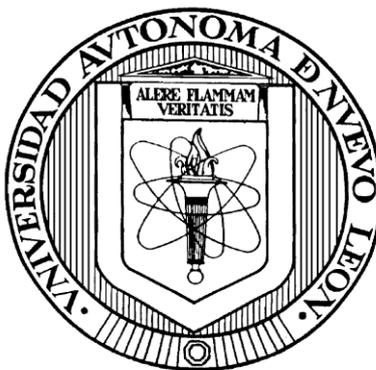


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



ESTUDIO DE VIDRIOS EN EL SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  CON ADICIÓN DE  
 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO VENTANAS EN EL  
INFRARROJO.

Por:

FRANCISCO MEDRANO DELEIJA

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales

Septiembre de 2011

**ESTUDIO DE VIDRIOS EN EL SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  CON ADICIÓN DE  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Y SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO VENTANAS EN EL INFRARROJO**

Aprobación de la Tesis:

---

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega.

Director de Tesis

---

Dr. Eduardo Pérez Tijerina.

Co-director de Tesis

---

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés.

Evaluador de Tesis

---

Dr. Eduardo Maximiano Sánchez.

Evaluador de Tesis

---

Dr. Luis Carlos Torres González.

Evaluador de Tesis

---

Dra. María Teresa Garza González.

Sub-Director(a) de Estudios de Posgrado

*Todo hombre debe decidir al menos una vez en su vida si quedarse sentado a ver el  
paso de los triunfadores o lanzarse a alcanzar el éxito.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero hacer mención y reconocimiento de todas aquellas personas e instituciones que durante estos últimos dos años han contribuido de alguna u otra manera para llegar hasta este momento tan importante en mi vida.

En primer lugar a la Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega por ser mi asesora durante estos dos años, por irme guiando hacia la meta final, por apoyarme en mi trabajo ya que una meta de este tipo solo puede ser lograda si ambas partes se unen para llegar al mismo fin.

A los tres revisores del proyecto: Dr. Eduardo Maximiano Sánchez, Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés, al Dr. Luis Carlos Torres González, por contribuir cada uno de ellos con diferentes puntos de vista que permitieron ir encausando la investigación por un buen camino. A mi co-asesor el Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina por dejarme ser parte de su grupo de investigación, por enviarme a Ensenada y por sus buenas observaciones.

A CONACyT por haberme proporcionado la beca que hizo posible mi manutención durante 2 años y que gracias a ella pude realizar 2 estancias de investigación en la ciudad de Ensenada Baja California.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas por permitirme realizar el sueño de estudiar una maestría, ya que gracias a esta etapa de mi vida me permitió crecer como persona y como profesionista, especialmente al Laboratorio de Materiales II y al Laboratorio de Materiales III, donde realice parte de mi trabajo experimental.

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados con el M. C. Alberto Tóxqui con quien realice las mediciones de Análisis Térmicos. A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas donde realice mis análisis de Difracción de Rayos-X con el Dr. Ricardo Obregón.

También deseo externar mi agradecimiento al Dr. Roberto Machorro Mejía, primero por abrirme las puertas del CNyN y de su casa, así como, haberme

impartido la materia de Caracterización Óptica de Materiales siendo esta parte de los Cursos de Orientación del tercer semestre, porque me puso en contacto con las personas necesarias para seguir trabajando en Ensenada y por ser una gran persona.

Deseo agradecer al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y específicamente al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Autónoma de México por haberme abierto las puertas durante las dos ocasiones que tuve la oportunidad de realizar estancias de trabajo.

Quiero agradecer al Técnico Francisco Javier Dávalos Gutiérrez, al M. C. Gabriel Rendón Márquez, al Dr. Javier Camacho González y al Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza, por permitirme utilizar los diferentes equipos de los cuales están a cargo, así como, de las técnicas necesarias para realizar mi trabajo y por haberme brindado su amistad en el periodo en el cual estuve realizando las estancias.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica especialmente a la Dra. Maribel de la Garza por permitirme realizar las mediciones de Dureza Vickers en mis vidrios.

A la compañía CRISA, especialmente al M. C. Juan Sergio Ramos quien me ayudó en todo momento a realizar las mediciones de densidad mediante el método de Arquímedes y las mediciones de Transmitancia en el Uv-Vis-NIR.

A todos mis compañeros con los que lleve clases, especialmente a la I. Q. Mirtala Santana Rosales, a la I. Q. Lorena Alejandra Espinosa Villegas y a la Q.F. B. Laura Y. Villarreal Salinas.

A las personas que tuve la oportunidad de conocer en Ensenada, especialmente a la I. Q. María de Jesús Martínez Carreón, al L. Q. Ernesto Hernán Castro Ocampo, a la M. C. Ena del Carmen Gámez Balmaceda, a la M. C. Esther Jiménez y al Dr. Julio Ramírez, al MI Raúl Martínez Sandoval y a Javier Dávalos por brindarme su amistad, su compañía y hacerme una estancia muy agradable.

A mis amigos de la Maestría en Química de Materiales, L.Q.I. Miguel Ángel Velasco Soto y al L. Q. I. Jesús Alvarado Navarro, porque juntos compartimos 2 años de sacrificio, esfuerzo y amistad.

A la Doctora Bertha Alicia Vázquez Méndez por sus consejos, por su apoyo, por ser una gran persona y por seguir siendo como una mamá científica.

## **DEDICATORIA**

Tal y como sostiene G. K. Chesterton cuando menciona que el agradecimiento es una de las formas más altas del pensamiento, me permito dedicar este sueño a todas aquellas personas que fueron aportando grano a grano para poder construir esta realidad:

A mis dos hermanos, la Médica Isis Ixchel Medrano Deleija y al estudiante de medicina Yxart Medrano Deleija por ser unos grandes compañeros, de alegrías, de tristezas, por escucharme, porque han estado en cada paso que doy.

Por último quiero agradecer a mis dos ángeles y gran tesoro; a mis padres al M. E. Francisco Medrano Alonso y a la M. E. Rosa Elia Deleija Carvajal, por irme guiando en cada momento para alcanzar mis propias metas, porque cada vez que he necesitado su apoyo jamás han dejado de estar para mí.

## RESUMEN

Francisco Medrano Deleija

Fecha de graduación: Julio 2011

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio:** Estudio de vidrios en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y su potencial aplicación como ventanas en el infrarrojo.

**Número de páginas** 123 Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.

**Área de Estudio:** Química de los Materiales

**Propósito y Método de estudio:** El propósito de esta investigación fue sintetizar vidrios a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , con propiedades adecuadas para su empleo como ventanas transparentes al IR. Para ello, mediante la técnica de fusión enfriamiento rápido se establecieron las condiciones de vitrificación y se determinaron las características de los vidrios obtenidos, entre ellas su naturaleza amorfa por DRX, análisis estructural por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS), la transición vítrea del material por DTA, se evaluaron las propiedades de resistencia climática, dureza, densidad, índice de refracción y Transmitancia en la región del Infrarrojo hasta el Ultravioleta con la finalidad de tener un material con buenas propiedades químicas, mecánicas y ópticas para su potencial aplicación como ventana transparente en el infrarrojo.

**Conclusiones y contribuciones:** Se obtuvieron materiales vítreos por el método de fusión-enfriamiento rápido, entre 1350 y 1400 °C por 1 hora, en composición de  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ) en porcentaje en peso, los cuales fueron transparentes e incoloros. Los vidrios con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  resultaron ser estables frente a la cristalización espontánea, también. Por XPS se corroboró la presencia de cada uno de los óxidos del sistema, además también se observó el corrimiento de los picos del Ge, Al, Nb y O lo cual indica la generación de diferentes enlaces a los óxidos puros. Estos materiales resultaron tener un incremento de la durabilidad química, dureza, densidad e índice de refracción, con el incremento del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Se obtuvo el mayor porcentaje de transmitancia por debajo de los 2.7  $\mu\text{m}$  hasta los 0.29  $\mu\text{m}$ , por lo que en esta rango de longitud de onda es donde se puede aplicar como ventana transparente. La composición que presentó un mayor porcentaje de transmitancia (mayor al 90%), fue aquella con un contenido de 10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . De los resultados obtenidos, se concluye que los vidrios desarrollados poseen propiedades que los hacen adecuados para su uso como ventanas transparentes en el Infrarrojo.

Firma del Director de Tesis

Firma del Co-director de Tesis

---

Dra. Salomé M. de la Parra Arciniega

---

Dr. Eduardo Pérez Tljerina

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>
1. Introducción.	1
1.1. Características en el Infrarrojo.	8
2. Antecedentes.	11
2.1. Fundamentos sobre el vidrio.	11
2.2. Química de vidrios de GeO <sub>2</sub> .	12
2.3. Sistema de interés Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> .	14
2.4. Propiedades de sistemas vítreos que contienen GeO <sub>2</sub> .	15
2.5. Efecto del Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en la estructura y propiedades.	17
2.6. Análisis Estructural por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS).	21
3. Aporte Científico.	24
4. Hipótesis.	24
5. Objetivo General.	24
6. Objetivos Particulares.	24
7. Materiales y Métodos.	26
7.1. Síntesis de los vidrios en el sistema Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> con adición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	26
7.2. Caracterización de los vidrios en el sistema Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> con adición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	27
7.2.1. Difracción de Rayos-X Método de Polvos.	28
7.2.2. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS).	28
7.2.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD).	29
7.2.4. Durabilidad Química.	30
7.2.5. Evaluación de la Dureza.	31
7.2.6. Densidad por el Método de Arquímedes.	32
7.2.7. Medición del Índice de Refracción.	32
7.2.7.1. Preparación de la muestra.	32
7.2.7.2. Microscopía Petrográfica.	33
7.2.8. Espectroscopia de Infrarrojo.	35
7.2.9. Espectroscopia Ultravioleta-Visible.	36
7.2.10. Disposición de Residuos.	36
8. Resultados y Discusión.	37
8.1. Difracción de Rayos-X Método de Polvos de los reactivos.	37
8.2. Síntesis de los vidrios en el sistema Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> con adición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	38
8.3. Caracterización de los vidrios.	40
8.3.1. Difracción de Rayos-X Método de Polvos.	40
8.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS).	41
8.3.2.1. XPS de alta Resolución para los vidrios en el sistema Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> con adición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	41
8.3.2.1.1. XPS de alta resolución del Litio 1s en el	

sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	42
8.3.2.1.2. XPS de alta resolución del Al 2p en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	43
8.3.2.1.3. XPS de alta resolución del Ge 3d en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	44
8.3.2.1.4. XPS de alta resolución del Nb 3d en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	48
8.3.2.1.5. XPS de alta resolución del O 1s en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	52
8.3.3. Análisis Térmico Diferencial.	55
8.3.4. Durabilidad Química.	58
8.3.5. Evaluación de la Dureza.	59
8.3.6. Densidad Método de Arquímedes.	61
8.3.7. Propiedades Ópticas.	62
8.3.7.1. Índice de Refracción por Microscopia Petrográfica.	62
8.3.7.2. Coeficientes de Fresnel y Transmitancia.	63
8.3.7.3. Transmitancia.	66
9. Conclusiones.	72
10. PROSPECTIVAS	74
11. Referencias.	76
Apéndices.	82
Apéndice A.- Técnicas Experimentales.	82
Apéndice B.- Análisis del Índice de Refracción de los Vidrios por Refractometría ABBE.	105
Apéndice C.- Resultados por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS).	108

## LISTA DE FIGURAS.

<b>Número</b>	<b>Nombre de la Figura</b>	<b>Página</b>
1.	Telescopio Infrarrojo de la Nasa JAMES WEBB.	1
2.	Telescopio Espacial Infrarrojo HERSCHEL.	2
3.	Ventanas Infrarrojas.	2
4.	Ventanas Infrarrojas: a) Vidrio pulidos de $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-MO/F}_2$ (FGe); b) Vidrio de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-YF}_3\text{-MO/F}_2$ (FGa) M=Mg, Ca, Sr y/o Ba; c) Domo de vidrio sin pulir de FGe; d) Domo de vidrio pulido de FGa.	4
5.	Esquema constructivo de un optoacoplador.	7
6.	Partes de la fibra óptica.	8
7.	Ventana Transparente al IR.	9
8.	Imagen emitida por una cámara IR.	10
9.	Componentes de una cámara IR.	10
10.	Estructura del $\text{GeO}_2$ anómala (anillo de 3 miembros) debido a la introducción de los iones alcalinos.	13
11.	Región Formadora de vidrio.	14
12.	Espectro de XPS para el Ge 3d antes y después del sputtering.	21
13.	Espectro de XPS para el O 1s.	22
14.	Espectro de XPS para el (a) O 1s y (b) Ge 3d.	23
15.	Perfil de Calentamiento.	27
16.	Difractómetro de Rayos-X Rigaku.	28
17.	a) Portamuestra, b) Introducción de muestra, c) cambio de cámara, d) análisis.	29
18.	a) Muestras sobre el shaker, b) Shaker, c) Horno de Secado, balanza.	31
19.	a) Microdurómetro, b) Identación sobre la muestra.	31
20.	Procedimiento para la evaluación de la densidad: a) Montado del equipo, b) Pesado en húmedo, c) Vista de frente del vidrio sostenido con el alambre, d) Vista desde arriba de del vidrio sostenido con el alambre.	32
21.	a) Cortado, b) Desbaste de las piezas, c) Esmerilado, d) Pulido, e) Vidrios.	33
22.	a) Microscopio Petrográfico, b) polvo sobre portaobjetos con los diferentes líquidos, c) Líquidos de la compañía Cargile d) Gota enfocada, d)Vista de la gota enfocada en el Microscopio.	34
23.	Línea de Becke a) $n_{\text{líq}} > n_{\text{sól}}$ , b) $n_{\text{líq}} < n_{\text{sól}}$ .	35
24.	a) Portamuestra b) Equipo de IR.	35
25.	Espectrofotómetro Uv-Vis.	36
26.	Difractogramas de Rayos-X para los precursores a) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , b)	

	LiCO <sub>3</sub> , c) GeO <sub>2</sub> , d) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	37
27.	Perfil de calentamiento para el sistema vítreo Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Li <sub>2</sub> O – GeO <sub>2</sub> con adición de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	38
28.	Vidrios obtenidos a) 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80GeO <sub>2</sub> ; b) 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75GeO <sub>2</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; c) 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -70GeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; d) 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -65GeO <sub>2</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	39
29.	Difractogramas de los vidrios obtenidos.	40
30.	XPS de Alta Resolución para el Li 1s en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xGeO <sub>2</sub> -(100-x)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> x = 0, 5, 10, 15 %wt).	42
31.	XPS de Alta Resolución para el Al 2p en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xGeO <sub>2</sub> -(100-x)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> x = 0, 5, 10, 15 %wt).	43
32.	XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80GeO <sub>2</sub> %wt.	44
33.	XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75GeO <sub>2</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	45
34.	XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -70GeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	46
35.	XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -75GeO <sub>2</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	47
36.	Espectro de Alta resolución para la transición del Nb con 5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	49
37.	Espectro de Alta resolución para la transición 3d del Nb con 10% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	50
38.	Espectro de Alta resolución para la transición 3d del Nb con 15% de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	51
39.	Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 0% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	52
40.	Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	53
41.	Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 10% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	54
42.	Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 15% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	55
43.	DTA de los vidrios en el sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xGeO <sub>2</sub> -(100-x)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> x = 0, 5, 10 y 15 % en peso.	57
44.	Porcentaje de pérdida en peso del material.	59
45.	Dureza de Vickers en el sistema -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -xNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -(80-xGeO <sub>2</sub> ) (x=0, 5, 10, 15).	60
46.	Valores densidad en el sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100-xNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xGeO <sub>2</sub> (x=0, 5, 10, 15).	62
47.	Espectro de Transmitancia de los vidrios en el sistema 10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -(100-x)Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -xGeO <sub>2</sub> .	66
48.	Sistema SiO <sub>2</sub> -BaO-BaF <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -GeO <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> -PbO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> .	68
49.	Vidrios sintetizados por B. Tang, sus espesores: GeO <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -MO/F <sub>2</sub> (FGe) y Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -YF <sub>3</sub> -MO/F <sub>2</sub> (FGa) donde M=Mg, Ca, Sr y/o Ba; y la comparacion con materiales venta	

	existentes.	68
50.	Materiales que transmiten en el Infrarrojo y su espesor, Calcio Aluminato (2.6 mm), cuarzo (4.7 mm), sílica fundida (5.3 mm), Itrio (2.1 mm) La:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2 mm).	69
51.	Materiales que Transmiten en el Infrarrojo y su espesor: Ge (2.8 mm), GaP (3 mm), GaAs (0.65 mm), Si (2.8 mm).	69
52.	Transmitancia en el Infrarrojo y su espesor de LiF (1.1 mm), MgF <sub>2</sub> (irtran) (2 mm), MgF <sub>2</sub> (monocristal) (2.7 mm).	70
53.	Transmitancia IR para el sistema BGG.	70
54.	Espectro de Transmitancia Uv-vis para diferentes materiales.	71
55.	Difracción de Rayos-X para un cristal.	84
56.	Proceso de Emisión XPS.	86
57.	Energías de Enlace relativas y secciones transversales de ionización para el Uranio.	87
58.	Espectro de Alta resolución de un monocristal de Si.	87
59.	Proceso de emisión XPS (parte superior); proceso de relajación ambos para un modelo atómico.	88
60.	Ensayo de dureza de Vickers.	93
61.	Diagonales de la huella del ensayo de dureza de Vickers.	93
62.	Densidad de un objeto aplicando el método de Arquímedes.	94
63.	Representación esquemática de la ley de Snell.	96
64.	Esquema interno de un Refractómetro ABBE.	97
65.	Efecto de la luz sobre el mineral en la parte superior cuando el índice del aceite es menor al del mineral y en la parte inferior cuando el índice del aceite es igual al del mineral.	99
66.	Relieve. (parte izquierda) se tienen un relieve alto, (parte media) se tiene un relieve moderado y (parte derecha) se tiene un bajo relieve.	99
67.	(parte izquierda) Microscopio enfocado sobre el grano; (parte media) la Línea de Becke se mueve hacia el grano lo cual indica que este tiene un índice de refracción mayor al del aceite; (parte derecha) la línea de Becke se mueve hacia el aceite indicando que este tiene un índice superior al del grano.	100
68.	Formación de la línea de Becke debido al efecto lente; (parte superior) el índice del grano es mayor al del aceite; parte inferior el aceite tiene el índice de refracción mayor al del grano.	100
69.	(parte superior) Formación de la Línea de Becke debida al efecto de reflexión interna los rayos 1-4 son refractados hacia el mineral, rayos 2 y 3 son reflejados internamente. (parte inferior) Formación de la línea de Becke debido a la concentración de la luz; los rayos 2 y 3 son refractados fuera del grano, los rayos 1 y 4 son reflejados internamente.	101
70.	Formación de la línea de Becke debido al efecto de reflexión interna y efecto lente. (parte superior) $n_{\text{sólido}} < n_{\text{aceite}}$ ; $n_{\text{sólido}} > n_{\text{aceite}}$ .	102
71.	Procesos de Transmisión de la luz.	104

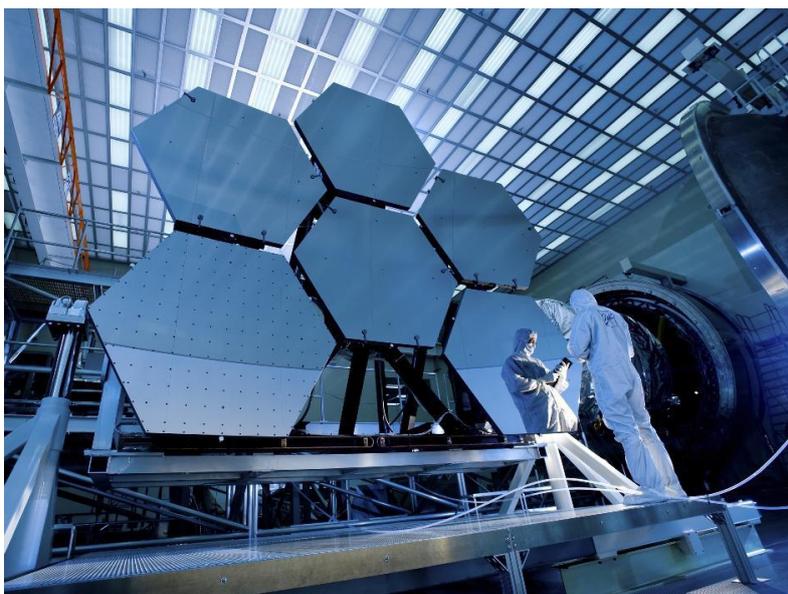
72.	Proceso de Refracción de la luz.	104
73.	Refractómetro ABBE y sus componentes.	105
74.	a) Colocación de la muestra, b) Compensador, c) frontera de reflexión de la luz, d) apagado de luz para toma de lectura, f) Lectura de la muestra.	106
75.	Espectro de XPS para el $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .	108
76.	Espectro de XPS para el $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	110
77.	Espectro de XPS para el $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	111
78.	Espectro de XPS para el $\text{GeO}_2$ .	112
79.	Espectro de XPS de alta resolución para el Li 1s.	113
80.	Espectro de XPS de alta resolución para el Al 2p.	114
81.	Espectro de XPS de alta resolución para el Ge 3d.	115
82.	Espectro de Alta resolución para el Nb 3d.	116
83.	Espectros de XPS de alta resolución para el O 1s.	117
84.	Espectro de XPS para la composición con un 0% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	118
85.	Espectro de XPS para la composición con un 5% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	119
86.	Espectro de XPS para la composición con un 10% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	120
87.	Espectro de XPS para la composición con un 15% de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	121

## TABLA DE TABLAS.

<b>Número</b>	<b>Nombre de Tabla</b>	<b>Página</b>
I.	Especificación Técnica de las ventanas Infrarrojas.	3
II.	Propiedades físicas y estructurales del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ .	15
III.	Propiedades físicas y químicas para los diferentes tipos de vidrios $\text{GeO}_2$ .	16
IV.	Composiciones Preparadas.	27
V.	Cantidad de muestra utilizada para cada composición.	30
VI.	Composición, Carga, Estructura, Dimensiones.	39
VII.	Transiciones Electrónicas de cada uno de los componentes de los vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	41
VIII.	Resultados de $T_g$ , $T_x$ y $\Delta T$ de las composiciones vítreas.	57
IX.	Pérdida en peso en gramos después de 30 horas en agua a $50^\circ\text{C}$ .	58
X.	Resultados de Dureza de las cuatro composiciones.	60
XI.	Densidad de las diferentes composiciones.	61
XII.	Índices de Refracción ( $n_D$ , $n_C$ , $n_F$ ), dispersión ( $n_F-n_C$ ) y Número ABBE ( $\nu$ ) obtenidos por Microscopia Petrográfica.	63
XIII.	Coefficientes de Fresnel.	65
XIV.	Reflexión y Transmisión.	65
XV.	Índices de Refracción medidos con el Refractómetro ABBE.	107
XVI.	Picos característicos para el $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .	109
XVII.	Picos característicos para el $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	110
XVIII.	Transiciones electrónicas para el $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .	111
XIX.	Transiciones electrónicas para el $\text{GeO}_2$ .	112
XX.	Transiciones electrónicas para los diferentes precursores.	118

## 1. Introducción

Debido a los recientes avances en óptica, y al desarrollo de distintos tipos de detectores, la tecnología de imagen térmica ya no está restringida solo a aplicaciones militares. También puede emplearse para misiones espaciales que ayuden a detectar vida en otros planetas [1] (Figura 1 [2]), por lo que este creciente interés por la exploración espectral del universo desde telescopios situados fuera de la atmósfera (Figura 2 [3]) ha reactivado la búsqueda de materiales que transmiten en el infrarrojo. Así, la Agencia Espacial Europea (por sus siglas en inglés ESA), con la misión Darwin, tiene como objetivo analizar directamente los planetas extrasolares con el fin de detectar señales de vida en estos [4].



**Figura 1.** Telescopio Infrarrojo de la NASA JAMES WEBB [2].



Figura 2. Telescopio Espacial Infrarrojo HERSCHEL [3].

La búsqueda de materiales que transmitan en el infrarrojo ha sido en gran parte motivada por la existencia de dos ventanas transparentes atmosféricas ópticas, ambas situadas en las regiones espectrales ente 3-5 y 8-12  $\mu\text{m}$ , es decir, entre las bandas de absorción del agua y el dióxido de carbono [4] (Figura 3 [5]).

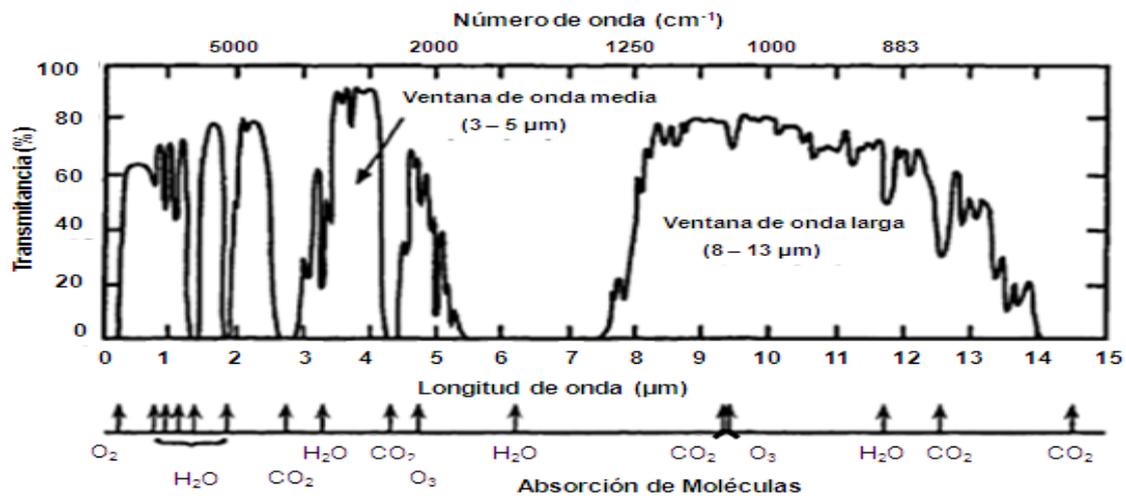


Figura 3. Ventanas Infrarrojas [5].

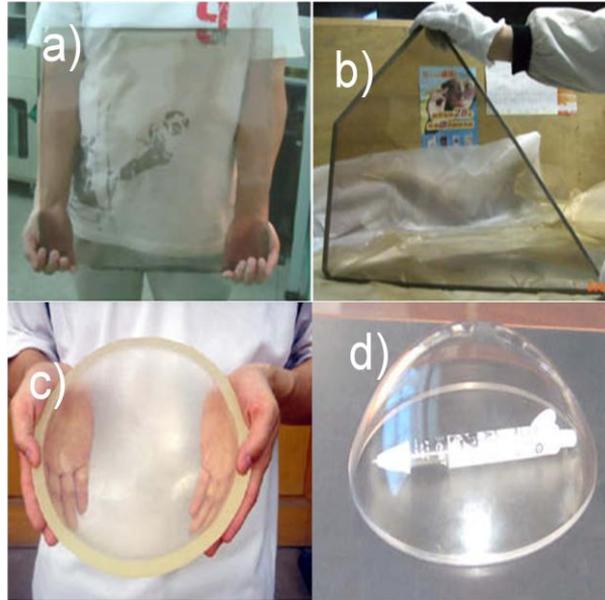
A escala industrial las ventanas infrarrojas son fabricadas por pocas compañías en todo el mundo, una de ellas es SI Termografía Infrarroja, que proporciona la

ficha técnica representada en la Tabla I, para materiales como  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ , zafiro,  $\text{Si}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsI}$ , entre otros [6].

**Tabla I.** Especificación Técnica de las ventanas Infrarrojas [6].

Longitud de onda	Onda Corta			Onda Larga		
Denominación	H. VIR 70	H. VIR 80	H. VIR 100	H. VIR 75	H. VIR 85	H. VIR 105
Peso de la ventana g	100	164	360	100	164	360
Dimensiones mm	79-52	100-72	133-95	79-52	100-72	133-95
Espesor mm	3	3.5	4	3	3.5	4
Transmisión en el infrarrojo	3 – 5 $\mu\text{m}$ Infrarrojo medio			7 - 14 $\mu\text{m}$ Infrarrojo lejano		
Resistencia a 20 °C	7.9 x 10 <sup>17</sup> $\Omega$			7.9 x 10 <sup>17</sup> $\Omega$		
Resistencia a 150 °C	6.7 x 10 <sup>11</sup> $\Omega$			6.7 x 10 <sup>11</sup> $\Omega$		
Dureza Knoop	150			82		
Tolerancias a Temperaturas	150 $\pm$ 20 °C			100 $\pm$ 20 °C		
Tolerancias a Presiones	2 bares / Diferencial 1.2 bar					
Conductividad Térmica	9.71 w/mK a 36 °C			11.71 w/mK 13 °C		

Las ventanas transparentes ideales deberían de soportar cambios bruscos de temperatura, abrasión de partículas de arena, gotas de agua y proporcionar una máxima transmisión de la señal con absorción y distorsión térmica mínima; ser isotrópicas (es decir, sus propiedades ópticas deben ser las mismas en cualquier dirección), fácilmente moldeables en formas grandes, complejas y disponibles a bajo costo; sin embargo, las ventanas ideales no existen y sólo hay un pequeño número de materiales disponibles para ventanas, donde cada uno presenta sus propias limitaciones (Figura 4 [7]).



**Figura 4.** Ventanas Infrarrojas: a) Vidrios pulidos de  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-MO/F}_2$  (FGe); b) Vidrio de  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-YF}_3\text{-MO/F}_2$  (FGa) M=Mg, Ca, Sr y/o Ba; c) Domo de vidrio sin pulir de FGe; d) Domo de vidrio pulido de FGa [7].

Por ejemplo, los monocristales de NaCl y KBr han estado disponibles para uso como ventanas transparentes en el infrarrojo, pero tienen el inconveniente de ser mecánicamente débiles y susceptibles al ataque por agua lo cual limita sus aplicaciones.

El zafiro en cambio es un material muy duro, que puede resistir las duras condiciones ambientales, pero está limitado por su tamaño y alto costo. También es anisotrópico lo cual provoca que varíen sus propiedades ópticas, en al menos en 2 direcciones diferentes. Exhibe una reducida transmisión a los  $5 \mu\text{m}$  a través de muestras gruesas debido a la absorción multifonón.

El ALON (Oxinitruro de Aluminio) es otro material duro, el cual es isotrópico (cúbico) y recientemente ha sido desarrollado para aplicaciones de ventana, pero presenta la limitación de no transmitir en el infrarrojo medio, además de no poderse fabricar en grandes tamaños.

Generalmente las ventanas Cleartran (ZnS multiespectral) exhiben buena transmisión a la longitud de onda de 5  $\mu\text{m}$  pero son suaves y propensas a la humedad de la lluvia y la erosión de arena; son caras y el costo llega a ser una limitante.

Por lo tanto, hay una necesidad de materiales alternativos de bajo costo, los cuales posean excelentes propiedades mecánicas y ópticas que también tengan la flexibilidad de la fabricación de formas complejas.

Por tal motivo, se ha originado la investigación de materiales que puedan ser usados en ambientes donde exista humedad, que estén en contacto con líquidos y sólidos, donde existan altas temperaturas y altas velocidades de calentamiento.

En la última década, algunos vidrios que transmiten en el infrarrojo medio con buenas propiedades espectrales, durabilidad química y comparables propiedades mecánicas y térmicas, se han desarrollado como materiales de ventana.

La potencial ventaja de los materiales de vidrio es que: (i) son ópticamente homogéneos, (ii) se pueden hacer en una sola fase en una variedad de composiciones que no están limitados por estequiometría de cristal, y (iii) pueden ser (económicamente) fabricados en relativamente grandes tamaños y formas complejas [7].

Las propiedades ópticas de los vidrios que contienen  $\text{SiO}_2$  están ampliamente estudiadas, sabiéndose que transmiten en la región del Ultravioleta. Sin embargo, estos vidrios presentan el inconveniente de ser inapropiados para propósitos ópticos a bajas frecuencias debido a que no transmiten la luz, por lo

que en años recientes, han surgido nuevas formulaciones con ciertas especificaciones con la finalidad de cubrir estas necesidades [8, 9].

Debido a que el Silicio (Si) y el Germanio (Ge) pertenecen al grupo 14 de la tabla periódica, ambos son muy similares en propiedades tales como los 4 electrones de valencia disponibles para formar enlaces, tienen estructura cristalina similar y ambos son formadores de vidrio [10]. Por ejemplo, es sabido que ciertos vidrios que utilizan óxido de germanio, poseen propiedades de transmitancia en el espectro infrarrojo [8]. Algunas de las composiciones de estos vidrios ( $40\text{CaO}-30\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{GeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ ,  $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  [M = Li, Na, K]), tienen un considerable interés en la tecnología infrarroja [10, 11, 12]. Sin embargo, los vidrios de  $\text{GeO}_2$  sufren el inconveniente de ser mecánicamente débiles y por ello son susceptibles a la fractura. Esta tendencia a la fractura, limita el uso de los vidrios en los cuales la propiedad de transmitancia infrarroja es altamente deseable ya que deben de estar libres de imperfecciones para hacerlo adecuadamente.

En términos de aplicaciones prácticas, los vidrios de  $\text{GeO}_2$  son materiales potenciales para dispositivos de baja pérdida de transmitancia [8], por ejemplo se utilizan en dispositivos optoelectrónicos u optoacoplados, fibras ópticas y como ventanas infrarrojas, las cuales son utilizadas en cuestiones militares (misiles rastreadores de calor), cámaras infrarrojas y en telescopios espaciales infrarrojos, estos últimos utilizados para la detección de planetas por la NASA y la Agencia Espacial Europea (ESA) [8, 13, 1, 4].

Los dispositivos optoelectrónicos mencionados anteriormente, están formados por la unión de al menos un emisor de luz (diodo LED) y un fotodetector

(fototransistor u otro) acoplados a través de un medio conductor de luz en el IR (vidrio ó fibra óptica) que cuanta mayor intensidad de luz atraviesa el vidrio o fibra óptica, mayor será la cantidad de fotones emitidos y, por lo tanto, mayor será la corriente que recorra al fototransistor.

Se trata de una manera de transmitir una señal de un circuito eléctrico a otro, sin comunicación eléctrica entre los dos circuitos, es decir, existe un trasiego de información pero no existe una conexión eléctrica sino óptica, el LED (Diodo Emisor de Luz) en la parte superior, emite fotones que, tras atravesar el vidrio o fibra óptica IR, inciden sobre el fototransistor (Figura 5) [14].

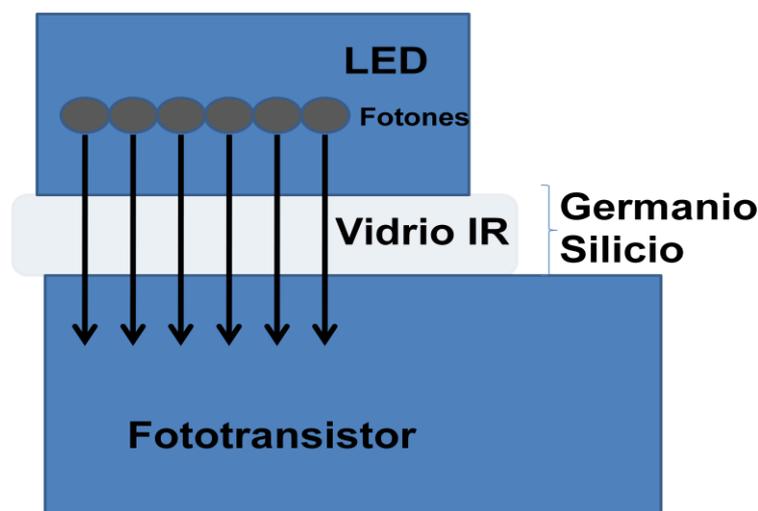


Figura 5. Esquema constructivo de un optoacoplador [14].

Como se mencionó, otra de las aplicaciones de los vidrios de  $\text{GeO}_2$  es en la fabricación de fibras ópticas. Una fibra óptica es una varilla delgada ( $125 \mu\text{m}$ ) y flexible de vidrio u otro material transparente, dieléctrico, con índice de refracción alto; capaz de concentrar, guiar y transmitir la luz con bajas pérdidas. Para evitar pérdidas por dispersión, el núcleo (diámetro de  $50$  a  $62.5 \mu\text{m}$ ) de la fibra óptica está recubierto por una capa de vidrio (el revestimiento) con un índice de refracción menor, de esta forma se favorece la reflexión total interna

obligando al haz de luz a permanecer dentro del núcleo de la fibra; por último consta de un forro cuya función es brindar protección mecánica (Figura 6 [15, 16]). Para evitar pérdidas por dispersión, la pureza del vidrio debe ser muy alta, para no tener elementos que dispersen la luz.

La fibra óptica encuentra aplicaciones en: internet, telefonía, sensores de tensión, temperatura y presión; hidrófonos para sismos o aplicaciones de sonar [17-20]. Sin embargo, actualmente se comercializan fibras ópticas de sílice que presentan el inconveniente de ser frágiles, el agua corroe la superficie del vidrio y resulta ser el mecanismo más importante para el envejecimiento de la fibra óptica y además el vidrio de sílice no es el mejor material para la conducción óptica [15].

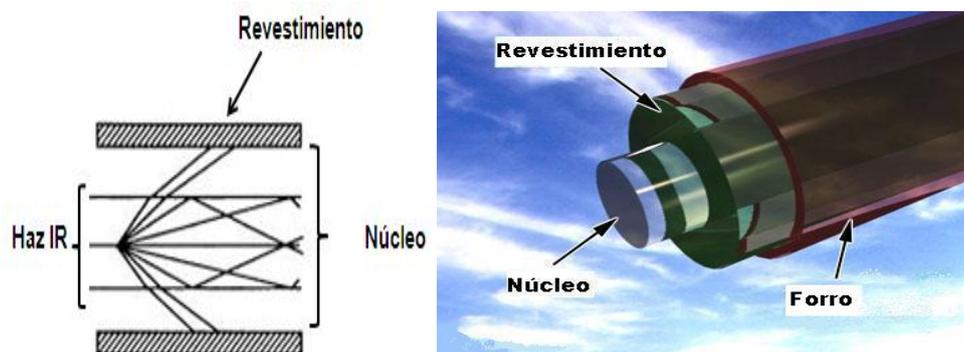


Figura 6. Partes de la fibra óptica [15, 16].

