó los modos

normales de vibración asociados al V_2O_5 , la presencia de enlaces del tipo $V^{4+}=O$ y $V^{5+}=O$, una fase amorfa, y otra tensionada compresivamente a lo largo del plano cristalográfico a - b , todo esto debido muy posiblemente a la incorporación de moléculas de agua a lo largo de la respectiva distancia basal. Todos estos resultados evidenciaron una fuerte dependencia entre el tipo de estructura (cristalina-amorfa) y el tipo de transición óptica (directa-indirecta), acompañado de leves variaciones en la energía de brecha prohibida (Band-Gap) y la energía fonónica necesaria para que la transición tome lugar (tipo indirecta). Las propiedades eléctricas presentaron un comportamiento semiconductor explicado por el modelo del pequeño polarón, con una temperatura característica para polarones enlazados y libres, dependiente de la cantidad de agua presente en el óxido, al igual que la respectiva energía de activación de los portadores de carga, debido principalmente a una disminución en las vacancias de oxígeno de la red, responsables por la conducción eléctrica.

Las películas del compuesto material híbrido PEG/ V_2O_5 , fue evaluado en sus propiedades físicas en función de la razón molar del polímero, caracterizado por la presencia de la estructura cristalina del poly(ethylene glycol), un mejoramiento en la calidad cristalina, respecto al precursor polimérico en polvo (XRD). Los resultados de la caracterización estructural, sugieren una medida semi-cualitativa del porcentaje de incorporación del polímero sobre el óxido para los picos más representativos, a partir de la medida del porcentaje de intensidad relativa (I/I_0), que infieren un tamaño de cristalito crítico el cual se obtiene para la concentración de $x = 0,6$. Estos resultados fueron corroborados por μ -Raman, evidenciando los modos normales de vibración asociados al PEG, una medida semi-cualitativa de incorporación del polímero sobre el óxido a partir de los porcentajes de intensidad relativa (I_{2880}/I_{282}), con un máximo para la concentración de $x = 0,6$, posiblemente debido a una baja disolución de las cadenas poliméricas en el agua presente en el sol y una reducción (aumento en la cantidad de iones V^{4+}) en función de la concentración, con tendencia a estabilizar la cual visualmente fue corroborada por el aumento en la coloración verde (característico para este tipo de compósitos). Estos resultados adicionalmente, corroboraron la presencia del V_2O_5 y del PEG en forma de compuesto. El aumento en la cantidad de iones V^{4+} en función de la concentración del polímero, sugiere un aumento en la conductividad eléctrica (σ), debido al incremento en la cantidad de iones de valencia mezclada, efecto que fue corroborado por las medidas eléctricas. Sin embargo para concentraciones mayores a la crítica, presenta una disminución asociada posiblemente a la variación del tamaño de cristalito y por el salto entre fronteras de grano, además de la baja incorporación del polímero. La caracterización eléctrica, además infiere un cambio en el mecanismo de conducción eléctrica (dominado por el óxido para temperaturas por debajo del ambiente y por el polímero por encima de este), caracterizado por un aumento en la temperatura de transición en función de la concentración y un comportamiento para la energía de activación de la región semiconductor, similar al descrito para la conductividad eléctrica. Las propiedades de transporte evidenciaron una sensibilidad del compuesto a la humedad relativa del medio, debido a que las medidas eléctricas no pueden ser realizadas en vacío por un mal acople de impedancias que las hace potencialmente aplicables en tecnología de sensores. Los compósitos son altamente sensible a la radiación del haz incidente (evidenciado por la formación de cráteres), cuyo efecto no es observado para ninguno

de los precursores. Los termogramas DSC, evidenciaron fenómenos característicos para el PEG (temperatura de transición vítrea y de fusión), cuyo valor tiende a disminuir en función de la concentración del polímero, mientras que la aparición de una temperatura de cristalización, evidencia la variación de la estructura cristalina y el ordenamiento vibracional, la cual es altamente sensible a la concentración y para aquellas superiores a 0,6, presenta la aparición de de dos endotermas nuevas aún sin identificar.

6.2. Perspectivas

Los resultados obtenidos se pueden complementar con:

- Un estudio cuidadoso y detallado sobre la estructura cristalina del polímero poly(ethylene glycol) PEG con peso molecular de 10,000.
- Realizar estudios complementarios sobre las propiedades ópticas y eléctricas (Elipsometría e Impedancia), sobre películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, para determinar con exactitud los tipos y mecanismos de transiciones ópticas y eléctricas.
- Un estudio detallado sobre los picos de difracción ($17,68$ y $18,72^\circ$) obtenidos para los compósitos de alta concentración (mayores a 0,6) que posiblemente pueden estar correlacionados con la transición térmica denotada como T_x , que aparece en los termogramas del PEG/ V_2O_5 a las respectivas temperaturas de $15,44$ y $20,24^\circ C$, posiblemente debido a la formación de fases secundarias.

Algunos estudios adicionales pueden ser realizados para:

- El estudio de películas potencialmente aplicables en dispositivos opto-sensibles debido a que las películas del material híbrido, son extremadamente sensibles a la radiación óptica de alta potencia.
- El estudio de las propiedades eléctricas del material híbrido obtenido ya que presentan una alta sensibilidad a la humedad relativa del medio ambiente, que potencialmente pueden ser aplicadas como sensores de humedad.
- Un estudio, de un material híbrido diferente al mezclar una solución de PEG en agua y una posterior mezcla con el sol precursor, posiblemente obteniendo una intercalación de las cadenas poliméricas sobre la matriz del óxido.
- El estudio de la influencia de la temperatura sobre las propiedades físicas de las películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$, es un tema que actualmente esta bajo mucha discusión y es posible obtener resultados relevantes en dicho campo por la metodología propuesta.

Parte I

Apéndices

Apéndice A

Método de las cuatro puntas de van der Pauw

Existen varias formas para medir el valor de la resistividad en un material. La técnica de medición varía según la posición y el número de contactos a usarse sobre el material en estudio. Dentro de los más conocidos se encuentran: a) el método de dos puntas, b) el método de cuatro puntas colineales y c) el método de van der Pauw. El método más usual para hacer mediciones que describen comportamiento eléctricos es el método de las cuatro puntas colineales y es más ventajosa que la medición con dos puntas de prueba. Esta última normalmente genera dos valores adicionales de resistencia, es decir:

$$R_T = 2R_m + 2R_c + R_s \quad (\text{A.1})$$

Donde R_T es la resistencia eléctrica total medida, R_m es la resistencia eléctrica de los contactos metálicos utilizados para la medición, R_c es la resistencia eléctrica de contacto entre el metal y la muestra y R_s es la resistencia propia del material a medir.

La técnica de las cuatro puntas, que están ligeramente espaciadas entre sí y linealmente organizadas, presenta una gran ventaja respecto al método de dos puntas, debido principalmente a que la corriente es aplicada en los terminales exteriores y el voltaje puede ser medido entre los contactos interiores, haciendo despreciable los valores agregados de la resistencia de los contacto metálicos (R_m) y la resistencia entre el contacto y la superficie del material objeto de estudio (R_c). Normalmente esta técnica es aplicable a muestras con un grosor superior a un micrómetro pero no funciona muy bien para medir películas más delgadas, ya que estas pueden ser perforadas por las puntas de contacto entre el sistema de medida y la superficie del material.

El método de van der Pauw sirve para hacer mediciones de resistividad y es ideal para caracterizar películas. La técnica emplea cuatro contacto eléctricos que deben ir alrededor de la muestra. La película no necesariamente requiere de una geometría especial para ser medida con la técnica de van der Pauw. Lo verdaderamente importante es que posea uniformidad en su superficie a medir, en particular su espesor, bajo porcentaje de rugosidad, que no tenga hendiduras y que sea continua. Los contactos deben ser tan pequeños como sea posible y ubicados en la periferia de

la película [45].

El método de las cuatro puntas de van der Pauw [?, 112], es un procedimiento diseñado alrededor de 1958, descrito por L. J. van der Pauw para medir la resistividad eléctrica de materiales óhmicos, de tal manera que la geometría de contactos de la muestra, permitiera despreciar la distancia entre estos y el área en general de la muestra no afectara el resultado. Van der Pauw, inicia planteando el problema de medir la resistencia eléctrica de un material con forma de plano semi- infinito con contactos P, Q, R y S a lo largo de sus fronteras, espaciados por distancias a , b y c respectivamente, tal como se muestra en la figura A.1. La corriente (I), entra a la muestra por el punto P y abandona por el punto Q. La sección transversal de la muestra se puede tomar como un cilindro (imaginario), en el cual la corriente viaja en forma radial a este, tal como se muestra en la figura A.2. Debido a que el punto P, se encuentra en la frontera del semiplano, el área de sección transversal en este caso va a venir dada por la mitad del área convencional de un cilindro, $A' = \pi r d$. donde r , es el radio del cilindro y d , el espesor del semiplano. Utilizando la definición de la densidad de corriente obtenemos para este caso en particular que $J = \frac{I}{\pi r d}$ en la dirección radial. Sustituyendo este valor en la ley de Ohm:

$$E = \frac{I\rho}{\pi r d} \quad (\text{A.2})$$

Que corresponde al campo eléctrico generado por la corriente que entra por el punto P. Esta aproximación es válida para materiales homogéneos e isotrópicos. Ahora calcularemos la diferencia de potencial generada por esta corriente sobre los puntos R y S, tomando el exceso de carga presente en el punto P (ver figura A.3). Como dicho punto es por donde entra la corriente, dicho punto puede ser considerado como una carga neta negativa y utilizar la definición de diferencia de potencial correspondiente:

$$\Delta V_{SR1} = - \int_{a+b+c}^{a+b} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} \quad (\text{A.3})$$

Resolviendo la integral anterior, utilizando la definición de la ecuación (2) y $d\mathbf{l} = dr$ en la dirección radial, obtenemos:

$$\Delta V_{SR1} = -\frac{I\rho}{\pi d} \text{Ln}\left(\frac{a+b+c}{a+b}\right) \quad (\text{A.4})$$

Que corresponde a la diferencia de potencial generada por la corriente que ingresa por el punto P a la muestra sobre los puntos S y R. Para el punto Q, se hace un análisis similar con carga positiva y los límites de la integral adecuados, obteniéndose el siguiente resultado:

$$\Delta V_{SR2} = -\frac{I\rho}{\pi d} \text{Ln}\left(\frac{b+c}{b}\right) \quad (\text{A.5})$$

La cual corresponde a la diferencia de potencial generada por la corriente que abandona el punto Q de la muestra, sobre los puntos S y R. Para obtener la diferencia de potencial neta que se genera en los puntos S y R, se suman las ecuaciones (4.4) y (4.5):

$$\Delta V_{SR1} + \Delta V_{SR2} = V_S - V_R = \frac{I\rho}{\pi d} \text{Ln}\left[\frac{(a+b)(b+c)}{(a+b+c)b}\right] \quad (\text{A.6})$$

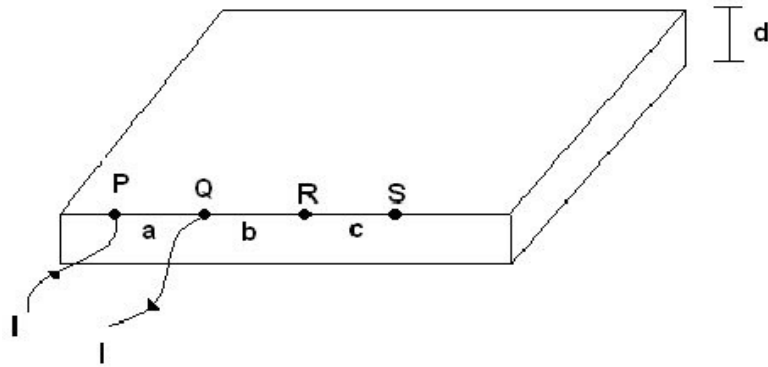


Figura A.1: Plano semi-infinito utilizado por van der Pauw para explicar el método de las cuatro puntas.

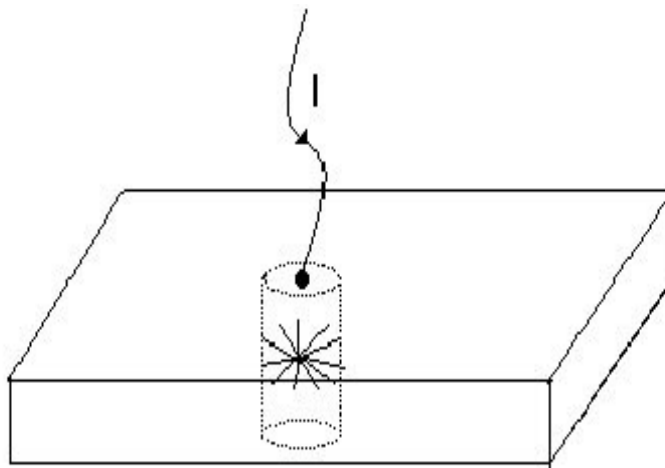


Figura A.2: Esquema gráfico de la propagación de la corriente eléctrica a lo largo y ancho de la muestra.

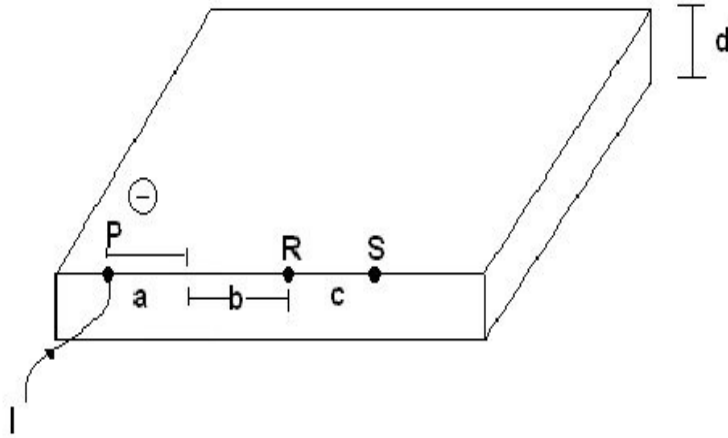


Figura A.3: Esquema gráfico de la diferencia de potencial sobre los puntos R y S, debido a un exceso de carga generado por la corriente eléctrica sobre el punto P.

De la ecuación anterior, podemos obtener el valor de la resistencia eléctrica, pasando el término de la corriente eléctrica a dividir y obteniéndose $R_{PQ,RS}$, que es la resistencia eléctrica generada por una corriente que entra a la muestra por el punto P y sale por Q, sobre los puntos R y S. Por lo general, dicha expresión se escribe en forma exponencial como:

$$e^{-\frac{\pi d R_{PQ,RS}}{\rho}} = \frac{(a+b+c)b}{(a+b)(b+c)} \quad (\text{A.7})$$

Un análisis similar puede ser hecho para los terminales P y S, cuando la corriente eléctrica ingresa por los terminales Q y R, obteniéndose un valor similar al de la expresión (4.7), dado por:

$$e^{-\frac{\pi d R_{QR,SP}}{\rho}} = \frac{ac}{(a+b)(b+c)} \quad (\text{A.8})$$

Sumando algebraicamente (4.7) y (4.8), obtenemos la expresión de van der Pauw, independiente de la distancia entre contactos:

$$e^{-\frac{\pi d R_{PQ,RS}}{\rho}} + e^{-\frac{\pi d R_{QR,SP}}{\rho}} = 1 \quad (\text{A.9})$$