### 1.1. Características en el Infrarrojo.

De acuerdo a su Transmitancia es posible hacer una clasificación de los materiales en cuerpos termales, es decir, aquellos que irradian en todo el espectro Infrarrojo de forma continua y los selectivos, en los cuales la energía es irradiada con un ancho de banda y en determinadas frecuencias [21], dependiendo la longitud de onda en la que transmitan, estos últimos se clasifican como:

- Infrarrojo Cercano (NIR): 0.76 a 2.5  $\mu\text{m}$ .
- Infrarrojo Medio (MWIR): 2.5 a 5  $\mu\text{m}$  (sistemas de detección).
- Infrarrojo Lejano u Onda Larga IR (LWIR): 8 a 15  $\mu\text{m}$  (utilizada para los sistemas de detección).
- Infrarrojo Extremo (XIR): 15 a 1000  $\mu\text{m}$  [21].

Los vidrios de germanato se aplican en ventanas transparentes en el Infrarrojo (IR) que es básicamente un material óptico que permite el paso de la energía (IR) a través de ella hacia el dispositivo detector (Figura 7) [6].

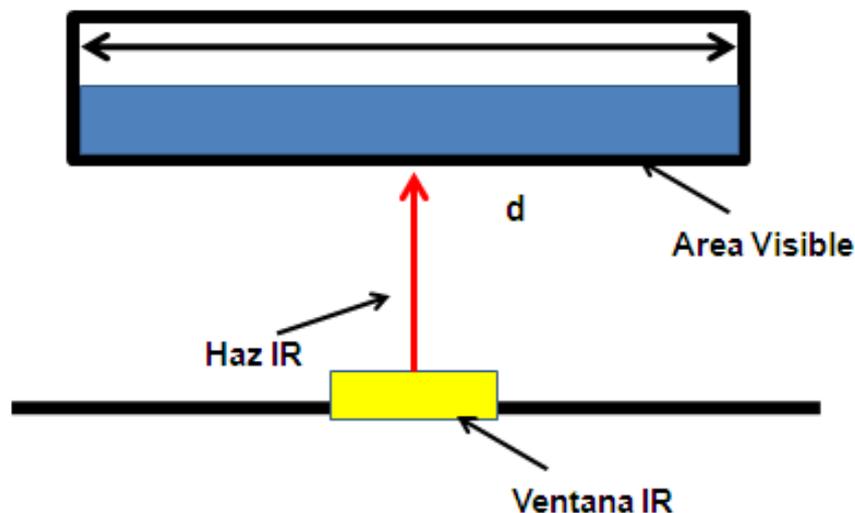


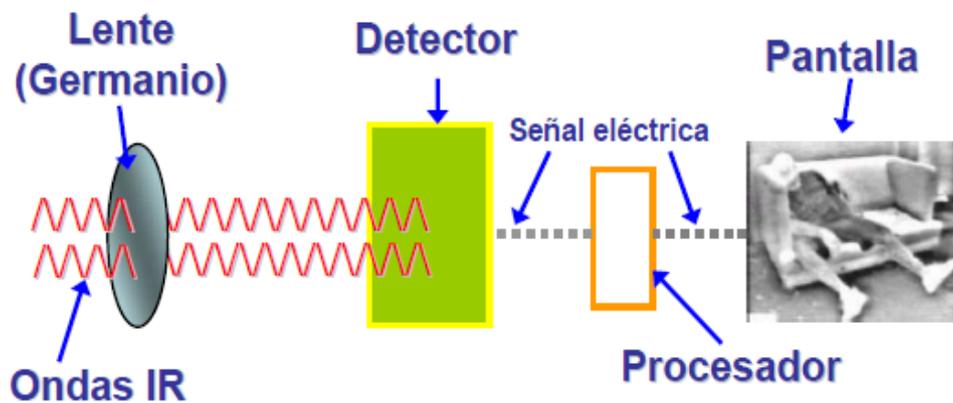
Figura 7. Ventana Transparente al IR [6].

Este tipo de tecnología (ventanas IR), es utilizada para aplicaciones militares en las que el sistema de detección de misiles utiliza una guía infrarroja que detecta la radiación desprendida del objeto al que se apunta [22]. También se utiliza en Cámaras Infrarrojas las cuales son empleadas en el combate contra incendios, crimen, rescate; básicamente la cámara es un dispositivo capaz de detectar la radiación térmica emitida por una escena y luego traducir los diferentes valores a una imagen, el rango de trabajo es a una longitud de onda de 3 - 9  $\mu\text{m}$  (Figura 8) [23].



**Figura 8.** Imagen emitida por una cámara IR [23]

Los componentes básicos de la cámara Infrarroja son: una lente, regularmente de Germanio, que enfoca los rayos de radiación IR sobre el detector, el cual convierte la radiación IR en una señal eléctrica y un procesador que interpreta la señal enviada por el detector y la transforma en otra señal apta para ser utilizada en una pantalla (Figura 9) [24].



**Figura 9.** Componentes de una cámara IR [24].

## **2. Antecedentes.**

### **2.1. Fundamentos sobre el vidrio.**

Un vidrio es un material sólido no cristalino que solo presenta un orden de corto alcance y que exhibe una región con comportamiento propio de una transformación vítrea ( $T_g$ ) e independientemente de su composición tiene un viscosidad entre  $10^{13}$  y  $10^{13.5}$  dPa•s [25].

La manera tradicional de hacer un vidrio, es a través de un fundido, el cual se ha enfriado de manera tan rápida que pasa del estado líquido al estado sólido sin pasar por un proceso de cristalización, este método es conocido como metodo de fusión enfriamiento rápido.

Los vidrios están formados por tres tipos de componentes: formadores de red, modificadores e intermediarios.

Los formadores son compuestos covalentes tales como óxidos o calcogenuros que forman poliedros con bajos números de coordinación, entre ellos se encuentran  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , etc.

Los intermediarios son compuestos que no son formadores por sí mismos, pero en combinación con otros si lo hacen, se caracterizan porque ayudan a

estabilizar la red vítrea entre ellos se encuentran el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

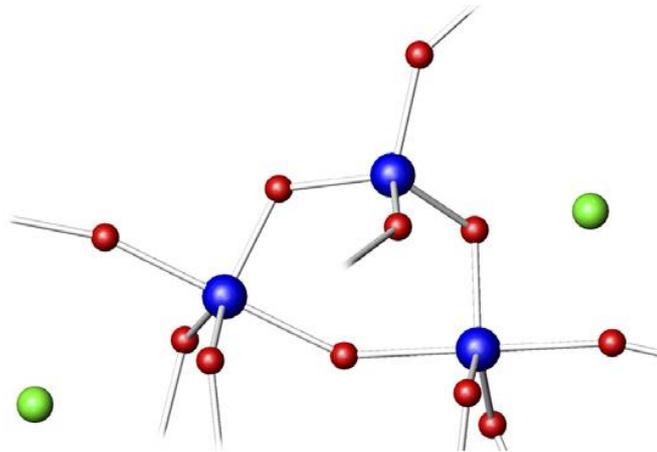
Por último, los modificadores de red son compuestos con un marcado comportamiento iónico, rompen la continuidad de la red tridimensional, desconectando los poliedros. Entre esta clase de compuestos se encuentran  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ .

La presencia de los iones modificadores, causan rompimiento de los anillos de la red vítrea y la conversión a un sistema de cadenas lineales ramificadas entrecruzadas, formando una especie de enlaces llamados “oxígenos no puente” (Non-Binding Oxygen ó NBO’s), que son enlaces tipo iónico entre el ion modificador y los oxígenos, mientras que los Oxígenos Puente (Binding Oxygen ó BO’s) son enlaces que mantienen unida la red tridimensional de la estructura, son de tipo covalente y están formados entre el ión formador de red y el oxígeno [25].

## **2.2. Química de vidrios de $\text{GeO}_2$ .**

Según Zachariasen, Laubengayer *et al.*, el  $\text{GeO}_2$  puede existir en tres formas alotrópicas; tetragonal, hexagonal (ambas cristalinas) y una tercera que es en estado vítreo [26]. Los estudios de la formación del vidrio con  $\text{GeO}_2$  proporcionan información acerca de las propiedades físicas sobre estos sistemas y aspectos estructurales interesantes, tales como los diferentes números de coordinación que el ión  $\text{Ge}^{4+}$  puede asumir (tetraédrica y octaédrica). La razón para los dos números, está relacionado con el hecho de que la relación entre los radios catión/anión está muy cerca del valor límite que separa la coordinación tetraédrica de la octaédrica [27]. Este comportamiento

es ampliamente conocido como efecto anómalo del germanato ( $\text{GeO}_2$ ), el cual origina el cambio del número de coordinación de  $\text{NGe} = 4$  a  $\text{NGe} = 6$ ; por la creación adicional de puentes enlazantes Ge-O-Ge, que cruza la red del germanato sin la formación de átomos de oxígeno no enlazantes [27], Henderson *et al.*, reportan por espectroscopia infrarroja y RAMAN [28]; y A. C Hannon *et al.*, por EXAFS y XANES [29], que otra de las explicaciones a este fenómeno (germanato anómalo) es la formación de pequeños anillos de 3 miembros en la estructura tetraédrica (Figura 10 [29]).



**Figura 10.** Estructura del  $\text{GeO}_2$  anómala (anillo de 3 miembros) debido a la introducción de los iones alcalinos.  
● ión alcalino, ● Germanio, ● Oxígenos [29].

Según Sakka *et al.*, cuando el  $\text{GeO}_2$  se combina con óxidos de metales alcalinos el número de coordinación 6 del germanio se mantiene hasta un contenido de óxido de álcali de 15 a 20%, mientras que un contenido mayor de óxido de álcali mantiene el número de coordinación tetraédrica del germanato, esto es el  $\text{Ge}^{4+}$  favorece la formación de oxígenos no enlazantes lo cual da lugar a la formación del vidrio [30].

S. Kumar *et al.*, en la investigación efectuada en el año 2001, introdujeron el  $\text{P}_2\text{O}_5$  con la finalidad de mantener la estructura tetraédrica del  $\text{GeO}_2$ , lo cual se cumplió solo en aquellas composiciones pobres en  $\text{Li}_2\text{O}$  y ricas en  $\text{GeO}_2$  [31].

Sherief M. Abo-Naf *et al.*, en el año 2002, evaluaron el efecto del álcali sobre los vidrios de  $\text{GeO}_2$  para un contenido de álcali de 15 a 20% y por primera vez se habla del efecto de cambio de coordinación del germanio para un porcentaje del 2% (M = Li, Na, K) [32].

### 2.3. Sistema de Interés $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ .

En el año de 1965. M. K. Murthy y B. Scroggie realizaron un estudio sistemático de la formación del vidrio en el sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ , donde encontraron que la forma vítrea fue favorecida cuando existía una relación Li/Al mayor o igual a la unidad, mostrando la región formadora de vidrio en la Figura 11 [27].

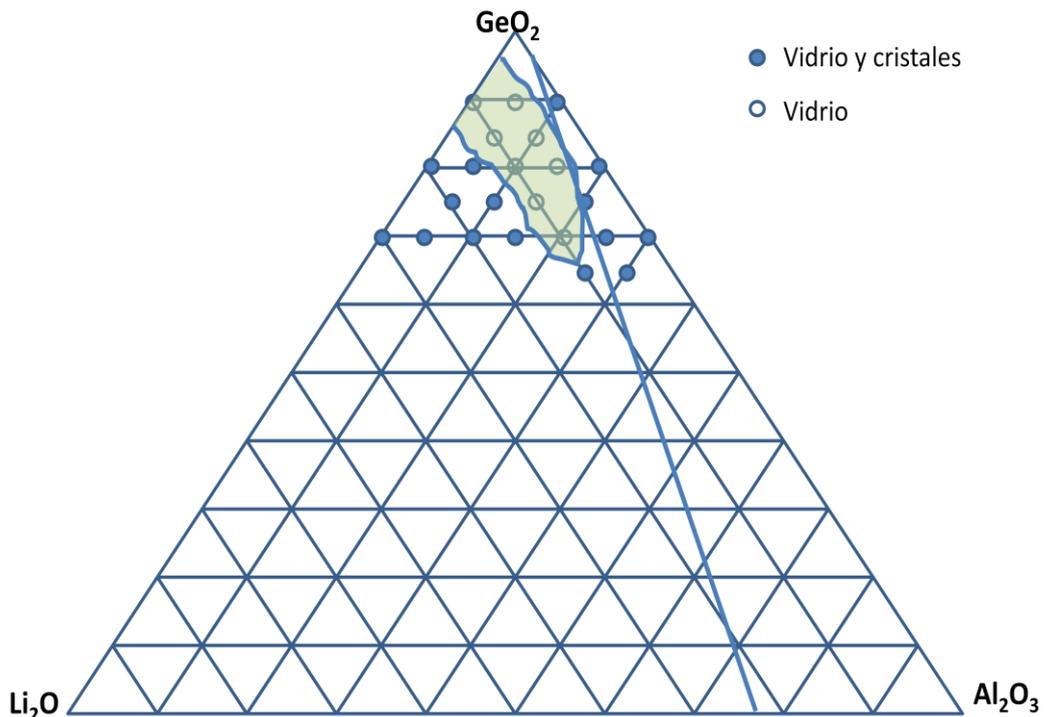


Figura 11. Región formadora de vidrio [27].

Los resultados de las propiedades físicas y estructurales son presentados en la Tabla II. En cuanto al estudio de las propiedades del índice de refracción y densidad, encontraron que en ambas curvas se presentaba un máximo,

fenómeno que atribuyeron a un cambio de coordinación del ion germanio ( $\text{Ge}^{4+}$  →  $\text{Ge}^{6+}$ ) para un 15-30% molar del óxido de Alcalino [27].

**Tabla II.** Propiedades físicas y estructurales del sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  [27].

% en peso			Enfriamiento			
$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{GeO}_2$	Índice de Refracción en los vidrios	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	En Aire	Quenching
5	5	90	1.617	$3.930 \pm 0.01$	Vidrio	Vidrio
10	5	85	1.681	$3.759 \pm 0.02$	Vidrio+Cristales	Vidrio
15	5	80	---	---	Cristales	Cristales
20	5	75	---	---	Cristales	Cristales
25	5	70	---	---	Cristales	Cristales
5	10	85	1.643	$3.615 \pm 0.002$	Vidrio	Vidrio
10	10	80	1.659	$3.568 \pm 0.003$	Vidrio+Cristales	Vidrio
15	10	75	---	---	Cristales	Cristales
20	10	70	---	---	Cristales	Cristales
5	15	80	1.621	$3.489 \pm 0.002$	Vidrio	Vidrio
10	15	75	1.643	$3.435 \pm 0.005$	Vidrio	Vidrio
15	15	70	---	---	Cristales	Vidrio+Cristales
5	20	75	---	---	Cristales+Vidrio	Vidrio+Cristales
10	20	70	1.625	$3.307 \pm 0.005$	Vidrio	Vidrio
5	25	70	---	---	Cristales	Vidrio+Cristales
10	25	65	1.619	---	Cristales+Vidrio	Vidrio+Cristales

#### 2.4. Propiedades de sistemas vítreos que contienen $\text{GeO}_2$ .

Estudios posteriores sobre propiedades físicas y químicas en los vidrios de germanato se presentan en la Tabla III, de las cuales se destaca que:

La densidad aumenta debido al incremento del contenido del óxido alcalino [27, 33-36]. La durabilidad química es muy alta en medios neutros con bajas pérdidas de peso y, aunque no se reportaron los valores, también se hicieron pruebas de ataque con ácidos como el Fluorhídrico y Clorhídrico mostrando resistencia a estos ácidos [33]. El aumento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), es función del contenido de óxido alcalino [34, 37, 38]. Índice de refracción, el cual se incrementó al aumentar el contenido del óxido de metal alcalino [27, 38], y del  $\text{GeO}_2$  [35]. Finalmente el aumento en la resistividad

eléctrica, fue debido al incremento en el contenido del óxido de germanio [35, 39].

Tabla III. Propiedades físicas y químicas para los diferentes tipos de vidrios GeO<sub>2</sub>.

Sistema [ref]	Densidad (g / cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub>	Índice de refracción	Aislamiento eléctrico	Durabilidad química
M <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> (M = Li, K, Na) [27]	3.307-3.930 (no lineal)	-----	1.617-1.659	-----	-----
M-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> (Nd, Gd, Dy) [33]	5.4-5.9	-----	-----	-----	5x10 <sup>-7</sup> g/cm <sup>2</sup> en agua
Li <sub>2</sub> O-(Na <sub>2</sub> O)CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> [34]	9.1-10.5 máximo de 10.6	500-640	-----	-----	-----
Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> [32]	2.256-2.458	439-427 °C	1.549-1.566	15.81-0.097 x10 <sup>-6</sup> Sm <sup>-1</sup> a 423K	-----
xK <sub>2</sub> O•(1-x)GeO <sub>2</sub> x = 0 - 0.4 [35]	3.65 pasa por un máximo de 3.9 a x=0.15 y después baja	-----	-----	-----	-----
xM <sub>2</sub> O•(1-x)GeO <sub>2</sub> (M = K y Rb) x =0 - 0.3 [36] para K son los mismo valores de [35]	3.6 pasa por un máximo de 4.15 a x=0.15 y después baja	-----	-----	-----	-----
Li <sub>2</sub> O-xGeO <sub>2</sub> x = 3, 4, 7 [37]	-----	500-532	-----	-----	-----
Li <sub>2</sub> OGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> -Na <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>9</sub> [38]	-----	532-546 °C (mínimo de 510)	1.74-1.77 (486nm) mínimo de 1.72 1.73-1.76 (587nm) mínimo 1.71 1.728-1.757 (656nm) mínimo de 1.702	-----	-----
ZnO-BaO-Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub> [39]	-----	-----	-----	10 <sup>13</sup> Ω a 25 °C	-----

Respecto a la propiedad de transmitancia en el infrarrojo, M. C. Wang y *et al.*, reportaron valores del 90% en la región de 4 – 5  $\mu\text{m}$  para el Sistema  $\text{Li}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O})\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  [34]. J. S. Wang y *et al.*, reportaron valores de transmitancia en el infrarrojo del 90% en el sistema  $\text{GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO-CaO-X}$  donde  $X = \text{Li}_2\text{O}, \text{CaCl}_2, \text{CaF}_2$ , en la región de 4 – 5  $\mu\text{m}$  [39]; y la compañía SI Termografía Infrarroja reportó valores de 94% y 82% para ventanas comerciales de onda corta (0.3 - 5.5  $\mu\text{m}$ ) y onda larga (0.3 - 11  $\mu\text{m}$ ), respectivamente [6].

Como se mencionó anteriormente, la resistencia mecánica de los vidrios de germanato no es suficientemente alta, lo que ha propiciado el desarrollo de nuevos conocimientos. Inicialmente, los intentos por fortalecer a través del intercambio iónico de los vidrios de germanato fueron poco exitosos [8], debido a ello surgió la necesidad de mejorar la resistencia de este tipo de materiales, mediante el uso de dopamientos o adiciones de óxidos que contribuyeran a proporcionarle al vidrio una mayor resistencia mecánica.

## **2.5. Efecto del $\text{Nb}_2\text{O}_5$ en la estructura y las propiedades.**

Una de las innovaciones que confiere mejores propiedades en cuanto a dureza, propiedades ópticas y resistencia eléctrica de los vidrios con  $\text{GeO}_2$  ó análogos con  $\text{SiO}_2$ , es la adición de óxidos de metales pesados que tienen una alta polarizabilidad y se espera que jueguen un doble papel, como modificador y como intermediario [40, 41, 42]. El  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es uno de estos óxidos que ha sido investigado por técnicas espectroscópicas (IR, RAMAN, XPS, XANES), señalando la presencia de grupos de  $\text{NbO}_6$  y el doble papel del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la estructura [42].

B. V. R. Chowdari y Z. Rong en 1998 realizaron estudios por XPS y por FTIR en el sistema  $0.5\text{Li}_2\text{O}-0.5\{x\text{R}_2\text{O}_n-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3\}$  (R=Ga y Cr para  $n=3$ ; R=Nb y Ta para  $n=5$ ) donde concluyen que el papel del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es de modificador y que al incrementar el contenido de este óxido aumenta el número de NBO's, además también encuentran por XPS que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se encuentra en un estado de oxidación +5 y por medio de IR confirman la existencia de grupos  $\text{NbO}_6$  [43].

V. Nazabal *et al.*, en el 2000, estudiaron el sistema  $(1-y)[0.9\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 (0.1-x)\text{CaB}_4\text{O}_7-x\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]-y\text{Nb}_2\text{O}_5$  donde ( $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  y  $x < 0.045$ ), por técnicas espectroscópicas (XPS, XANES) y la influencia del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde llegaron a la conclusión que este óxido rompe las cadenas ramificadas de la red de borofosfato y además forma enlaces iónicos del tipo P-O-Nb que llamaron oxígenos no enlazantes [44].

K. Narita *et al.*, en el 2004, para el sistema  $x\text{Na}_2\text{O}-(25-x)\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-50\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ), encontraron que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  actuaba como intermediario, sin embargo, para bajas concentraciones de  $\text{GeO}_2$  este rompe la red permitiendo la formación de enlaces iónico, a diferencia de lo que reporta S. Rani *et al.*, tanto la densidad como el Volumen Molar ( $V_m$ ) aumentan [45].

I. O. Mazali *et al.*, en el 2004 estudiaron el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , encuentran que conforme se incrementa el porcentaje del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  este aumenta el número de oxígenos no puente, se forman grupos  $\text{NbO}_6$  que actúan a manera de entrecruzamiento iónico entre las cadenas orto y pirofosfato, lo cual queda demostrado por una referencia (Vogel *et al.*) donde señalan que el  $\text{Nb}^{5+}$  crea 5 oxígenos no puente por catión, formando cadenas cortas con el fosforo del tipo Nb-O-P [46].

M. A. Villegas *et al.*, en el 2007 estudiaron el sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ , y por medio de FTIR, encontraron que el papel del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es como modificador, con una coordinación octaédrica. En cuanto a sus propiedades, la densidad, la temperatura de transición vítrea y el volumen molar aumentan con el incremento de este óxido [47].

A. Flambard *et al.*, en el 2008, estudiaron el sistema  $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(1-x)NaPO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ), y observaron que la  $\rho$ ,  $T_g$  y  $n_D$ , aumentaba conforme se incrementaba el contenido del óxido de niobio, sin embargo, el  $V_m$  disminuía. Mediante estudios por RMN y por XPS, encontraron que la cantidad de enlaces iónicos del tipo P-O-Nb (a los que mencionaron como NBO's) se incrementaba con la adición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , siendo esta disociación incompleta [48].

S. Rani *et al.*, en el 2009 estudiaron el efecto del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en el sistema  $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(30-x)BaO-70B}_2\text{O}_5$  donde ( $0 < x < 12$  % mol), ellos encontraron que la densidad y el volumen molar aumentaban debido a que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se estaba comportando como óxido modificador con una coordinación octaédrica e incrementando el número de NBO's [42].

T Okkada *et al.*, en el 2010 estudiaron el sistema de  $x\text{Li}_2\text{O-(70-x)Nb}_2\text{O}_5\text{-30P}_2\text{O}_5$  ( $x = 30$  a  $60$  con aumentos de  $5$  en  $5$ ) donde encuentran que el comportamiento del óxido de Niobio es de óxido modificador además mencionan debido a que el vidrio es incoloro este se encuentra en estado de oxidación  $+5$  ya que de existir una coloración indicaría que se encontraría en estado de oxidación más  $+4$  y además presentaría bandas de absorción en el visible [49].

S. Sanghi *et al.*, en el 2010 estudiaron el sistema  $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(30-x)\text{MO}-70\text{B}_2\text{O}_3$  donde  $\text{M}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  y  $x = 0, 4, 8$  y  $12$  % mol; encontraron que la densidad y el volumen molar aumentan con el incremento de la concentración del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde el incremento en el  $V_m$  indica que el número de NBO's producidos por este óxido está aumentando, y que el óxido actúa como modificador, por FTIR encuentran la presencia de grupos  $\text{NbO}_6$  [50].

Además, el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  proporciona una amplia gama de propiedades entre las que destacan: ópticas con bajas pérdidas de luz a longitudes mayores a  $2.5 \mu\text{m}$  como en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$  [34]; aumento de dureza hasta un 32%, como se reportó en el sistema  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [51]. En los sistemas  $\text{R}_2\text{O}(\text{KF})-\text{RO}(\text{BaF}_2)-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  y  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} = \text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ) [52]; encontraron que el papel del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  era formar enlaces  $\text{Si}-\text{O}-\text{Nb}$  en la estructura de la red vítrea [52] y por ello presentó una mayor dureza, otra de las posibles explicaciones del mejoramiento de la propiedad fue la disminución del volumen molar, lo cual provocó un aumento en la densidad de empaquetamiento que contribuyó a un aumento en la dureza [51, 52, 31]. Finalmente, en el estudio de las propiedades eléctricas en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , se obtuvo una resistividad del orden de  $10^9 \Omega$  [53].

Un detalle importante a considerar para la investigación es que el  $\text{GeO}_2$  presenta propiedades superiores de dureza, durabilidad química y térmica respecto a los calcogenuros, fluoruros o teluritos, por esta razón se prefiere el uso del óxido [40].

## 2.6. Análisis Estructural por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS).

En cuanto al análisis estructural de los vidrios de  $\text{GeO}_2$ , en el año de 1998 P. W. Wang *et al.*, estudiaron por XPS el comportamiento del  $\text{GeO}_2$ , al cual le realizaron sputtering con argón (Figura 12 [54]), en la investigación se monitoreo la disminución de energía de enlace para el pico Germanio, que estuvo relacionado con la pérdida de oxígenos del material, esto es, los átomos de Germanio enlazados a 4 átomos de oxígeno aparecen a mayores energías de enlace, mientras que aquellos átomos de Germanio que se encuentran enlazados a una menor cantidad de oxígenos aparecieron a menores energías de enlace [54].

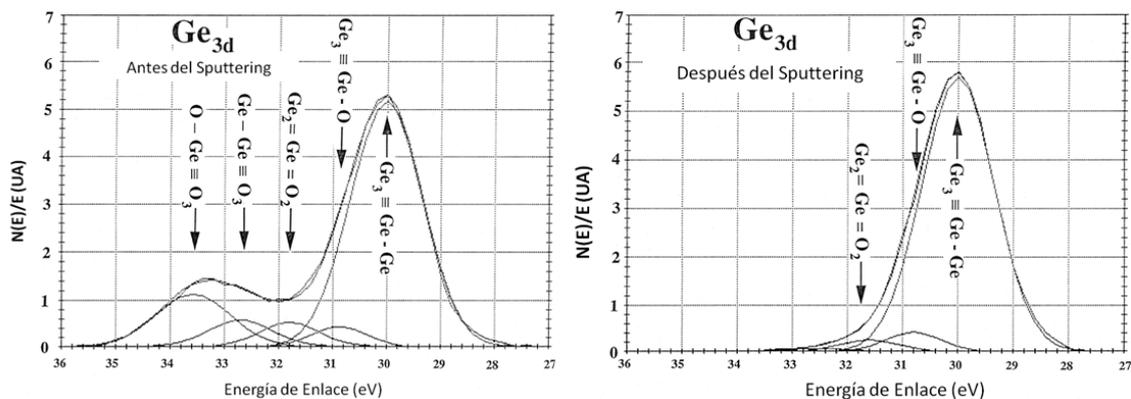


Figura 12. Espectro de XPS para el Ge 3d antes y después del Sputtering [54].

Dos años después B. V. R. Chowdari *et al.*, estudiaron el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2 \text{ ó } \text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$ , ellos proporcionaron una tabla de las señales de los picos para cada uno de los elementos constituyentes, siendo para el Li 1s de 55 eV, Al 2p 74.4, 74.6 y 75 eV; Ge 3d de 33.1, 32.7 y 32.3 eV y en este caso el oxígeno apareció a una energía de enlace de 530.1 eV (Figura 13 [55]), reportaron que el espectro del oxígeno fue descompuesto en 2 gaussianas, una apareciendo a altas energías atribuidas al enlace de los oxígenos enlazantes

(BO), mientras la otra gaussiana que apareció a menor energía de enlace fue atribuida a los oxígenos no enlazantes (NBO) [55].

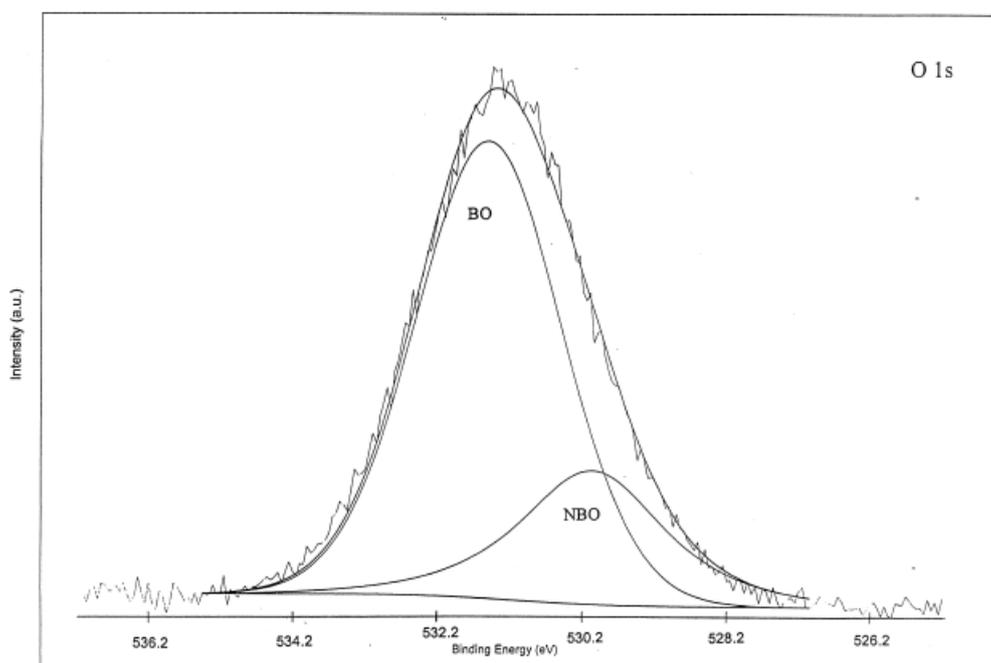


Figura 13. Espectro de XPS para el O 1s [55].

Ese mismo año (2000) A. Mekki *et al.*, investigaron las propiedades estructurales de los vidrios de germanato de fierro y sodio, donde estudiaron el comportamiento del sistema con la introducción del fierro y en específico el comportamiento del pico de oxígeno 1s, el cual se deconvolucionó en 2 gaussianas (Figura 14 a), la primera que apareció a mayor energía de enlace, asignada a los BO's y la segunda se atribuyó para los enlaces NBO's a una menor energía de enlace. En las transiciones del átomo de Germanio mencionaron que cuando cambia de la forma de cuarzo (tetracoordinado) a la forma rutilo (hexacoordinado) disminuye la energía de enlace (Figura 14 b) [56].

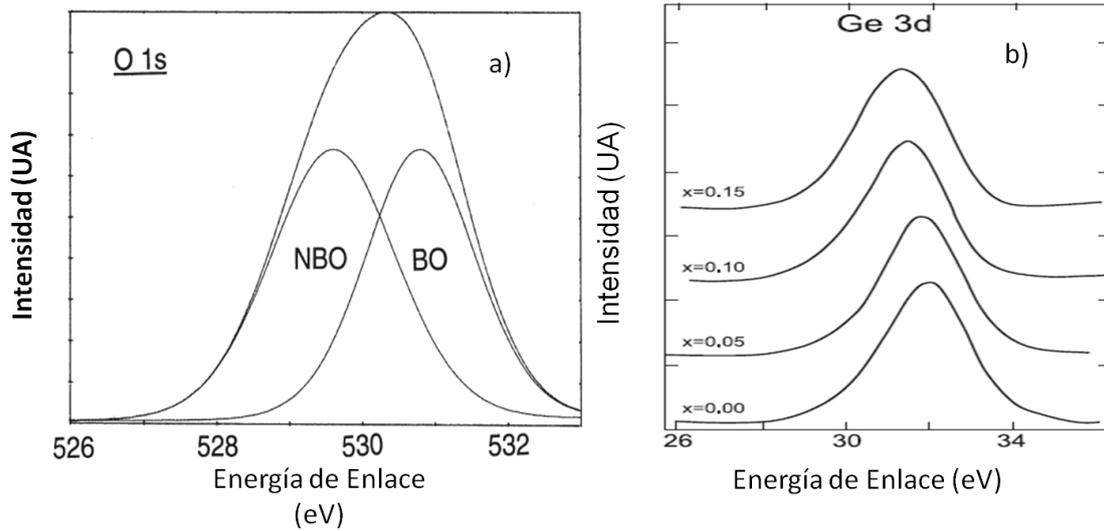


Figura 14. Espectro de XPS para el (a) O 1s y (b) Ge 3d [56].

Con el objetivo de explicar porque los NBO's aparecen a menores energías de enlace que los BO's, A. Mekki *et al.*, al estudiar la estructura de los vidrios en el sistema silicato de vanadio y sodio ( $V_2O_5-Na_2O-SiO_2$ ) en el 2003, explicaron que la razón de ello, es debido a que los oxígenos no puente poseen una carga electrónica efectiva y densidad electrónica mayor respecto a los oxígenos enlazantes [57].

### **3. Aporte Científico.**

El propósito de esta investigación fue sintetizar vidrios en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  por el método de fusión-enfriamiento rápido; que presenten altos valores de transmitancia y alto índice de refracción para su empleo como ventanas que transmiten en la región del infrarrojo.

### **4. Hipótesis.**

Los vidrios sintetizados en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , presentarán propiedades adecuadas para ser empleados como ventanas que transmiten en la región del Infrarrojo.

### **5. Objetivo general.**

Sintetizar vidrios por el método de fusión enfriamiento rápido en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , caracterizarlos y evaluar sus propiedades de transmisión en el Infrarrojo.

### **6. Objetivos particulares.**

- Sintetizar los vidrios por el método de fusión enfriamiento rápido a partir de las mezclas de los precursores con la composición deseada en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- Caracterizar los vidrios por medio de Difracción de Rayos-X método de polvos (DRX).
- Realizar análisis estructural por Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X.
- Evaluar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por Análisis Térmico Diferencial (DTA).

- Evaluar la Durabilidad Química de los vidrios.
- Evaluar la microdureza de los vidrios sintetizados utilizando el método de Vickers.
- Evaluar la densidad utilizando el método de Arquímedes.
- Evaluar el índice de refracción por Microscopia Petrográfica.
- Evaluar la Transmitancia en el Infrarrojo por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluar la Transmitancia en la región del Ultravioleta-visible.

## 7. Materiales y Métodos.

### 7.1. Síntesis de los vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Se prepararon cada una de las muestras vítreas a partir de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Productos Químicos Monterrey, pureza 99.6%, p.f. 723 °C, se descompone por debajo del punto de fusión, poco soluble en  $\text{H}_2\text{O}$ , soluble en ácidos y bases fuertes),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fisher, pureza 99.514%, p.f. 2050 °C, insoluble en  $\text{H}_2\text{O}$  pero soluble en  $\text{HCl}$  y  $\text{NaOH}$ ),  $\text{GeO}_2$  (AlfaAesar pureza 99.999, p.f. 1115 °C, poco soluble en  $\text{H}_2\text{O}$  y soluble en  $\text{HF}$ ) y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (AlfaAesar pureza 99.5%, p.f. 1527 °C, insoluble en  $\text{H}_2\text{O}$  soluble en  $\text{HF}$ ); en proporción adecuada (Tabla IV), los reactivos se pesaron en una balanza analítica Explorer marca OHAUS modelo E12130; después fueron vaciados en un crisol de platino de 25 mL y se introdujeron en un horno eléctrico Bloomfield, N. J. modelo 9900873, donde se efectuó la descarbonatación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a 700 °C por 2 horas [58, 59, 60], posteriormente se realizó la fusión en un rango de temperatura de 1350 a 1400 °C por un tiempo de 1 hora [31, 58] dependiendo la composición (Figura 15). La formación del fundido se monitoreo sacando el crisol del horno eléctrico; después el fundido fue vaciado sobre un molde de acero inoxidable previamente calentado a 20 °C por debajo de la  $T_g$ , de dimensiones de 1 cm de diámetro por 3 cm de largo. Los vidrios fueron recocidos en un horno eléctrico

marca Carbolite modelo CWF12 a la temperatura de  $T_g - 20\text{ }^\circ\text{C}$  (previo a la temperatura de ablandamiento) [58], con la finalidad de eliminar tensiones mecánicas tales como grietas o fracturas que pudieran alterar las propiedades ópticas y mecánicas (Figura 15).

**Tabla IV.** Composiciones Preparadas.

Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	GeO <sub>2</sub>	% en peso
10	10	0	80	
10	10	5	75	
10	10	10	70	
10	10	15	65	

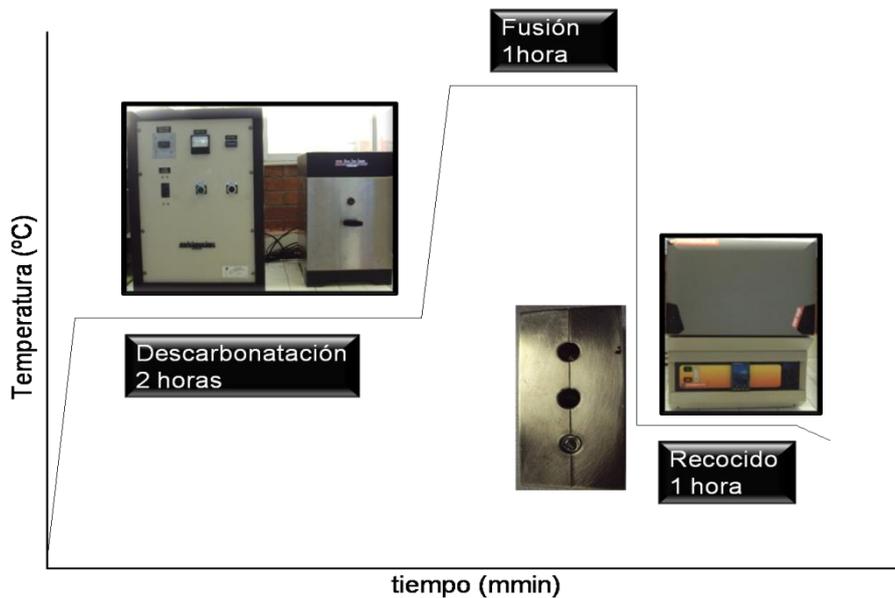


Figura 15. Perfil de Calentamiento.