Van der Pauw, demostró que la ecuación (4.9) es válida de forma general para otras geometrías sobre la periferia del material, para ello utilizó la técnica conocida como mapeo conformal de campos bidimensionales, el cual consiste en la transformación de una superficie a otra en la cual se preservan los ángulos entre curvas cualquiera, es decir, una transformación donde las longitudes de todas las líneas indefinidamente cortas tendidas de un punto en la segunda superficie y contenidas en ella sean

proporcionales a la longitud de las líneas correspondientes en la primera superficie, y segundo, que cualquier ángulo entre esas líneas que se intersectan en la primera superficie será igual al ángulo entre las líneas correspondientes en la segunda superficie. Una de las geometrías que cumple con las condiciones de van der Pauw, corresponde a aquella en donde los contactos son colocados de tal forma que conformen un cuadrado (y es la geometría adoptada en este trabajo de investigación). Si las resistencias de la ecuación (4.9), son idénticas (cosa que no sucede en la realidad), dicha ecuación puede ser reducida a:

$$\rho = \frac{\pi d R}{\ln(2)} \quad (\text{A.10})$$

Otra forma convencional para expresar la ecuación (4.9) y poder hallar la resistividad eléctrica de un material, es definiendo dos nuevas variables $x_1 = \pi d R_{PQ,RS}$ y $x_2 = \pi d R_{QR,SP}$, las cuales al ser sustituidas en la ecuación (4.9) nos da:

$$e^{-\frac{x_1}{\rho}} + e^{-\frac{x_2}{\rho}} = 1 \quad (\text{A.11})$$

Reescribiendo x_1 y x_2 de la siguiente forma:

$$x_1 = \frac{1}{2}[(x_1 + x_2) + (x_1 - x_2)] \quad (\text{A.12})$$

$$x_2 = \frac{1}{2}[(x_1 + x_2) - (x_1 - x_2)] \quad (\text{A.13})$$

Y al reemplazar, estos dos términos en la ecuación (4.11) y hacer uso de la definición de $\cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$, obtenemos:

$$2 \cosh\left[\frac{1}{2\rho}(x_1 - x_2)\right] e^{-\frac{1}{2}\rho(x_1 + x_2)} = 1 \quad (\text{A.14})$$

Si descomponemos la ecuación (4.14) en dos funciones iguales, nos da que la única solución permitida son los valores iguales para ambas funciones y cuya solución es:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{(R_{PQ,RS} + R_{QR,SP})}{2} f\left(\frac{R_{PQ,RS}}{R_{QR,SP}}\right) \quad (\text{A.15})$$

f , se conoce normalmente como el factor de simetría, el cual está directamente relacionado con la geometría de la muestra, homogeneidad de la misma y satisface la relación:

$$\frac{R_{PQ,RS} - R_{QR,SP}}{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}} = f \operatorname{arcosh}\left[\frac{e^{\frac{\ln(2)}{f}}}{2}\right] \quad (\text{A.16})$$

Van der Pauw, encontró una expresión que da un valor estimado de f :

$$f \approx 1 - \frac{\ln(2)}{2} \left(\frac{R_{PQ,RS} - R_{QR,SP}}{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}\right)^2 - \left(\frac{R_{PQ,RS} - R_{QR,SP}}{R_{PQ,RS} + R_{QR,SP}}\right)^4 \left[\frac{(\ln(2))^2}{4} - \frac{(\ln(2))^3}{8}\right] \quad (\text{A.17})$$

Comúnmente se aceptan valores de f superiores a 0,7.

Para la medida de la resistividad y la conductividad eléctrica en muestras reales (anisotrópicas y no uniformes), se sugiere realizar varias medidas sobre la periferia

de la muestra, tal como se muestra en la figura A.4. Esto es debido principalmente a que cuando la superficie de la película no es uniforme produce diferencias de voltaje apreciables, en otras palabras, los voltajes medidos deben ser muy similares entre sí, lo cual también es un indicativo de una muestra que posee un factor de simetría cercano a uno.

En esta técnica, la corriente se aplica en dos de los contactos que se encuentran en un mismo lado de la película mientras el voltaje es leído en los dos contactos del lado opuesto. Este procedimiento debe repetirse alrededor de la película teniendo en cuenta que la corriente debe invertirse en cada caso. En la figura A.4, se muestran las ocho configuraciones que se deben realizar en la periferia de la muestra, sin tener en cuenta la geometría que esta posea. Cuatro de las configuraciones son con la corriente aplicada en una dirección y las demás son con la dirección opuesta. En total se deben hacer ocho lecturas de voltaje, que luego son procesadas en dos grupos, cada grupo permite evaluar una resistividad según:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{d}{I} (V_2 + V_4 - V_1 - V_3) f \quad (\text{A.18})$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{d}{I} (V_6 + V_8 - V_5 - V_7) f \quad (\text{A.19})$$

En donde d es el espesor de la película, I es la corriente aplicada, V es el voltaje medido en el par de puntos correspondientes y f , representa el factor geométrico de la fórmula de van der Pauw. La resistividad eléctrica que resulta es:

$$\rho_{Promedio} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (\text{A.20})$$

Normalmente cuando la muestra tiene geometría regular, el factor geométrico es cercano a uno, y para otros casos se puede encontrar un valor para F a partir de la fórmula deducida por van der Pauw:

$$F \approx 1 - \left(\frac{Q-1}{Q+1} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left(\frac{Q-1}{Q+1} \right)^4 \left(\left(\frac{\ln 2}{2} \right)^2 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right)^3 \right) \quad (\text{A.21})$$

En donde $Q = \frac{Q_A}{Q_B}$, con $Q_A = \frac{V_2 - V_1}{V_4 - V_3}$ y $Q_B = \frac{V_6 - V_5}{V_8 - V_7}$. Cuando $Q = 1$, entonces $F = 1$ pero en la medida en que aumente el valor de Q se tiene que F decrece notablemente, lo que debe interpretarse como una asimetría en la muestra que puede deberse a irregularidades geométricas (espesor no uniforme), ó como que los contactos no están posicionados adecuadamente sobre la superficie, ó quizás la muestra no es homogénea en su constitución química. Es importante resaltar que no siempre se tendrán películas aptas para medirse con esta técnica. Es convencional aceptar valores para $Q < 10$.

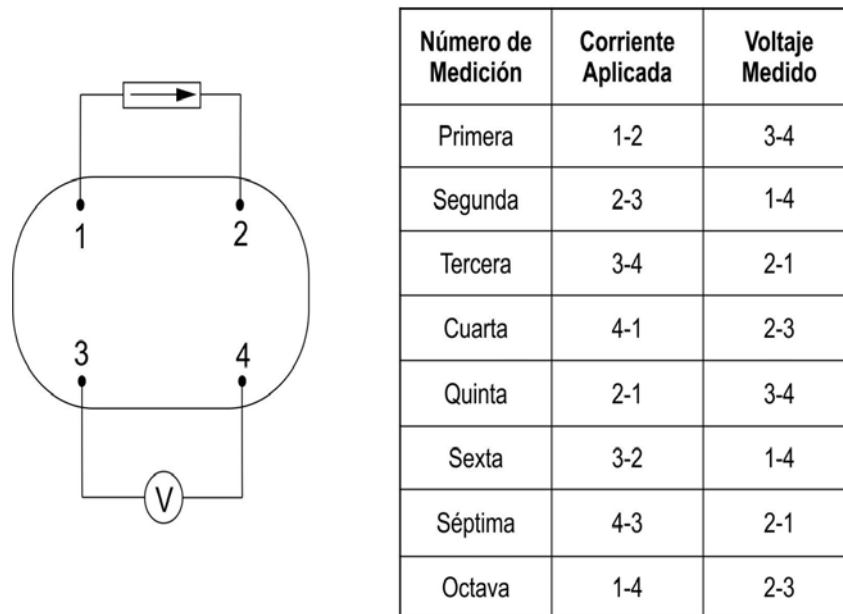


Figura A.4: Gráfico de la configuración de medidas para una muestra real.

Apéndice B

Ficha Técnica PEG



821881 Polietilenglicol 10000

para síntesis

Para preguntas en general por favor contacte a nuestro Servicio de Atención al Cliente:

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64293 Darmstadt
Germany
Teléfono: +49 6151 72-0
Fax: +49 6151 72 2000

16 enero 2011

Número de producto	Embalaje	Tamaño	Precio
8218811000	Frasco, plástico	1 kg	Precio sobre pedido
8218815000	Frasco, plástico	5 kg	Precio sobre pedido

Los precios están sujetos a cambios sin notificación.

Información sobre producto

Synonyms	Polyglycol, Polyethylene oxide, Polyoxy ethylene, PEG 10000
Fórmula empírica (según Hill)	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
Fórmula químico	$\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
Número HS	3404 20 00
Número CE	500-038-2
Masa molar	9000 g/mol
Número CAS	25322-68-3

Datos químicos y físicos

Temperatura de ignición	340 °C
Solubilidad en agua	500 g/l (20 °C)
Punto de fusión	58 - 63 °C
Masa molar	9000 g/mol
Densidad	1.2 g/cm ³ (20 °C)
Bulk density	400 - 500 kg/m ³
Valor de pH	5 - 7 (100 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Presión de vapor	< - 0.01 hPa (20 °C)
Temperatura de inflamabilidad	265 °C
Viscosidad cinemática	500 - 900 mm ² /s (20 °C)

Información de seguridad

Clase de almacenamiento	10 - 13 Otros líquidos y sustancias sólidas
WGK	WGK 1 contamina ligeramente el agua
Disposal	3 Los reactivos orgánicos líquidos relativamente no reactivos desde el punto de vista químico se recogen en la categoría A. Si contienen halógenos se les asigna la categoría B. Residuos sólidos: categoría C.

Información de transporte

Clasificación (Transporte terrestre) ADR, RID	Kein Gefahrgut
Clasificación (Transporte marítimo) IMDG-Code	No Dangerous Good
Clasificación (Transporte aéreo) IATA-DGR	No Dangerous Good

Datos toxicológicos

LD 50 oral	DL50 rata 32000 mg/kg
------------	-----------------------

especificaciones

Melting range	
- lower value	≥ 58 °C
- upper value	≤ 63 °C
Hydroxyl value	9 - 12
Average molecular mass	9000 - 12500
Identity (IR)	passes test

Apéndice C

Resultados Previos

RESUMEN: Se presentan los resultados previos presentados y publicados fruto de este trabajo de investigación.

C.1. Presentaciones Internacionales

C.1.1. Desorption Influence of Water on Structural, Electrical Properties and Molecular Order of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Films

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ films were grown by sol gel method on glass substrates pre-treated, the gelation time was 14 days. The crystallinity of the films was analyzed with X-ray diffraction (XRD), identifying the parameters of lattice: $a = 11,872\text{\AA}$ before and $a = 11,223\text{\AA}$, $c = 4,475\text{\AA}$ after being subjected to thermal treatment (47, 97, 147, 204, 237, 272, 297 and 330°C during 15 minutes). The electrical resistance presents a semiconductor behavior Arrhenius type, thermally activated and irreversible. The activation energies for three consecutive cooling cycles were: 0.2595, 0.2700 and 0.2752eV respectively. μ -Raman Spectroscopy showed the influence of temperature in the $V_2O_5 \cdot nH_2O$ film, presenting a phase transition from crystalline-amorphous for temperatures above 272°C , inferring that the water presence in the sample is responsible for the crystallinity of the material.

Presentado en el International Conference on Advanced Materials (ICAM 2009), realizado en Río de Janeiro (Brazil).

C.1.2. Estudio de las Propiedades Estructurales y Térmicas del Gel Compósito $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)

El gel compuesto $PEG_x/V_2O_5 \cdot nH_2O$ con $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$, ha sido sintetizado y caracterizado estructural y térmicamente. El sol $V_2O_5 \cdot nH_2O$ fue obtenido

por el método de Düllberg, dejado inmóvil durante 24 horas y posteriormente mezclando a diferentes razones molares con el polímero Poly(ethylene glycol) PEG de peso molecular 10.000. La solución resultante fue sometida a agitación magnética durante tres horas día de por medio, para estudiar el grado de reacción del compuesto. El tiempo de envejecido fue de 11 días a partir del momento de la reacción. En dicho instante se tomaron muestras, las cuales fueron envasadas y selladas para conservar sus propiedades y ser caracterizadas.

Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos-X, sugieren la presencia de un material principalmente amorfo, caracterizado por bandas anchas y de baja intensidad, ésto es confirmado por Espectroscopía μ -Raman donde el modo vibracional propio del óxido de vanadio, ubicado en la región de altas frecuencias (995cm^{-1}), no es evidenciado y es una consecuencia directa de la baja calidad estructural del composito obtenido. Sin embargo, los espectros μ -Raman, sugieren la presencia de una estructura laminar (debido al modo en 164cm^{-1}) del V_2O_5 , con la presencia de esfuerzos del tipo compresivo sobre el plano cristalográfico a-b. Otros modos vibracionales propios del péntoxido de vanadio (V-O-V, de flexión y estiramiento) y del PEG (C-O-C y CH_2) son observados, corroborando que el gel híbrido se encuentra en forma de composito. A media que la concentración del PEG es aumentada, la calidad cristalina de las películas es menor y los modos vibracionales del pentóxido de divanadio se hacen menos evidentes mientras que los del polímero aumentan su intensidad.

El análisis térmico, evidenció la transición vítrea del PEG y el cambio de fase (sólido-líquido) asociados al polímero y al agua. La temperatura de transición vítrea y de fusión del poly(ethylene glycol) aumenta a medida que la concentración del polímero lo hace, mientras que la temperatura de cristalización del agua, tiene un comportamiento inverso. Estos resultados sugieren que el incremento en el material híbrido del PEG, aumenta la energía de enlace entre cadenas poliméricas y disminuye la energía de los enlaces que involucran el H_2O .

Aceptado para su presentación en el XII Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP 2010) realizado en Costa Rica.

C.1.3. Physical Parameters Evolution of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Films with the Gelation Time

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ films were grown on glass substrates previously treated by the sol-gel method (peroxovanadic acid route), for the 3, 5, 7, 9 and 11 days after the reaction by slow immersion over the solution. The diffractograms (XRD) at room temperature, showed a shift in the plane (100) with the gelation time, it evidences the possible molecules water insertion on the crystallographic a direction with a tendency to stabilize, helped by the polymerization process and the new crystallites emergence with orientation (300) and (400). μ -Raman records at room temperature, show an increase in the crystalline ordering and a decrease in the films tension with the gelation time, these results are consistent with the reported. UV-Visible records, infer a GAP slightly energy increase in the tensed phase for 3 to 7 days, while for 7 to 11 days the increase is more significant in tractive type strains on the film, leading to a decrease in the GAP energy and are consistent with the XRD results

and μ -Raman. The presence of phases, crystalline corresponding to the planes (100), (300) and (400), with the possible stresses (compressive and tractive) are liable for the intermediate states between the conduction and valence bands that are evident in the Absorption vs. Energy records. However these intermediate states are close to the conduction and valence bands can be considered equal experimentally with a 4% lower relative error.

Aceptado para su presentación en el Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM 2010), realizado en Palais des Papes, Avignon, Francia.

C.1.4. Efecto de la Concentración del Precursor Pentóxido de Vanadio y el Envejecido sobre las Propiedades Estructurales, Vibracionales y Ópticas de Películas $V_2O_5 \cdot nH_2O$

En este trabajo se estudia la influencia de la concentración del precursor pentóxido de vanadio policristalino y del tiempo de maduración del sol $V_2O_5 \cdot nH_2O$ sobre las propiedades estructurales, vibracionales y ópticas de películas obtenidas por sol-gel. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, previamente tratados por inmersión lenta. Los espectros XRD, μ -Raman y de Transmitancia óptica, revelaron una fuerte dependencia entre la concentración y el tiempo de envejecido del sol con el grado de hidratación del compuesto, la distancia interplanar (d_{001}), el tamaño de cristalito, el ordenamiento vibracional, la energía de brecha prohibida y hasta del tipo de transición óptica.