## 7.2. Caracterización de los vidrios en el sistema Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> con adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

El fundamento teórico de las técnicas utilizadas para la investigación se presenta en el Apéndice A.

### 7.2.1. Difracción de Rayos-X método de polvos.

La metodología seguida para la verificación de la fase amorfa consistió en tomar una muestra del material en polvo, colocarlo en un portamuestra de acero inoxidable que posteriormente fue introducido un difractómetro de Rayos-X de escritorio marca Rigaku, modelo Miniflex II con radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) y filtro de Níquel. Para este análisis, cada muestra se registró de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.01^\circ$  y un tiempo de 0.3 s. La energía utilizada fue de 35 kV y 25 mA (Figura 16).



Figura 16. Difractómetro de Rayos-X Rigaku.

### 7.2.2. Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS).

La técnica de XPS fue utilizada con la finalidad de evaluar el ambiente químico y el estado químico de cada uno de los componentes de los vidrios. Para el análisis de las muestras se utilizó un espectrómetro marca Riber, la radiación utilizada fue de Al K $\alpha$  ( $h\nu=2800$ ), una fuente de Rayos-X de 15 kV y 20 mA; y la presión en la cámara de análisis se mantuvo a  $1 \times 10^{-8}$  torr. Para el análisis de

baja resolución se utilizó en una ventana de 1280 a 0 eV con un paso de 1 eV, 10 ciclos, una resolución de 3 eV y un tiempo de residencia de 50 ms. Mientras que para los espectros de alta resolución se utilizó en ventana de 10 eV por encima y por debajo del pico principal dependiendo el elemento; con una energía de paso de 0.2 eV, 100 ciclos, resolución de 0.8 eV y un tiempo de residencia de 50 ms.

Para realizar dicho análisis, se utilizó un portamuestras de molibdeno, al cual se le colocó una cinta adherible de aluminio de doble cara y sobre ella fue colocada la muestra para evitar que se desprendiera el vidrio (1 cm de diámetro y 4 mm de espesor), después fue introducido a la cámara de análisis y una vez que se alcanzó la presión necesaria se cambió a la cámara de análisis para su posterior evaluación del material (Figura 17).

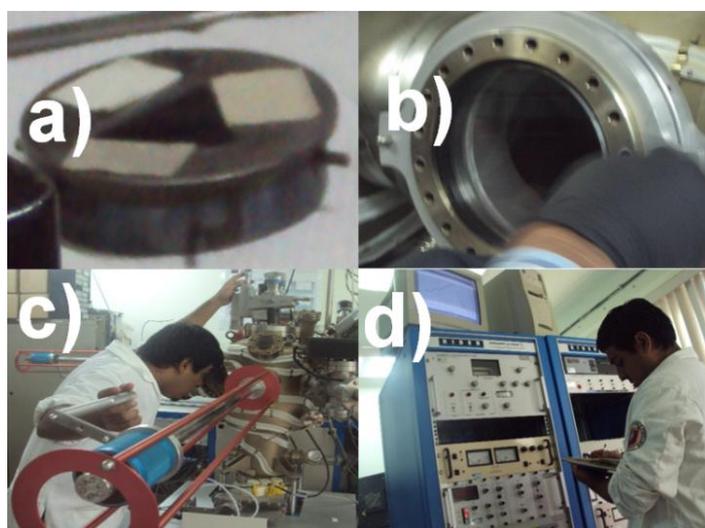


Figura 17. a) Portamuestra, b) Introducción de muestra, c) Cambio de cámara, d) Análisis.

### 7.2.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Se realizó Análisis Térmico Diferencial (ATD) para investigar las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) y la primera temperatura de cristalización ( $T_x$ ), en un equipo TA Instruments, marca SDT Q600, a una velocidad de calentamiento de

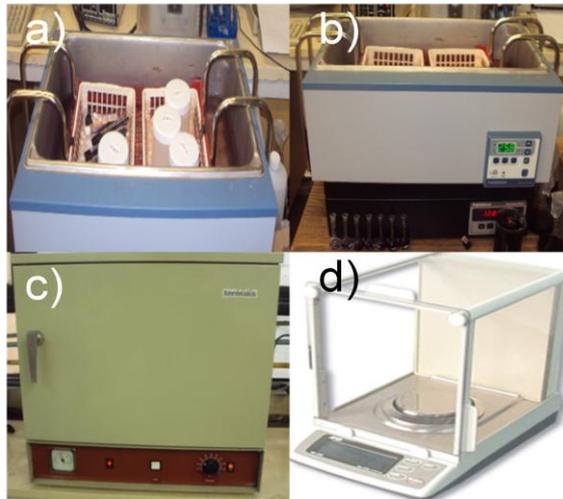
20 °C/min, en aire estático, en un rango de Temperatura de 25 a 1500 °C; se utilizaron celdas de platino y como material de referencia de Alúmina, con una cantidad de muestra como se indica en la siguiente Tabla V.

**Tabla V.** Cantidad de muestra utilizada para cada composición.

Composición	Miligramos de muestra
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80GeO<sub>2</sub></b>	21.3140
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75GeO<sub>2</sub>-5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	27.8120
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-70GeO<sub>2</sub>-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	29.7410
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-65GeO<sub>2</sub>-15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	20.3320

#### **7.2.4. Durabilidad Química.**

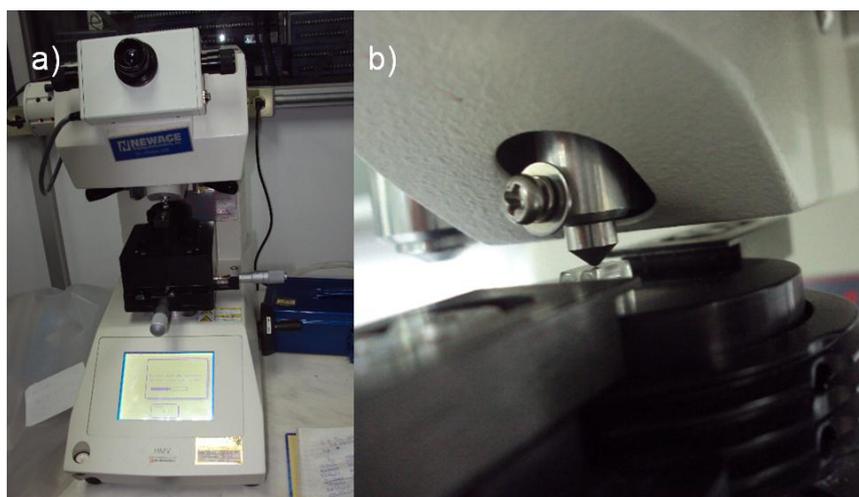
La evaluación de la durabilidad química o estabilidad química del vidrio fue realizada tal como lo indica la norma ISO/WD13384 [61]. Para realizar dicha prueba se contó con un shaker marca Polyscience, el cual contaba con un programador de temperatura, con ello se pudo tener control de la misma a 50 °C con una agitación de 120 revoluciones por minuto (rpm) durante un tiempo de 30 horas. En el shaker fueron introducidos 4 recipientes de plástico herméticamente cerrados, estos contenían agua desionizada y posteriormente se introdujo en cada uno, una muestra vítrea para su análisis. Para realizar el monitoreo de la pérdida en peso, los vidrios primero fueron secados, después colocados en un vidrio de reloj, luego introducidos dentro de un horno a 110 °C para eliminar el exceso de agua que pudiera haber quedado. Después fueron pesados para evaluar el cambio en peso y por último regresados al recipiente hasta completar las 30 horas (ver Figura 18).



**Figura 18.** a) Muestras sobre el shaker, b) Shaker, c) Horno de Secado, balanza.

### 7.2.5. Evaluación de la Dureza.

Para la evaluación de la dureza se utilizó un Microdurómetro marca Shimadzu, con una carga de 200 gf (1.9613 N) por 15 segundos en 12 diferentes zonas tal y como se realizó por M. L. Moreira *et al.* [51]; las mediciones fueron hechas sobre los vidrios en forma de discos los cuales fueron previamente pulidos con un acabado espejo, las dimensiones de los materiales fueron de 1 cm de diámetro por 4 mm de espesor (Figura 19).

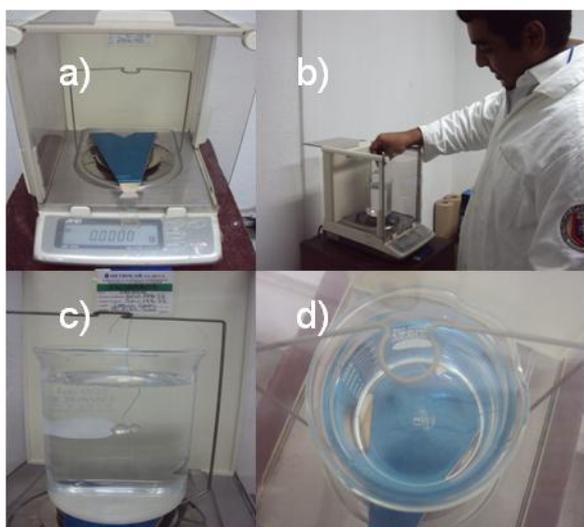


**Figura 19.** a) Microdurómetro, b) Identación sobre la muestra.

### 7.2.6. Densidad por el Método de Arquímedes.

La densidad de las muestras fue determinada utilizando el método de Arquímedes; para ello primero se pesó cada una de las cuatro composiciones en aire ( $\alpha$ ), después el vidrio fue amarrado de un alambre de platino de peso conocido, posteriormente se sumergió en agua a una temperatura de 19 °C (Figura 20) (b) con una densidad de 0.99849 g/cm<sup>3</sup>. En una balanza analítica marca AND modelo HR 200, y utilizando la siguiente relación se conoció dicho parámetro [62]:

$$\rho = [(\alpha) / (\alpha - b)] \cdot (0.99849) \quad [\text{ecuación 1}]$$



**Figura 20.** Procedimiento para la evaluación de la densidad: a) Montado del equipo, b) Pesado en húmedo, c) Vista de frente del vidrio sostenido con el alambre, d) Vista desde arriba del vidrio sostenido con el alambre.

### 7.2.7. Medición del Índice de Refracción.

#### 7.2.7.1. Preparación de la Muestra.

Con la finalidad de realizar las mediciones del índice de refracción, las muestras vítreas primeramente fueron cortadas en forma de discos, ello se hizo con una cortadora marca BUEHLER utilizando un disco con pasta de diamante, se utilizó agua como medio lubricante y diferentes contrapesos para regular la

velocidad de corte. Una vez hechos los cortes, los vidrios fueron desbastados con SiC de malla 360, esmerilados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una tamaño de grano de 12 a 3  $\mu\text{m}$  y pulidas con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con tamaño de grano de 0.3  $\mu\text{m}$ , obteniéndose muestras con dimensiones de 1 cm de diámetro, 4 mm de espesor y con acabado a espejo (ver Figura 21).

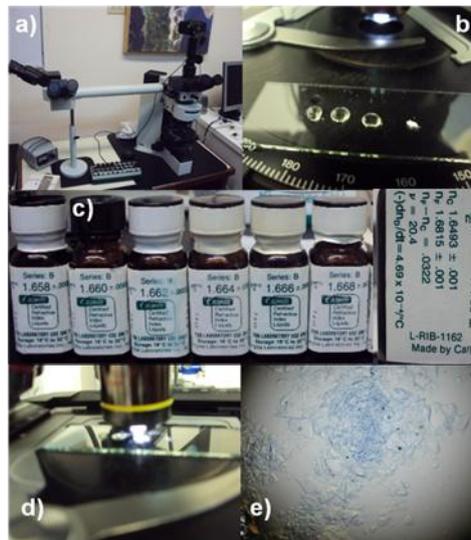


Figura 21. a) Cortado, b) Desbaste de las piezas, c) Esmerilado, d) Pulido, e) Vidrios.

### 7.2.7.2. Microscopía Petrográfica.

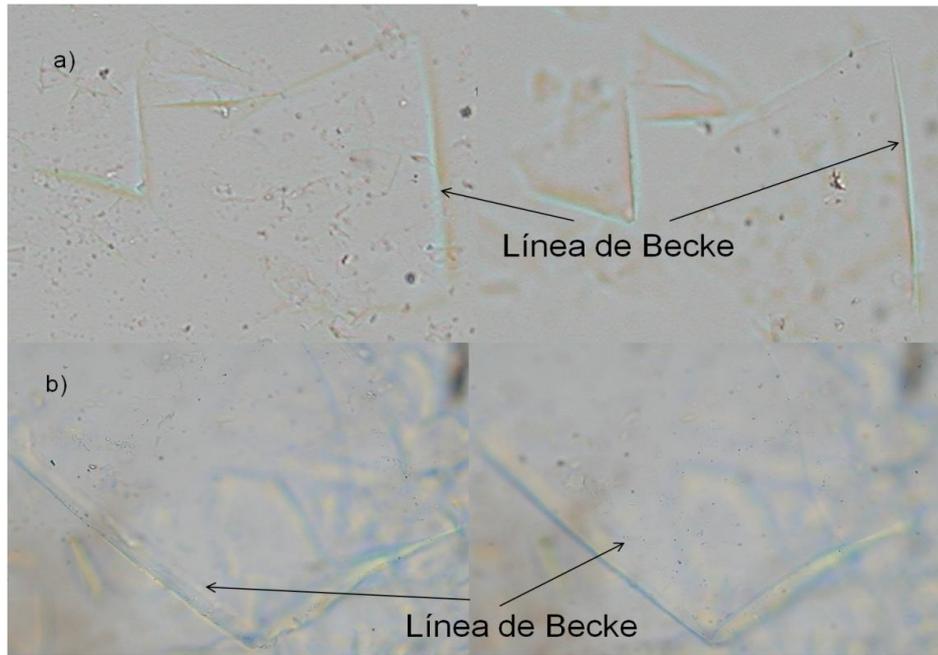
El índice de refracción fue evaluado usando un Microscopio Petrográfico marca OLYMPUS con la técnica de la línea de BECKE. Para realizar la medición, se molió muestra en un mortero de agata hasta quedar pulverizada, después con la punta de la espátula se colocó parte del polvo sobre un portaobjetos, posteriormente se agregó una gota de diferentes líquidos de la compañía Cargille con índice de refracción conocido sobre el polvo (estos líquidos

variaban de 1.64 hasta 1.70), una vez puesta la gota se colocó el portaobjetos sobre la platina y con el objetivo de 4X del microscopio se enfocó la gota, después se cambió de objetivo al de 10X hasta enfocar los granos del vidrio (Figura 22).



**Figura 22.** a) Microscopio Petrográfico, b) Polvo sobre portaobjetos con los diferentes líquidos, c) Líquidos de la compañía Cargile d) Gota enfocada, e) Vista de la gota enfocada en el Microscopio.

Para conocer el índice de refracción, se desenfocó el objetivo y si el grano parece contraerse indica que el índice de refracción del líquido es mayor que el del polvo (Figura 23 a), si el grano parece expandirse esto indica que el líquido tiene un índice de refracción menor al del material (Figura 23 b). Si por el contrario al grano de vidrio no le ocurre ninguno de los dos efectos antes mencionados, indica que el índice de refracción del líquido y del material son los mismos.



**Figura 23.** Línea de Becke a)  $n_{liq} > n_{sól}$ , b)  $n_{liq} < n_{sól}$ .

### 7.2.8. Espectroscopia Infrarroja.

Las mediciones de FTIR para las muestras sólidas (discos) con dimensiones de 4 mm de espesor y 1 cm de diámetro se hicieron en un equipo TA Instruments, marca Nicolet 6700 FTIR, en un rango de longitud de onda de 0.9 a 26  $\mu\text{m}$ . La muestra sólida fue colocada en el portamuestra (Figura 24 a) y luego introducida al equipo de tal forma que se hizo pasar el haz a través de ella hacia el detector y de esta manera era evaluada la transmitancia (Figura 24 b).



**Figura 24.** a) Portamuestra b) Equipo de IR.

### 7.2.9. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.

Con la finalidad de conocer todo el rango de longitud de onda en el cual puede ser utilizado el material como ventana, fue evaluada la transmitancia en la región Ultravioleta-Visible, en un espectrómetro Uv-Vis marca Beckman Coulter modelo DU 800, en un rango de longitud de onda de 0.2 a 1.1  $\mu\text{m}$ . La muestra sólida fue colocada de tal forma que se hizo pasar el haz de luz a través de la muestra hacia el detector y de esta manera evaluar la transmitancia tal y como se hizo para la transmitancia en el infrarrojo (Figura 25).



Figura 25. Espectrofotómetro Uv-Vis.

### 7.2.10. Disposición de Residuos.

Durante la síntesis no se obtuvieron residuos debido a que el  $\text{CO}_2$  (subproducto de la descarbonatación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) fue liberado como gas; los óxidos obtenidos fueron utilizados como precursores para la formación de los vidrios. Una vez hecho el enfriamiento rápido y formado el vidrio, parte del material se quedó en el crisol de platino, por lo que el crisol fue lavado con Ácido Fluorhídrico, el cual, fue neutralizado y dispuesto al contenedor A. El agua utilizada para la resistencia climática fue guardada para un futuro análisis.

## 8. Resultados y Discusión.

### 8.1. Difracción de Rayos-X método de Polvos de los reactivos.

En la Figura 26 se muestran los difractogramas obtenidos para los reactivos utilizados en la síntesis de los vidrios. Los patrones de difracción corresponden al Óxido de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Óxido de Germanio ( $\text{GeO}_2$ ), Óxido de Niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y Carbonato de Litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), que se incorporó a la mezcla de reacción como precursor del óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ).

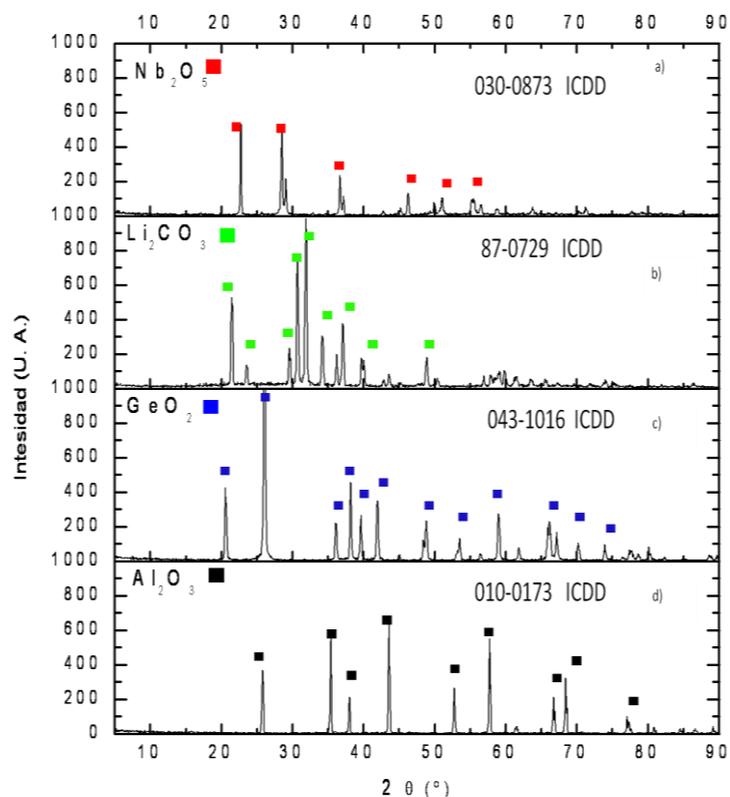


Figura 26. Difractogramas de Rayos-X para los precursores a)  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , b)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , c)  $\text{GeO}_2$ , d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 8.2. Síntesis de vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 27 se muestra el programa de calentamiento para todas las composiciones, se observa que la temperatura y tiempo necesario para llevar a cabo la descarbonatación fue de 700 °C por 2 h, para el proceso de fusión la temperatura requerida fue entre 1350-1400 °C por un tiempo de 1 hora dependiendo la composición, y para el tratamiento de recocido del material la temperatura fue de  $T_g - 20$  °C y el tiempo de 1 hora.

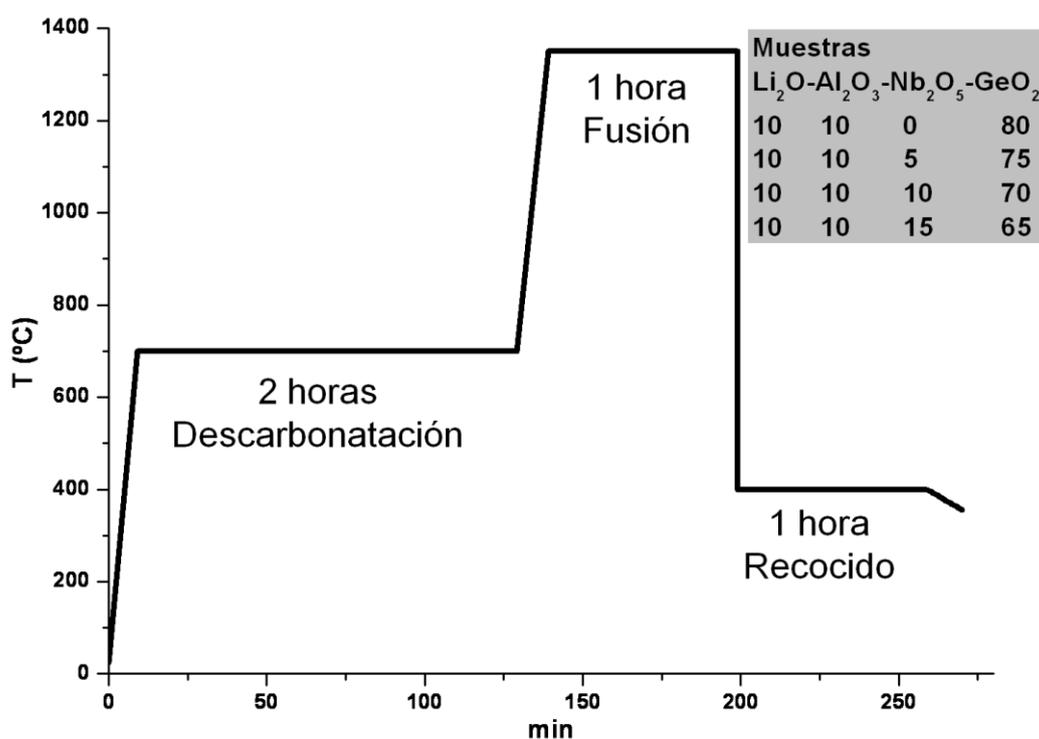
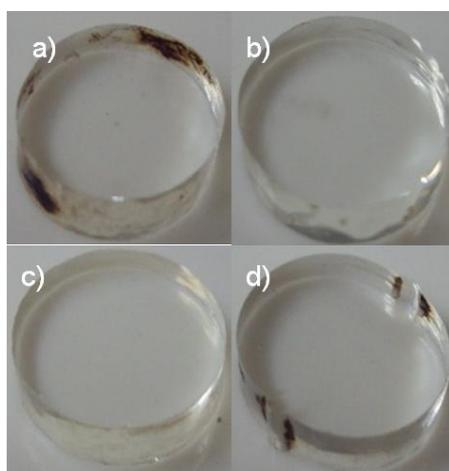


Figura 27. Perfil de calentamiento para el sistema vítreo  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{GeO}_2$  con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 28 se muestran los vidrios obtenidos para las cuatro composiciones estudiadas, todas las muestras fueron transparentes e incoloras. A diferencia de lo que reporta M. K. Murthy et al, [27] donde la composición  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$  presenta cristalización superficial, en la

presente investigación se logró eliminar este proceso calentando previamente el molde a la temperatura de recocido.



**Figura 28.** Vidrios obtenidos a)  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$ ; b)  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{GeO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; c)  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; d)  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Al momento de hacer el enfriamiento rápido sobre el molde de acero, el vidrio con composición  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$  comenzó a fracturarse debido a los esfuerzos de tensión generados, motivo por el cual se realizó un tratamiento de recocido para evitar la propagación de grietas; las composiciones restantes con 5, 10 y 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no presentaron fracturas al momento de hacer el vaciado. Las características de los vidrios obtenidos quedan resumidas en las Tabla VI.

**Tabla VI.** Composición, Carga, Estructura, Dimensiones.

Composición	Carga (g)	Estructura	Dimensiones
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$	9.844	Vidrio+Fractura	Espesor: 3 cm Diámetro: 1 cm
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-75\text{GeO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5$	9.846	Vidrio	Espesor: 3 cm Diámetro: 1 cm
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$	9.8499	Vidrio	Espesor: 3 cm Diámetro: 1 cm
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-65\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5$	9.8521	Vidrio	Espesor: 3 cm Diámetro: 1.5 cm

Los vidrios de  $\text{GeO}_2$  son materiales más frágiles que aquellos que tienen como base silicatos tal como es reportado en literatura [8, 27] y la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  al vidrio de  $\text{GeO}_2$  evitó que el vidrio sufriera fracturas por efecto del choque térmico al momento del vaciado.

### 8.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS VIDRIOS.

#### 8.3.1. Difracción de Rayos-X método de Polvos.

El análisis de la naturaleza amorfa de los vidrios obtenidos se realizó mediante Difracción de Rayos-X método de polvos. Los patrones de difracción se presentan en la Figura 29, las cuatro composiciones no presentan picos de difracción, sino un patrón de difracción característico para un material vítreo, el cual es un comportamiento amorfo.

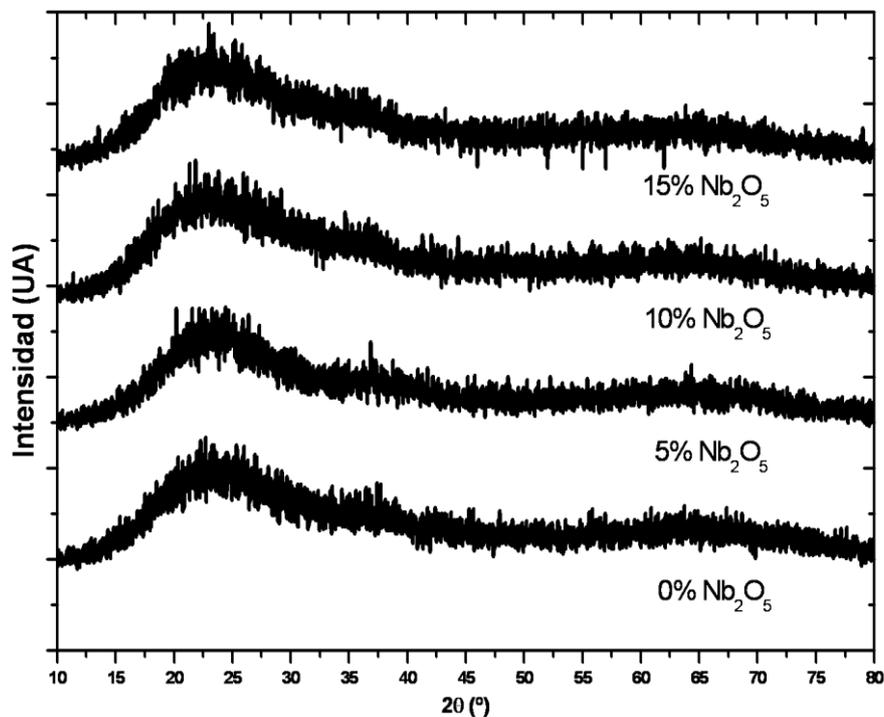


Figura 29. Difractogramas de los vidrios obtenidos.

### 8.3.2. Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X (XPS).

Previamente se realizaron análisis de los 4 precursores ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ ) de alta y baja resolución así como para las 4 composiciones de vidrio ( $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$ ,  $x=0, 5, 10$  y  $15$  % en peso), ello con la finalidad de establecer la ventana de trabajo para el análisis de alta resolución (Apéndice B) .

En la Tabla VII se presentan las Transiciones electrónicas de baja resolución para cada componente de las 4 composiciones vítreas preparadas.

**Tabla VII.** Transiciones electrónicas de cada uno de los componentes de los vidrios en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  con adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Composición	Transiciones Electrónicas en (eV)					
	Li 1s	Al 2p	Ge 3d	Nb 3d	O 1s	C 1s
0% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	54	75	33	--	531	285 (21)
5% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	56	75	33	207	531	285 (20)
10% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	56	75	33	209	531	285 (17)
15% $\text{Nb}_2\text{O}_5$	56	75	33	210	531	285 (14)

En la columna se indica entre paréntesis el corrimiento utilizado para el Carbono 1s, ya que este pico es debido a contaminación ambiental y por lo tanto es tomado como referencia y debe aparecer siempre a la misma energía de enlace. Una vez obtenidos estos datos se obtuvo la ventana de trabajo ( $\pm 10$  eV respecto al pico principal) se procedió a realizar el barrido a alta resolución.

#### 8.3.2.1. XPS de Alta resolución de los vidrios en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A continuación se presenta el análisis por XPS de alta resolución para cada uno de los componentes en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15\%$  en peso).

### 8.3.2.1.1. XPS de alta resolución del Litio 1s en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 30 se presenta el espectro de alta resolución de la transición 1s del Litio para el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x = 0, 5, 10$  y  $15$  porcentaje en peso).

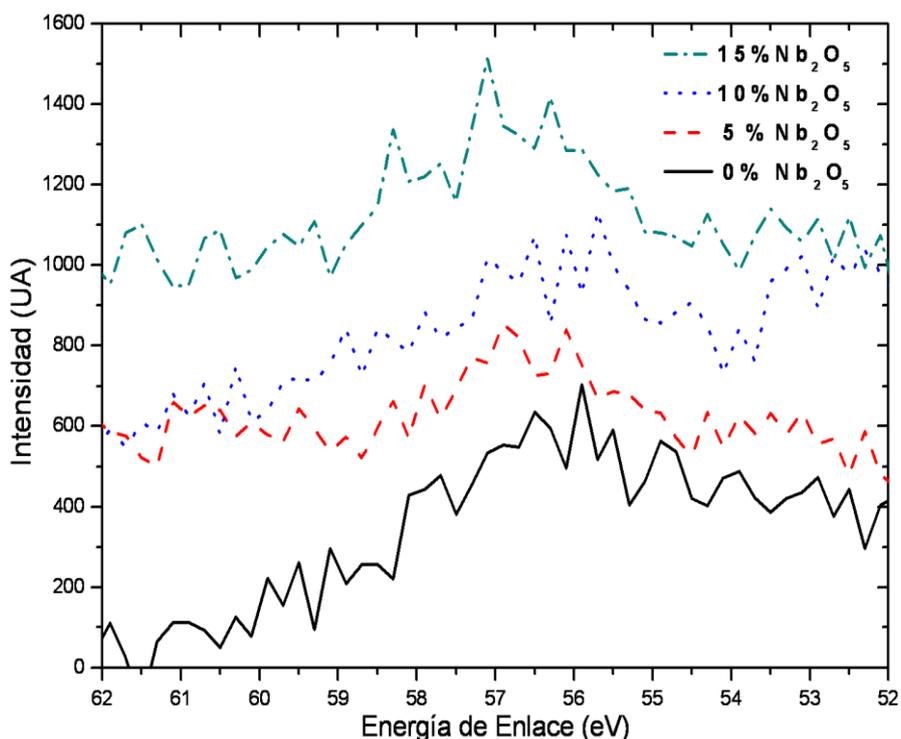


Figura 30. XPS de Alta Resolución para el Li 1s en sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$   $x = 0, 5, 10, 15$  %w).

En el espectro se aprecia en un rango de 55 y 58 eV un hombro ancho el cual se atribuyó a la transición 1s del Li, de acuerdo a lo reportado en la literatura [63] y el resultado obtenido de XPS para  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Sin embargo, la señal no es clara para poder hacer buen análisis, es decir, para conocer de manera adecuada su entorno químico, debido al bajo factor de sensibilidad del Litio lo cual ocasiona que el pico no sea bien definido ello debido a la dificultad de arrancarle alguno de los 2 electrones disponibles para su análisis, otra posible razón es debido a que el  $\text{Li}_2\text{O}$  se encuentre preferente dentro de la estructura

del vidrio y no en la superficie lo cual ocasiona la señal pobre. La única información que se puede extraer es la presencia del Li dentro de la estructura y un aparente corrimiento hacia mayores Energías de Enlace, además de que el pico se define mejor con la adición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 8.3.2.1.2. XPS de alta resolución del Aluminio 2p en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 31 se presenta el espectro de alta resolución de la transición 2p del Al para el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x = 0, 5, 10$  y  $15$  porcentaje en peso).

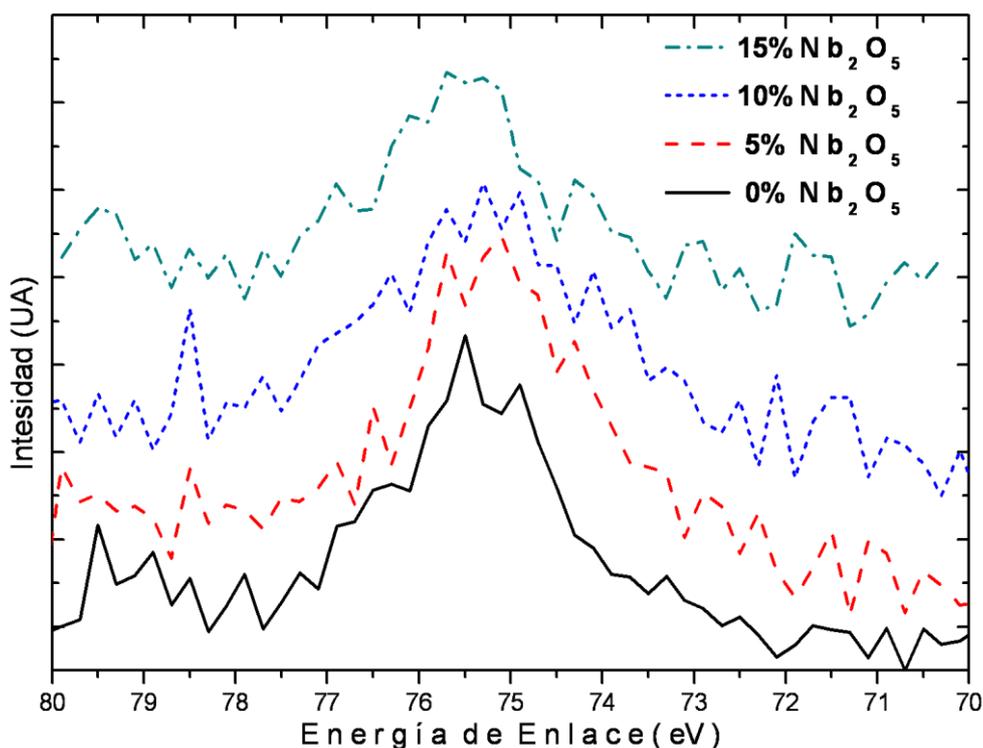


Figura 31. XPS de Alta Resolución para el Al 2p en sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$   $x = 0, 5, 10, 15$  %wt.

En el espectro de alta resolución para el Aluminio se presenta el mismo comportamiento que para el Li, es decir; hombros anchos, poco definidos además de que la señal presenta mucho ruido por lo que no es posible dar una explicación soportada con la deconvolución debido a la irregularidad del pico y

al ruido que presentó, sin embargo, se observa la tendencia de corrimiento hacia mayores Energías de Enlace de 75.2, 75.3, 75,3 y 75.5 eV para el 0, 5, 10 y 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente.

### 8.3.2.1.3. XPS de alta resolución del Germanio 3d en el sistema Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> con adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

De la Figura 32 a la Figura 35 se presentan los espectros de alta resolución para la transición 3d del Germanio, junto con su respectivo ajuste por deconvolución dentro del sistema 10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-(80-x)GeO<sub>2</sub> (x=0, 5, 10, 15).

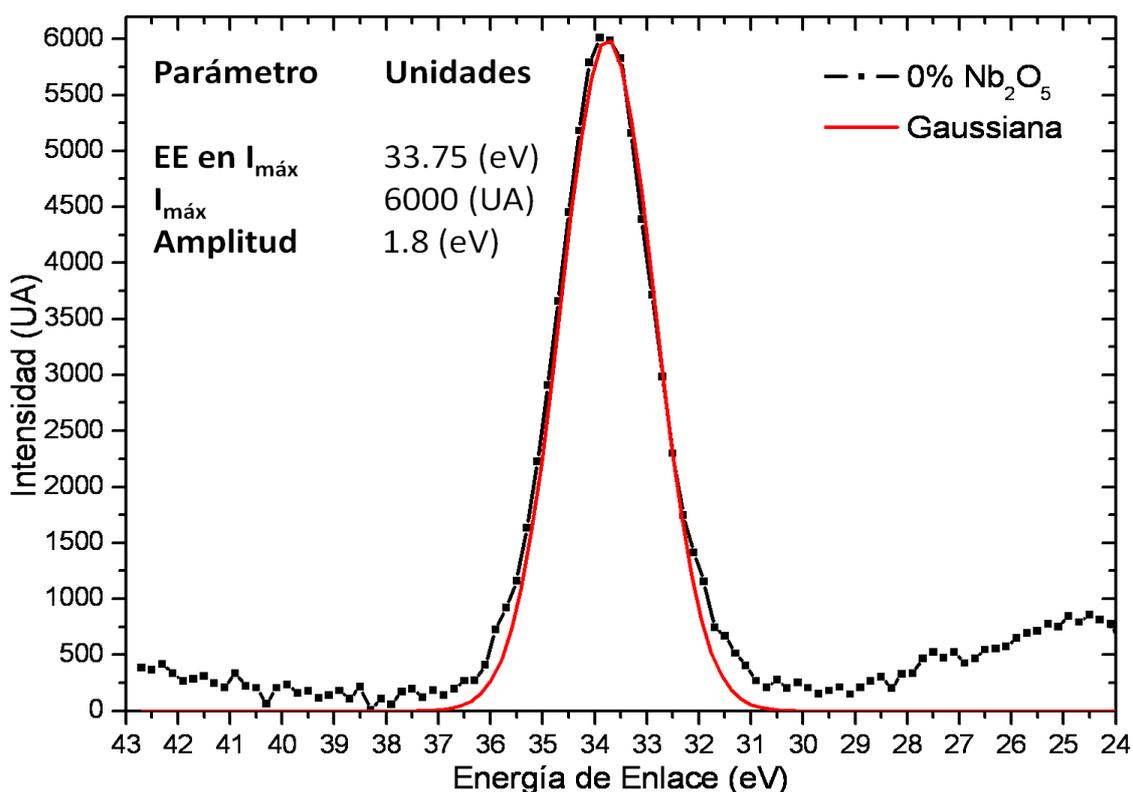


Figura 32. XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80GeO<sub>2</sub> %wt.