Los geles de óxido de vanadio a menudo son descritos como materiales nanocristalinos hechos por moléculas de agua atrapadas dentro de una red de V_2O_5 , esta característica en particular se evidencia en el amplio rango de propiedades electrónicas e iónicas, variaciones en la energía de brecha prohibida, crecimiento preferencial de películas, cristalitos presentes en el compuesto y hasta en el tipo de transición óptica, que dependen fuertemente con el método de crecimiento, la temperatura y en algunos casos hasta de la humedad relativa del ambiente. Dicho comportamiento sugiere una interconexión profunda entre las propiedades físicas del compuesto, que hace necesario un estudio serio y detallado. El compuesto $V_2O_5 \cdot nH_2O$ fue sinterizado por el método de sol-gel (ruta del ácido peroxovanádico), donde la concentración del precursor pentóxido de vanadio policristalino en polvo fue variado (50mM y 101mM). Las películas fueron obtenidas por inmersión lenta de sustratos de vidrio previamente tratados para los días 3, 5, 7, 9 y 11 posterior a la obtención del sol. Los difractogramas XRD, revelaron la presencia de nanocristales altamente orientados con su eje c normal a la superficie del sustrato, con una variación de la distancia interplanar d_{001} entre 1.09-1.32 nm y del tamaño de cristalito 4.4-13.0 nm, dicho comportamiento sugiere un aumento en el grado de hidratación del gel (n) con el envejecido del sol. A partir de las medidas de micro-Raman a temperatura ambiente, se evidencia la presencia de una fase tensionada compresivamente a lo largo del plano cristalográfico a - b , debido posiblemente a las moléculas de agua atrapadas dentro de la red del óxido. Adicional a esto, se presenta la evolución de una fase amorfa (presencia de bandas entre 800 y 900 cm^{-1}) y una alta reducción de los enlaces $V=O$ (formando $V^{4+}=O$) con el tiempo de maduración del sol. Espectrofotometría UV-Visible, demostró la fuerte dependencia de las propiedades ópticas (energía de

brecha prohibida y tipo de transición) con la concentración del precursor y el tiempo de envejecido, sugiriendo la presencia de estados intermedias entre la banda de conducción y de valencia.

Aceptado para su presentación en el Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, IBEROMET 2010, que se llevará a cabo en el mes de Noviembre en Chile.

C.2. Presentaciones Nacionales

C.2.1. Implementación de un Equipo para Caracterización Eléctrica de Materiales en el Rango de 300 - 500K

El método de las cuatro puntas de Van der Pauw, es desarrollado para medir la resistencia eléctrica en función de la temperatura para muestras en forma de película y bloque. Una cámara con temperatura y presión controlables fue diseñada para operar en el rango de 300 a 500K y una atmósfera. Se implementó la técnica sincronizando equipos de medición con el PC para la adquisición de datos de temperatura, voltaje, corriente y resistencia eléctrica. La teoría de operación y el “set-up”, son discutidos para el caso de materiales como el caso silicio (Si), cuya energía de brecha prohibida (Band Gap) fue de 1.1eV para la región intrínseca. De igual forma se hizo para el dióxido de vanadio (VO_2) el cual posee una transición de fase semiconductor-metal a una temperatura de 341K, acompañado de un cambio en la resistencia eléctrica cerca de 4 órdenes de magnitud, con energía de activación y un coeficiente de resistencia de temperatura (RCT) de 0.38eV y $5.4\%K^{-1}$ respectivamente, para la fase semiconductor. Por último se probó para un material conductor iónico como es el caso del yoduro de plata (AgI), el cual presenta un cambio brusco de la resistencia eléctrica a una temperatura aproximada de 420K y con energía de activación para la región de bajas temperaturas de 0.072eV. Estos resultados mostraron que la sensibilidad del equipo implementado están alrededor del 2.9%, cuyo valor se considera aceptable experimentalmente.

Presentado en el I Congreso Nacional de Ingeniería Física llevado a cabo en la ciudad de Manizales.

C.2.2. Influencia del Tiempo de Gelación sobre las Propiedades Estructurales, Vibracionales y Ópticas de Películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Se caracterizaron estructural, vibracional y ópticamente películas de $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sinterizadas por el método de sol-gel (ruta del ácido peroxovanádico) sobre sustratos de vidrio previamente tratados. El depósito se realizó por inmersión lenta para los días 3, 5, 7, 9 y 11. Los difractogramas (XRD) son característicos para materiales amorfos (días 3 y 5) y cristalinos (días 7, 9 y 11), con un crecimiento preferencial del material en la dirección [100], una fuerte dependencia entre la distancia interplanar (d_{100}) con el tiempo de gelación (10.90, 11.64 y 11.94Å, respectivamente). Los espectros μ -Raman presentaron los modos vibracionales propios del pentóxido de vanadio cristalino (para los días 7, 9 y 11) y amorfo (para los días 3, 5 y 7). A través de

Espectrofotometría UV-Visible se observó una alta dependencia de las propiedades ópticas con el tiempo de gelación, una tendencia de Band-Gap directo acompañado de estados intermedios entre la banda de conducción y de valencia para los días 9 y 11.

Presentado en el XXIII Congreso Nacional de Física, llevado a cabo en la ciudad de Santa Marta.

C.2.3. Síntesis y Caracterización de un Nuevo Composito (PEG)_{0.2}/V₂O₅·nH₂O

Películas de un nuevo composito híbrido (PEG)_{0.2}/V₂O₅·nH₂O, fueron obtenidas por disolución directa del poly(ethylene glycol) en una solución de pentóxido de vanadio hidratado (sol-gel), sobre sustratos de vidrio previamente tratados, para tiempos de envejecido de 9 y 11 días posterior a la reacción. Las películas, fueron caracterizadas estructural (XRD), vibracional (μ -Raman), óptica (Espectrofotometría), eléctrica (Van der Pauw) y térmicamente (DSC). Los resultados obtenidos sugieren la presencia de ambas componentes (inorgánica-orgánica), cuya estructura cristalina y modos vibracionales son sensibles al tiempo de envejecido del sol. Un mejoramiento en la calidad cristalina respecto a su contraparte pura (aumento en el tamaño de cristalito), una gran absorbancia óptica, una transición eléctrica semiconductor-metal alrededor de 34°C y una alta sensibilidad a la luz de láseres de potencia nominal y a la humedad relativa del ambiente, haciéndolas potencialmente aplicables en tecnología de sensores.

Presentado en la IX Escuela Nacional de Física de la Materia Condensada, realizado en la ciudad de Ibagué.

C.3. Publicaciones

C.3.1. Aceptadas

Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de películas de V₂O₅·nH₂O.

César Leandro Londoño C., Carlos Vargas Hernández y J. Fabián Jurado. Revista Científica Guillermo de Ockham. Vol. 7, No. 2. Julio - Diciembre de 2009 - ISSN: 1794-192X. pp. 11-18.

C.3.1.1. Abstract

V₂O₅·nH₂O films were characterized structurally, vibrationally, and electrically, as well as synthesized by the method of rapid cooling or quenching. The films submitted to thermal treatment among 100°C and 200°C during 24 hours showed slight variations in the crystal structure with a preferred orientation along [a00]. The electrical conductance showed an Arrhenius type behavior, typical of semiconductor materials, with activation energies of (0.246 ± 0.001) eV for the sprinkle and (0.262 ± 0.002) eV for the film submitted to thermal treatment at 200°C for 24 hours. These energy values are very close to those reported for vanadium.

Desorption Influence of Water on Structural, Electrical Properties and Molecular Order of Vanadium Pentoxide Xerogel Films.