Como se puede observar en la Figura 33, la Energía de Enlace en la máxima intensidad está ubicada en 33.75 eV, lo cual difiere 0.4 eV respecto al GeO<sub>2</sub> puro, con este resultado se puede decir, que cierta parte de la estructura se

encuentra en coordinación octaédrica y otra parte en coordinación tetraédrica, siendo esta última predominante y por ello el corrimiento no es significativo (el fenómeno donde hay un cambio de coordinación tetraédrica a octaédrica es conocido como germanato anómalo), esta conversión de coordinación (tetraédrica a octaédrica) tal y como se vio en los antecedentes, se da cuando existe un porcentaje en mol de álcali del 20 al 30%, además como se indicó en el apartado “8.2”, el vidrio de esta composición resultó frágil después del proceso de enfriamiento al fracturarse, por ello se espera que esta composición tendrá las propiedades más bajas.

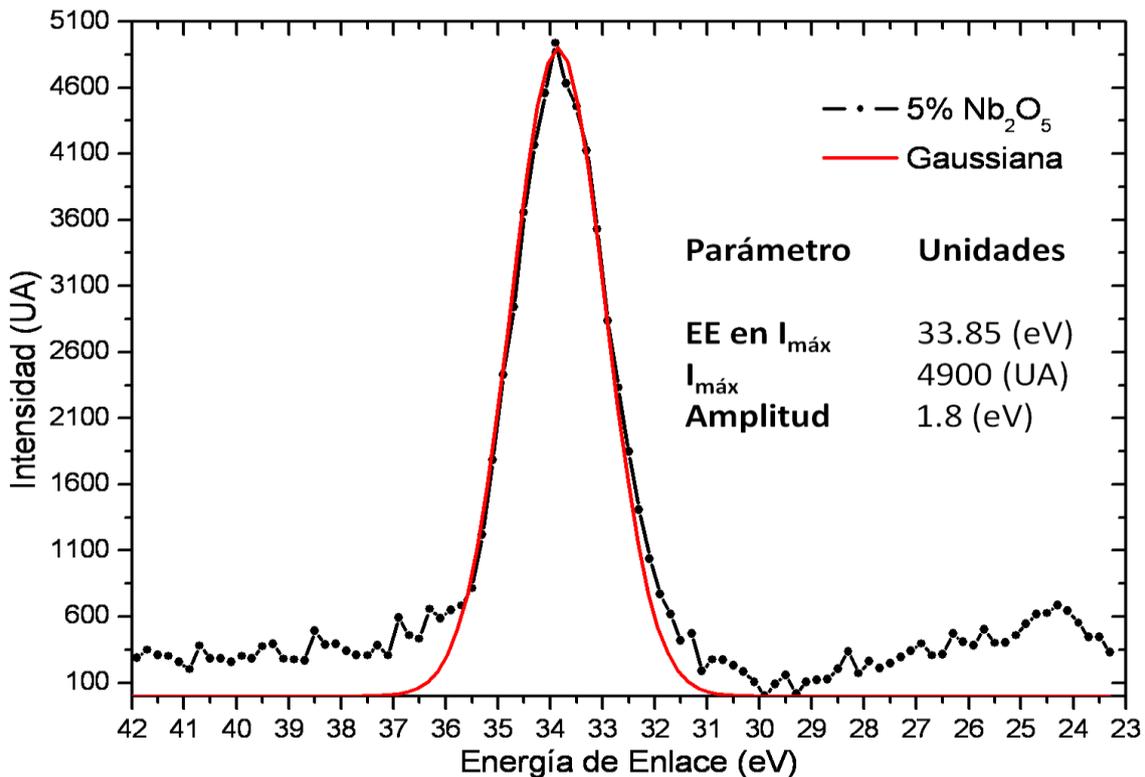


Figura 33. XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema 10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75GeO<sub>2</sub>-5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la Figura 33 se presenta el espectro de alta resolución para la transición 3d del Ge con un 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en la figura también se muestra que la Energía de Enlace para la intensidad máxima es de 33.85 eV es decir se recorrió 0.1 eV respecto a la composición en ausencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y existe un Δ de Energía

menor (0.3 eV) respecto al óxido puro, lo cual nos permite observar que el óxido de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  está entrando a la estructura de la red vítrea modificando la coordinación del  $\text{GeO}_2$ , es decir, sigue cambiando de coordinación octaédrica, a una coordinación predominante tetraédrica. El efecto que está ocurriendo tal y como lo indica P. W. Wang *et al.*, [54] es que debido a la diferencia de electronegatividades entre el Oxígeno (3.5) y el Germanio (1.8), al introducir el óxido de Niobio provoca que más átomos de Oxígenos rodeen al Germanio incrementando así la densidad electrónica provocando un corrimiento del germanio hacia el oxígeno.

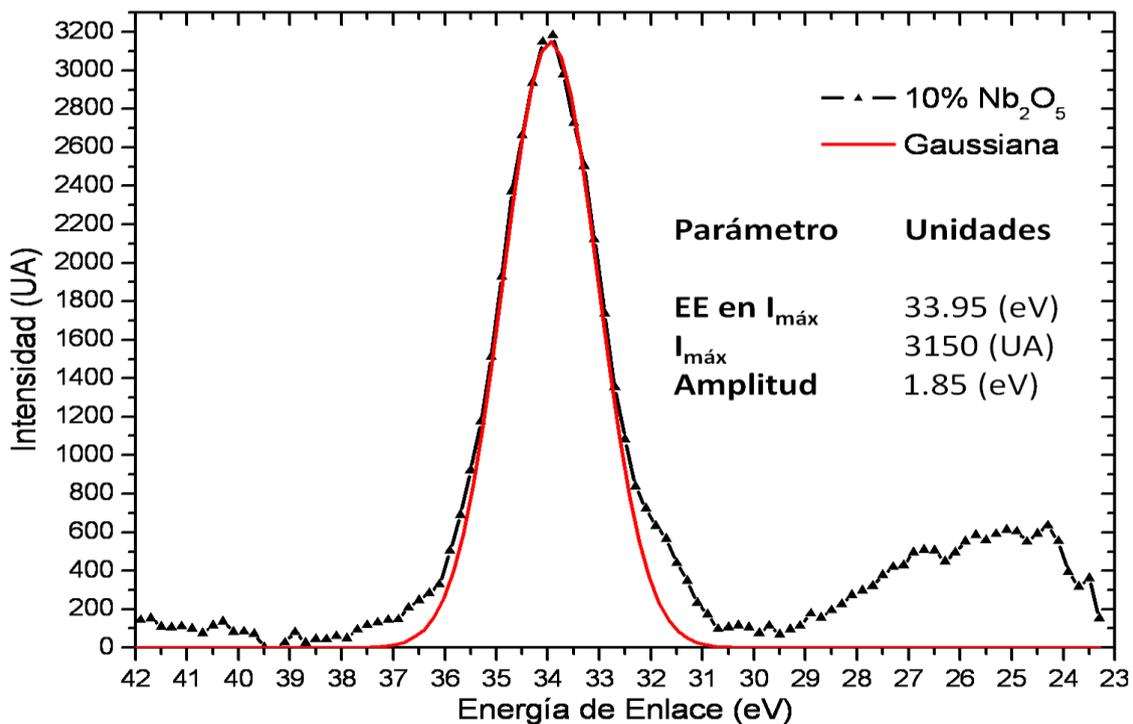


Figura 34. XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-70\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 34, nuevamente existe un corrimiento (0.1 eV) hacia mayores Energías de Enlace (33.85 a 33.95 eV) respecto a la composición anterior, por lo que se puede establecer que la coordinación del  $\text{GeO}_2$  sigue cambiando hacia la coordinación predominantemente tetraédrica, lo que permitirá obtener

mejores propiedades físicas y químicas de los vidrios obtenidos. El óxido a estudiar ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) actúa como un óxido modificador entrando en la red vítrea formando nuevos enlaces del tipo Ge-O-Nb, tal como lo estableció B. Samuneva *et al.*, y R. Santos *et al.*, respectivamente [52, 64], y en los sistemas análogos al Germanio del tipo  $\text{R}_2\text{O-RO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  ( $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} = \text{CaO}, \text{BaO}$ ) el óxido de Niobio está formando nuevos enlaces con el óxido de Germanio, debido a ello tal y como lo establecen V. Nazabal *et al.*, [44]; A. Flambard *et al.*, [48] se incrementa el número de oxígenos no enlazantes.

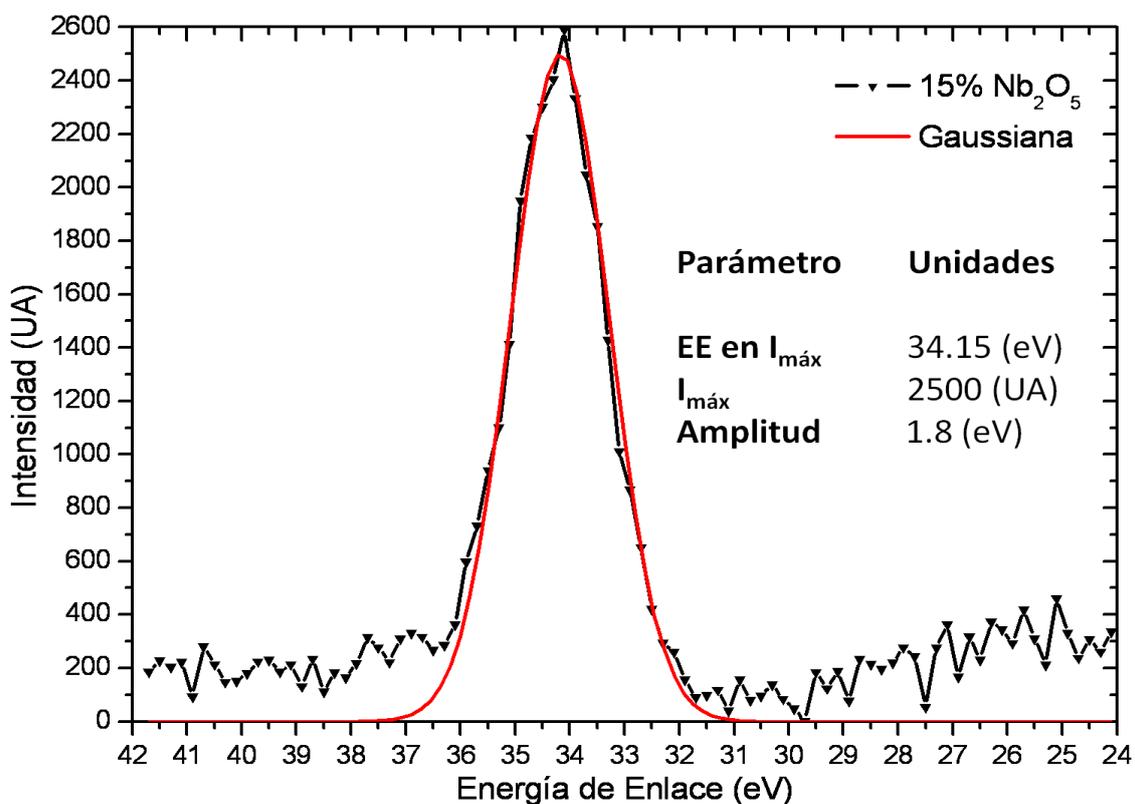


Figura 35. XPS de Alta Resolución para el Ge 3d en sistema  $10\text{Li}_2\text{O-10Al}_2\text{O}_3\text{-75GeO}_2\text{-15Nb}_2\text{O}_5$ .

Por último, en la Figura 35 se presenta el espectro de alta resolución para el 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde como se indica en la figura, la Energía de Enlace para la  $I_{\text{máx}}$  al momento hacer el ajuste de la deconvolución a una gaussiana, esta se encuentra en 34.15 eV, este resultado obtenido concuerda para el óxido de

Germanio puro, con ello es posible asegurar que la introducción del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  al sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$  estudiado por Murthy y Scrogie [27], trae consigo un cambio paulatino de coordinación del  $\text{GeO}_2$  (octaédrica a tetraédrica), el cual era responsable de la inestabilidad del sistema vítreo, es decir, quebradizo, alto coeficiente de expansión y con tendencia a la cristalización espontánea, lo que permitirá, mejorar las propiedades de Transmitancia, densidad, estabilidad química, índice de refracción y dureza. Como se había mencionado antes no es posible desdoblar las gaussianas para las contribuciones de los nuevos enlaces debido a su baja amplitud, sin embargo esto se podrá discutir y establecer cuando se haga el análisis para el oxígeno.

#### **8.3.2.1.4. XPS de alta resolución del Niobio 3d en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .**

De la Figura 36 a la 38 se presentan los espectros de alta resolución para la transición 3d del Nb, junto con su respectivo ajuste por deconvolución dentro del sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ). Como se había presentado con anterioridad, una de las características de este espectro es la presencia de 2 señales ( $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ ), las cuales ya fueron explicadas, por lo que en base a estos datos obtenidos previamente se realizará su correspondiente análisis.

En la Figura 36 se muestra el espectro de alta resolución de la transición 3d para el Nb, como se puede ver el espectro presenta ruido y es difícil definir los picos para la transición  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  esto es debido a que el límite de detección de la técnica es del 5%, por lo que lo único que se podría extraer de esta gráfica es la presencia del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en el vidrio y el corrimiento de estos picos

(208.86 y 211.58 eV  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , respectivamente) a energías de enlace mayores (1.66 eV), lo cual indica la interacción entre el óxido de Niobio y la red vítrea. Sin embargo, no es confiable deducir el estado de oxidación de este óxido debido al ruido que presenta.

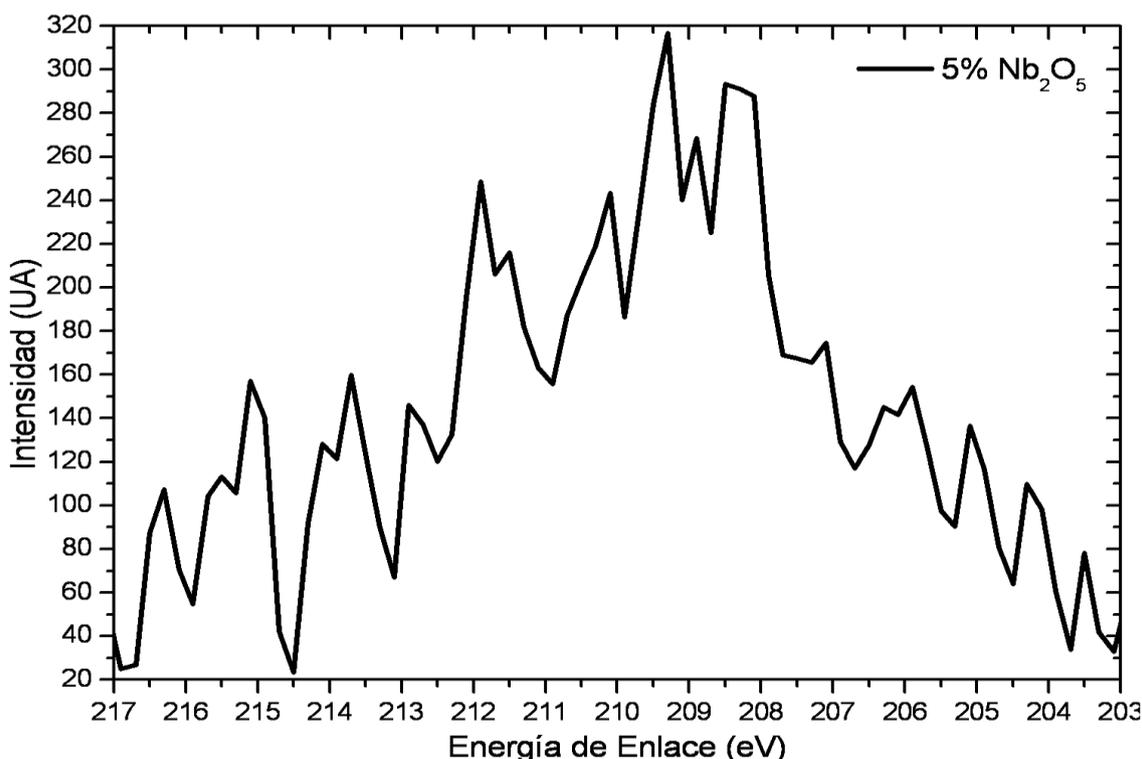


Figura 36. Espectro de Alta resolución para la transición 3d del Nb con 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la Figura 37 se presenta el espectro de alta resolución para el 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El espectro para la composición de 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fue ajustado 2 gaussianas, lo cual indica que solo se tiene un solo estado de oxidación, además también se señala la posición de cada gaussiana, donde el corrimiento que presenta respecto al óxido puro es de 1.6 eV. Como es característico de esta técnica, el corrimiento de la señales es debido al entorno que rodea al elemento, y este óxido está entrando a modificar la red vítrea formada por el sistema ternario Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> por lo cual sufre un corrimiento a energías mayores.

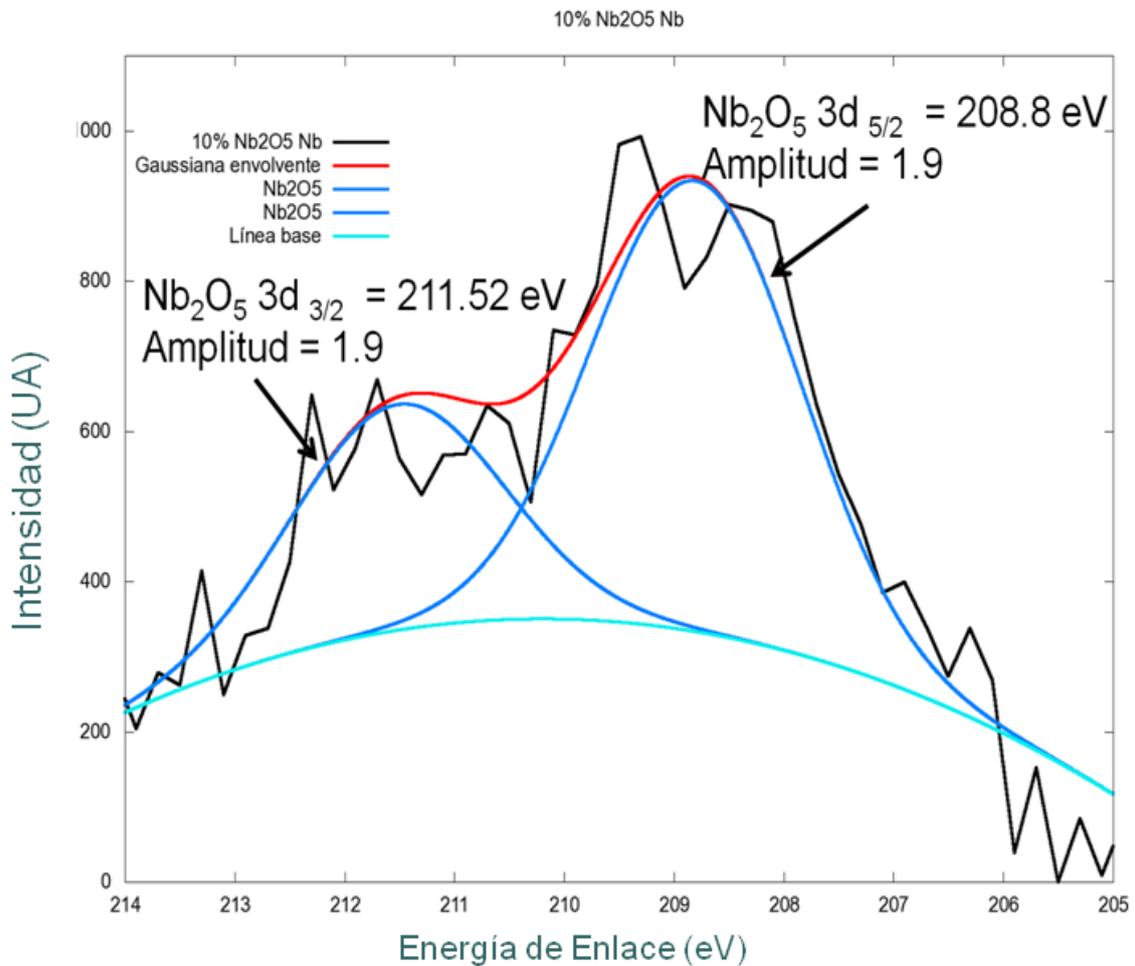
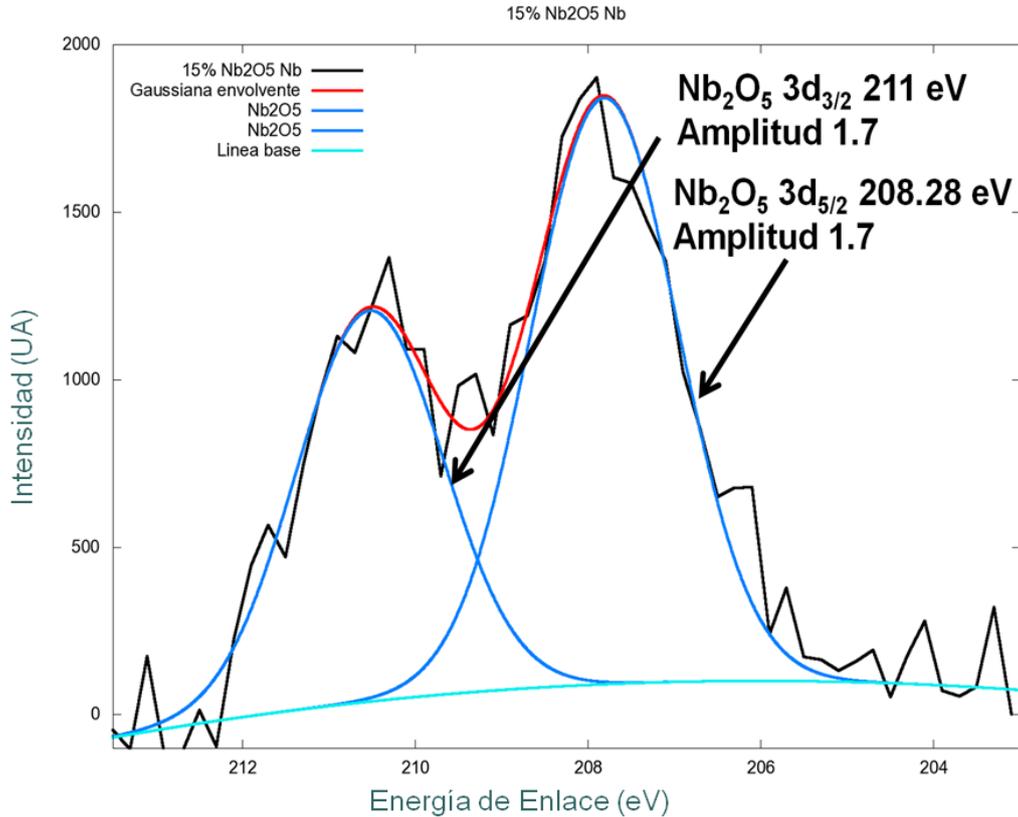


Figura 37. Espectro de Alta resolución para la transición 3d del Nb con 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

En la Figura 38 se presenta el espectro para el 15% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, donde no ocurre ningún cambio de oxidación debido a que la deconvolución se ajusta perfectamente a 2 gaussianas, también ocurre un desplazamiento hacia menores Energías de Enlace (1.08 eV), lo cual nos indica la tendencia que si se siguiera aumentado el contenido de óxido de Niobio este tendería a disminuir su Energía de Enlace hasta igualar la del óxido puro.



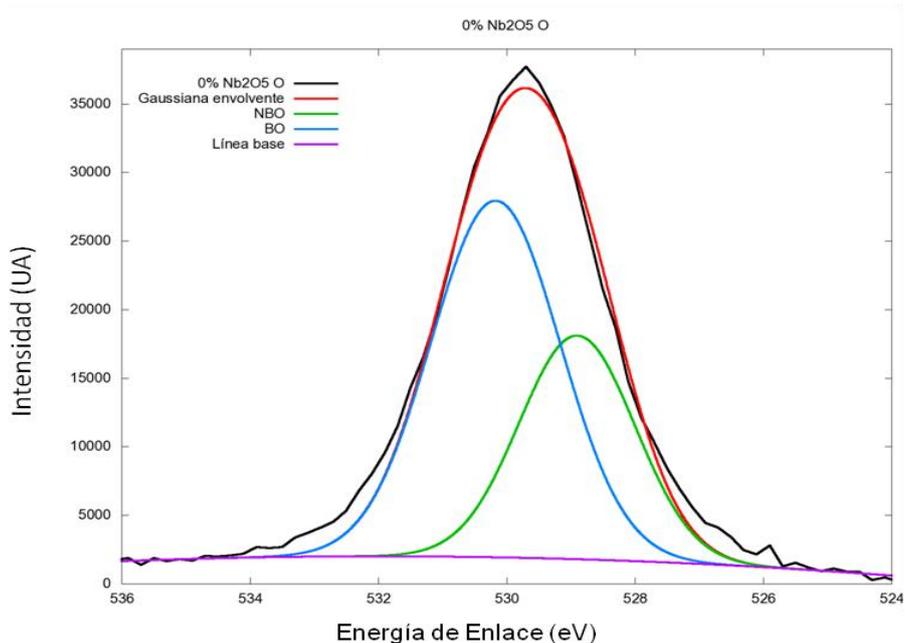
**Figura 38.** Espectro de Alta resolución para la transición 3d del Nb con 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Lamentablemente no es posible hacer una comparación directa de la literatura debido a que por XPS no existen estudios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con vidrios de GeO<sub>2</sub>. Los únicos reportes que se tienen de referencias de vidrios con Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> son los reportados por A. Flambard *et al.*, en el 2008 [48], donde estudiaron el sistema  $x\text{Nb}_2\text{O}_5-(1-x)(\text{NaPO}_3)$  ( $0 \leq x \leq 0.40$ ) donde mencionan la formación de enlaces del tipo P-O-Nb, lo cual indica el incremento de oxígenos no enlazantes y la disminución de los oxígenos enlazantes. Por otro lado, V. Nazabal *et al.*, en el 2000 [44] estudiaron el sistema  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-}y\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $y=0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) donde el Niobio rompe las cadenas ramificadas de la red de borofosfato produciendo oxígenos no enlazantes y formando enlaces del tipo P-O-Nb, B-O-Nb, produciendo sitios octaédricos distorsionados, además de que también se reportan las energías de enlace de las transiciones 3d (208.2 y 208.1 eV).

### 8.3.2.1.5. XPS de alta resolución del Oxígeno 1s en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ con adición de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

De la Figura 39 a la 42 se presentan los espectros de alta resolución para la transición 1s del oxígeno junto con su respectivo ajuste mediante un modelo de gaussianas para cada contribución.

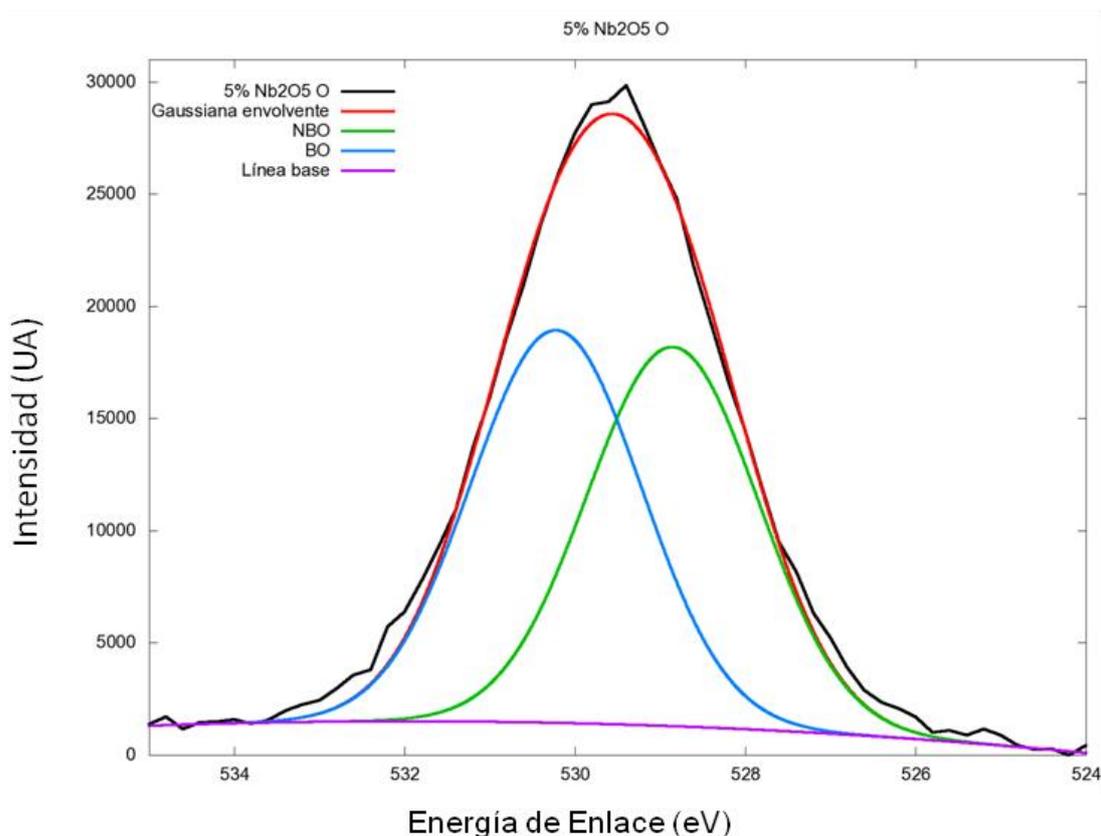
El espectro para el 0%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es mostrado en la Figura 39 donde este fue ajustado a un modelo de 2 gaussianas, la primera (528.9 eV y amplitud de 1.8) a Energías de Enlace bajas que representa los oxígenos no enlazantes (NBO's) y la segunda (530.17 eV amplitud de 2) que aparece a mayores Energías de Enlace que representa los oxígenos enlazantes (BO's). En el espectro la cantidad de BO's es mayor a la cantidad de NBO's.



**Figura 39.** Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 0%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 40 se presenta el espectro de alta resolución para la composición de 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , el cual también fue ajustado a un modelo de 2 gaussianas, sin embargo, a diferencia del espectro anterior, el ajuste de acuerdo a literatura

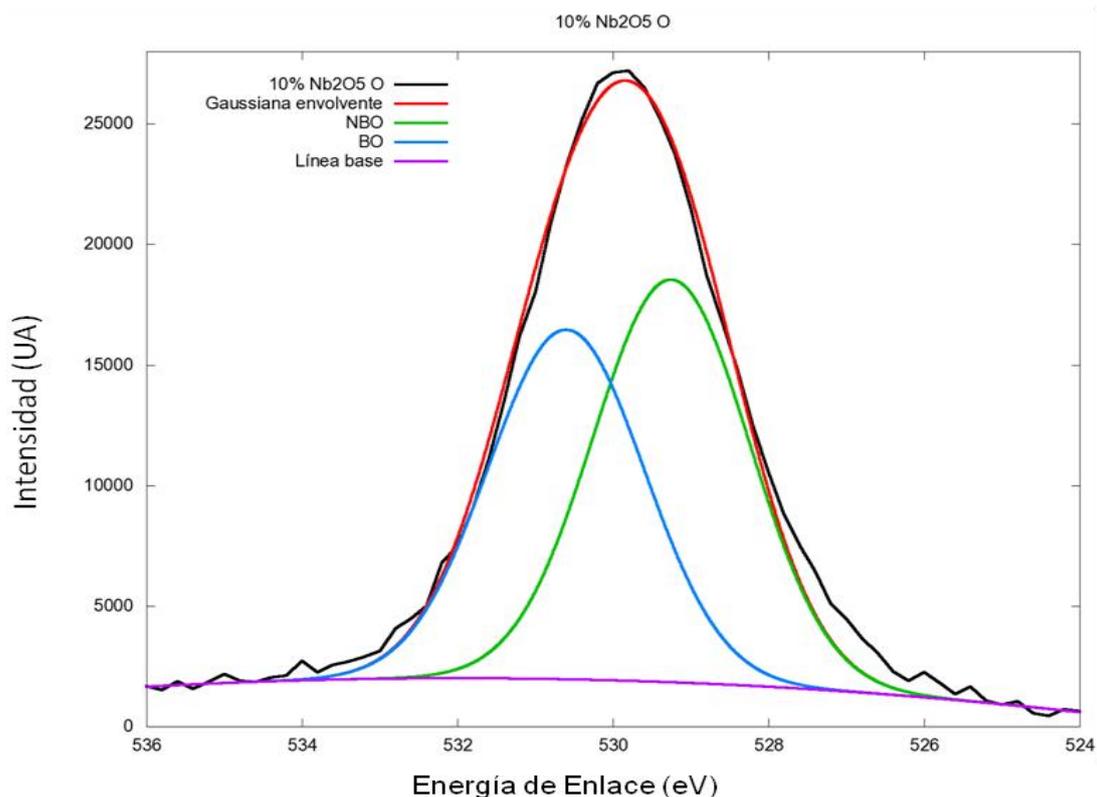
ambas gaussianas que representan los NBO's (528.85 eV amplitud de 1.8) y la que representa los BO's (530.22 eV amplitud de 2) tienen casi la misma altura, lo cual indica que con la adición del óxido de Niobio la cantidad de oxígenos no enlazantes se está incrementando, esto debido a la formación de enlaces Ge-O-Nb, que están proporcionando una mayor estabilidad al vidrio.



**Figura 40.** Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 5% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Siguiendo con los resultados obtenidos por XPS para la transición 1s del Oxígeno en la Figura 41 se muestra el espectro para la composición con 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> el cual también fue deconvolucionado en 2 gaussianas, la primera aparece a 528.6 eV con una amplitud de 1.8 y la segunda aparece a 530.2 eV con la misma amplitud, ambas representan la contribución de los NBO's y BO's respectivamente. Como se puede observar la contribución de NBO's es mayor que la de BO's debido al incremento de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lo cual indica que la estructura

está siendo cambiada hacia la coordinación tetraédrica del Germanio gracias a la formación de enlaces Ge-O-Nb, todo este análisis es soportado por el mejoramiento de las propiedades antes estudiadas (dureza, durabilidad química, índice de refracción y densidad).



**Figura 41.** Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 10% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Por último, en la Figura 42 se presenta el espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno que pertenece a la composición con 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como se puede observar la gaussiana que pertenece a NBO's (529.6 eV amplitud de 1.8), tiene una mayor contribución que la gaussiana de los BO's (530.7 eV amplitud de 2), lo cual sigue con la tendencia mostrada por los espectros del oxígeno, por el corrimiento de los picos de Ge 3d que se atribuyen al cambio de coordinación.

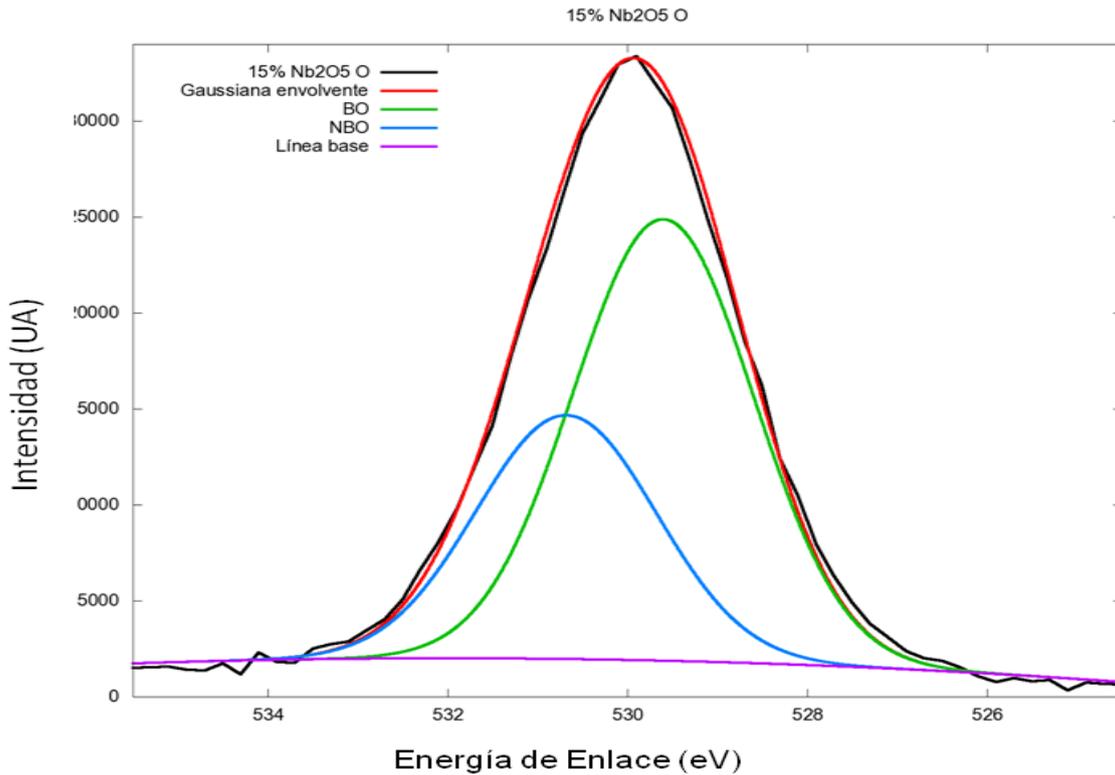


Figura 42. Espectro de alta resolución para la transición 1s del Oxígeno en el vidrio con un 15% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Al momento de hacer un resumen de todos los resultados por XPS se puede establecer que el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en sistemas vítreos de GeO<sub>2</sub> actúa preferente con una coordinación tetraédrica siempre y cuando existan iones alcalinos dejando un carga negativa (AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>) y disminuyendo los NBO's, el GeO<sub>2</sub> actúa como óxido formador con una coordinación preferentemente tetraédrica (GeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), sin embargo, cuando está presente algún óxido alcalino cambia a una coordinación octaédrica (GeO<sub>6</sub><sup>4-</sup>); el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por su parte, con un estado de oxidación +5, actúa modificando la coordinación del Germanio, siendo la coordinación del óxido octaédrica (NbO<sub>6</sub><sup>-</sup>).