C. L. Londoño-Calderón and J. F. Jurado and C. Vargas-Hernández. *Revista Mexicana de Física*. 56(5) (2010) 411-415.

C.3.1.2. Abstract

Vanadium pentoxide xerogel films were grown by sol-gel method on glass substrates pre-treated, the gelation time was 14 days. The crystallinity of the films was analyzed with X-ray diffraction (XRD), identifying the composite $V_2O_5 \cdot nH_2O$ before and both vanadium pentoxide xerogel and $\alpha-V_2O_5$ phases after being subjected to thermal treatment (47, 97, 147, 204, 237, 272, 297 and 330°C during 15 minutes in each isotherm). The thermal treatment reduces the degree of hydrations gel (n) from 2:1 until 1:4, besides the secondary phase ($\alpha-V_2O_5$) has lattice parameters very similar to the precursor powder (which deviate about 0.3%). The electrical conductivity presents a semiconductor behavior in agreement with small polaron model, thermally activated and irreversible. The activation energies for three consecutive cycles were studied and analyzed, it was found a strong dependency between the degree gel of hydration's gel n with activation energy for high and low temperature regions. μ -Raman Spectroscopy showed the influence of temperature in the vanadium pentoxide gel film, presenting a phase transition from crystalline-amorphous for temperatures above 272°C, inferring that the water presence in the sample is responsible in some way for the crystallinity of the material.

C.3.2. En revisión

Influencia del tiempo de gelación sobre las propiedades estructurales, vibracionales y ópticas de películas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

C. L. Londoño-Calderón, J. F. Jurado y C. Vargas-Hernández. *Revista Colombiana de Física*.

C.3.2.1. Abstract

$V_2O_5 \cdot nH_2O$ films were characterized structural, vibrational and optically, synthesized by the sol-gel method (peroxovanadic acid route) on glass substrates previously treated. The deposit of different films, was made by slow immersion for the 3, 5, 7, 9 and 11 days. The diffractograms (XRD) are characteristic for amorphous (3 and 5 days) and crystallines (7, 9 and 11 days) materials, with a preferential growth of the material along of the crystallographic planes (001), a strong dependence between the interplanar distance with the gelation time ($d_{001} = 10,91, 11,64$ and $11,94 \text{ \AA}$, respectively). The μ -Raman spectra showed the own vibrational modes of the crystalline vanadium pentoxide (for 7, 9 and 11 days) and glass substrates (for the 3, 5 and 7 days). Through UV-Visible spectrophotometry, it was observed a high dependence of the optical properties with the gelation time (change in the optical transition type), a direct allowed gap (2,54 and 2,36eV, for 3 and 5 days respectively), direct forbidden gap (2,09eV, for 7 day) and indirect allowed gap (2,11eV, for 9 day).

Bibliografía

- [1] Y. Takahashi and H. Tadokoro. Structural studies of polyethers, $(-(\text{CH}_2)_m\text{-O})_n$. X. crystal structure of poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 6(5):3101–3106, 1973.
- [2] B. Schrader, editor. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995.
- [3] H. Chiba, K. Nishidate, M. Baba, Kumagai N., T. Sato, and K. Nishikawa. Molecular dynamics study of a V_2O_5 crystal. *Solid State Communications*, 110:497–502, 1999.
- [4] S. H. Lee, H. M. Cheong, Seong M. J., P. Liu, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, and S. K. Deb. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films. *Solid State Ionics*, 165:111–116, 2003.
- [5] J. Livage. Vanadium pentoxide gels. *Chemistry of Materials*, 3(4):578–593, 1991.
- [6] R. M. Abdel-Latif. Dc electrical measurements on evaporated thin films of vanadium pentoxide. *Physica B*, 254:273–276, 1998.
- [7] Z. S. El Mandouh and M. S. Selim. Physical properties of vanadium pentoxide sol gel films. *Thin Solid Films*, 371:259–263, 2000.
- [8] L.-J. Meng, R. A. Silva, H.-N. Cui, V. Teixeira, M. P. dos Santos, and Z. Xu. Optical and structural properties of vanadium pentoxide films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 515:195–200, 2006.
- [9] V. V. Atuchin, B. M. Ayupov, V. A. Kochubey, L. D. Pokrovsky, C. V. Ramana, and Y. M. Rumiantsev. Optical properties of textured $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Si}$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Optical Materials*, 30:1145–1148, 2008.
- [10] C. V. Ramana, O. M. Hussain, B. Srinivasulu Naidu, and P. J. Reddy. Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V_2O_5 thin films. *Thin Solid Films*, 305:219–226, 1997.
- [11] R. Gopinath and B. K. Patel. A catalytic oxidative esterification of aldehydes using $\text{V}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}_2$. *Organic Letters*, 2(5):577–579, 2000.

- [12] G.T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, and J. Livage. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V_2O_5 , gels. *Catalysis Today*, 2003.
- [13] M. Calatayud, F. Tielens, and F. De Proft. Reactivity of gas-phase, crystal and supported V_2O_5 , systems studied using density functional theory based reactivity indices. *Chemical Physical Letters*, 456:59–63, 2008.
- [14] J. Goclon, R. Grybos, M. Witko, and J. Hafner. Relative stability of low-index V_2O_5 , surfaces: a density functional investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:1–8, 2009.
- [15] M. Benmoussa, A. Outzourhit, R. Jourdani, A. Bennouna, and E. L. Ameziane. Structural, optical and electrochromic properties of sol-gel V_2O_5 , thin films. *Active and Passive Electronic Components*, 26(4):245–256, 2003.
- [16] P. P. Prosini, Y. Xia, T. Fujieda, R. Vellone, M. Shikano, and T. Sakai. Performance and capacity fade of V_2O_5 -lithium polymer batteries at a moderate-low temperature. *Electrochimica Acta*, 46:2623–2629, 2001.
- [17] V. Shklover, T. Haibach, F. Ried, R. Nesper, and P. Novák. Crystal structure of product of Mg^{2+} , insertion into V_2O_5 , single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 123:317–323, 1996.
- [18] Y. Iida, Y. Kaneko, and Y. Kanno. Fabrication of pulsed-laser deposited V_2O_5 , thin films for electrochromic devices. *Journal of Materials Processing Technology*, 197:261–267, 2008.
- [19] N. Ozer and C. M. Lampert. Electrochromic performance of sol-gel deposited WO_3 - V_2O_5 films. *Thin Solid Films*, 349:205–211, 1999.
- [20] E. Cazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, and W. H. Smyrl. Raman spectroscopic investigations of li-intercalated V_2O_5 , xerogel. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 208:89–98, 1996.
- [21] N. Özer. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films. *Thin Solid Films*, 305:80.87, 1997.
- [22] A. Chakrabarti, K. Hermann, R. Druzinic, M. Witko, F. Wagner, and M. Petersen. Geometric and electronic structure of vanadium pentoxide: A density functional bulk and surface study. *Physical Review B*, 59(16):10 583–10 590, 1999.
- [23] N. Fateh, G. A. Fontalvo, and C. Mitterer. Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V_2O_5 , films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40:7716–7719, 2007.
- [24] C. Seo, H. Cheong, and S.H. Lee. Color change of V_2O_5 , thin films upon exposure to organic vapors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92:190–193, 2008.