### 8.3.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD).

En la Figura 43 se aprecia que la temperatura de Transición vítrea (T<sub>g</sub>) ocurre en un rango de 485 a 535 °C, el termograma para el 0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta 2

eventos exotérmicos, que se atribuyen a procesos de cristalización, uno bien definido entre 574 – 642 °C y otro ancho con un hombro de 754 – 844 °C, que al fundir estos dos es claro que se funden en tres fases (972, 972 y 1025 °C); el termograma para el 5% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta un pico exotérmico con dos hombros (654 – 760 °C), que al fundir lo hace en 3 fases (873, 899, 975 °C); para el termograma del 10% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se presentan 2 eventos exotérmicos el primero ancho con un hombro (619 – 749 °C) y el segundo bien definido (779 °C), que al fundir lo hace en al menos 4 fases (875, 894, 934 y 1053 °C), por último para el termograma correspondiente al 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene un comportamiento similar al 10% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, con un hombro ancho en el primer evento exotérmico (634 – 769 °C) y el segundo es 1 pico bien definido (769 °C), que al fundir lo hace en 4 fases (866, 873, 910 y 1060 °C). Un factor importante a considerar es la estabilidad vítrea ( $\Delta T = T_x - T_g$ ,  $T_x$  = temperatura de cristalización), el cual es un parámetro que indica la facilidad del material para la desvitrificación, siendo aquellos vidrios con un valor menor de  $\Delta T$  a 100 °C con tendencia a cristalizar y aquellos con un  $\Delta T$  mayor a 100 °C vidrios estables contra la cristalización, el vidrio con 0 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiende a la cristalización, mientras que las otras tres composiciones restantes (5, 10 y 15 % de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) son estables frente a la cristalización siendo el vidrio más estable aquel con un contenido del 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Tabla VIII).

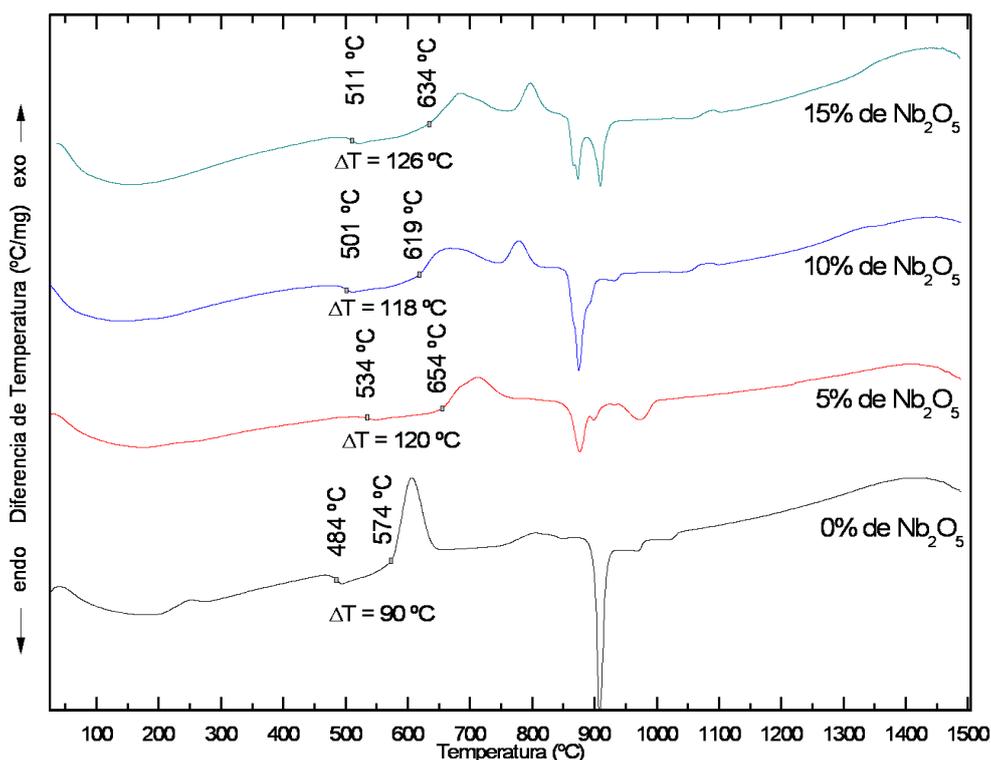


Figura 43. DTA de vidrios en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$   $x = 0, 5, 10$  y  $15$  % en peso.

Tabla VIII. Resultados de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $\Delta T$  de las composiciones vítreas.

Composición	$T_g$ (°C)	$T_x$ (°C)	( $\Delta T$ )
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$	484	574	90
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{Nb}_2\text{O}_5-75\text{GeO}_2$	534	654	120
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-70\text{GeO}_2$	501	619	118
$10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{GeO}_2$	511	634	126

Al tratar de correlacionar la  $T_g$  con la estructura, generalmente esta propiedad para los vidrios formados por óxidos dependen de la fuerza de su enlace, densidad de la red vítrea y de la densidad de empaquetamiento [25], por ello el incremento de la  $T_g$  indica una estructura vítrea menos abierta y con una fuerza de enlace conforme se va agregando el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , lo cual va influenciar en las propiedades del sistema. En los resultados se puede ver como a medida que aumenta el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , la  $T_g$  tiende a aumentar, lo cual concuerda con lo reportado por N. V Golubev *et al.*, en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2$ , donde esta aumentaba  $20$  °C, de  $530$  a  $550$  °C, con un incremento del  $5\%$  de este óxido [40] y C. Zhao *et al.*, estudiaron el sistema  $y\text{Nb}_2\text{O}_5-(14.7-y)\text{Na}_2\text{O}-10\text{ZnO}-$

$5K_2O-5GeO_2-65TeO_2-0.3Er_2O_3$   $y= 0, 3, 5, 7, 9$  donde este parámetro aumentó de 262 a 352.8 °C [65].

B. Tang *et al.* [7], reportaron valores de  $T_g$  para los vidrios FAT, FGe, FGa, BGG de 437 °C, 670, 640 y 687 respectivamente; mientras los vidrios en el sistema  $10Li_2O-10Al_2O_3-(80-x)GeO_2-x)Nb_2O_5$  tienen valores 484 a 534 °C, estos resultados son superiores a los vidrios FAT pero menores a los vidrios (FGe, FGa, BGG). K. Kobayashbi [66] reportó valores de 390, 590, 700 °C de  $T_g$  para los vidrios de  $TeO_2-V_2O_5-GeO_2-PbF_2$ ,  $GeO_2-PbO-Bi_2O_3-BaF_2$ ,  $PbO-SiO_2-BaO-BaF_2$  respectivamente siendo solo el primer sistema el que presenta una menor  $T_g$  respecto a los vidrios estudiados en esta investigación.

#### 8.3.4. Durabilidad Química.

En la Tabla IX se presentan los resultados del comportamiento de las 4 composiciones después de haber evaluado la durabilidad química en agua desionizada o Resistencia Climática (CR) llamado así por la compañía SCHOTT y sustentada por la norma ISO/WD13384 [61]. En la Figura 44 se grafica el porcentaje de pérdida de peso contra el tiempo en horas.

**Tabla IX.** Pérdida en peso en gramos después de 30 horas en agua a 50 °C.

Tiempo (h)	% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							
	0		5		10		15	
	Peso de muestra (g)	Pérdida de peso (g)	Peso de muestra (g)	Pérdida de peso (g)	Peso de muestra (g)	Pérdida de peso (g)	Peso de muestra (g)	Pérdida de peso (g)
0	0.6212	0	0.6330	0	0.6091	0	0.7741	0
2	0.6125	0.0087	0.6263	0.0067	0.6072	0.0019	0.7730	0.0011
5	0.5979	0.0233	0.6223	0.0107	0.6055	0.0036	0.7720	0.0021
7	0.5915	0.0293	0.6205	0.0125	0.6043	0.0048	0.7715	0.0026
23	0.5339	0.0873	0.5975	0.0355	0.5944	0.0147	0.7676	0.0065
30	0,5069	0.1143	0,5887	0.0443	0,5898	0.0193	0,7637	0.0104
% de pérdida total	18.3902		6.9984		3.1683		1.35	

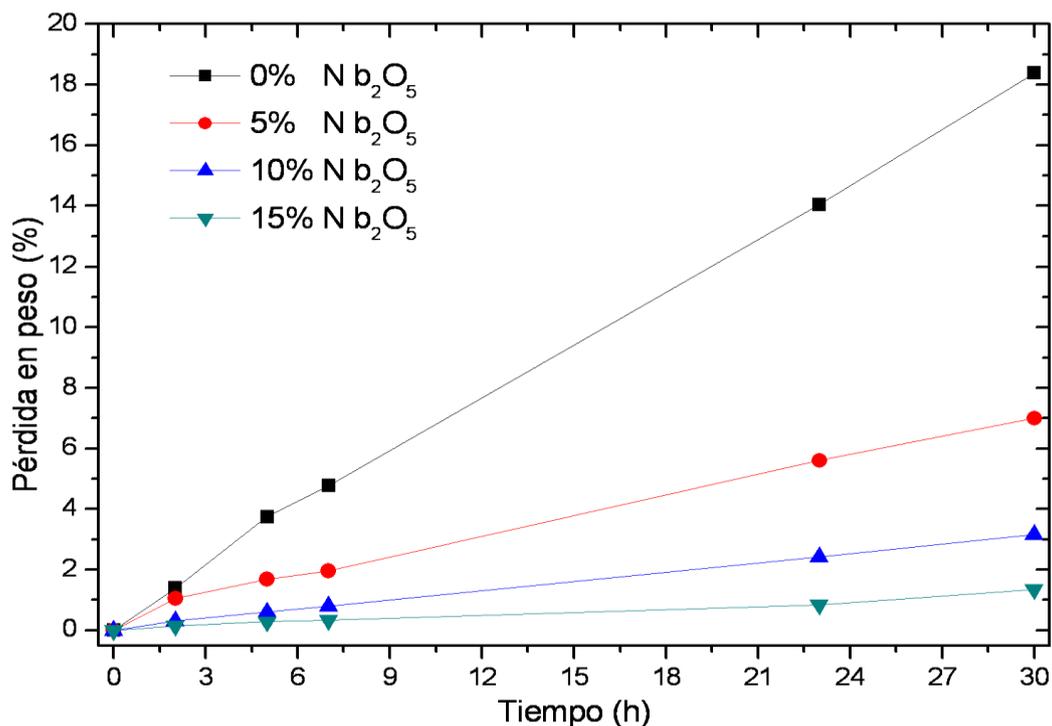


Figura 44. Porcentaje de Pérdida en Peso del material.

Como se puede observar, la muestra que tiene 0% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presenta un porcentaje de pérdida en peso del 18.39% a las 30 horas, mientras que la muestra con 15% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> después de las 30 horas muestra menos pérdida en peso registrada siendo esta del 1.35%, como fue visto por XPS debido a la formación de enlaces del tipo Ge-O-Nb la estructura del germanio está cambiando a una coordinación más compacta (octaédrica a tetraédrica), esto favorece una estructura más densa, con enlaces más fuertes, lo cual evita que los iones móviles migren de la estructura del vidrio hacia el agua mejorando la resistencia climática.

### 8.3.5. Evaluación de la Dureza.

Como es sabido, la dureza es una propiedad que esta en función de la fuerza de los enlaces individuales y de la densidad de empaquetamiento de los átomos en la estructura y al aumentar esta propiedad en el sistema indica que

los enlaces formados tienen son más fuertes y por lo tanto resultará más difícil romperlos y dejar una marca al momento de hacer una indentación razón por lo cual se obtiene como resultado un aumento en la dureza. Y de acuerdo al análisis estructural por XPS, así como, las propiedades vistas (Resistencia Climática y  $T_g$ ), indican que la densidad de empaquetamiento esta aumentando. En la Figura 45 muestran los resultados obtenidos de la evaluación de la Dureza de Vickers (HV).

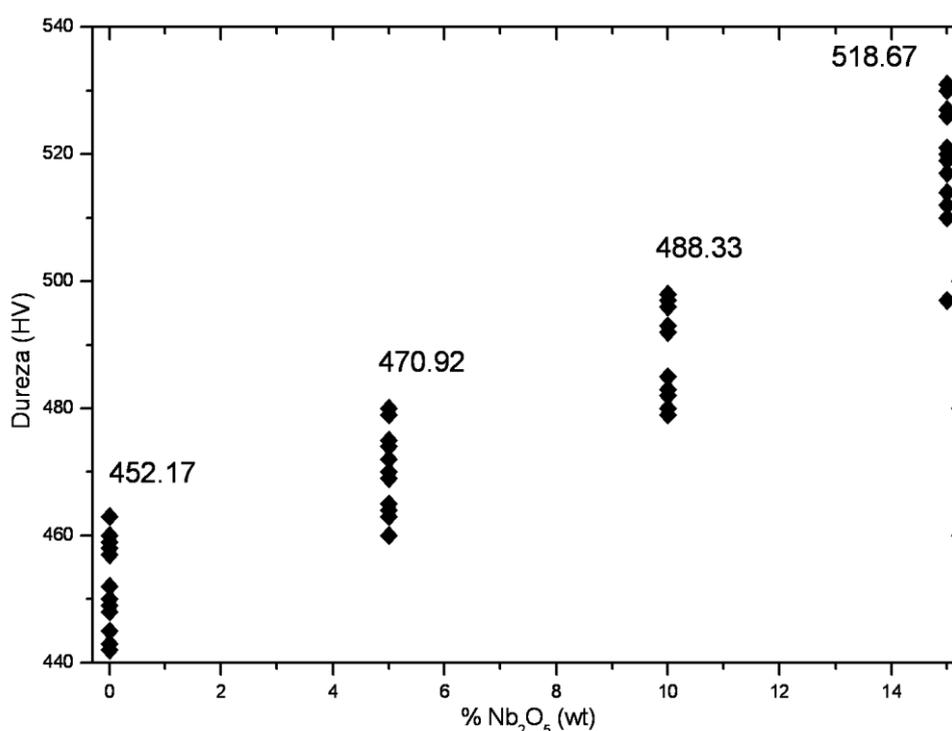


Figura 45. Dureza de Vickers en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x\text{GeO}_2)$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ).

En la Tabla X se muestran los promedios de los resultados, se observa que conforme se adiciona el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  aumenta la dureza del material de 452.16 HV hasta 518.66 HV esto equivale a un 14.71%.

Tabla X. Resultados de Dureza de las cuatro composiciones.

Composición (% en peso)	Dureza (HV)
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80GeO<sub>2</sub></b>	452.166
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-75GeO<sub>2</sub></b>	470.916
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-70GeO<sub>2</sub></b>	488.333
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-65GeO<sub>2</sub></b>	518.666

Al comparar los resultados obtenidos con materiales existentes en la literatura estos son superiores con lo reportado por S. S. Bayya *et al.*, para el sistema BaO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> (BGG) donde se reportan valores de dureza para los vidrios de 400 HV [67], e incluso hasta un 5% de adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para vitrocerámicos en el sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con una dureza de 474 HV en el estudio realizado por M. L. Moreira *et al.*, [51].

### 8.3.6. Densidad por el Método de Arquímedes.

En la Tabla XI y Figura 46 se presentan los resultados obtenidos de la densidad. Como se puede observar, la adición del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiende a aumentar esta propiedad de 3.5919 a 3.6071 cm<sup>3</sup>/g, una posible explicación es debido a que el Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> al entrar como un ión modificador de red forma nuevos enlaces y por ello la red vítrea se compacta. También porque al tener una mayor masa molecular la densidad aumenta, además el ión Nb<sup>5+</sup> al poseer una alta carga positiva, atrae fácilmente a los iones O<sup>2-</sup>, provocando el aumento en la densidad [44].

**TablaXI.** Densidad de las diferentes composiciones.

Composición	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80GeO <sub>2</sub>	3.5919±0.0002
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -75GeO <sub>2</sub>	3.5929±0.0003
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -70GeO <sub>2</sub>	3.5969±0.0002
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -65GeO <sub>2</sub>	3.6071±0.0001

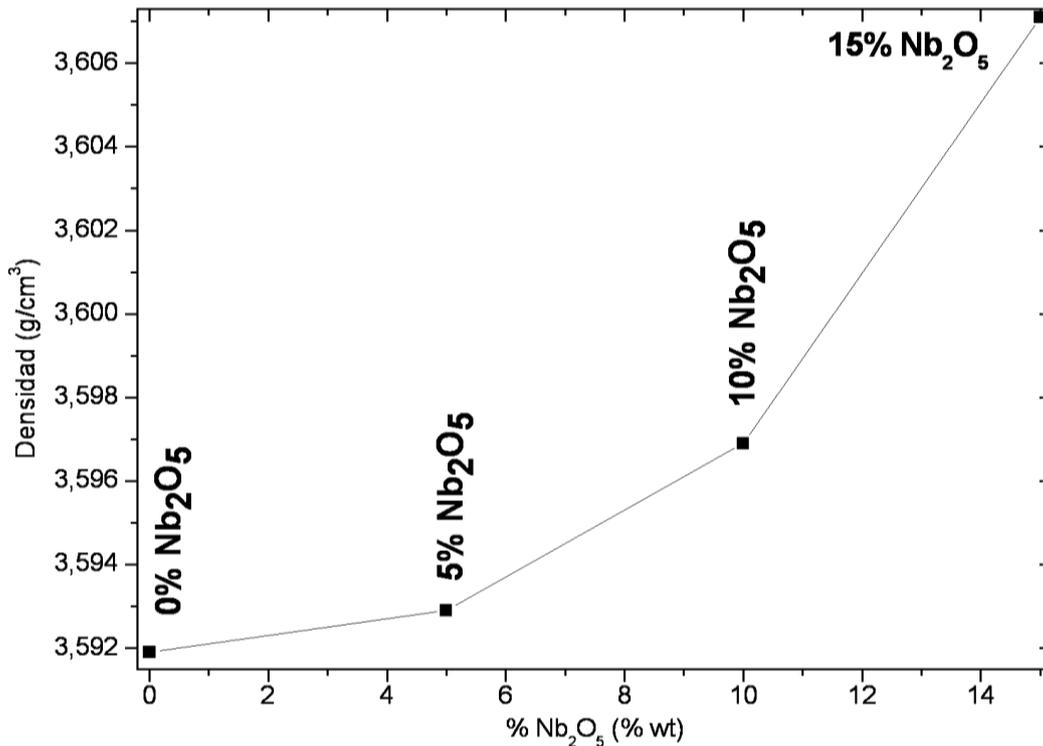


Figura 46. Valores de densidad en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-100-x\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ).

B. Tang *et al.*, [7] reportaron valores de densidad para los vidrios FAT, FGe, FGa, BGG de 3.81, 4.48, 4.47, 4.85 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente; como se presenta en la grafica los vidrios en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  tienen valores de 3.5919 a 3.6071, estos resultados menores a los vidrios FAT, FGe, FGa, BGG, lo cual indicará que estos vidrios seguramente tendrán un mayor índice de refracción y por ello una menor transmitancia que los obtenidos en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(80-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 8.3.7. Propiedades Ópticas.

#### 8.3.7.1. Índice de Refracción por Microscopia Petrográfica.

Los resultados de la evaluación del índice de refracción, se presentan en la Tabla XII. Los valores van de 1.659 a 1.692, dependiendo de la composición, con un error de  $\pm 0.001$ . Como se puede corroborar en la Tabla XII, el índice para la composición con 0% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> concuerda con el obtenido por M. K.

Murthy y B. Scroggie en 1965 (1.659) [27]. También, a partir del mismo líquido de inmersión, se obtuvieron los valores de  $n_C$  y  $n_F$  (ver Figura 22), donde a medida que se va agregando el  $Nb_2O_5$  el índice de refracción tiende a aumentar de 1.650 a 1.682 para la línea azul ó  $H_\beta$  (486.1 nm) y para la línea roja o  $H_\alpha$  (656.3 nm) de 1.683 a 1.719; además la dispersión ( $n_F - n_C$ ) tiende a aumentar de valores de 0.0323 a 0.0362 y el número ABBE ( $[n_D - 1] / [n_F - n_C]$ ) disminuyó con el incremento de  $Nb_2O_5$  de 20.35 a 19.1 catalogándose de acuerdo a este parámetro como vidrio Flint de acuerdo su bajo índice de refracción y bajo número de ABBE [68].

**Tabla XII.** Índices de Refracción ( $n_D, n_C, n_F$ ), dispersión ( $n_F - n_C$ ) y Número ABBE ( $v$ ) obtenidos por Microscopia Petrográfica.

Composición	$n_D$	$n_C$	$n_F$	$n_F - n_C$	$v$
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-80GeO<sub>2</sub></b>	1.659	1.650	1.683	0.0323	20.35
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-75GeO<sub>2</sub></b>	1.663	1.654	1.687	0.0329	20.15
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-70GeO<sub>2</sub></b>	1.667	1.658	1.691	0.0333	20.05
<b>10Li<sub>2</sub>O-10Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-65GeO<sub>2</sub></b>	1.692	1.682	1.719	0.0362	19.1

$n_D$  = índice de refracción en la línea amarilla del sodio,  $n_C$  = índice de refracción en la línea roja del hidrógeno,  $n_F$  = índice de refracción en la línea azul del hidrógeno.

Al observar estos resultados se concluye que efectivamente los vidrios sintetizados por B. Tang *et al.*, [7] tienen un mayor índice de refracción, sólo los vidrios FAT tienen un menor índice de refracción, respecto a lo visto en los antecedentes los vidrios sintetizados por M. S. Abo-Naf *et al.*, [32] y M. K. Murthy y B. Scroggie [27] presentan menor índice (1.549-1.566, 1.617-1.659) y los sintetizados por M. Catauro *et al.*, [38] tienen un mayor índice de refracción (1.74-1.77), sin embargo, en ninguna de estas referencias miden Transmitancia.

### 8.3.7.2. Coeficientes de Fresnel y Transmitancia.

Una vez conocido el índice de refracción es posible obtener los coeficientes de Fresnel, los cuales permiten conocer la relación que existe entre los campos

eléctricos transmitido y reflejado cuando la onda experimenta un cambio en las propiedades del medio por el que se propaga, a partir de ellos se calcula la Transmitancia y Reflectancia teórica del material [69].

Cuando una onda electromagnética incide en la interfaz, o superficie de separación entre dos medios con distintos índices de refracción ( $n_i$  y  $n_t$ ), una parte se transmitirá y otra se reflejará en el mismo. Si el ángulo de incidencia es  $\theta_i$ , sabemos que:  $\theta_i = \theta_r$ , es decir que el ángulo de incidencia es igual al de reflexión. Por la ley de Snell, tenemos que  $n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t$  es decir que el ángulo de transmisión a través del nuevo material dependerá de los coeficientes de refracción  $n_1$  y  $n_2$  de ambos materiales y del ángulo de incidencia  $\theta_i$  [69].

- Se define el coeficiente de reflexión como la razón entre el campo eléctrico (E) reflejado y el campo eléctrico incidente (ecuación 2) y se calcula con los coeficientes de Fresnel:

$$r = (E_r/E_i) = [(n_2 - n_1)/(n_2 + n_1)] \quad [2]$$

- Se define el coeficiente de transmisión como la razón entre el campo eléctrico transmitido y el campo eléctrico incidente (ecuación 3):

$$t = (E_t/E_i) = [2n_1/(n_1 + n_2)] \quad [3]$$

Donde  $n_1$  es el índice de refracción del aire y  $n_2$  es el índice de refracción del material [69].

En la Tabla XIII se muestran los resultados obtenidos para los coeficientes de Fresnel tanto para la reflexión (r), como para la transmisión (t).

**Tabla XIII.** Coeficientes de Fresnel.

% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Coef. Fresnel Reflexión (r)	Coef. Fresnel Transmisión (t)
0	0.2478	0.7521
5	0.2489	0.7510
10	0.2500	0.7499
15	0.2570	0.7429

Los resultados de la Tabla XIII muestran que a medida que se incrementa el contenido de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, los coeficientes para la transmisión tienden a disminuir, mientras que los coeficientes para la reflexión aumentan; lo cual traerá como consecuencia que en el vidrio disminuya la Transmitancia (T) y aumente la Reflectancia (R) [69].

Y esto queda demostrado al momento de calcular la Reflectancia (R) (ecuación 4) y Transmitancia (T) (ecuación 5) a partir de los coeficientes de Fresnel con las ecuaciones 2 y 3 [68] (Tabla XIV):

$$R = r^2 = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2 \quad [4]$$

$$T = [(n_2/n_1) \cdot t_2^2] \quad [5]$$

**Tabla XIV.** Reflexión y Transmisión.

% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Reflectancia (R)	Transmitancia (T)
0	0.0614	0.9432
5	0.0620	0.9379
10	0.0625	0.9374
15	0.0661	0.9338

En la Tabla XIV los valores para la Transmitancia van de 0.9386 a 0.9339 conforme se incrementa el porcentaje de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mientras que los valores para la Reflexión van desde 0.0614 a 0.0661. También se aprecia que con el aumento del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la Transmitancia disminuye, lo cual se había pronosticando

a medida que se observó el incremento del índice de refracción, lo cual ópticamente no es conveniente, sin embargo, mejora otras propiedades (dureza, resistencia climática y densidad). Cabe aclarar que este cálculo es solamente para la primera cara y debido a que el haz entra y sale del vidrio, se hace este mismo procedimiento para la segunda cara.

### 8.3.7.3. Transmitancia.

Se realizaron mediciones de Transmitancia en el Infrarrojo medio, Infrarrojo cercano, Visible y Ultravioleta desde una longitud de onda de 0.2 a 20  $\mu\text{m}$  para los vidrios de cada una de las muestras.

Con la finalidad de realizar una evaluación correcta de las propiedades, la Transmitancia de los materiales fue realizada en bulto haciendo pasar el haz a través del material.

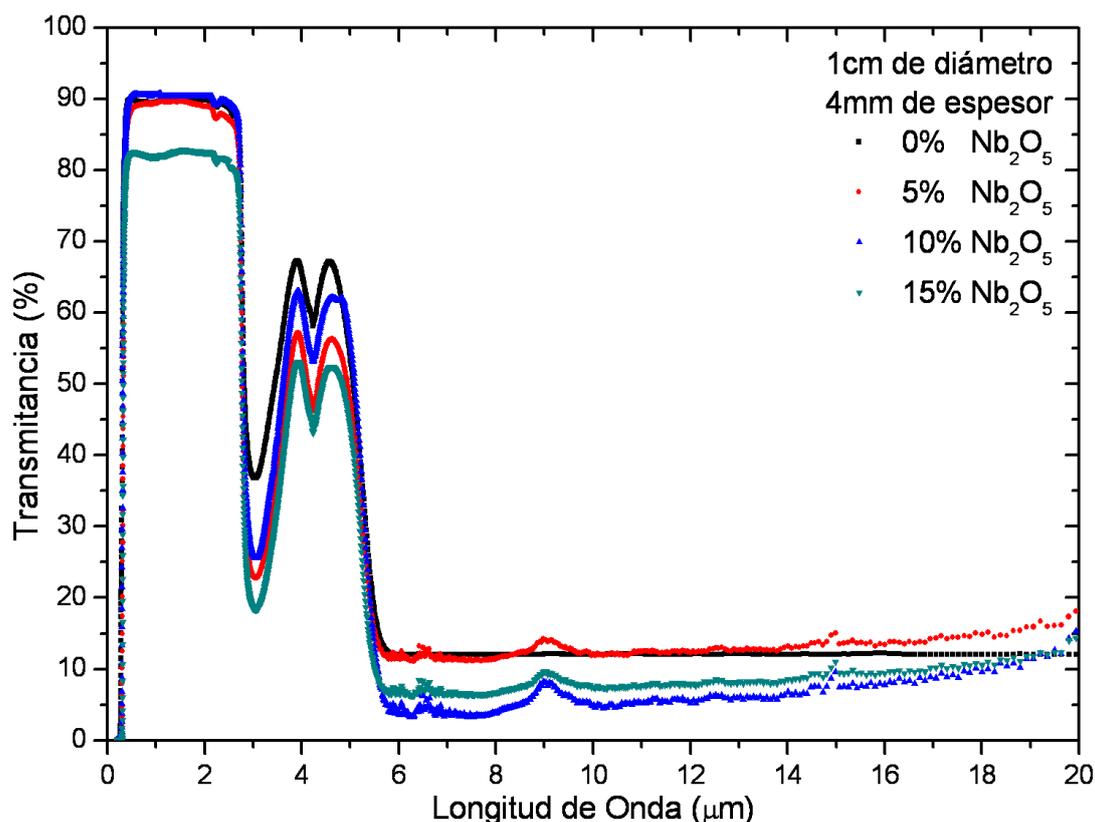
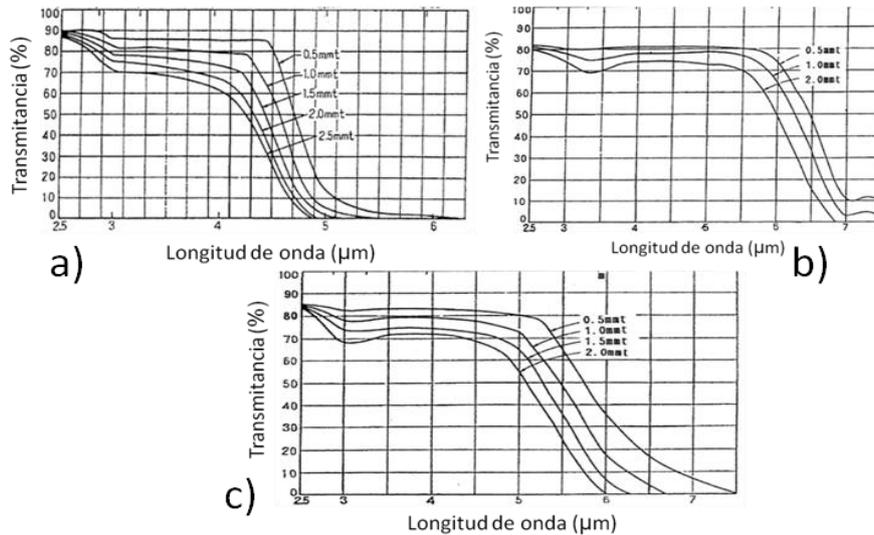


Figura 47. Espectro de Transmitancia de los vidrios en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ).

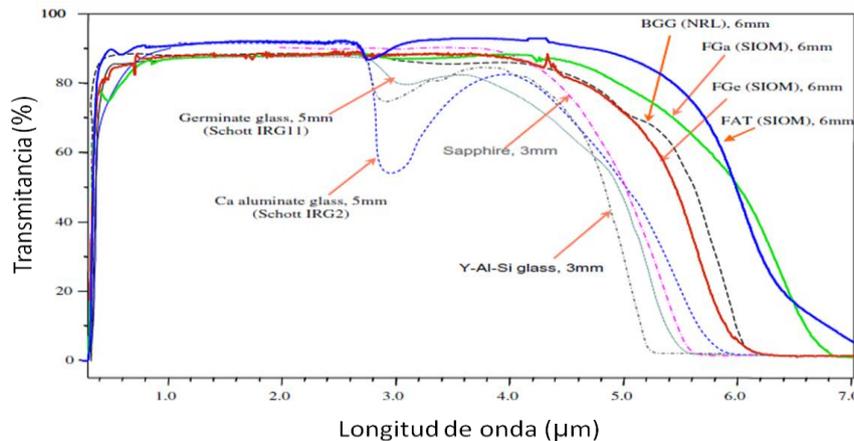
En la Figura 47 se registran los resultados de Transmitancia para cada una de las composiciones realizadas, como se puede observar, a medida que aumenta el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  la Transmitancia disminuye y esto como ya se habia comentando anteriormente es debido al incremento del índice de refracción, por debajo de los  $3 \mu\text{m}$ , se puede observar que la composición con un 10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  es la que muestra una mayor transmitancia (90.5%), y aquella que contiene un 15%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presenta una menor transmitancia (83%). También se muestra que la ventana de transmisión en la cual el material es aplicable esta comprendida por debajo de los  $2.7 \mu\text{m}$  hasta las  $0.3 \mu\text{m}$ . A longitudes de onda entre los  $2.7$  y  $4 \mu\text{m}$  disminuye drásticamente, debido a la banda de absorción de los  $\text{OH}^-$  teniendo un mínimo del 36 y 18% de Transmitancia a los  $3.2 \mu\text{m}$ ; después de esta longitud de onda la Transmitancia vuelve a aumentar alcanzando un máximo entre 67 y 53% de Transmitancia a los  $4 \mu\text{m}$ , nuevamente disminuye debido a la absorción del  $\text{CO}_2$  entre  $4.2$  y  $4.6 \mu\text{m}$  con un mínimo de 58 a 43 % de Transmitancia, vuelve a aumentar teniendo otro máximo entre los 67 y 52 % de Transmitancia a los  $4.6 \mu\text{m}$ ; después de este valor cae hasta su mínimo valor de transmitancia 11 y 3 % en una longitud de onda de  $5.95 \mu\text{m}$ . Sin embargo, la señal de absorción de estas 2 moléculas es principalmente por contaminación ambiental, en primer lugar porque donde se hicieron este tipo de mediciones es una ciudad donde la humedad relativa es alrededor del 85%, en segundo lugar porque se hubiera evidenciado la existencia de este tipo de enlaces en la estructura por XPS, lo cual no sucedió. Además en literatura [7] mencionan que este tipo de vidrios suelen sufrir por contaminación. Esto favorece porque la línea de corte se recorrería hacia mayores longitudes de onda.

Los resultados obtenidos de Transmitancia en esta investigación son mejores que los obtenidos por K. Kobayashbi [66] 2003, en la región comprendida entre 2.5 y 2.7  $\mu\text{m}$  donde la Transmitancia fue por debajo de los 90% para diferentes vidrios teniendo como ion formador  $\text{GeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$  (Figura 48).



**Figura 48.** Sistemas  $\text{PbO-SiO}_2\text{-BaO-BaF}_2$ ,  $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ ,  $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$  [66]

Por otro lado, la Transmitancia de los vidrios obtenidos puede ser comparada con los resultados obtenidos por B. Tang et al., en el 2009 [7] en la región comprendida entre 2.5 y 2.7  $\mu\text{m}$ , para diferentes sistemas que consisten de cristales de zafiro, vidrios comerciales  $\text{GeO}_2$ , vidrios de  $\text{SiO}_2$  dopados con Ytrio y los sintetizados por ellos (Figura 49).



**Figura 49.** Vidrios sintetizados por B. Tang, sus espesores:  $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-MO/F}_2$  (FGe) y  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-YF}_3\text{-MO/F}_2$  (FGa) donde M=Mg, Ca, Sr y/o Ba; y la comparación con materiales venta existentes [7].

D. C. Harris reporta en un Review diferentes materiales que transmiten en el infrarrojo donde el vidrio obtenido presenta una Transmitancia superior que el cuarzo, sílica fundida, policristalino de Itrio, policristalino de  $\text{La:Y}_2\text{O}_3$ , vidrio de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  de la compañía Corning (Figura 50) [5].

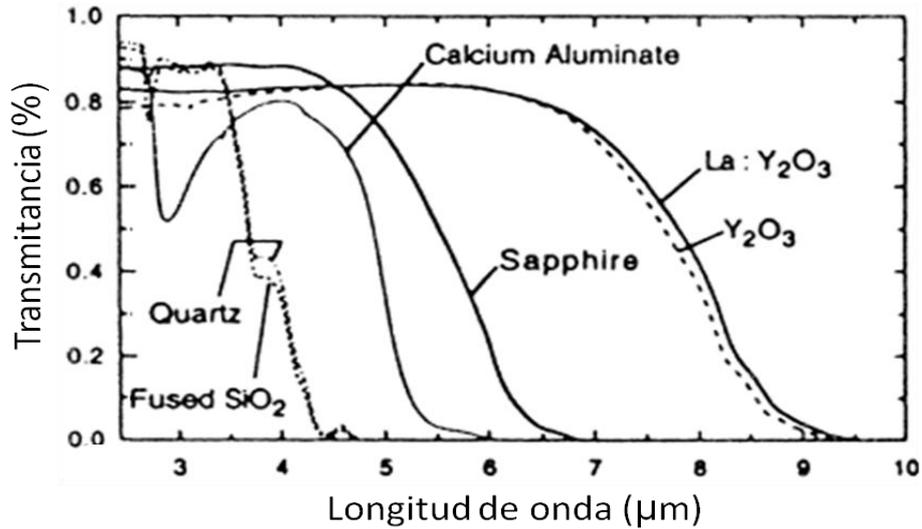


Figura 50. Materiales que transmiten en el Infrarrojo y su espesor, Calcio Aluminato (2.6 mm), cuarzo (4.7 mm), sílica fundida (5.3 mm), Itrio (2.1 mm)  $\text{La:Y}_2\text{O}_3$  (2 mm) [5].

Con respecto a materiales que transmiten después de los 10  $\mu\text{m}$  tales como el Ge, GaAs, GaP, el vidrio presenta una mayor Transmitancia, aunque sea en una región más pequeña (Figura 51) [5].

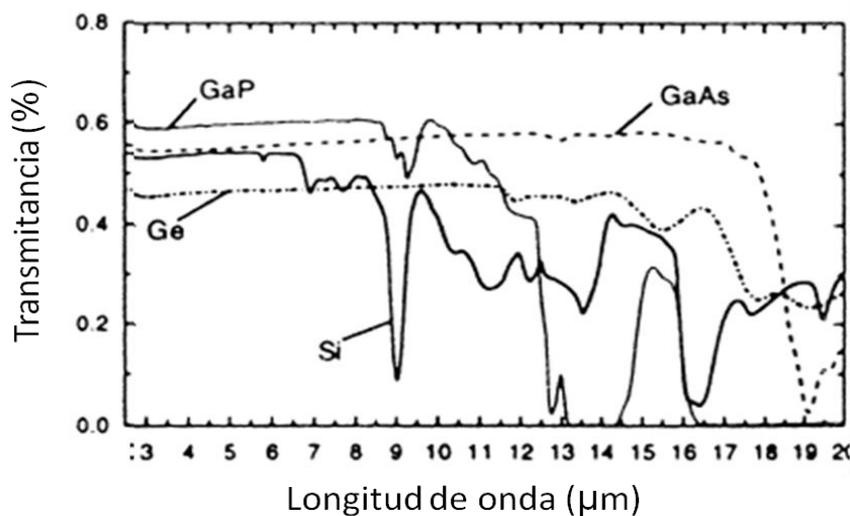


Figura 51. Materiales que Transmiten en el Infrarrojo y su espesor: Ge (2.8 mm), GaP (3 mm), GaAs (0.65 mm), Si (2.8 mm) [5].

Al compararlos con materiales como los fluoruros de Calcio, Litio, Magnesio no tienen una buena Transmitancia, sin embargo estos materiales son muy higroscópicos, y tienen que estar cuidados en condiciones muy estrictas tales como atmósfera libre de humedad, libre de polvo y partículas (Figura 52) [5].

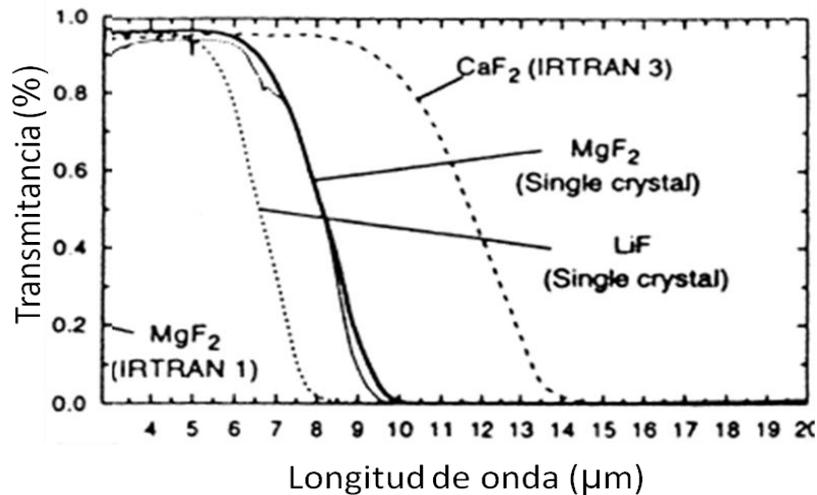


Figura 52. Transmitancia en el Infrarrojo y su espesor de LiF (1.1 mm), MgF<sub>2</sub> (irtran) (2 mm), MgF<sub>2</sub> (monocristal) (2.7 mm) [5].

S. S. Bayya et al., en el sistema BaO-GeO<sub>2</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BGG) reporta una Transmitancia, alrededor del 85% tanto para los vidrios, como para los vitrocerámicos en la región comprendida entre 1.5 y 2.7 μm (Figura 53), lo cual es menor a lo obtenido en la presente investigación para la misma región [67].

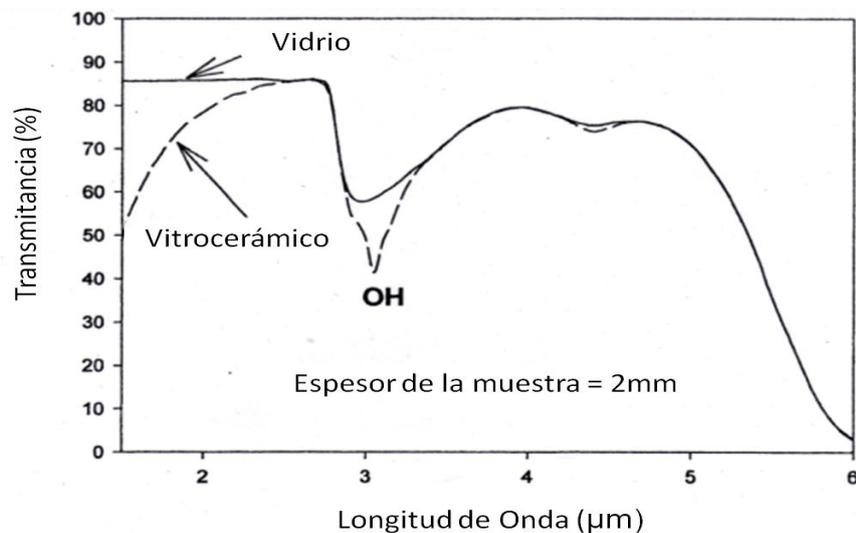


Figura 53. Transmitancia IR para el sistema BGG [67].

D. C. Harris también reportó la Transmitancia en la región de Ultravioleta-visible para diferentes materiales vítreos y cristalinos Figura 54 [5], solo los materiales de Sílica fundida, cuarzo,  $MgF_2$ ,  $LiF_2$ , presentan una Transmitancia igual (los primeros 2) o superior (los últimos 2) que los vidrios obtenidos en el sistema  $10Li_2O-10Al_2O_3-xNb_2O_5-(80-x)GeO_2$  ( $x=0, 5, 10, 15$ ), por lo que los vidrios además de funcionar como ventanas en el infrarrojo, también pudieran ser utilizados en esta región tal y como ya se había comentado en el apartado de Transmitancia.

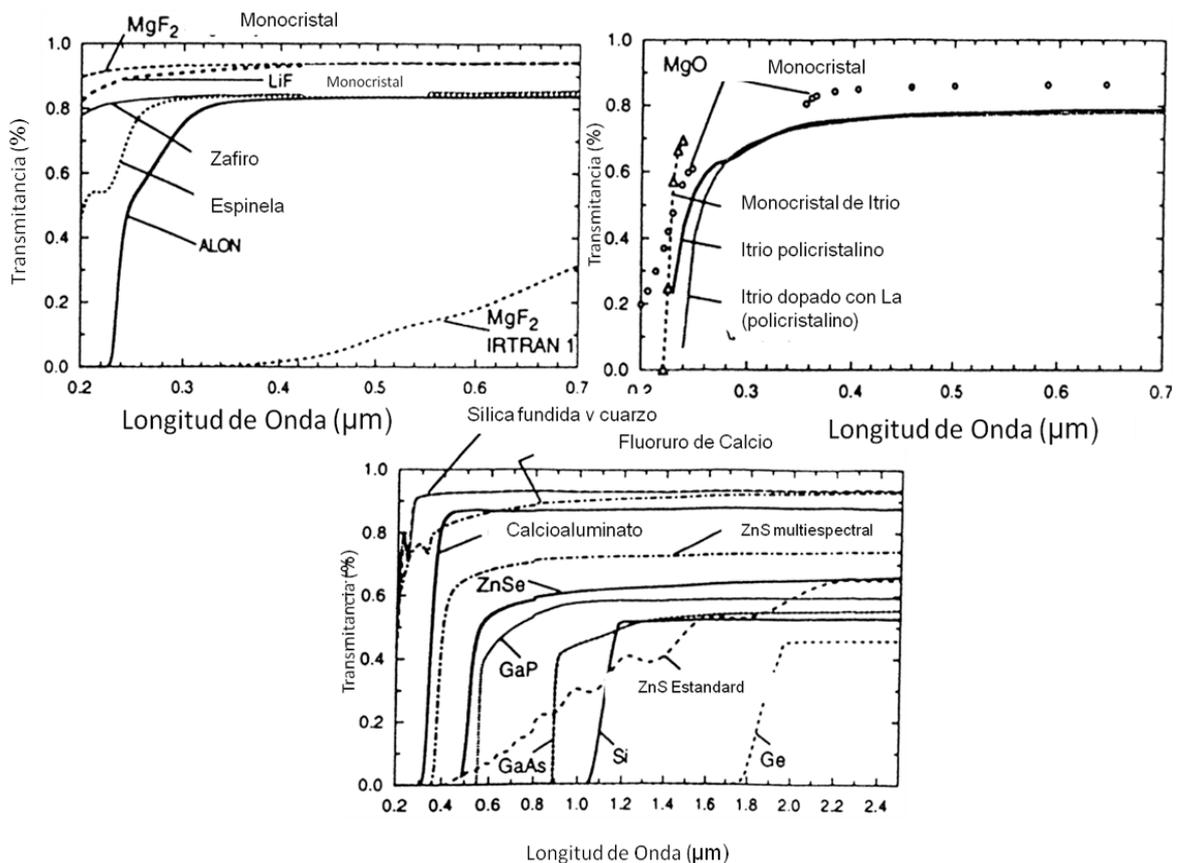


Figura 54. Espectro de Transmitancia Uv-vis para diferentes materiales [5].

## 9. Conclusiones.

- Se logró la síntesis de los vidrios en el sistema  $10\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5-(80-x)\text{GeO}_2$  ( $x = 0, 5, 10, 15\%$  en peso), tal y como lo demostraron los resultados de DRX y DTA.
- Con la técnica de Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos-X se corroboró la existencia de cada uno de los componentes en el vidrio:
  - El ión Nb se encuentra en estado de oxidación +5 y en coordinación octaédrica.
  - Se observó que con la adición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se favoreció la coordinación tetraédrica del Germanio,
  - Se registró un incremento en el número de oxígenos no enlazantes (NBO's) debido a la adición de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- La Resistencia Climática mejoró con la adición del óxido de Niobio ya que va de una pérdida en peso del 18.39% para el 0%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a 1.35% para el 15%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- La Dureza del material tiende a aumentar hasta un 14% con la adición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

- La densidad y el índice de refracción tienden a aumentar conforme se incrementa el contenido de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- Por debajo de los 3  $\mu\text{m}$  se obtiene el mayor Porcentaje de Transmitancia, teniendo su línea de corte hasta los 0.29  $\mu\text{m}$ , siendo el máximo de 90.5% para el vidrio con 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y el mínimo de 83% para el vidrio con 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- El vidrio de composición de 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , presenta una dureza superior y alta Transmitancia en la longitud de onda infrarrojo que puede competir con varios de los materiales ventana que actualmente están disponibles.

## **10. PROSPECTIVAS.**

Algunas sugerencias que favorecerían a complementar la investigación sería en primer lugar realizar un estudio por Espectroscopia RAMAN con la finalidad de evaluar el tipo de enlaces formados de los diferentes componentes, comparar estos resultados con literatura y establecer con la ayuda de IR y XPS la posible estructura formada.

Con la finalidad de observar si la absorción de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, es debido a contaminación ambiental, se podría realizar un tratamiento de purificación al vidrio para eliminar esta contaminación y realizar la medición de Transmitancia en atmósfera inerte.

Para medir todas las propiedades (dureza, Transmitancia, densidad índice de refracción y durabilidad química) en las condiciones adecuadas, sería necesario conocer las dimensiones mínimas del material (espesor y diámetro) y en literatura se maneja que a partir del módulo de ruptura se pueden conocer ambos.

Con el objetivo de establecer cual composición presenta las mejores propiedades de dureza, durabilidad química, índice de refracción, densidad, módulo de ruptura y Transmitancia, ayudaría en una gran medida variar la composición en un amplio rango de composiciones,.

La dureza viene reportada en unidades Knoop para materiales ópticos utilizados como materiales ventana, por lo que al realizar dicha prueba se podría comparar directamente el vidrio obtenido con los materiales ya existentes.

La medición del coeficiente de expansión contribuiría en gran medida a calcular la densidad de una manera más exacta, además de conocerse este parámetro se podría ver la influencia del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en la estructura.

## 11. Referencias.

- [1] X.H. Zhang, L. Calvez, V. Seznec, H.L. Ma, S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, J. Lucas; **Infrared transmitting glasses and glass-ceramics**; **Journal of Non-Crystalline Solids**; Vol 352; 2006; pág. 2411–2415.
- [2] [www.publico.es/ciencias/346220/el-sucesor-del-hubble-peligra-por-falta-de-fondos](http://www.publico.es/ciencias/346220/el-sucesor-del-hubble-peligra-por-falta-de-fondos).
- [3] [mx.globedia.com/ingenieros-reparan-telescopio-herschel-tiempo-observar-orion](http://mx.globedia.com/ingenieros-reparan-telescopio-herschel-tiempo-observar-orion).
- [4] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A.J. Faber, X.H. Zhang, W. Geliesen, J. Lucas; **Te-rich Ge–Te–Se glass for the CO<sub>2</sub> infrared detection at 15 μm**; **Journal of Non-Crystalline Solids**; Vol. 355; 2009; pág. 2074–2078.
- [5] D. C. Harris; **Materials for Infrared Windows and Domes Properties and Performance**; SPIE – The International Society for Optical Engineering; Vol. 2; 1999; pág. 3.
- [6] [www.termografia.com](http://www.termografia.com); Compañía SI Termografía Infrarroja; 19 de Enero de 2010; 23:04.
- [7] B. Tang, C. Wu, J. Li, Y. Fan, H. Hu, L. Zhang; **Large-size oxyfluoride glasses used for vis–IR-transmitting windows**; **Journal of Non-Crystalline Solids**; Vol 355; 2009; pág. 2006–2009.
- [8] **Ion-exchangeable germanate method for strengthened germanate glass articles**; US Patent 4849002; 1989.
- [9] V. N. Sigaev, P. D. Sarkisov, M. V. Kupriyanova, Yu. A. Spiridonov, E. V. Lopatina, S. Yu. Stefanovich, V. I. Molev P. Pernice, and A. Aronne; **Crystallization and Nonlinear Optical Properties of Potassium Niobium Silicate Glasses**; **Glass Physics and Chemistry**, 27, 6, 2001, pág. 497–503.
- [10] M.C. Ching; **Crystallization behavior and microstructure of lithium – calcium aluminogermanate glasses**; **J. Mat. Res**; Vol. 12, N<sup>o</sup> 11; 1997; pág. 3158- 3164.

- [11] G. Lin, B. Zhu, S. Zhu, H. Yang, J. Qiu; **Tuneable Luminescence of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>**; J. Optical Soc. Am; Vol 15, N° 25; 2007; pág. 16980-16985.
- [12] A. Margaryan y M. A. Pillavin; **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**; Microelectronics Journal, 25, 1994, pág. 462.
- [13] M. L. F. Nascimento, E. D. Nascimento, S. Watanabe; **Universal curve of ionic conductivities in binary alkali germanate glasses**; J. Mat. Chem. and Physics; 96; 2006; pág. 55-58.
- [14] <http://www.uv.es/marinjl/electro/opto.html>.
- [15] [www.monografias.com](http://www.monografias.com).
- [16] [es.wikipedia.org/wiki/Archivo:FIBRA\\_OPTICA\\_DEFRACCION.JPG](http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:FIBRA_OPTICA_DEFRACCION.JPG).
- [17] [www.textoscientíficos.com](http://www.textoscientíficos.com)
- [18] Enciclopedia Salvat. Ciencia y Tecnología; Tomo 6, Sección Fibra Óptica.
- [19] <http://lanic.utexas.edu/la/Mexico/telecom/cap2.html>
- [20] M. Córdoba, E. Castellarin; **Procesos de fabricación de fibras ópticas**; Tesina; Departamento de Investigación de Belgrano Argentina; 2003.
- [21] **Principles of Naval Weapons Systems**. Naval Institute Press, Annapolis, Maryland. Fourth printing 1988.
- [22] J. E. Novion; **Anteproyecto Preliminar con un solo Curso de Acción para Reemplazo Misil Seacat en la Escuadra; Misil Blowpipe en el CIM y dotar a la Aviación Naval de un Misil aire-aire para ser llevado en helicópteros**; Trabajo profesional para ascender al grado de Teniente Primero, 1996.
- [23] [www.camaras-termograficas.com](http://www.camaras-termograficas.com); 28 de Enero 2010; 3:00 am.
- [24] F. Amon, N. Bryner, A. Hamins; **Thermal Imaging Research Needs for First Responders: Workshop Proceedings**; NIST Special Publication; 1040; (2005).
- [25] F. Navarro, **El Vidrio**, Segunda Edición. Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio. Madrid, 1991.
- [26] a) W. H. Zachariasen et al; Z. Kristallogr; 67; 1928; pág. 226.  
b) A. W. Laubengayer y D. S. Morton; J. Am. Chem. Soc.; 54; 1932; pág. 2303.
- [27] M. K. Murthy y B. Scrogie; **Properties and structure of glasses in the system M<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> (M=Li, Na, K)**; Physics and chemistry of Glasses; 6, 5; 1965; pág. 162-167.

- [28] K. S. Henderson, M. E. Fleet; **The structure of glasses along the Na<sub>2</sub>O – GeO<sub>2</sub> join**; J. Non-Cryst. Solids ; 134; 1991; pág. 259-269.
- [29] A. C. Hannon, D. D. Martino, L. F. Santos, R. M. Almeida; **A model for the Ge–O coordination in germanate glasses**; Journal of Non-crystalline solids; 353; 2007; 1688-1694.
- [30] S. Sakka y K. Kamiya; **Thermal expansion of TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> – GeO<sub>2</sub> glasses** J Non-Cryst. Solids; 52; 1982, pág. 357-363.
- [31] S. Kumar, S. Murugavel, K. J. Rao; **Absence of Germanate Anomaly in Ternary Lithium Germanophosphate Glasses: Modification Behavior of Mixed Glass System of Strong and Fragile Formers**; J. Phys. Chem. B; 105; 2001; pág 5862-5873.
- [32] M. S. Abo-Naf, H. Darwish, M. M. El-Desoky; **Properties and structure of germanium-containing lithium aluminoborate glass**; J. Mat. Sci in electronics; 13; 2002; pág. 537-542.
- [33] B. H. Lindquist y J. E. Shelby; **Formation and properties of rare earth gallio germanate and aluminogermanate glass**; Physics and Chemistry Glasses; 34, 1; 1994, pág. 1-5.
- [34] M. C. Wang, J. S. Wang y M. H. Hon; **Effect of Na<sub>2</sub>O Addition on the Properties and Structure of Germanate Glass**; Ceramics International, 21, 1995; pág. 113-118.
- [35] Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Versamis, E. I. Kamitsos; **Density of alkali germanate glasses related to structure**; Non-Crystalline Solids; 2001; pág. 244-245.
- [36] Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Versamis, E. I. Kamitsos; **Medium range order in glass and the “germanate anomaly effect”**; Chemical Physics Letters; 359; 2002; pág. 246-252.
- [37] A. Marotta. P. Pernice, A. Arone y M. Catauro; **Gel Synthesis and Crystallization of Lithium-Germanate glass powder**; J. of Sol-Gel Sci and technology; 2; 1994; pág. 871-874.
- [38] M. Catauro, A. Aronne, P. Pernice, A. Marotta; **Gel Synthesis and crystallization of glass powders in the Li<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Na<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub> composition range**; J. Mat. Sci Letters; 15; 1996; pág. 817-819.
- [39] J. S. Wang, M. C. Wang, M. H. Hon; **Low cost and environmentally improved infrared transmitting germanate glass**; United State Patent 5837628; 1998.
- [40] N.V. Golubev, V.N. Sigaev, S.Yu. Stefanovich, T. Honma, T. Komatsu; **Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of**

**lithium niobium germanate glasses**; Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 17; 2008; pág. 1909-1914.

[41] Y. Yang, S. Baccaro, A. Cecilia, J. Rao, J. Zhang, F. Xia, G. Chen; **Radiation-induced transmission spectral variations of Ce<sup>3+</sup>-doped heavy germanate glasses**; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research; 537; 2005; pág. 435-438.

[42] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, S. Khasa; **Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the optical band gap and electrical conductivity of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**; Seminario Internacional sobre Ciencia y Tecnología de Materiales Vítreos; 2009; pág. 1-4.

[43] B. V. R. Chowdari, Z. Rong; **Studies on the role R<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (R=Ga and Cr, n=3; R=Nb and Ta, n=5) 0.5Li<sub>2</sub>O-0.5{xR<sub>2</sub>O<sub>n</sub>-(1-x)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>} glass system**; Materials Science and Engineering B; 53; 1998; pág. 241-255.

[44] V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugère, G. L. Flem; **Second harmonic generation optimization in thermally poled borophosphate glasses and characterization by XANES and XPS**; Journal of Non-Crystalline Solids; 270; 2000; pág. 223-233.

[45] K. Narita, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu; **Unique crystallization and formation of nonlinear optical (Na,K)NbO<sub>3</sub> phases in (Na,K)NbGeO<sub>5</sub> glasses**; Optical Materials; 25; 2004; pág. 393-400.

[46] I. O. Mazali, L. C. Baborbosa, O. L. Alves; **Preparation and characterization of nes niophosphate glasses in the Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system**; J. Mat. Science; 39; 2004; pág. 1987-1995.

[47] M. A. Villegas, J. M. Fernández; **Physical and structural properties of glasses in the TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system**; Journal of the European Ceramic Society; 27; 2007; pág. 2715-2723.

[48] A. Flambard, J.J. Videau, L. Delevoye, T. Cardinal, C. Labrugère, C.A. Riveroc, M. Couzi, L. Montagne; **Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses**; Journal of Non-Crystalline Solids; 2008, pág. 3540-3547.

[49] T. Okkada, T. Honma, T. Komatsu; **Synthesis and Li<sup>+</sup> ion conductivity of Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass-ceramics**; Material Research Bulletin; 45; 2010; pág. 1443-1448.

[50] S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V. Bhatnagar; **Influence of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the structure, optical and electrical properties of alkaline borate glasses**; Materials Chemistry and Physics; 120; 2010; pág. 381-386.

[51] M. L. Moreira, S. A. Pianaro, S. S. Cava, S. M. Tebcherani, N. Diaz-Mora, I. Núñez, M. Peiró, E. Navarro, J. B. Carda; **Desarrollo de materiales vitrocerámicos de elevada dureza basados en los sistemas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**; Tecnología Cerámica; 326; 2005; pág. 73-80.

- [52] B. Samuneva, St. Kralchev, V. Dimitrov; **Structure and optical properties of niobium silicate glasses**; Journal of Non-Crystalline Solids; 129, 1-3; 1991; pág. 54-63.
- [53] E. Marenga, C. Aruta, E. Fanelli, M. Barra, P. Pernice, A. Aronne; **Sol-gel synthesis of nanocomposite materials base on lithium niobate nanocrystals dispersed in a silica glass matrix**; J. Solid State Chem; 182; 2009; pág. 1229-1234.
- [54] P. W. Wang, Y. Qi, D. O. Henderson; **Oxygen bonding in GeO<sub>2</sub> glass**; J. Non-Crystalline Solids; 224; 1998; pág. 31-35.
- [55] B. V. R. Chowdari, G. V. S. Rao, G. Y. H. Lee; **XPS and ionic conductivity studies on Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –(TiO<sub>2</sub> or GeO<sub>2</sub>)–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass–ceramics**; J. Solids State Ionics; 136-137; 2000; pág. 1067-1075.
- [56] A. Mekki, D. Holland, Kh. A. Ziq, C. F. McConville; **Structural and magnetic properties of sodium iron germanate glasses**; J. Non-Crystalline Solids; 272; 2000; pág. 179-190.
- [57] A. Mekki, G. D. Khattak, D. Holland, M. Chinkhota, L. E. Wenger; **Structure and magnetic properties of vanadium–sodium silicate glasses**; Journal of Non-Crystalline Solids; 318; 2003; pág. 193-201.
- [58] Jie Fu; **Fast Li<sup>+</sup> ion conducting glass-ceramics in the system Li<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–GeO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**; Solid State Ionic; 104; 1997; pág.191-194.
- [59] C. K. Lee, A. R. West; **Synthesis and Properties of a New Family of Phases, Li<sub>3</sub>XYO<sub>5</sub>: X = Al, Ga; Y = Si, Ge**; J. Mater. Chem; Vol 1, N<sup>o</sup> 4; 1991; pág. 595-596
- [60] C. K. Lee, A. R. West; **γ-Li<sub>4-3x</sub>Al<sub>x</sub>GeO<sub>4</sub> Solid Electrolytes: Phase Equilibria, Conductivity and Glass-Transition-Like Behaviour**; J. Mater. Chem.; Vol 3, N<sup>o</sup>2; 1993; pág. 191-196.
- [61] [www.schott.com](http://www.schott.com), Technical Information; Optical Devices; Chemical Properties for glasses; Chemical Resistance; 2004; pág 2-3.
- [62] X. Shen, Q. Nie, T. Xu, S. Dai, G. Li, X. Wang; **Effect of Ce<sup>3+</sup> on the spectroscopic properties in Er<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Li<sub>2</sub>O**; Journal of Luminescence; 126; 2007; pág. 273-277.
- [63] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben; **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**; Perkin-Elmer Cooperation Physical Electronics Division; segunda edición; E. U. A; 1992; pág. 34,35, 44, 45, 54, 55, 92, 93, 110, 111.
- [64] R. Santos, J. Bastos, L. F. Santos, R. M. Almeida; **Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes**; Ciencia y Tecnologia de los Materiales; Vol. 21; No. ½; 2009; pág. 11-26.

[65] C. Zhao, G. F. Yang, Q. Y. Zhang, Z. H. Jiang; **Spectroscopic properties of GeO<sub>2</sub>- and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-modified tellurite glasses doped with Er<sup>3+</sup>**; Journal of Alloys and Compounds; Vol. 461; 2008; pág. 617-622.

[66] K. Kobayashi; **Development of infrared transmitting glasses**; Journal of Non-Crystalline Solids; 316; 2003; pág 403-406.

[67] S. S. Bayya, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, J. A. Wojcik; **Infrared Transparent Germanate Glass-Ceramics**; J. Am. Ceram; 2002; pág. 3114-3116.

[68] [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com) 24 enero de 2010 a las 22:36; Basic Principles and Materials, Capítulo 5 Optical Materials and their Properties, 2007; pág 257 y 258.

[69] M. A. Heald, J. B. Marion, **“Classical Electromagnetic Radiation”**, (Academic Press); Capítulo 6.

[70] Skoog, Holler, Nieman, **“Principios de Análisis Instrumental”**, McGraw Hill, 5ª Ed, 291-316, 864-869, (2001).

[71] [www.wikipedia.com/durezavicker](http://www.wikipedia.com/durezavicker)

[72] B. L. Worsnop y H. T. Flint, **Curso superior de física práctica**, Buenos Aires Argentina, 2001.

[73] [campus.usal.es/~Inorganica/zona-alumnos/erftecnespec/Refractometria.pdf](http://campus.usal.es/~Inorganica/zona-alumnos/erftecnespec/Refractometria.pdf)

[74] W. D. Nesse; **Introduction to Optical Mineralogy**; Oxford University Press; University of Northern Colorado, New York; 1986; pág. 24 – 27.

[75] [http://edison.upc.edu/curs/llum/luz\\_vision/luz.html](http://edison.upc.edu/curs/llum/luz_vision/luz.html)

[76] Sears y Zemansky; **Física Universitaria con Física Moderna**; Volumen 2; decimosegunda edición. Año 2009.

## **APÉNDICE A: FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS.**

### **DIFRACCIÓN DE RAYOS-X MÉTODO DE POLVOS.**

Los Rayos-X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los Rayos-X comprende desde aproximadamente  $10^{-5}$  hasta  $100 \text{ \AA}$ ; sin embargo, la espectroscopia de Rayos-X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente  $0.1 \text{ \AA}$  a  $25 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ ).

La espectroscopia de Rayos-X, al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética [70].

La técnica experimental de espectrometría atómica de Rayos-X que se utilizó para la investigación fue la Difracción de Rayos-X, basada en la Ley de Bragg [70].

### ***Ley de Bragg***

Su fundamento consiste en que cuando un haz de Rayos-X choca contra una superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 55). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión.

Los requisitos para la difracción de Rayos-X son: primero que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y en segundo lugar, que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de manera muy regular.

En 1912 W. L. Bragg trató la difracción de Rayos-X por cristales como muestra la Figura 55. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos O, P, y R de la Figura 55, siempre y cuando la trayectoria sea igual a dos veces la distancia entre dos planos o a  $n$  veces la longitud de onda (ecuación 6):

$$\mathbf{AP + PC = n\lambda} \quad [6]$$

Donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  es la longitud de onda, por lo que la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X.

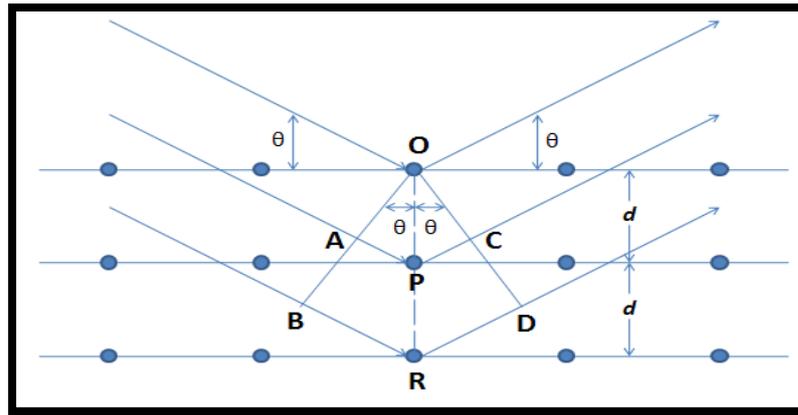


Figura 55. Difracción de Rayos-X para un cristal [70].

Tomando en cuenta también con base a esta figura que:  $AP = PC = d \text{ sen } \theta$ .

Donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Entonces, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva de un haz que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del cristal, queda expresado en la ecuación 7:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad [7]$$

Ecuación conocida como la Ley de Bragg, ésta indica la diferencia de la trayectoria entre 2 rayos difractados y entre 2 planos de la misma forma.

Donde:

$n$  = orden de reflexión y puede tomar cualquier valor de un número entero partiendo desde 1 (1, 2, 3, etc....)

$\lambda$  = es la longitud de onda

$d$  = distancia interplanar

$\text{sen } \theta \leq 1$ , equivale al número de  $\lambda$  de diferencia en la trayectoria descrita por los rayos difractados por átomos localizados en los planos adyacentes.

Cabe señalar que los Rayos-X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a la dispersión. Cuando los Rayos-X son dispersados por el entorno del material, tienen lugar interferencias entre los rayos dispersados, debido a las distancias entre los centros de dispersión y como resultado se da el fenómeno de la difracción [70].

### **ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS).**

Esta técnica fue desarrollada en los años 60's por Kai Siegbahn y su grupo de investigación en la Universidad de Uppsala, Suecia. La técnica fue primeramente conocida por el acrónimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). La fabricación a escala comercial de equipos de análisis de superficie en la década de 1970 permitió la colocación de equipos en los laboratorios de todo el mundo. En 1981, Siegbahn ganó el premio Nobel de Física por el trabajo con XPS [63].

#### ***Principio de la Técnica***

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos y se analiza la energía de los electrones detectados. Las fuentes más comunes utilizadas son las Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones tienen una potencia de operación limitada en un sólido del orden de 1-10 micrómetros. Esta interacción con los átomos en la superficie causa que los electrones sean emitidos por el efecto fotoeléctrico (Figura 56).

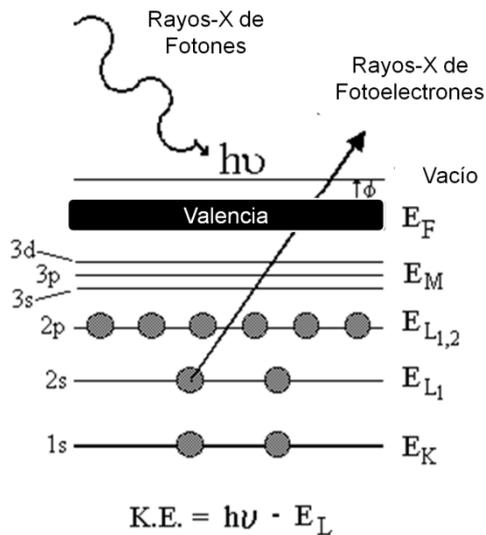


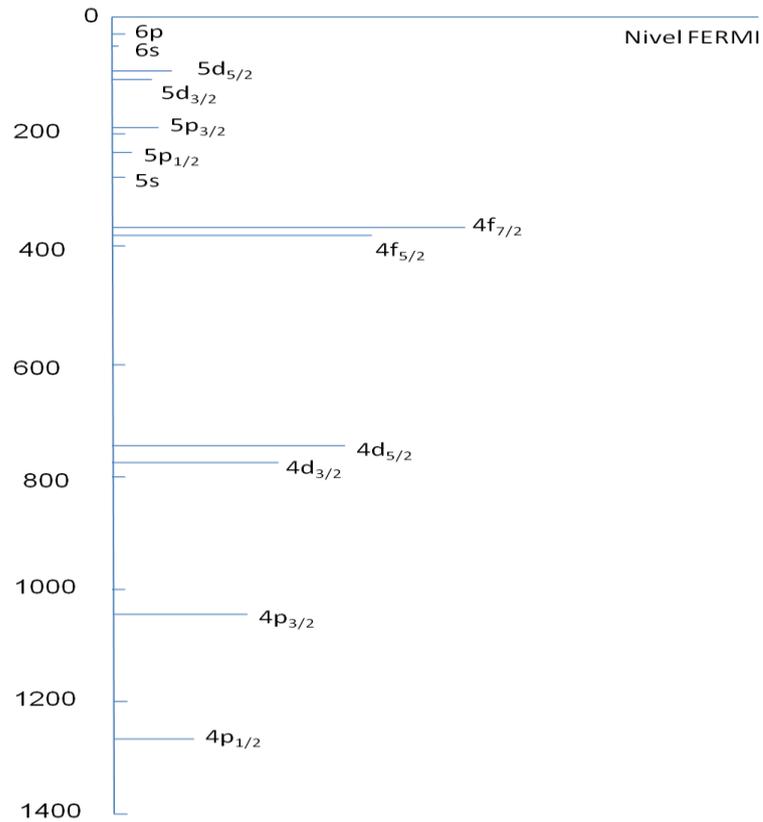
Figura 56. Proceso de Emisión XPS [63].

Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con cierta energía de enlace BE, la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, como resultado de la emisión de un fotoelectrón emitido, este tiene una energía cinética (KE) que es dada por la siguiente ecuación:

$$KE = h\nu - BE - \varphi \quad [8]$$

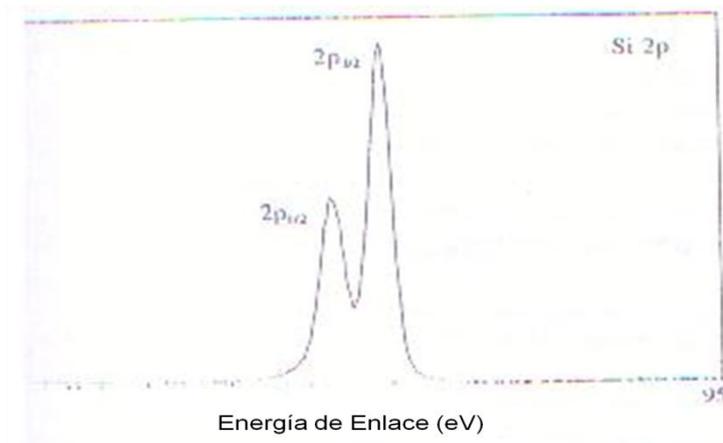
donde  $\varphi$  es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante. La energía de enlace puede ser considerada como la diferencia entre los estados inicial y final después de que el fotoelectrón tiene lugar en el átomo. Debido a que cada elemento tiene una energía de enlace única que corresponde a una variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos [63].

Sin embargo, hay una diferente probabilidad o sección transversal para cada estado final (Figura 57), donde el nivel de Fermi corresponde a una energía de enlace 0 y la profundidad por debajo de este nivel indica la energía relativa del ión que queda después de la emisión, o la energía de enlace del electrón.



**Figura 57.** Energías de Enlace relativas y secciones transversales de ionización para el Uranio [63].

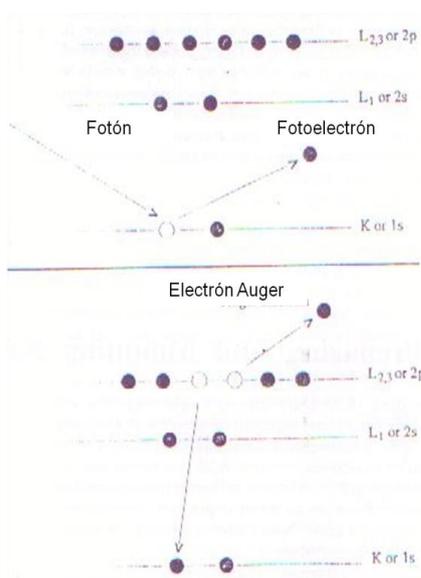
Las longitudes de las líneas indican las probabilidades relativas de los distintos procesos de ionización. Los niveles p, d, f se dividen en la ionización, dejando vacancias en los  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$ ,  $f_{7/2}$ . Las relaciones de la división espín-orbital es 1:2 para los niveles p, 2:3 para los niveles d y 3:4 para los niveles f. como ejemplo de la división spín-orbital del Si 2p es mostrado en la Figura 58.



**Figura 58.** Espectro de Alta resolución de un monocristal de Si [63].

Variaciones en la energía de enlace (corrimiento químico) surgen de las diferencias en el potencial químico y polarizabilidad de los compuestos. Estos corrimientos químicos pueden ser usados para identificar los estados químicos de los materiales que son analizados.

Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoelectrónico, los fotoelectrones Auger también pueden ser emitidos, debido a la relajación de los iones excitados que quedan después del proceso de fotoemisión. Esta emisión electrónica Auger ocurre alrededor de los  $10^{-14}$  segundos después del evento fotoeléctrico. En el proceso Auger (Figura 59) un electrón exterior cae en un orbital interno vacante y un segundo electrón es simultáneamente emitido llevándose el exceso de energía. El electrón Auger posee una energía cinética igual a la diferencia entre la energía inicial del ión y el doble de la final del ión cargado, y es independiente del modo de ionización inicial. Esta ionización deja 2 electrones emitidos – un fotoelectrón y un electrón Auger. La suma de los electrones emitidos no puede exceder la energía de los fotones ionizados [63].



**Figura 59.** Proceso de emisión XPS (parte superior); proceso de relajación ambos para un modelo atómico [63].

## **Nomenclatura Auger**

K – 1s

L<sub>I</sub> – 2s

L<sub>2,3</sub> – 2p

M<sub>I</sub> – 3s

M<sub>2,3</sub> – 3p

V – Banda de Valencia.

## **ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.**

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado [70].

Normalmente el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar una termograma diferencial.

### ***Principios Generales***

Los picos del análisis térmico diferencial son el resultado tanto de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra.

Entre los procesos físicos que son endotérmicos se incluyen la fusión, la vaporización, la sublimación, la absorción y la desorción. La adsorción y la cristalización son generalmente procesos exotérmicos.

Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno, la polimerización y las reacciones catalíticas.

Las áreas de los picos en los termogramas diferenciales dependen de la masa de la muestra  $m$ , de la entalpía  $\Delta H$ , del proceso químico o físico y de ciertos factores geométricos y de conductividad calorífica. Estas variables están relacionadas por la ecuación 9:

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H \quad [9]$$

Donde  $A$  es el área del pico,  $G$  es un factor calibrado que depende de la geometría de la muestra ( $G$  del equipo) y  $k$  es una constante relacionada con la conductividad térmica de la muestra [70].

Las medidas térmicas diferenciales han sido utilizadas en estudios sobre el comportamiento de compuestos inorgánicos puros al igual que otras sustancias inorgánicas, tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicos, catalizadores y vidrios. Se obtiene información de procesos tales como desolvatación, fusión, deshidratación, oxidación, reducción, adsorción y reacciones en estado sólido. El método térmico diferencial proporciona una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos orgánicos.

## **DURABILIDAD QUÍMICA DEL VIDRIO.**

Los vidrios ópticos adquieren sus propiedades a través de su composición química, los procesos de fusión y a través de los métodos de acabado. Con la finalidad de obtener determinadas propiedades ópticas, casi siempre debe ser sacrificada la composición química lo que da lugar a productos con menor resistencia química. Por esta razón hay una gama relativamente amplia de resistencia de los diferentes vidrios ópticos con referencia a las influencias del medio ambiente y las demandas químicas [61].

El agua (H<sub>2</sub>O) siempre juega un papel decisivo. La cantidad de agua también es importante: por ejemplo cuando el vidrio es lavado de vidrio en agua, o si sólo un poco de agua está presente, por ejemplo la humedad en el aire, la transpiración, o la condensación.

El valor del pH de las soluciones que contienen una gran cantidad de agua se mantiene prácticamente sin cambios durante la reacción con el vidrio. Una reacción alcalina puede resultar cuando el agua se enriquece con la migración de los iones alcalinos del vidrio.

Un cambio en la humedad y la temperatura en la superficie del vidrio puede conducir a la corrosión localizada, la cual es caracterizada por el ensayo de resistencia climática [61].

La influencia del vapor de agua en el aire, especialmente bajo condiciones de alta humedad relativa y la temperatura alta, puede causar un cambio en la superficie de cristal en forma de una película opaca que por lo general no puede ser borrada. Bajo condiciones atmosféricas normales esos cambios se

producen lentamente, incluso en vidrios sensibles. Esto se debe a una reacción con una pequeña cantidad de agua neutra.

Un procedimiento acelerado que se utiliza para probar la resistencia climática de los vidrios, es utilizar muestras en forma de discos pulidos sin recubrimiento los cuales se exponen a una atmósfera saturada de vapor de agua, a temperaturas de entre los 40 ° C y 50 ° C por hora. Dado que el aumento de la temperatura de los discos de vidrio sigue a la de la atmósfera, el agua se condensa en los vidrios durante la fase de calentamiento. En la fase de enfriamiento la temperatura de la atmósfera inicialmente cae más rápido que el en las discos de vidrio provocando un secado de la superficie del vidrio [61].

Después de un tiempo de exposición de 30 horas, los vidrios son removidos de la cámara climática. La diferencia entre el  $\Delta H$  de la niebla, antes y después de la prueba se utiliza como una medida del cambio de la superficie resultante. Las clasificaciones se realizan basándose en el aumento de los  $\Delta H$  de la transmisión de la niebla después de un período de 30 horas de prueba [61].

### **MICRODUREZA DE VICKERS (*HV*)**

El ensayo de dureza Vickers, llamado también ensayo universal, es un método para medir la dureza de los materiales. El método Vickers tiene dos intervalos distintos de fuerzas, micro (10g a 1000g) y macro (1kg a 100 kg), para cubrir todas las necesidades del ensayo.

En el ensayo de dureza Vickers, un penetrador de diamante piramidal con un ángulo de 136° entre las caras opuestas en el vértice es presionado contra la

superficie de la muestra utilizando una fuerza  $F$  determinada (Figura 60), y, una vez que se ha retirado, se miden ópticamente las diagonales  $d_1$  y  $d_2$  de la huella de forma cuadrada que deja en la muestra (Figura 61). La duración de la aplicación de la carga es de 2 a 8 segundos, y esta carga se mantiene durante 10 a 15 segundos [71].

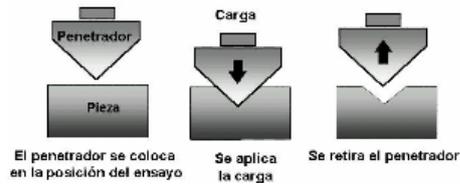


Figura 60. Ensayo de dureza de Vickers [76].

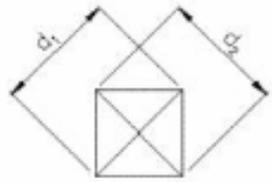


Figura 61. Diagonales de la huella del ensayo de dureza de Vickers [71].

El resultado de dureza Vickers (HV) viene dado por la ecuación 10 [71]:

$$HV = 0.102 \times \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^3} \quad [10]$$

Siendo  $d$  la media aritmética (en mm) de las dos diagonales  $d_1$  y  $d_2$ .

## DENSIDAD POR EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES.

El método de Arquímedes está vinculado al cálculo de la densidad de diversos objetos que se encuentran en la naturaleza. La densidad se define como la masa por unidad de volumen y es una propiedad intensiva de los cuerpos, que

no depende de la cantidad de materia de los mismos. Cada elemento de la naturaleza tiene una densidad que le es característica y única.

Al sumergir un cuerpo en un vaso de agua, el agua ejercerá un empuje sobre el cuerpo. Si recordamos la tercera ley de Newton (acción y reacción) podremos determinar que entonces el cuerpo reaccionará sobre el agua con idéntica fuerza y sentido contrario. Si colocamos el vaso de agua sobre una balanza, podremos medir el exceso de masa que la balanza registra, cuando se introduce el cuerpo en el agua [72].

El incremento del empuje mostrado por la balanza, es una consecuencia de la tercera ley de Newton. Justamente, el tener un vaso de agua sobre la balanza y al sumergir un objeto en él, el agua ejercía un empuje ( $E$ ) sobre el cuerpo de manera tal que este último reacciona con una fuerza igual y opuesta sobre el agua, por lo que el valor que refleja la balanza es equivalente a  $m_e$  (ecuación 11) (Figura 62).

$$E = m_e \cdot g \quad [11]$$

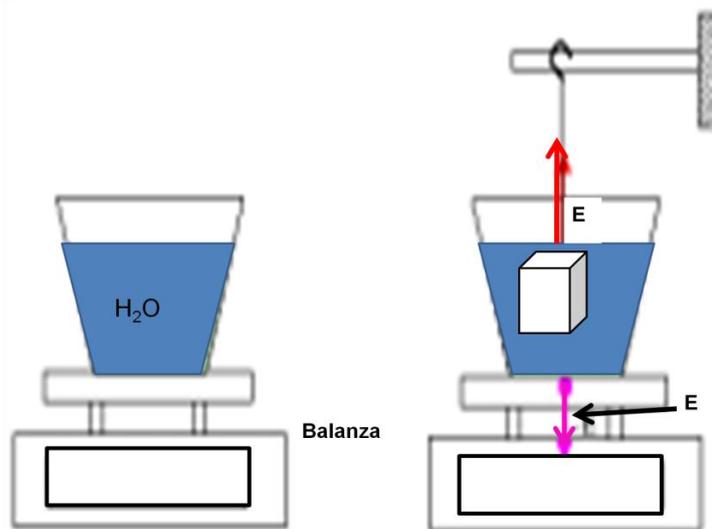


Figura 62. Densidad de un objeto aplicando el método de Arquímedes [72].

A partir de la Figura 62 se puede decir que la relación entre el  $m_\epsilon$  y el volumen del sólido sumergido es directamente proporcional; lo que quiere decir que cuanto mayor sea la longitud del cilindro dentro del agua, más grande será el valor de la fuerza de empuje que indicará la balanza (ecuación 12 y 13) [72].

$$E = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} \cdot g \quad [12]$$

$$m_\epsilon = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} \quad [13]$$

Al Introducir el cuerpo en el agua es posible determinar el valor del empuje del agua sobre el cuerpo ( $m_\epsilon$ ) según el principio de Arquímedes (ecuación 14).

$$m_\epsilon = V_{\text{cuerpo}} \cdot \rho_{\text{agua}} = (m_{\text{cuerpo}} / \rho_{\text{cuerpo}}) \rho_{\text{agua}} \quad [14]$$

De esta ecuación se deduce que:

$$\rho_{\text{cuerpo}} = (m_{\text{cuerpo}} / m_\epsilon) \rho_{\text{agua}} \quad [15]$$

### ***REFRACTOMETRIA (REFRACTÓMETRO ABBE).***

Un rayo de luz que pasa oblicuamente desde un medio hacia otro de diferente densidad, cambia su dirección cuando traspasa la superficie. Este cambio en la dirección se denomina refracción. Cuando el segundo medio es más denso que el primero, el rayo se aproxima a la perpendicular trazada sobre la superficie divisoria en el punto de incidencia. La causa fundamental de este cambio en la dirección se debe al cambio en la velocidad de la luz que se hace más lenta cuanto más denso sea el medio por el que pasa el haz. La luz amarilla de la lámpara de sodio disminuye su velocidad desde  $3 \times 10^{10}$  cm/s en el vacío hasta  $2.25 \times 10^{10}$  cm/s en el agua. El ángulo formado entre el rayo en el

primer medio y la perpendicular se llama ángulo de incidencia,  $i$ , mientras que el correspondiente ángulo en el segundo medio se denomina ángulo de refracción,  $r$ . El índice de refracción,  $n$ , es la razón entre las velocidades de la luz en ambos medios. La ley de Snell representa a este índice como la razón de los senos de los ángulos de incidencia y refracción (Figura 63) [73]:

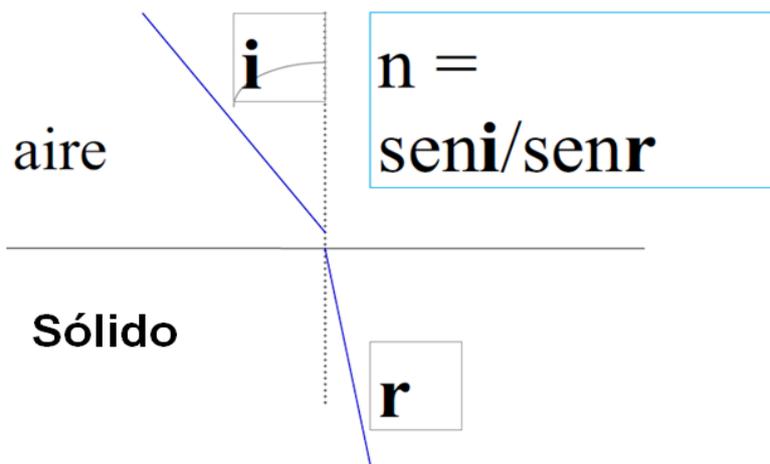


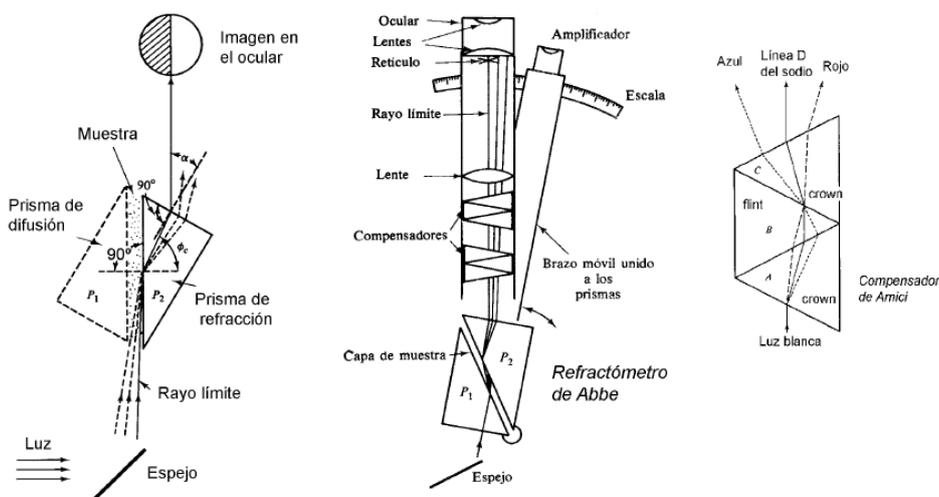
Figura 63. Representación esquemática de la ley de Snell [73].

Es una constante adimensional por lo tanto, cuyo valor para una luz de una determinada longitud de onda viene determinada por las características del medio líquido o sólido y el aire como medio de referencia. El símbolo  $n_D^{20}$ , por ejemplo, se refiere a la medida a 20 °C del índice para las líneas D del sodio. La mayoría de los índices de refracción recogidos en la bibliografía se refieren a estas condiciones. Ejemplos: Agua, 1.33; vidrio “crown”, 1.50;  $CS_2$ , 1.63; vidrio “Flint”, 1.75; diamante, 2.42; rutilo ( $TiO_2$ ), 2.60-2.90.

### ***Refractómetros de ángulo límite***

En estos aparatos se observa el campo del ocular dividido en una zona oscura y otra clara. La separación entre ambas corresponde al rayo límite. El rayo límite se puede visualizar en el esquema siguiente (Figura 64). La luz pasa

a través de una capa delgada de muestra (0.1 mm) y entra en el prisma de difracción  $P_2$ . El prisma  $P_1$  es de difusión de manera que muestra una superficie rugosa y actúa como fuente de un número infinito de rayos que entran en la muestra en todas direcciones. La radiación que únicamente roza la superficie del prisma  $P_2$  penetra en él formando un ángulo  $\theta_c$  llamado ángulo límite o crítico y su valor depende de la longitud de onda y de los índices de refracción de la muestra y del prisma. Ningún rayo puede formar un ángulo superior al límite ya que la fuente de tales rayos no penetra en el prisma y todos los demás rayos que penetran en el prisma se refractan según ángulos menores (a la derecha), que el ángulo límite, e iluminarán la parte derecha del ocular. La zona de la izquierda permanece oscura ya que no se refractan rayos a ángulos superiores al límite. La medida de este ángulo permite medir el índice de refracción de la muestra. En un aparato de Abbé, lo que se mide es  $\theta$  que es el complementario de  $\theta_c$ , y es el ángulo con el que emergen los rayos del prisma  $P_2$ . La mayoría de los refractómetros utilizan este principio y los más importantes son los de Abbé, Pulfrich y los de inmersión [73].



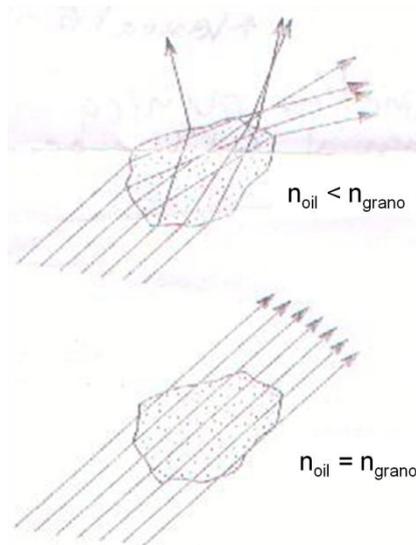
**Figura 64.** Esquema interno de un Refractómetro ABBE [73].

### ***Refractómetro de Abbé.***

En la Figura anterior aparece un esquema que muestra dos prismas articulados entre los cuales se coloca la muestra. Por el centro de los prismas pasa un eje que permite mover el prisma de refracción  $P_2$  y así medir  $n_D$  en una escala graduada que es proyectada en el ocular y que se gradúa en unidades de  $n_D$  hasta una resolución 0.001. El amplificador permite determinar la siguiente cifra, 0.0001. Se miden índices entre 1.3 y 1.7. Los denominados compensadores están formados por unos prismas (prismas de Amici), y permiten utilizar luz blanca como fuente. Estos prismas de vidrio permiten dispersar todas las longitudes de onda excepto el color amarillo en la vecindad de la línea D del sodio, que es la única que atraviesa el prisma. Es decir, actúa como un monocromador, pero la resolución no es perfecta.

### **MICROSCOPIA PETROGRÁFICA (LÍNEA DE BECKE).**

Con este método, el índice de refracción del sólido es comparado con un índice conocido de un aceite de inmersión (Figura 65). Si el índice del aceite y el sólido no son los mismos, la luz que pasa del aceite hacia el sólido es refractada y al grano del sólido le suceden 2 eventos ya sea que el grano parece contraerse o el efecto contrario donde el grano parece agrandarse al momento de desajustar el microscopio. Si el índice del aceite y el mineral son el mismo, la luz pasa a través de la frontera aceite-mineral sin refractarse y el grano del mineral no le ocurre nada [74].



**Figura 65.** Efecto de la luz sobre el mineral en la parte superior cuando el índice del aceite es menor al del mineral y en la parte inferior cuando el índice del aceite es igual al del mineral [74].

## **Relieve**

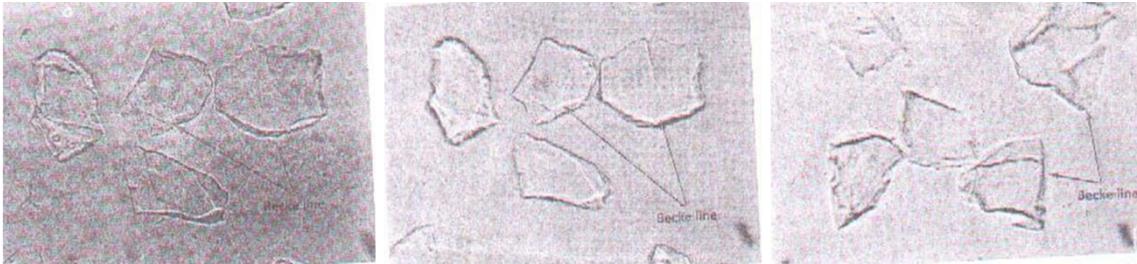
El grado en el cual el grano se resalta desde el medio de montaje es llamado relieve (Figura 66). Si el mineral se resalta al estar sumergida tiene un relieve alto. Si el mineral no parece resaltarse sobre el medio, se dice que tiene un relieve bajo.



**Figura 66.** Relieve. (parte izquierda) se tienen un relieve alto, (parte media) se tiene un relieve moderado y (parte derecha) se tiene un bajo relieve [74].

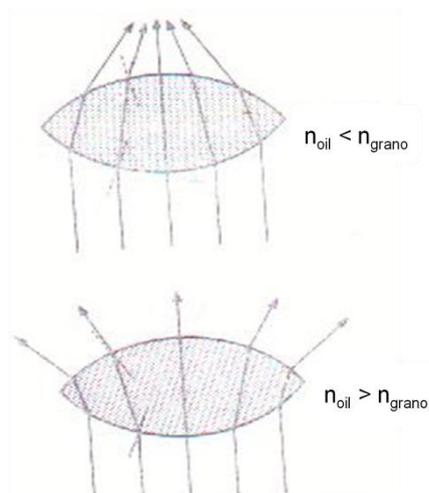
Si el índice del mineral es más alto que el del aceite tiene un relieve positivo. Si el índice del sólido es menor que al del aceite, este tiene un relieve negativo, esta línea que rodea al sólido es llamada la línea de BECKE, la cual, es visible a lo largo de la frontera del grano en el plano de la luz (Figura 67). La

producción de la línea de Becke conlleva efectos del lente y efectos de reflexión interna [74].



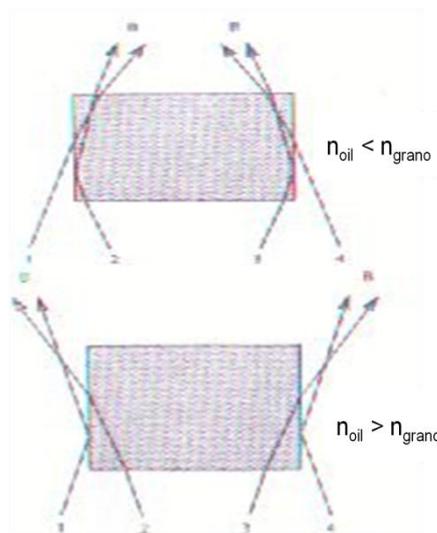
**Figura 67.** (parte izquierda) Microscopio enfocado sobre el grano; (parte media) la Línea de Becke se mueve hacia el grano lo cual indica que este tiene un índice de refracción mayor al del aceite; (parte derecha) la línea de Becke se mueve hacia el aceite indicando que este tiene un índice superior al del grano [74].

El efecto del lente depende de la observación con que la mayoría de los fragmentos son más finos en el borde que en el medio, por ello actúan como lentes (Figura 68). Si el mineral tiene un índice de refracción mayor que el del aceite, los granos actúan como lentes convergentes y la luz es concentrada hacia el centro del grano. Si el grano tiene un índice de refracción más bajo que el del aceite, el grano actúa como lente divergente y la luz es concentrada hacia el aceite [74].



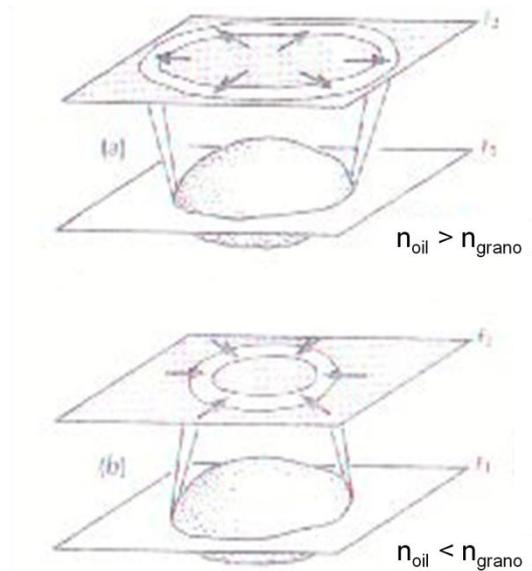
**Figura 68.** Formación de la línea de Becke debido al efecto lente; (parte superior) el índice del grano es mayor al del aceite; parte inferior el aceite tiene el índice de refracción mayor al del grano [74].

El efecto de reflexión interna depende del requerimiento de que los bordes del grano deben estar en posición vertical en algún punto. La luz moderadamente converge del condensador que incide de manera vertical en la frontera del grano puede ser tanto refractada como internamente reflejada, en función de los ángulos de incidencia y de los índices de refracción. Como puede ser visto en la Figura 69, el resultado de la refracción y reflexión interna es concentrar la luz en una banda delgada en el material con el índice de refracción más alto.



**Figura 69.** (parte superior) Formación de la Línea de Becke debida al efecto de reflexión interna los rayos 1-4 son refractados hacia el mineral, rayos 2 y 3 son reflejados internamente. (parte inferior) Formación de la línea de Becke debido a la concentración de la luz; los rayos 2 y 3 son refractados fuera del grano, los rayos 1 y 4 son reflejados internamente [74].

Ambos efectos el de reflexión interna y el del lente tienden a concentrar la luz dentro del material con el índice de refracción más alto en el área superior del grano del sólido. Es conveniente considerar la Línea de Becke como un cono de luz propagándose desde la orilla del grano (Figura 70). si  $n_{sólido} > n_{aceite}$ , el cono converge en la parte del (sólido parte inferior), y si  $n_{sólido} < n_{aceite}$ , el cono diverge (parte superior) [74].



**Figura 70.** Formación de la línea de Becke debido al efecto de reflexión interna y efecto lente. (parte superior)  $n_{sólido} < n_{aceite}$ ;  $n_{sólido} > n_{aceite}$  [74].

## TRANSMITANCIA DE LA LUZ.

En el campo de la óptica, la transparencia (también llamado diafanidad) es la propiedad física que permitir que la luz pase a través de un material. Cuando la luz se encuentra con el material, puede interactuar con él de varias maneras a diferentes longitudes de onda. Estas interacciones van a depender de la longitud de onda de la luz y de la naturaleza del material. Las ondas de luz van a interactuar con el material por alguna combinación de reflexión, transmisión y/o refracción [75].

Algunos materiales, como el vidrio deja que la mayor parte de la luz que pasa sobre ellos se transmita, con poco de reflexión; dichos materiales se llaman ópticamente transparentes. La ausencia de defectos estructurales (huecos, grietas, etc) y la estructura molecular son en su mayoría responsables de una excelente transmisión óptica.

### ***Transmitancia óptica***

La transmitancia ópticamente entonces se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra.

Su expresión matemática es:

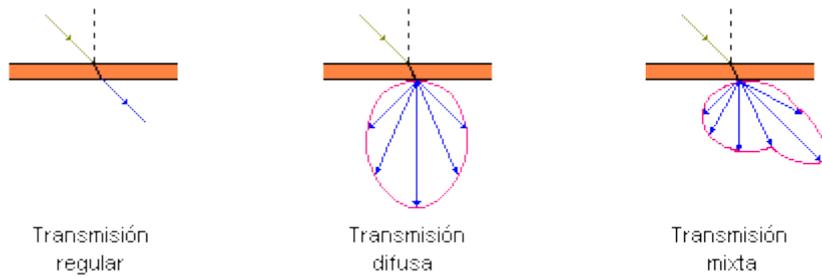
$$T = [ I / I_0 ] \quad [16]$$

donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente, e  $I$  es la intensidad de la luz que sale de la muestra [75].

La transmitancia de una muestra está normalmente dada en porcentaje y se, definida (ecuación 17):

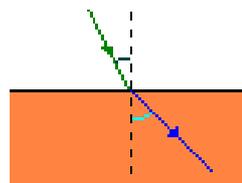
$$T = [ I / I_0 ] \cdot 100 \quad [17]$$

La transmisión se puede considerar una doble refracción. Si pensamos en un cristal; la luz sufre una primera refracción al pasar del aire al vidrio, sigue su camino y vuelve a refractarse al pasar de nuevo al aire. Si después de este proceso el rayo de luz no es desviado de su trayectoria se dice que la transmisión es regular como pasa en los vidrios transparentes. Si se difunde en todas direcciones tenemos la transmisión difusa que es lo que pasa en los vidrios translúcidos. Y si predomina una dirección sobre las demás tenemos la mixta como ocurre en los vidrios orgánicos o en los cristales de superficie labrada (Figura 71) [75].



**Figura 71.** Procesos de Transmisión de la luz [75].

La refracción se produce cuando un rayo de luz es desviado de su trayectoria al atravesar una superficie de separación entre medios diferentes según la ley de la refracción. Esto se debe a que la velocidad de propagación de la luz en cada uno de ellos es diferente (Figura72).



**Refracción**

**Figura 72.** Proceso de Refracción de la luz [75].

## APÉNDICE B: ANÁLISIS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE LOS VIDRIOS POR REFRACTOMETRÍA ABBE.

Después del pulido se procedió a realizar la medición del índice de refracción en un refractómetro modelo ABBE-3L, marca The Bausch & Lomb (Figura 73). Las mediciones fueron hechas a una longitud de 589.3 nm (la línea D del Sodio ( $n_D$ )), usando como líquido de contacto Bromuro de Naftaleno.

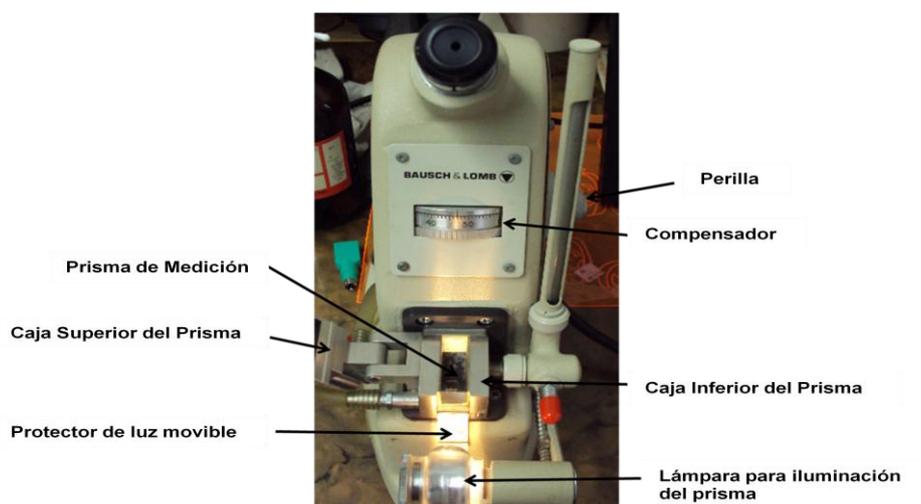
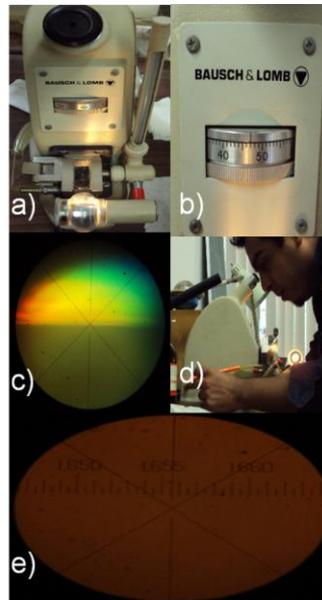


Figura 73. Refractómetro ABBE y sus componentes.

Para la evaluación primero se limpió el prisma de medición con alcohol isopropílico, después con un hisopo se colocó el bromuro de naftaleno y la muestra vítrea fue depositada sobre el prisma de medición para su análisis; donde se definió con el compensador (Figura 74 b) la frontera de reflexión (Figura 74 c) y con la perilla giratoria se colocó la frontera de reflexión total

donde se cruzan las líneas del retículo doble (Figura 74 c), por último la luz es apagada y se toma la medida (Figura 74 f).



**Figura 74.** a) Colocación de la muestra en el Refractómetro ABBE, b) Compensador, c) Frontera de reflexión de la luz, d) apagado de luz para toma de lectura, f) Lectura de la muestra.

Los índices de refracción obtenidos son reportados en la Tabla XV, los valores de este parámetro van desde 1.6555 a 1.6560, lo cual no es posible por que indicarían que el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no tiene influencia significativa sobre el índice de refracción, la explicación de ellos es porque el error del equipo es  $\pm 0.0005$ ; además para la composición  $10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-80\text{GeO}_2$  el índice no concuerda con el reportado por M. K. Murthy y B. Scroggie en 1965 [27]. Una de las posibles razones por la que este resultado no coincide con lo reportado en literatura, es debido, a que el líquido de contacto usado en las mediciones (Bromuro de Naftaleno) es adecuado para materiales con índices de refracción menores a 1.64; siendo el líquido adecuado para este caso el dióxido de carbono, sin embargo, este líquido es altamente cancerígeno, por lo que una opción es conocerlo mediante otra técnica como la Microscopia Petrográfica, usando la técnica de la línea de BECKE.

Tabla XV. Índices de Refracción medidos con el Refractómetro ABBE.

Composición	Índice de refracción
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -80GeO <sub>2</sub>	1.656
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -75GeO <sub>2</sub>	1.6555
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -70GeO <sub>2</sub>	1.656
10Li <sub>2</sub> O-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -65GeO <sub>2</sub>	1.6555

## APÉNDICE C: RESULTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOLECTRONES EMITIDOS POR RAYOS-X (XPS).

Análisis por XPS de los reactivos.

XPS de Baja Resolución para  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

En la Figura 75 se presenta el espectro de baja resolución del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  donde son señalados los diferentes picos característicos para este precursor.

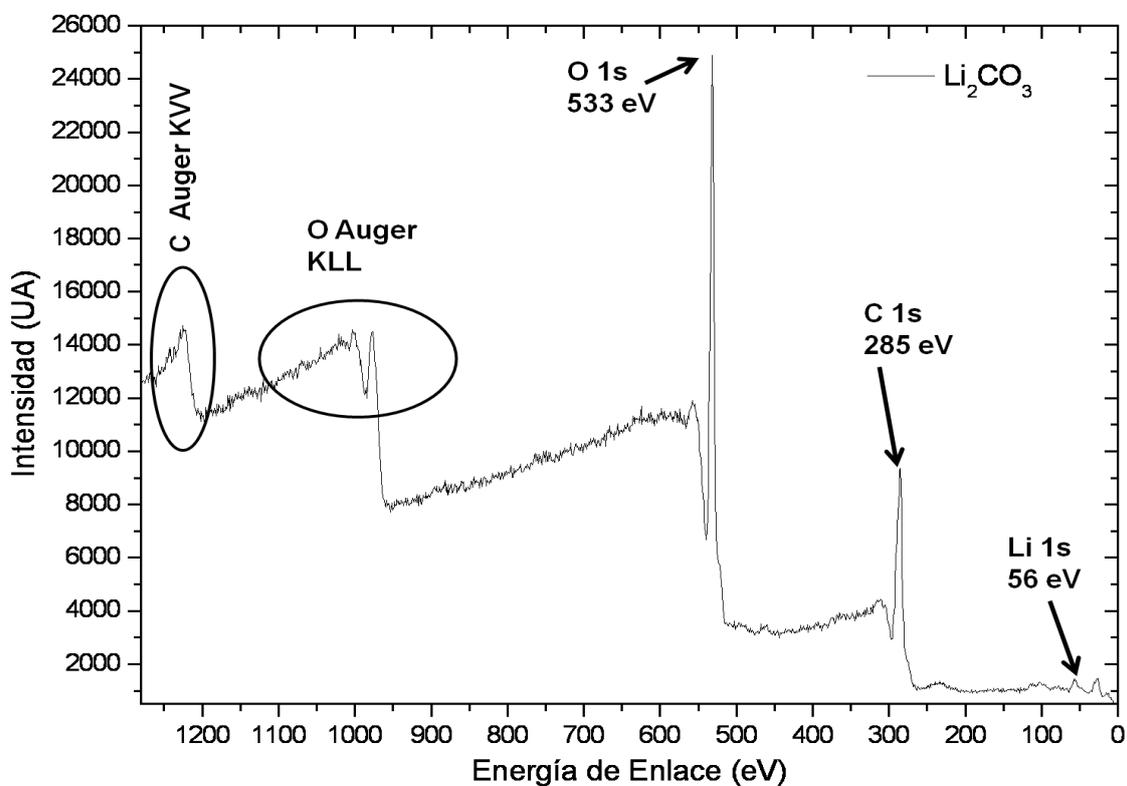


Figura 75. Espectro de XPS para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

En este espectro fueron señalados los picos correspondientes a las transiciones Li 1s, C 1s, O 1s, los cuales son presentados en la Tabla XVI; así como también fueron identificados los picos para las líneas Auger KLL (cada vez que vea nomenclatura Auger vea el Apéndice A página 96) del Oxígeno y KVV del Carbono, los cuales aparecen como picos fantasmas debido a que el proceso Auger y de XPS son eventos competitivos de la misma naturaleza que suceden al con una diferencia de  $10^{-14}$  segundos al momento de hacer la medición y por lo tanto resulta difícil su separación.

**Tabla XVI.** Picos característicos para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Transiciones	Energía de Enlace en (eV)
Li 1s	56
C 1s	285
O 1s	533
Oxígeno Auger $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ , $\text{KL}_1\text{L}_{23}$	977, 1000
Carbono Auger KVV	1223

### **XPS de Baja Resolución para el $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

En la Figura 76 se presenta el espectro de baja resolución del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  donde se muestran los picos correspondientes al Al 2p, O 1s, C 1s, los cuales son presentados en la Tabla XVII; así como también se identificaron los picos para las líneas Auger KLL del Oxígeno y KVV del Carbono. El pico del carbono es debido a contaminación ambiental, por lo tanto es tomado como referencia, ya que no interactúa con la muestra. Los picos no identificados que aparecen como picos fantasmas son resultado de líneas de interferencia debido a la radiación no monocromática utilizada.

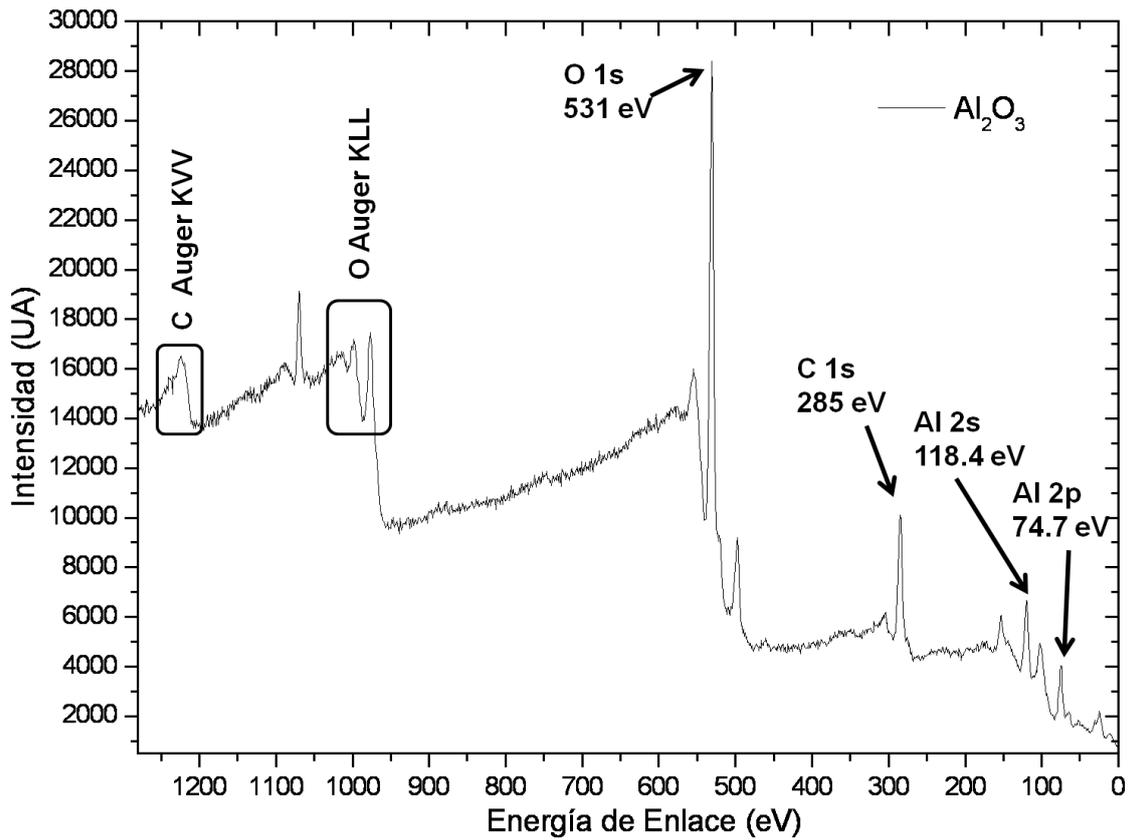


Figura 76. Espectro de XPS para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabla XVII. Picos característicos para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Transiciones	Energía de Enlace (eV)
Al 2p	74.7
Al 2s	118.4
C 1s	285
O 1s	531
Oxígeno Auger $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ , $\text{KL}_1\text{L}_{23}$	977, 999
Carbono Auger KVV	1223

### XPS de Baja Resolución para el $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

En la Figura 77 se presenta el espectro de baja resolución del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , donde son identificados los picos característicos de cada uno de los componentes del óxido de Niobio, así como también se identifican sus transiciones Auger.