- [25] M. Benmoussa, A. Outzourhit, A. Bennouna, and E. L. Ameziane. Electrochromism in sputtered V_2O_5 , thin films: structural and optical studies. *Thin Solid Films*, 405:11–16, 2002.
- [26] G. T. Chandrappa, N. Steunou, and Livage J. Macroporus crystalline vanadium oxide foam. *Nature*, 416:702, 2002.
- [27] Y. Iida and Y. Kanno. Doping effect of M (M = Nb, Ce, Nd, Dy, Sm, Ag, and/or Na) on the growth of pulsed-laser deposited V_2O_5 , thin films. *Journal of Materials Processing Technology*, 209:2421–2427, 2009.
- [28] C. Ban, N. A. Chernova, and M. Stanley Whittingham. Electrospun nanovanadium pentoxide cathode. *Electrochemistry Communications*, 11:522–525, 2009.
- [29] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, A. Chakrabarti, B. Tepper, M. Elsner, A. Gorschlüter, H. Kuhlenbeck, and H. J. Freund. Properties and identification of oxygen sites at the V_2O_5 , (010) surface: theoretical cluster studies and photoemission experiments. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98-99:245–256, 1999.
- [30] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press Limited, Boston San Diego New York London Sydney Tokyo Toronto, 1990.
- [31] J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, and P. Davidson. Sol-gel synthesis of oxide materials. *Acta Materialia*, 46(3):743–750, 1998.
- [32] H. Kozuka, editor. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology Processing, Characterization and Applications*, volume I Sol-Gel Processing. Kluwer Academic, New York, Dordrecht, London, Moscow, 2005.
- [33] E. M. Guerra, G. R. Silva, and M. Mulato. Extended gate field effect transistor using V_2O_5 , xerogel sensing membrane by sol-gel method. *Solid State Sciences*, 11:456–460, 2009.
- [34] Alonso. B. and J. Livage. Synthesis of vanadium oxide gels from peroxovanadic acid solutions: A ^{51}V NMR study. *Journal of Solid State Chemistry*, 148:16–19, 1999.
- [35] G. T. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassaignon, C. Bauvais, P. K. Biswas, and J. Livage. Vanadium oxide: From gels to nanotubes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26:593–596, 2003.
- [36] Y. Dachuan, X. Niankan, Z. Jingyu, and Z. Xiulin. High quality vanadium dioxide films prepared by an inorganic sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 31(3):335–340, 1996.
- [37] M. Castriota, N. Epervrier, and E. Cazzanelli. Raman spectroscopic monitoring of the sol-gel synthesis, spin coating deposition and thermal treatments

- of vanadium pentoxide films. 6th, International Meeting on Electrochromisms - I.M.E.-6.
- [38] D. K. Cha and S. M. Park. Electrochemical characterization of polyethylene glycols as solid polymer electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459:135–144, 1998.
- [39] Y. Özkan, N. Doganay, N. Dikmen, and A. Isimer. Enhanced release of solid dispersions of etodolac in polyethylene glycol. *IL Farmaco*, 55:433–438, 2000.
- [40] R. Nair, S. Gonen, and S. W. Hoag. Influence of polyethylene glycol and povidone on the polymorphic transformation and solubility of carbamazepine. *International Journal of Pharmaceutics*, 240:11–22, 2002.
- [41] H. Larhrib, J. I. Wells, and M. H. Rubinstein. Compressing polyethylene glycols: the effect of compression pressure and speed. *International Journal of Pharmaceutics*, 147:199–205, 1997.
- [42] H. Larhrib and J. I. Wells. Compression on thermally treated polyethylene glycol 10 000. *International Journal of Pharmaceutics*, 153:51–58, 1997.
- [43] X. Yang, Su Z., D. Wu, S. L. Hsu, and H. D. Stidham. Raman analysis of a conformational distribution of poly(ethylene oxide) and its model compound in the liquid state. *Macromolecules*, 30:3796–3802, 1997.
- [44] A. Gentle, A. Maarroof, and G. Smith. Temperature dependence of optical and transport properties in VO₂ with high temperature anomalies. *Current Applied Physics*, 8:229–232, 2008.
- [45] F. W. Mendoza Centeno. Medición de propiedades eléctricas en películas delgadas de dióxido de vanadio. M.S. tesis, Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, Mayo 2006.
- [46] S.W. Jones. Properties of silicon. Technical report, IC Knowledge LLC, January 2004.
- [47] G.L. Perason and J. Bardeen. Electrical properties of pure silicon and silicon alloys containing boron and phosphorus. *Physical Review*, 75(5):865–883, 1949.
- [48] A. M. Sánchez. *Correlation between optical and electrical properties of materials containing nanoparticles*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Física, Barcelona-España, 2008.
- [49] Q. M. Craig Duncan. A review of thermal methods used for the analysis of the crystal form, solution thermodynamics and glass transition behaviour of polyethylene glycols. *Thermochimica Acta*, 248:189–203, 1995.
- [50] J. M. Harris, editor. *Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*. Plenum Press, New York, 1992.

- [51] M. R. Buchmeiser, editor. *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [52] Nettlesheim, S. D. Zeisel, M. Handschuh, and R. Zenobi. Self-assembly and desorption behavior of poly(ethylene glycol) monolayers on silica. *Langmuir*, 14:3101–3106, 1998.
- [53] A. Aabloo and J. Thomas. Molecular dynamics simulations of a poly(ethylene oxide) surface. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 7(1):47–51, 1997.
- [54] G. Sun, X. Z. Zhang, and C. C. Chu. Effect of the molecular weight of polyethylene glycol (PEG) on the properties of chitosan-PEG-poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19:2865–2872, 2008.
- [55] L. Ching-Wei and C. Thau-Ming. Compression behavior and tensile strength of heat-treated. *International Journal of Pharmaceutics*, 118:169–179, 1995.
- [56] T. Mihara and N. Koide. Conformational analysis of nonionic surfactants by FT-Raman spectroscopy measurements. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 367:605–614, 2001.
- [57] Z. V. Feng, X. Li, and A. A. Gewirth. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced raman study. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:9415–9423, 2003.
- [58] P. Balog, D. Orosel, Z. Cancarevic, C. Schö, n, and M. Jansen. V_2O_5 , phase diagram revisited at high pressures and high temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 429:87–98, 2007.
- [59] Q. Su, W. Lan, Y.Y. Wang, and X.Q. Liu. Structural characterization of β - V_2O_5 , films prepared by DC reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 255:4177–4179, 2009.
- [60] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. Disalvo, and J. V. Waszczak. Lithium incorporation by vanadium pentoxide. *Inorganic Chemistry*, 18(10):2800–2803, 1979.
- [61] A. C. Wright. The structure of vitreous and liquid V_2O_5 ,. *Philosophical Magazine B*, 50(3):L(23–28), 1984.
- [62] A. Dietrich, C.R.A. Catlow, and Maigret B. Structural modelling of vanadium pentoxide. *Molecular Simulation*, 11(5):251–265, 1993.
- [63] A. A. Akl. Crystallization and electrical properties of V_2O_5 , thin films prepared by RF sputtering. *Applied Surface Science*, 253:7094–7099, 2007.
- [64] W. Lambrecht, B. Djafari-Rouhani, M. Lannoo, and J. Vennik. The energy band structure of V_2O_5 ,: I. theoretical approach and band calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13:2485–2501, 1980.

- [65] A. S. Sonin. Inorganic lyotropic liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 8:2557–2574, 1998.
- [66] S. F. Vyboishchikov and J. Sauer. (VO) gas-phase clusters ($n = 1 - 12$) compared to VO crystal: DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(37):8588–8598, 2001.
- [67] G. N. Barbosa, T. C. O. Mac Leod, D. F. C. Guedes, M. D. Assis, and H. P. Oliveira. Preparation, characterization and catalytic studies of V_2O_5 - SiO_2 , xerogel composite. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 46:99–105, 2008.
- [68] X. Yin, A. Fahmi, A. Endou, R. Miura, I. Gunji, R. Yamauchi, M. Kubo, A. Chatterjee, and A. Miyamoto. Periodic density functional study on V_2O_5 , bulk and (001) surface. *Applied Surface Science*, 130-132:539–544, 1998.
- [69] Z. R. Xiao and G. Y. Guo. Structural, electronic and magnetic properties of V_2O_{5-x} : An *ab initio* study. *The Journal of Chemical Physics*, 130:214704(1–10), 2009.
- [70] S. Beke, S. Giorgio, Korsi, L. Nánai, and W. Marine. Structural and optical properties of pulsed laser deposited V_2O_5 , thin films. *Thin Solid Films*, 516:4659–4664, 2008.
- [71] R.-P. Blum, H. Niehus, C. Hucho, R. Fortrie, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund. Surface metal-insulator transition on a vanadium pentoxide (001) single crystal. *Physical Review Letters*, 99:226103(1–4), 2007.
- [72] M. Occiuzzi, D. Cordischi, and R. Dragone. Reactivity of some vanadium oxides: An EPR and XRD study. *Journal of Solid State Chemistry*, 178:1551–1558, 2005.
- [73] G. Kickelbick, editor. *Hybrid Materials Synthesis, Characterization and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [74] G. N. Barbosa, C. A. Brunello, C. F. O. Graeff, and H. P. Oliveira. Preparation and properties of homogeneous V_2O_5 - SiO_2 , xerogel composite based on interpenetrating polymer network. *Journal of Solid State Chemistry*, 177:960–965, 2004.
- [75] T. Szö Rényi, K. Bali, and I. Hevesi. Amorphous vanadium oxides by cvd: Preparation, electrical and magnetic properties. *Journal de Physique*, (10):997–1000, 1981. Colloque C4, tome 42.
- [76] C. Sanchez, M. Henry, J. C. Grenet, and J. Livage. Free and bound polarons in vanadium pentoxide. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 15:7133–7141, 1982.

- [77] C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski, and G. L. Schrader. Vanadia gel synthesis via peroxovanadate precursors. 2. characterization of the gels. *Journal of Physical Chemistry B*, 105:10496–10504, 2001.
- [78] M. Gotić, S. Popović, M. Ivanda, and Muisé S. Sol-gel synthesis and characterization of V_2O_5 , powders. *Materials Letters*, 57:3186–3192, 2003.
- [79] M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh, and N. S. Islam. First synthesis and structural assessment of alkali-metal triperoxovanadates(V), $A[V(O_2)_3]$. *Inorganic Chemistry*, 24(17):2706–2707, 1985.
- [80] C. J. Fontenot. *Investigation of the peroxovanadate sol-gel process and characterization of the gels*. PhD thesis, Iowa State University, 2001.
- [81] M. Giogetti, S. Passerini, and W. H. Smyrl. Evidence of bilayer structure in V_2O_5 , xerogel. *Inorganic Chemistry*, 39:1514–1517, 2000.
- [82] T. Yao and Y. Oka. On the layer structure of vanadium pentoxide gels comment on Molecular dynamic simulation of the vanadium pentoxide gel. *Solid State Ionics*, 96:127–128, 1997.
- [83] V. Petkov, P. N. Trikalitis, S. Bozin, S. J. L. Billinge, T. Vogt, and M. G. Kanatzidis. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel solved by the atomic pair distribution function technique. *Journal of the American Chemical Society*, 124:10157–10162, 2002.
- [84] Y. J. Liu, J. A. Cowen, T. A. Kaplan, D. C. DeGroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis. Investigation of the alkali-metal vanadium oxide xerogel bronzes: $A_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, ($A = K$ and Cs). *Chemistry of Materials*, 7(9):1616–1624, 1995.
- [85] S. Kittaka, H. Hamaguchi, T. Shinno, and T. Takenaka. Interlayer water molecules in the vanadium pentoxide hydrate, $V_2O_5 \cdot nH_2O$,. 6. rigidity of crystal structure against water adsorption and anisotropy of electrical conductivity. *Langmuir*, 12(4):1078–1083, 1996.
- [86] G. N. Barbosa, C. F. O. Graeff, and H. P. Oliveira. Thermal annealing effects on vanadium pentoxide xerogel films. *ECLÉTICA QUÍMICA*.
- [87] K. Bali, L. B. Kiss, T. Szö Rényi, M. I. Tö Rö, and I. Hevesi. Conduction mechanism in vanadium pentoxide xerogel films. *Journal de Physique*, 48:431–434, 1987.
- [88] Y. J. Liu, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, and M. G. Kanatzidis. Intercalation of poly(ethylene oxide) in V_2O_5 , xerogel. *Chemistry of Materials*, 3:992–994, 1991.
- [89] N. Asim, S. Radiman, and M. A. bin Yarmo. Preparation and characterization of core-shell polyaniline/ V_2O_5 , nanocomposite via microemulsion method. *Materials Letters*, 62:1044–1047, 2008.

- [90] L. Cui, J. Li, and X.-G. Zhang. Synthesis and characterization of core-shell nanostructured ppy/ V_2O_5 , composite. *Materials Letters*, 63:683–686, 2009.
- [91] P. P. Prosini, T. Fujieda, S. Passerini, M. Shikano, and T. Sakai. Enhanced performance of lithium polymer batteries using a V_2O_5 -PEG composite cathode. *Electrochemistry Communications*, 2:44–47, 2000.
- [92] P. P. Prosini, C. Capiglia, Y. Saito, T. Fujieda, R. Vellone, M. Shikano, and T. Sakai. A new composite cathode for high-performance lithium-polymer batteries. *Journal of Power Sources*, 99:1–6, 2001.
- [93] G. B. Appetecchi, J. H. Shin, F. Alessandrini, and S. Passerini. 0.6 Ah Li/ V_2O_5 , battery prototypes based on solvent-free PEO-LiN(SO₂,CF₂,CF₃)₂ polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 143:236–242, 2005.
- [94] B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Massachusetts, 1956.
- [95] L. Ramón García. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software jade 6.5. Technical report, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Investigación en Energía, Septiembre 2007.
- [96] G. H. Ayres, editor. *Análisis Químico Cuantitativo*. Ediciones del Castillo, S.A., México, Estados Unidos, Centroamérica, El Caribe, Sudamérica, España, 1970.
- [97] J. Singh, editor. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, 2006.
- [98] J. Li and N. Yuan. Temperature sensitivity of resistance of VO_2 polycrystalline films formed by modified ion beam enhanced deposition. *Applied Surface Science*, 233:252–257, 2004.
- [99] I. G. Austin and N. F. Mott. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, 50(7):757–812, 2001.
- [100] J. Morales and G. Bolaños. Efecto del substrato en las propiedades eléctricas de películas delgadas de dióxido de vanadio crecidas por magnetron sputtering r.f. *Revista Colombiana de Física*, 41(1):34–36, 2009.
- [101] J. L. Ortiz, J. J. Morales, W. Lopera, and G. Bolaños. Análisis morfológico por microscopía de fuerza atómica en películas delgadas de VO_2 . *Revista Colombiana de Física*, 41(3):551–553, 2009.
- [102] M.B. Sahana, M.S. Dharmaprakash, and S.A. Shivashankar. Microstructure and properties of VO_2 thin films deposited by MOCVD from vanadyl acetylacetonate. *Journal of Materials Chemistry*, 12:333–338, 2002.

- [103] Y. Ningyi, L. Jinhua, H.L.W Chan, and L. Chenglu. Comparison of VO₂ thin films prepared by inorganic sol-gel and IBED methods. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 78:777–780, 2004.
- [104] P. Gabbott, editor. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell, New Delhi, India, 2008.
- [105] S. Radhakrisnan and P. D. Venkatachalapathy. Effect of casting solvent on the crystallization in PEO/PMMA blends. *Polymer*, 37(16):3749–3752, 1996.
- [106] C. M. Burba, R. Frech, and B. Grady. Stretched PEO-LiCF₃SO₃ films: Polarized IR spectroscopy and X-ray diffraction. *Electrochimica Acta*, 53:1548–1555, 2007.
- [107] J. Xu, Q. Xiong, G. Liang, X. Shen, H. Zou, and Xu W. Ion-polymer interactions in SmCl₃(H₂O)₆ doped poly(ethylene oxide) electrolytes. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 48:856–866, 2009.
- [108] C. Hansen. A matlab package for analysis and solution of discrete ill-posed problems. Technical report, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark, March 2008.
- [109] C. L. Londoño Calderón, C. Vargas-Hernández, and J. F. Jurado. Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de películas de V₂O₅·nH₂O. *Revista Científica Guillermo de Ockham*, 7(2):11–18, 2009.
- [110] A. Hamnett J.B. Goodenough and G. Huber. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, volume 17. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 10 1984. Subvolume g: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds III.
- [111] A.A. Bahgat, F.A. Ibrahim, and M.M. El-Desoky. Electrical and optical properties of highly oriented nanocrystalline vanadium pentoxide. *Thin Solid Films*, 489:68–73, 2005.
- [112] L. J. van der PAUW. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13:1–9, 1958.