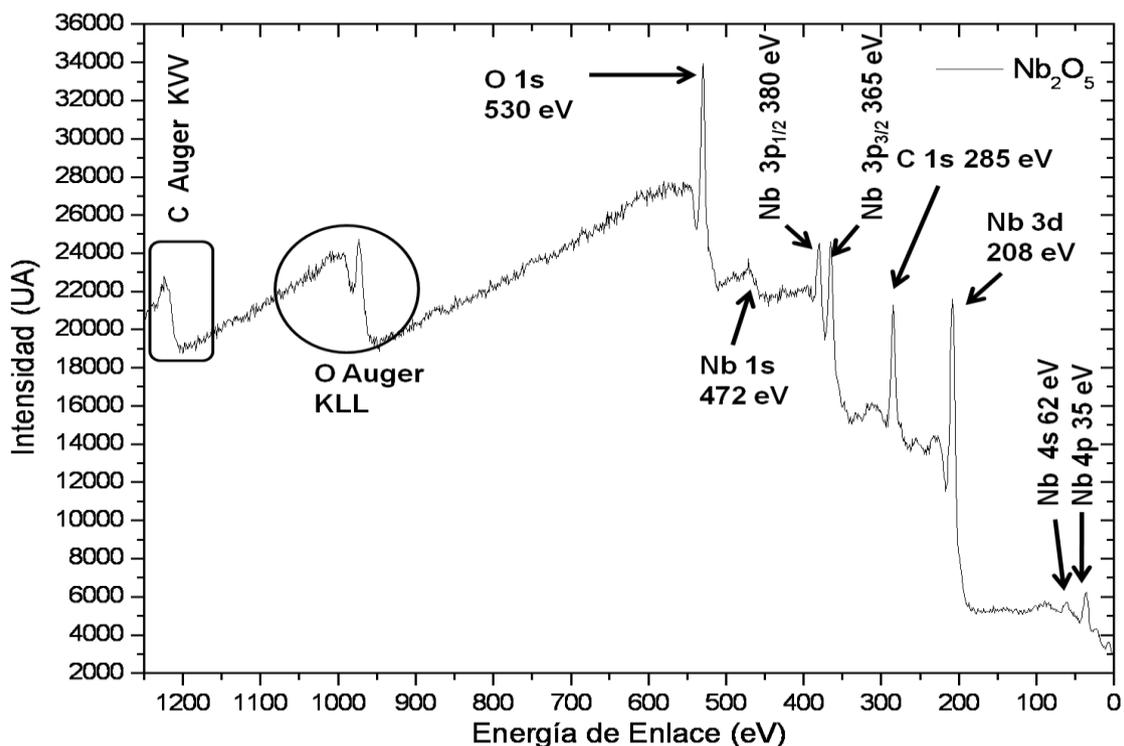


Figura 77. Espectro de XPS para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Los valores de energía de enlace para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  así como las transiciones Auger son presentados en la Tabla XVIII.

Tabla XVIII. Transiciones electrónicas del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Transiciones	Energía de Enlace en (eV)
Nb 4p	35
Nb 4s	62
Nb 3d	208
Nb $3p_{3/2}$	365
Nb $3p_{1/2}$	380
Nb 1s	472
C 1s	285
O 1s	530
Oxígeno Auger $\text{KL}_{23}\text{L}_{23}$ , $\text{KL}_1\text{L}_{23}$	974, 995
Carbono Auger KVV	1224

### XPS de Baja Resolución para el $\text{GeO}_2$ .

En la Figura 78 se muestra el espectro de baja resolución del  $\text{GeO}_2$ , donde son identificados los picos característicos de cada uno de los componentes del óxido

de Germanio, así como también se identifican sus transiciones Auger y el pico del carbono el cual aparece por contaminación ambiental.

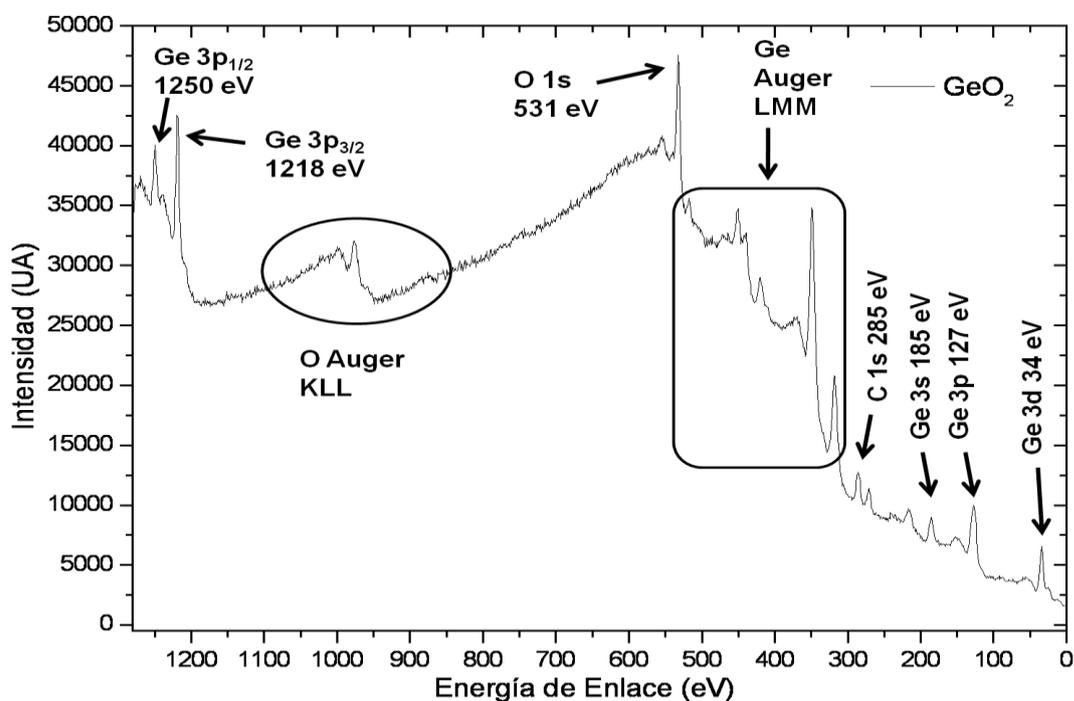


Figura 78. Espectro de XPS para el  $\text{GeO}_2$ .

Los valores de energía de enlace para el  $\text{GeO}_2$  así como las transiciones Auger son presentados en la Tabla XIX. Como se puede observar el Óxido de Germanio en el espectro presenta mucha picología la cual es característica del Ge.

Tabla XIX. Transiciones electrónicas para el  $\text{GeO}_2$ .

Transiciones electrónicas	Energía de enlace en (eV)
Ge 3d	34
Ge 3p	127
Ge 3s	185
Ge 3p <sub>3/2</sub>	1218
Ge 3p <sub>1/2</sub>	1250
C 1s	285
O 1s	531
Ge Auger L <sub>2</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> , L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub> , L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>1</sup> P), L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>3</sup> P), L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> ( <sup>1</sup> P), L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	317, 349, 420, 440, 450, 518
Oxígeno Auger KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub> , KL <sub>1</sub> L <sub>23</sub>	976, 999

La finalidad de hacer un barrido de baja resolución es para poder establecer el rango en que se trabajará con los picos de interés a alta resolución, ya que sobre estos se hará el análisis y es necesario establecer la ventana de trabajo y de esta manera no hacer mal uso de la técnica.

### XPS de Alta Resolución para el Li 1s, Al 2p, Ge 3d y Nb 3d y O 1s.

Uno de los problemas al estudiar el Li por XPS es el bajo factor de sensibilidad (0.025) [63], la explicación de ello es porque solo tiene 2 electrones en sus niveles internos, debido a ello tiene una densidad electrónica pequeña, por lo cual resulta difícil desprenderle estos 2 electrones para su análisis. En la siguiente Figura 79 se presenta el espectro para el Li 1s.

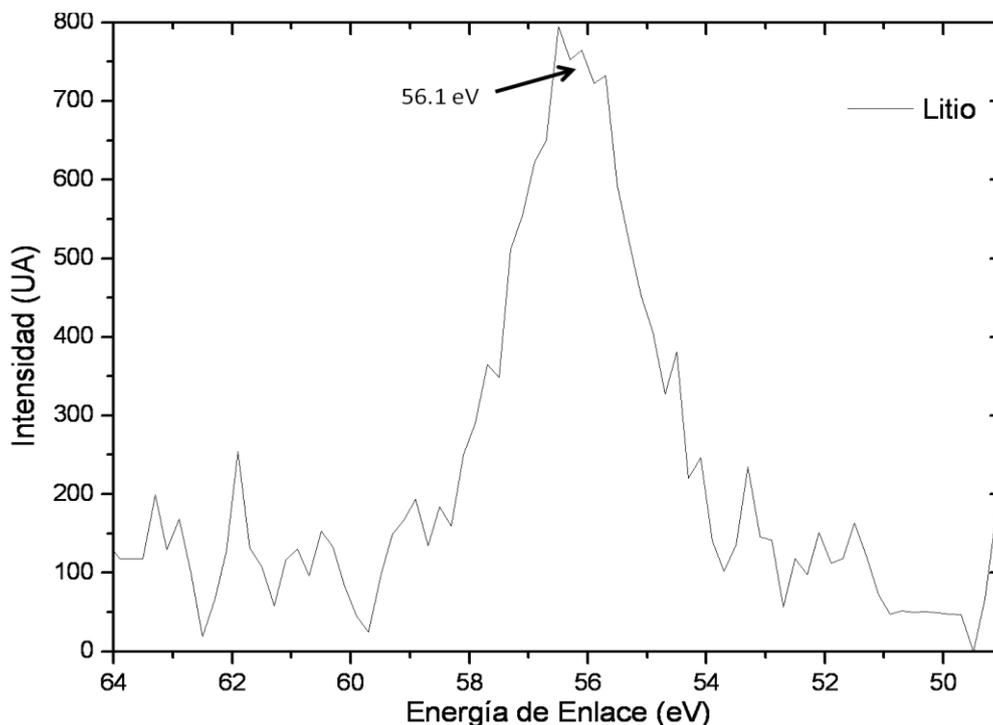


Figura 79. Espectro de XPS de alta resolución para el Li 1s.

Como se muestra en el espectro (Figura 79), la transición correspondiente para el Li 1s apareció a los 56.1 eV, lo cual tomaremos como referencia al momento de hacer el análisis de las 4 composiciones de vidrio realizadas.

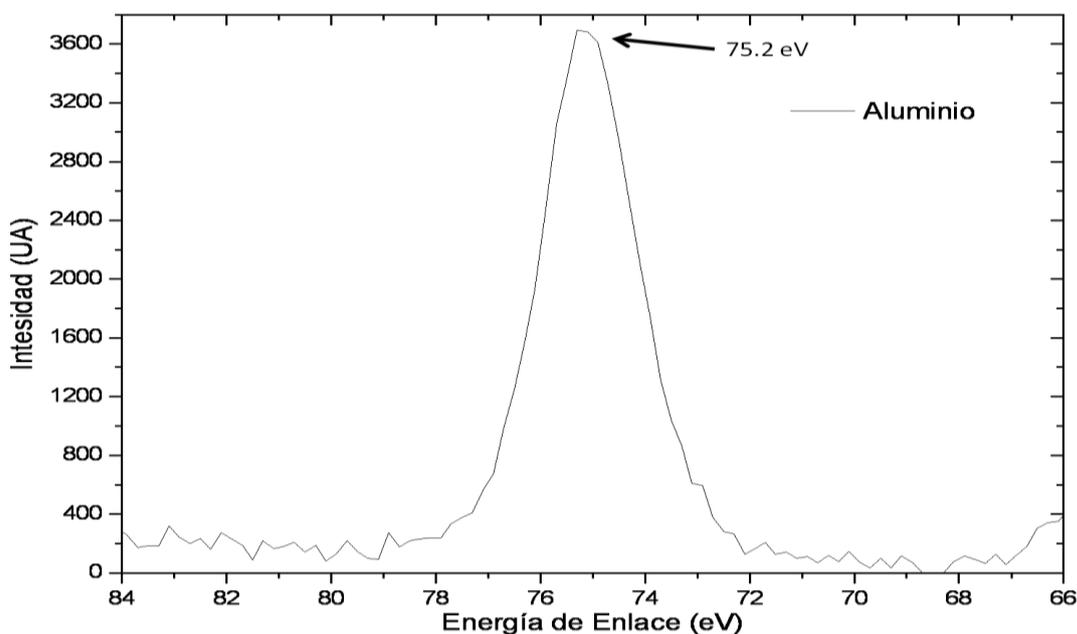


Figura 80. Espectro de XPS de alta resolución para el Al 2p.

Se realizó de igual manera XPS para la transición 2p del Aluminio la cual tiene un factor de sensibilidad relativamente bajo (0.193) [63], pero mayor al presentado por el Litio, el espectro se muestra en la Figura 80, donde la señal intensa aparece a los 75.2 eV y no como es reportado en literatura por debajo de los 75 eV [63], de ahí la importancia de hacer este tipo de análisis a los reactivos y de esta manera minimizar el grado de error.

En la Figura 81 se presenta el Espectro de Alta resolución para la transición del Ge 3d.

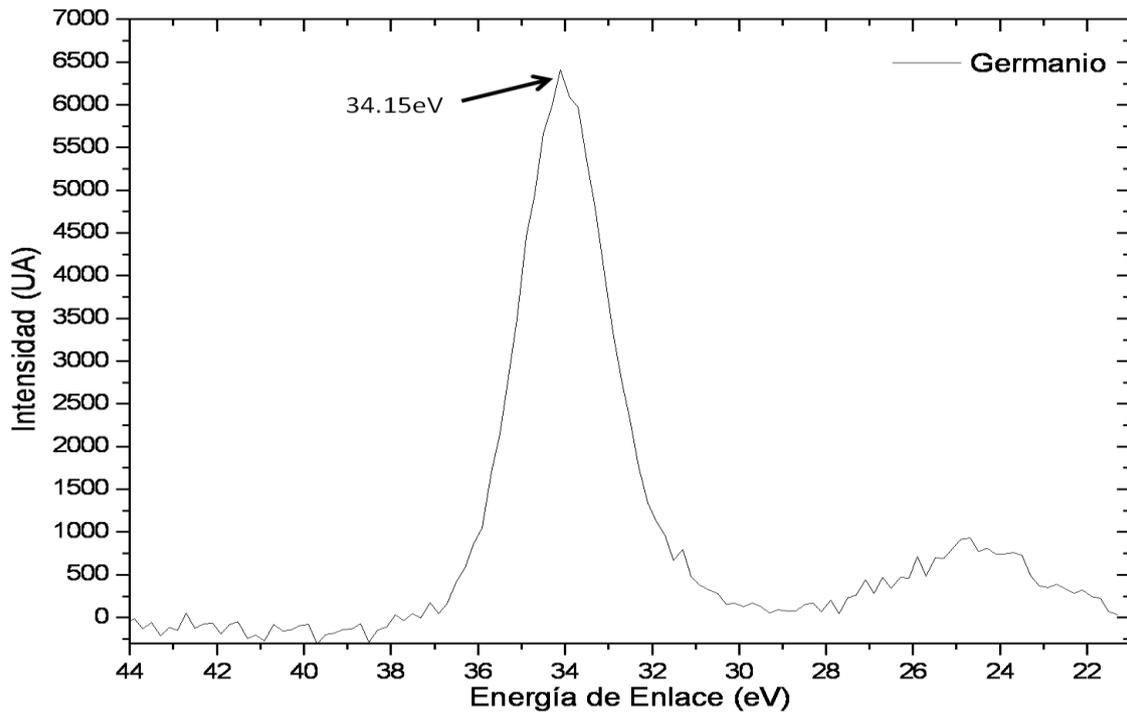


Figura 81. Espectro de XPS de alta resolución para el Ge 3d.

Como se muestra en la Figura 81 la señal aparece a 34.15 eV, lo cual en las referencias era difícil establecer ya que el rango de la señal variaba desde 31 hasta 33.57 eV [54-56, 63], y con la señal del Germanio se debe ser muy específico debido a que se puede establecer una coordinación octaédrica siendo la correcta tetraédrica o viceversa, lo cual en vidrios de  $\text{GeO}_2$  es importante para poder predecir la estructura y la ausencia o presencia de la anomalía de los germanatos (coordinación octaédrica).

En la Figura 82 se presenta el espectro de alta resolución del Nb 3d. Como se muestra, el Nb presenta 2 señales, estas son características de las transiciones p, d, f, debido a que los procesos de ionización ocasionan vacancias  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$ ,  $f_{7/2}$ .

Según lo maneja la literatura [63], la señal del  $d_{3/2}$  (207.2 eV) debe estar separada por 2.7 eV de la señal  $3d_{5/2}$ , lo cual concuerda. Como se partió de reactivo puro se puede asegurar que el estado de Oxidación del  $Nb_2O_5$  es +5 confirmado por DRX, además de que se puede establecer la energía de enlace para la señal  $3d_{3/2}$  esta difiere respecto a lo reportado por la literatura nuevamente [63].

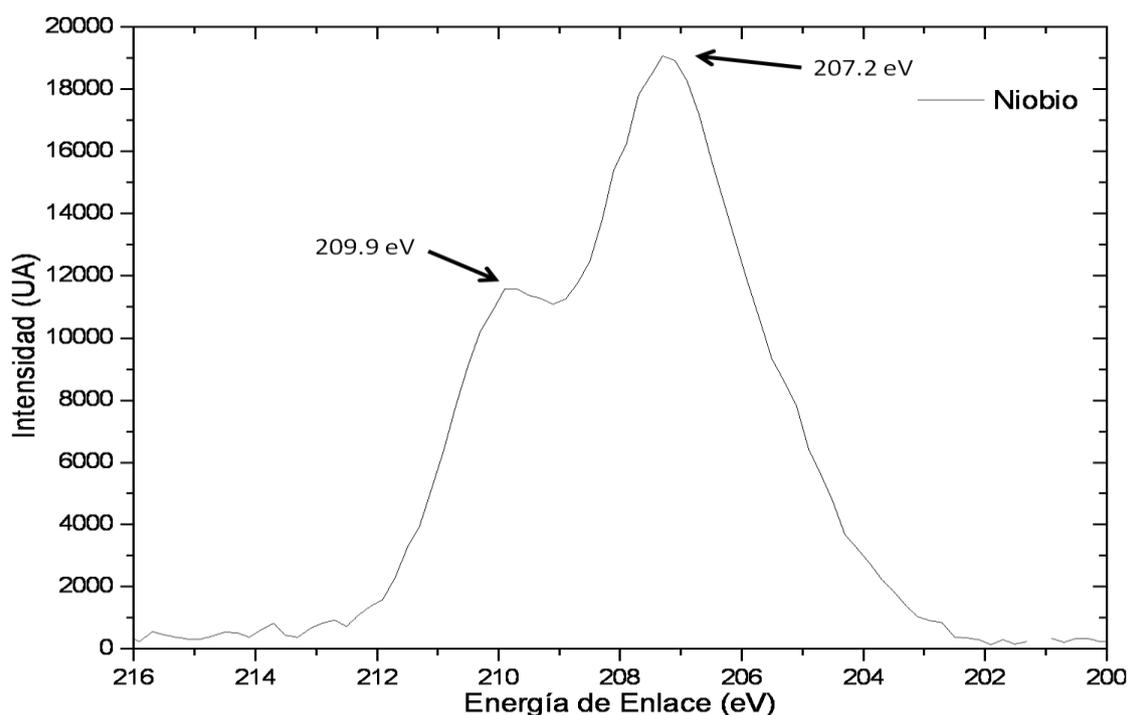


Figura 82. Espectro de Alta resolución del Nb 3d.

Por último, se presentan en la Figura 83 los espectros del O 1s en un mismo gráfico para cada uno de los precursores antes mencionados, ello con la intención de observar en conjunto las diferentes contribuciones de cada uno de los precursores cuando están enlazados al átomo de oxígeno.

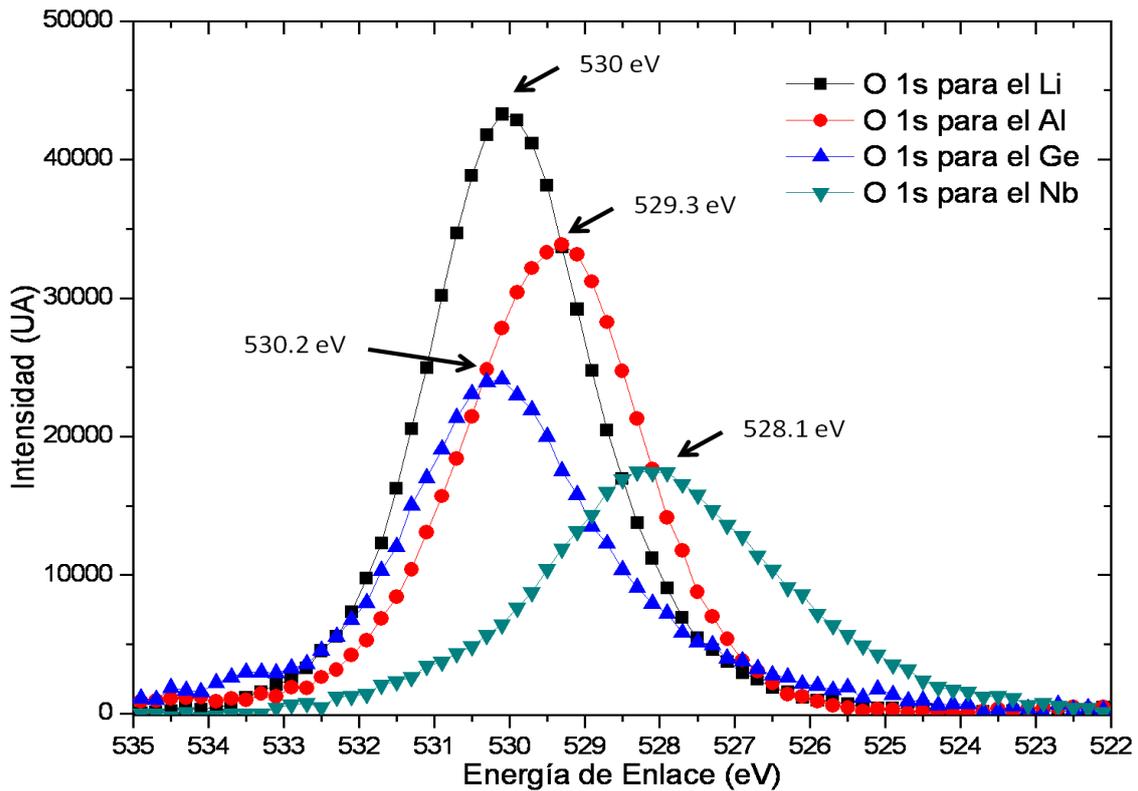


Figura 83. Espectros de XPS de alta resolución para el O 1s.

Como se puede observar la Energía de Enlace varía desde 528.1 eV para el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , hasta 530.2 eV para el  $\text{GeO}_2$ , además se puede ver también que la intensidad varía dependiendo del tipo de elemento al cual esta enlazado, una de las posibles razones de este comportamiento es que los átomos de oxígeno enlazados covalentemente tienen una mayor Energía de Enlace que los enlazados de manera iónica, como se recordará esta técnica es superficial y otra de las razones del por qué sucede este tipo de comportamiento es que la mayoría de los átomos de oxígeno se encuentran dentro de la red cristalina y por ello es difícil su detección. Los resultados obtenidos para los reactivos fueron resumidos en la Tabla XX con la finalidad de visualizarlos de una manera práctica.

Tabla XX. Transiciones electrónicas de los diferentes precursores.

Transición	Energía de Enlace (eV)
Li 1s	56.1
Al 2p	75.4
Ge 3d	34.15
Nb 3d <sub>3/2</sub> , 3d <sub>5/2</sub>	207.2 y 209.9
O 1s (Li, Al, Ge, Nb)	530, 529.3, 530.2 y 528.1

### XPS de los vidrios en el sistema Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> con adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### XPS de baja resolución de los vidrios en el sistema Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> con adición de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Las cuatro composiciones estudiadas fueron analizadas por espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X a baja resolución ello con la finalidad de conocer la ventana de trabajo de cada uno de las transiciones de los elementos que componen el vidrio, los espectros obtenidos son mostrados de la Figura 84 a la 87. El espectro de la composición en ausencia de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se muestra en la Figura 84, donde se aprecian los picos característicos para cada uno de los componentes, de las transiciones del Ge 3d, Li 1s, Al 2p, C 1s y O 1s, lo cual confirma la presencia de estos 3 óxidos (Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>).

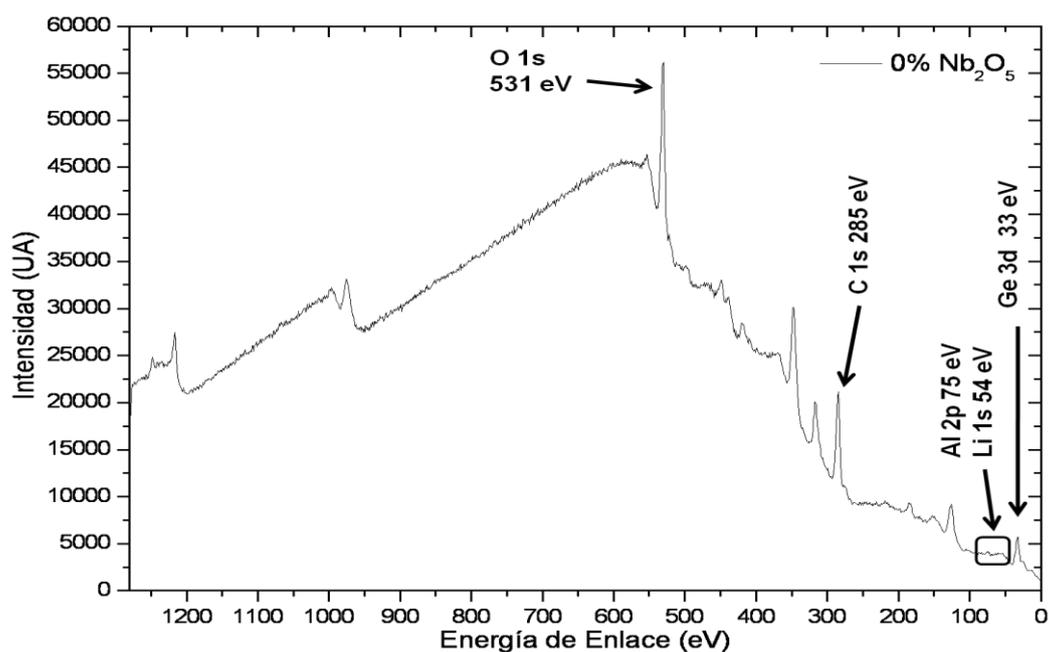


Figura 84. Espectro de XPS para la composición con un 0% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Además aparecen las transiciones del Germanio y Auger del Oxígeno, identificados en el espectro de baja resolución del precursor  $\text{GeO}_2$  en su forma pura, lo cual es congruente debido a que la composición contiene 80% del óxido de germanio. El pico del Carbono el cual es tomado como referencia y debe ser recorrido en la señal en baja resolución a 285 eV siendo este corrimiento de 21 eV.

En la Figura 85 se muestra el espectro para la composición con 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Se puede observar con poca intensidad la transición del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  la cual ocurre a 207 eV, con la adición de este óxido se tuvo que recorrer el pico de carbono 20 eV, lo cual podría indicar que el óxido de Niobio está modificando la estructura, esto podría soportarse debido a que el espectro ha perdido tanto en intensidad y señales características del  $\text{GeO}_2$  que aparecen tanto en la composición del 0% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como para el óxido de germanio puro.

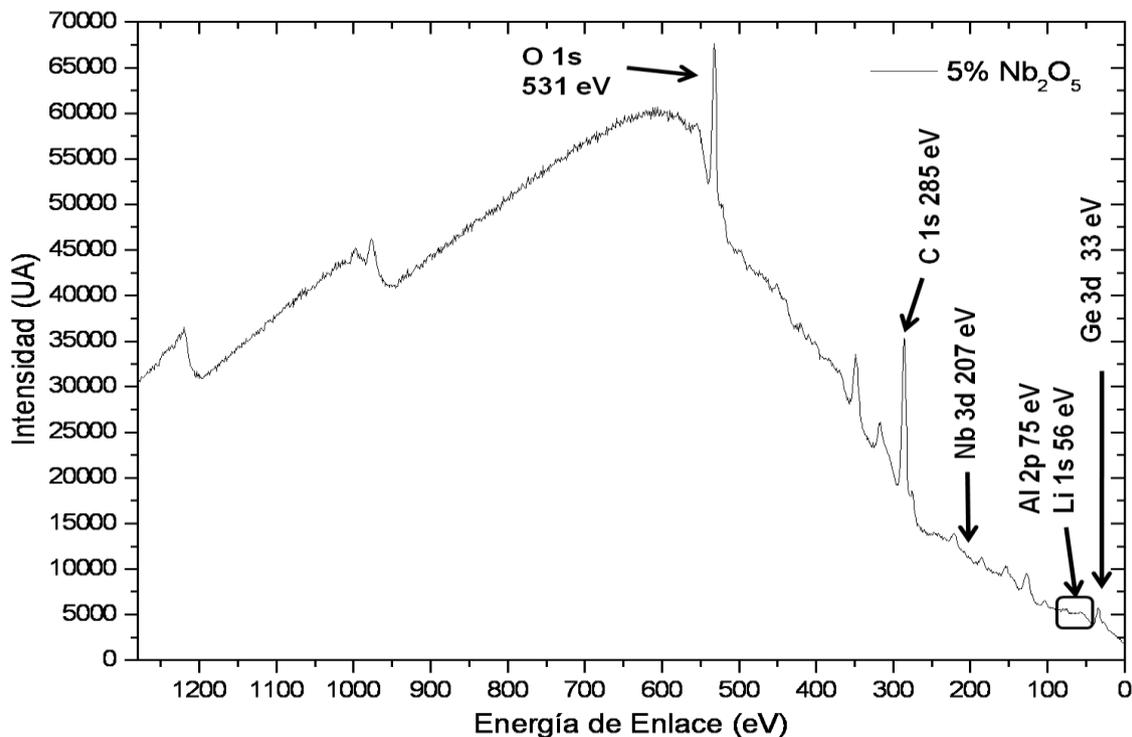


Figura 85. Espectro de XPS para la composición con un 5% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

El espectro que corresponde a la composición del 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se presenta en la Figura 86, donde fueron señaladas las transiciones características de los constituyentes del sistema con sus respectivas energías de enlace, se puede apreciar que el pico del Nb se recorre 3 eV, también se hace evidente el cambio del espectro con la adición de este óxido, además el pico del carbono se desplazó 17 eV esto es 4 eV más comparándola con la composición del 0% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Aunque no se aprecia un cambio en las energías de enlace para las transiciones del Li, Al y Ge no hay que olvidar que el barrido a baja resolución se hace con la finalidad de encontrar la ventana de trabajo, sin embargo se empiezan a ver cambios evidentes en el espectro los cuales serán reafirmados al momento de realizar el barrido a alta resolución.

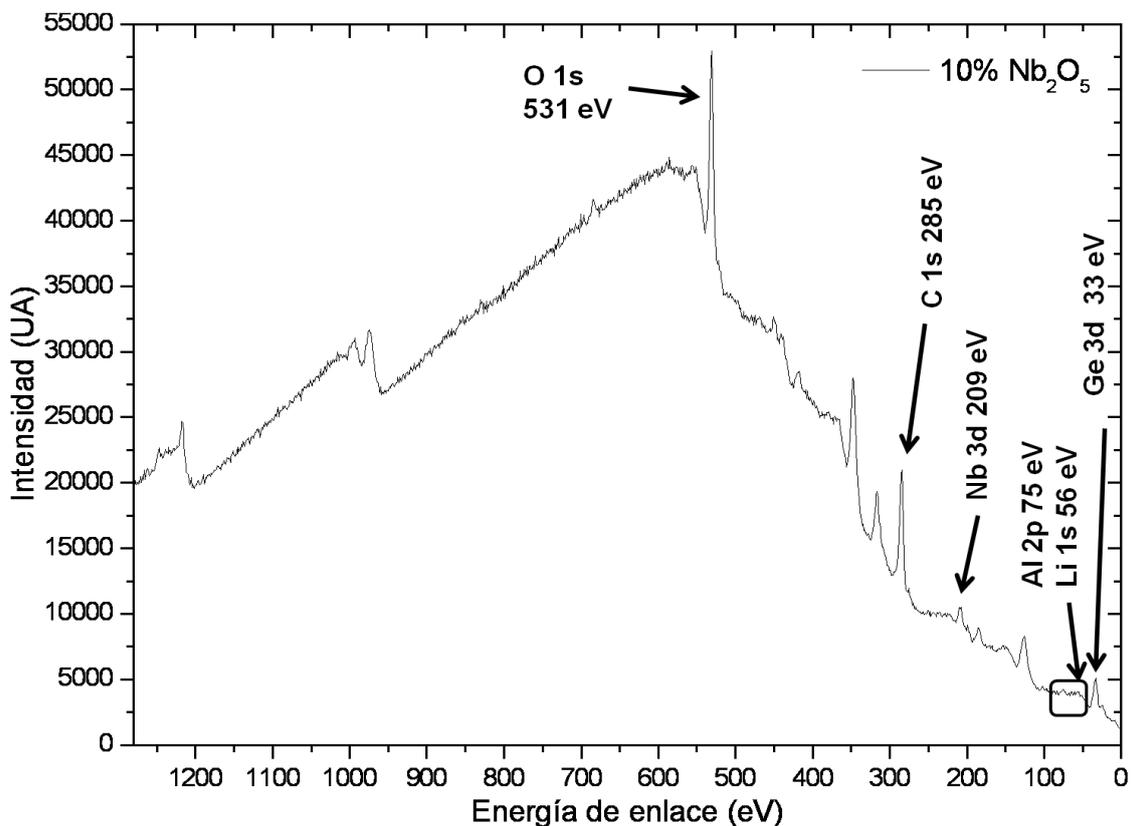


Figura 86. Espectro de XPS para la composición con un 10% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Por último en la Figura 87 se muestra el espectro de baja resolución para la composición con 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . En el espectro son señalados cada uno de los picos de las transiciones de interés. El pico para la transición 3d del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se recorrió a una mayor energía de enlace (1 eV) respecto a la composición anterior (10%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), la transición 1s del Carbono fue recorrido 14 eV lo cual es menos en comparación con las 3 composiciones anteriores, además también se muestra el cambio en los picos del espectro, quedando en su mayoría solo los picos de interés (Li 1s, Al 2p, Ge 3d, Nb 3d, O 1s y C 1s) y algunas transiciones Auger.

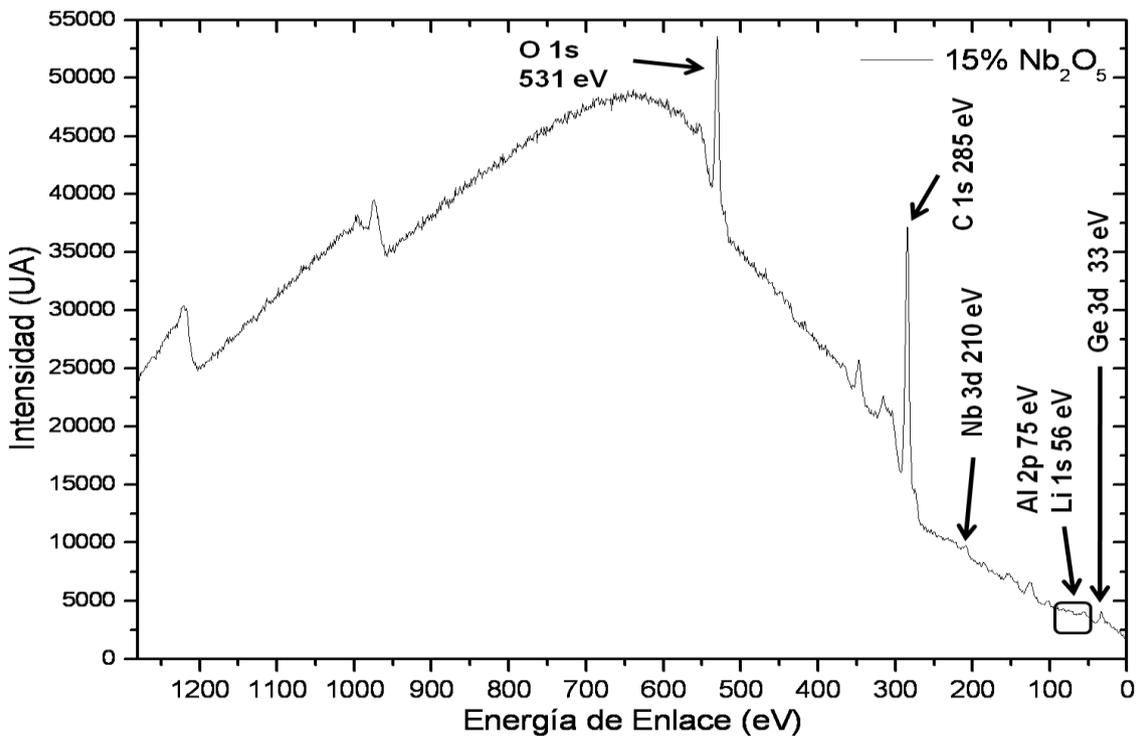


Figura 87. Espectro de XPS para la composición con un 15% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .