

Formación y caracterización de materiales vítreos preparados por la técnica sol-gel

J.R. Martínez

*Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

F. Ruiz, J.A. de la Cruz-Mendoza y P. Villaseñor-González
*Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí
78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico*

Recibido el 4 de febrero de 1998; aceptado el 10 de septiembre de 1999

Se presenta un proceso completo, desde la preparación hasta la caracterización de sílica-gel, que pretende servir como referencia a los estudiantes interesados en ciencia de materiales y física aplicada, y que puede ser implementado fácilmente en laboratorios de enseñanza. Se prepararon muestras de sílica gel, y se efectuaron recubrimientos sobre sustratos de vidrio, que fueron caracterizados utilizando espectroscopía infrarroja, Raman y microscopía de fuerza atómica. Las espectroscopías Raman y de absorción infrarroja fueron utilizadas para analizar la estructura local de las muestras. La microestructura de las películas, obtenidas mediante recubrimiento por la técnica de inmersión, fue estudiada con un microscopio de fuerza atómica. Las muestras fueron preparadas a partir de soluciones alcohólicas de tetraetilortosilicato (TEOS) para una relación molar constante de $H_2O/TEOS$ de 11.66 y una relación molar de $Et-OH/TEOS$ de 4.

Descriptores: Sol-gel; vidrios; estructura; caracterización

A full process of preparation and characterization of silica gel, which can be implemented in a experimental course for undergraduate laboratories is presented. Samples of silica gel and sol-gel derived SiO_2 films on glass substrates were fabricated and characterized using atomic force microscopy, Raman and infrared absorption techniques. Raman and infrared spectroscopy were used to analyze the local structure. The microstructure characteristics of the films, fabricated by dip-coating, were monitored using atomic force microscopy. The samples were prepared from alcoholic solutions of tetraethylortosilicate (TEOS) keeping the $H_2O/TEOS$ and $Et-OH/TEOS$ molars ratios constant and equal to 11.66 and 4 respectively.

Keywords: Sol-gel; glasses; structure; characterization

PACS: 01.50.Pa; 81.20.Fw; 61.43.Fs

1. Introducción

Las películas delgadas y recubrimientos de varios tipos han venido incrementando su aplicación y demanda en la tecnología moderna. Aunque hasta hace poco tiempo la aplicación más importante de las películas delgadas se había dado en el campo de la microelectrónica, a la fecha existen numerosas y crecientes aplicaciones dependiendo de sus propiedades [1-13].

El estudio y caracterización de la microestructura superficial y volumétrica de las películas delgadas, proporciona información que permite establecer relaciones entre las propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas, químicas y ópticas de un material con su composición y su microestructura. Dentro de las razones de por qué es importante conocer la microestructura de las películas delgadas y poder relacionarlas con sus propiedades, está la posibilidad de diseñar el material en vez de seleccionar el material entre uno de los ya existentes. Este hecho ha introducido una diferencia fundamental en el campo de los materiales.

El trabajo que se presenta es referente al estudio, formación y caracterización de vidrios complejos preparados mediante la técnica conocida como sol-gel y, pretende servir

como referencia para los estudiantes interesados en la física aplicada y en la ciencia de materiales. La preparación de materiales sol-gel, puede ser un experimento apropiado en cursos de laboratorio de materiales, física y química debido al incremento en su importancia tecnológica y a la simplicidad en su proceso de preparación.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nanómetros (10^{-9} m). Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ($< 10^{-6}$ m), que atrapa e inmoviliza a una fase líquida, y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que un micrómetro [14].

Se le llama proceso sol-gel al proceso en el cual una solución o sol se somete a una transición sol-gel [15-17]. En esta transición, la solución se convierte en una masa rígida y porosa mediante desestabilización, precipitación o supersaturación. En el proceso la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos. Los precursores

más comúnmente utilizados en los procesos sol-gel son los alcóxidos metálicos. La mayoría de los alcóxidos metálicos pueden reaccionar con agua a través de una serie de pasos de hidrólisis y condensación hasta conducir a un oxi-hidróxido metálico amorfo, el alcohol producido por la hidrólisis es fácilmente removido durante el proceso. Un ejemplo particular de un proceso sol-gel involucra el sistema tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, etanol y agua. Esta es una solución de una fase que se somete a una transición sol-gel para formar un sistema rígido de dos fases: sílica sólida (SiO_2) y solvente contenido en los poros de la sílica.

El proceso sol-gel suministra una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. En el proceso se obtiene una red de un oxihidróxido del metal base del compuesto metalorgánico, mediante una serie de reacciones de polimerización. Las reacciones mencionadas ocurren en solución y el término "sol-gel" se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional [15–18]. Este proceso ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional para producir vidrios cerámicos a partir de polvos. Algunas de las ventajas son las siguientes:

- Se obtienen sistemas homogéneos multicomponentes con solo mezclar las soluciones de los precursores moleculares.
- La temperatura requerida para el procesamiento posterior de los materiales (calcínación y sinterización) puede ser notablemente disminuida.
- Las propiedades reológicas de los soles o geles permiten la formación de fibras, películas o compósitos por técnicas tales como: el centrifugado, inmersión o impregnación.

Las anteriores ventajas explican porque el proceso sol-gel ha recibido tanta atención científica y tecnológica durante las últimas décadas. Una propiedad única del proceso sol-gel es la habilidad para ir desde el precursor molecular al producto, permitiendo un mejor control del proceso entero y la síntesis de una gran diversidad de materiales. Por tanto, el control real del proceso sol-gel requiere relacionar la reactividad química para la formación del gel y la morfología del producto obtenido.

El sólido amorfo resultado del proceso sol-gel puede ser moldeado de la forma deseada, solidificado y curado para obtener un producto final. La solidificación puede involucrar deshidratación, gelación y entrecruzamiento. El paso de curado podría ser mediante calcínación o simple secado o inclusive curado ultravioleta. En la mayoría de los procesos sol-gel la hidrólisis, condensación y algunos casos de oxidación, son usados para obtener óxidos a partir de precursores químicos.

El producto de las transiciones sol-gel es llamado un alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente es eliminada de los poros de la red interconectada. Si ésta es eliminada por secado convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel. Si es eliminada a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel.

La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Estas reacciones han sido extensivamente estudiadas en el caso de la sílica [14, 16, 17]. En la literatura se describen dos rutas dependiendo de si el precursor es una solución acuosa de una sal inorgánica o un compuesto metalorgánico. En nuestro caso nos abocaremos a la síntesis de la sílica partiendo de alcóxidos de silicio.

Los alcóxidos son miembros de la familia de los compuestos metalorgánicos, los cuales tienen un ligante orgánico unido a un átomo de metal o metaloide. El ejemplo más completamente estudiado es el tetraóxido de silicio o tetraetoxisilano o tetraetil ortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Estos compuestos son muy versátiles para la síntesis de óxidos por el proceso sol-gel. Además, son reactivos frente a los compuestos nucleofílicos, tales como el agua [18].

Manejando apropiadamente las condiciones en las etapas de hidrólisis y condensación, se pueden obtener materiales para ser usados como recubrimientos, sintetizar ciertos materiales de granulometría superfina u obtener membranas porosas para ciertas aplicaciones [17–20].

En el caso de recubrimientos, la obtención de éstos, con características específicas para ciertas aplicaciones, se ha intensificado en los últimos años. Muchos de los recubrimientos utilizados actualmente son depositados bajo condiciones de alto vacío o de atmósferas controladas. Las técnicas que normalmente se utilizan para lograr este tipo de recubrimiento son la evaporación térmica y la pulverización catódica (sputtering), las cuales de modo general son caras y de difícil aplicación a grandes áreas. Además, la preparación de recubrimientos dieléctricos, químicamente estables, presenta algunas desventajas cuando se aplican utilizando las técnicas tradicionales. Entre estas desventajas se encuentran sus altos puntos de fusión o bajas eficiencias de decapamiento, lo cual resulta en tasas de crecimiento muy bajas. La tendencia actual está dirigida al desarrollo de tecnologías que permitan resolver los problemas citados arriba. El proceso sol-gel es una tecnología recientemente reactivada que ha probado ser en muchos casos una técnica alternativa viable y económica para conseguir este tipo de recubrimientos. Por este proceso se pueden recubrir interior o exteriormente formas complejas. Además las películas aplicadas son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden ser aplicados a diversos tipos de materiales tales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden ser preparados con estructura cristalina o amorfa.

Los espectros Raman e infrarrojo son las más directas pruebas estructurales de sólidos no cristalinos [21]. Sin embargo, no hay manera de calcular directamente la estructura de los espectros observados [22], en parte debido a que el número de parámetros estructurales es muy grande. Esto es particularmente cierto para vidrios.

Las espectroscopías Raman e infrarroja han probado ser técnicas muy útiles para seguir el proceso de gelación en sistemas de silicatos, así como en la sílica [23, 24]. En general estas espectroscopías nos permiten entender la conformación de la estructura SiO_2 [25–29].

La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro SiO_4 en la cual un átomo de silicio está interconectado a cuatro átomos de oxígeno. La estructura SiO_2 vítrea consiste de una red continua tridimensional de unidades tetraedrales SiO_4 conectadas por sus vértices en forma desordenada. Ha quedado demostrado que las espectroscopías Raman e infrarroja proveen información acerca de las propiedades estructurales y composicionales de esos óxidos de silicio [23–29].

Los materiales que analizaremos evolucionan a una red tridimensional de unidades tetraedrales interconectadas. Durante este proceso los ángulos de enlace entre tetraedros Si–O–Si exhiben un intervalo de valores que va de 120° a 180° . Los cambios en estos ángulos conducen a cambios en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos Si–O [24, 29]. Por tanto, la posición de las bandas en el espectro de IR está en relación con el ángulo de enlace. Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de los cambios en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y el ancho de la banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos angostos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si–O–Si en la distribución estadística y centrada alrededor de un valor promedio.

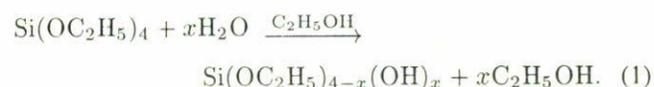
Las espectroscopías Raman e infrarroja son espectroscopías complementarias que nos permiten, de acuerdo a la

posición y ancho de las bandas, poder interpretar la estructura del material así como su composición. En el caso del SiO_2 vítrea, que tiene una estructura similar a los materiales que estudiaremos, los modos vibracionales correspondientes a enlaces de Si–O han quedado bien establecidos.

2. Preparación de sílica gel

La sílica-gel puede ser descrita como una red tridimensional coherente y rígida de partículas contiguas de sílica coloidal, esto es, especies altamente polimerizadas o partículas más grandes que 50 Å.

La sílica-gel puede ser preparada a partir de una polimerización sol-gel de alcóxidos de silicio, por ejemplo, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS). La hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente mutuo, generalmente etanol.



El producto intermedio de reacción, que existe como resultado de una hidrólisis parcial, incluye grupos Si–OH, los cuales son llamados silanoles. La hidrólisis completa de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ a $\text{Si}(\text{OH})_4$ daría ácido silícico, pero esto no ocurre. En su lugar la condensación puede ocurrir entre cualquiera de los dos silanoles o un silanol y un grupo etoxy para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano Si–O–Si. En este proceso se elimina agua o una molécula de etanol. Un ejemplo de una condensación entre dos silanoles con la eliminación de agua es el siguiente:

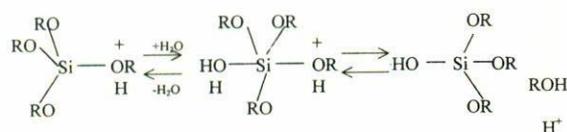


Las reacciones de hidrólisis y policondensación inician en numerosos sitios dentro de la solución de TEOS y H_2O cuando la mezcla ocurre. Ambas, hidrólisis y condensación, pueden ocurrir mediante ácidos o bases que catalizan reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. El mecanismo de catalización ácida está precedido por una rápida protonación de –OR o sustituyentes –OH enlazados a Si, mientras que bajo condiciones básicas, aniones hidroxilo o silonatos atacan directamente al Si.

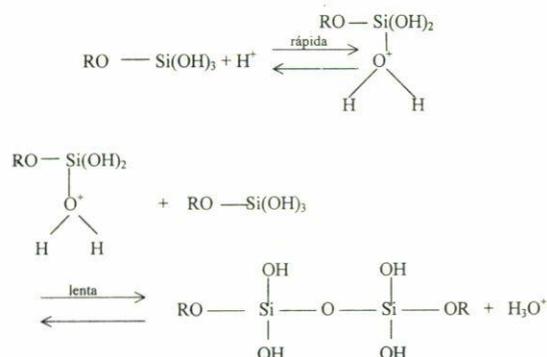
Los ácidos minerales y el amoníaco son los más generalmente usados en procesos sol-gel. Los mecanismos son descritos a continuación.

2.1. Mecanismos

Hidrólisis catálisis ácida



Condensación catálisis ácida



Hidrólisis catálisis básica

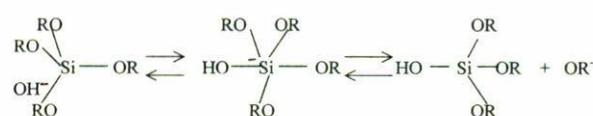




FIGURA 1. Hidrólisis, catálisis ácida.

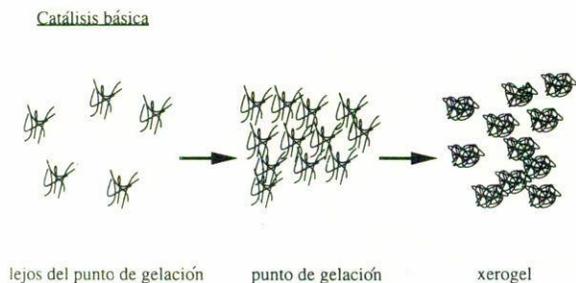
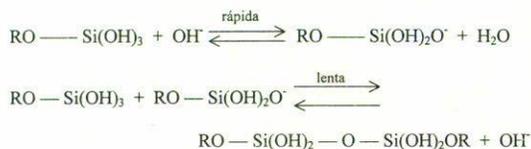


FIGURA 2. Hidrólisis, catálisis básica.

Condensación catálisis básica



2.2. Formación de partículas coloidales y sílica condensada

Para bajos niveles de pH, esto es, condiciones ácidas (hidrólisis lenta), la sílica tiende a formar moléculas lineales que ocasionalmente se entrelazan, Fig. 1. Estas cadenas de moléculas se enredan y forman ramificaciones adicionales resultantes que llevan a una gelación. Bajo condiciones básicas (hidrólisis rápida) se forman rápidamente cúmulos de ramificaciones que no son interpenetrables antes del secado y entonces se comportan como especies discretas. La gelación ocurre por el acoplamiento de los cúmulos, Fig. 2.

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, responden cooperativamente como si fueran partículas coloidales o un sol. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílica condensada se unen para formar redes tridimensionales. En la gelación la viscosidad se incrementa vertiginosamente y el resultado es un sólido con la forma del molde. El producto de este proceso y de las transiciones sol-gel es llamado un alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente es eliminada de los poros de la red interconectada. Si ésta es eliminada por seca-

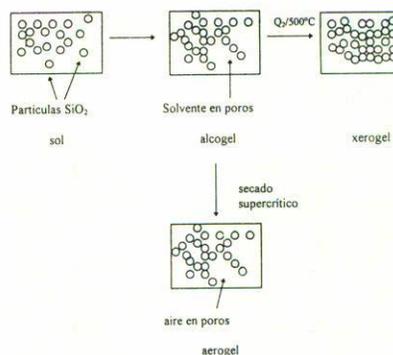


FIGURA 3. El proceso sol-gel.

do convencional, tal como evaporación, el resultado es un xerogel. Si es eliminada a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel [30]. Estos procesos son ilustrados esquemáticamente en la Fig. 3.

Consideremos ahora qué pasa cuando eliminamos el solvente por evaporación para formar xerogeles. Para un gel polimérico, al eliminar el solvente, se espera que colapse a una red, obtenida gradualmente con enlaces entrecruzados adicionales, tantos como grupos no reactivos -OR y -OH entren en contacto. Al ir eliminando el solvente las diferentes estructuras de los geles hidrolizados, lentamente (catálisis ácida) y rápidamente (catálisis básica), responden de manera diferente a la forma de eliminar el solvente durante el secado.

Geles de alta densidad y bajo volumen de poro, son formados en sistemas con ligeros enlaces entrecruzados (geles de catálisis ácida). Cuando los polímeros entran en contacto se deforman fácilmente y forman una estructura de gel densa. Cuando la hidrólisis es más rápida (geles de catálisis básica), los polímeros son largos y con muchos más enlaces entrecruzados. Al entrar en contacto, los polímeros no se deforman tan fácilmente debido a la eliminación del solvente del polímero. El gel seca en un arreglo más o menos de compactación aleatoria, de partículas identificables alrededor de las cuales existen grandes huecos.

El método de eliminación del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del gel seco. Los aerogeles tienen una muy baja densidad y son muy buenos aislantes térmicos y acústicos, cuando son vaciados y puestos entre placas de vidrio [31, 32]. Los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen una área superficial grande y son a menudo microporosos. Pueden ser usados como soporte de catalizador [33], conductores iónicos [34] (cuando son impurificados apropiadamente), y precursores para una gran variedad de vidrios, cerámicas, recubrimientos, películas, y fibras, dependiendo del método de preparación.

Existen, también, algunos procedimientos comerciales de tecnología sol-gel, y se ha incrementado notablemente la cantidad de investigaciones llevadas a cabo en este campo. Rápidamente se han desarrollado aplicaciones avanzadas, que incluyen síntesis de superconductores, recubrimientos en memorias de disco óptico, entre otros [35].

3. Procedimiento experimental

3.1. Preparación de muestras

Las soluciones fueron preparadas utilizando $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor, y disolviéndolo con etanol (Et-OH) y agua destilada. Se usó una relación molar constante para Et-OH/TEOS de 4 y una razón molar de $\text{H}_2\text{O/TEOS}$ de 11.66, que corresponde a un porcentaje de agua de 70%. Estas cantidades corresponden a la línea sugerida por Klein [15] para obtener recubrimientos. Para minimizar los tiempos de gelación se usó HF como catalizador en una razón de HF/TEOS de 0.015.

El procedimiento para la preparación de las muestras, para efectuar recubrimientos, fue el siguiente: se mezcló durante 10 minutos, en un agitador magnético, Et-OH y TEOS , se adicionó H_2O y HF y se mezcló durante 5 minutos. Después de la mezcla la solución se colocó en un baño de temperatura constante a 35°C .

Después de efectuar recubrimientos y una vez que la solución geló completamente se molió el producto para obtener polvos finos y realizar las mediciones de IR y Raman. La muestra obtenida fue secada en un horno a 350°C durante 20 minutos.

En la solución de alcohol el alcóxido es hidrolizado mediante la adición de agua causando el remplazo de grupo alcóxido (OR) con grupos hidroxilo (OH). Los recubrimientos sobre sustratos de vidrio fueron efectuados en un aparato de inmersión construido en la Facultad de Ciencias/Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí [36]. Los espectros infrarrojos fueron efectuados en un espectrómetro Nicolet IR modelo 205 FT-IR, con transformada de Fourier, usando la técnica KBr como celda para sostener la muestra; el KBr es transparente a la radiación infrarroja para números de onda superiores a los 350 cm^{-1} , región que para el caso de la sílica gel nos interesa observar; la única absorción infrarroja por la matriz de bromuro de potasio es debida a pequeñas cantidades de agua absorbida en el polvo, lo cual puede confundirse con la presencia de grupos OH en la muestra para números de onda de 3440 y 1640 cm^{-1} .

En la técnica KBr una pequeña cantidad de muestra sólida molida finamente es mezclada con polvo de bromuro de potasio y prensada bajo presión, en nuestro caso las muestras para las mediciones de IR fueron preparadas moliendo las muestras sólidas y el KBr finamente, posteriormente la muestra y el KBr fueron mezclados y molidos lo más finamente posible para lograr una buena mezcla a fin de obtener una pastilla con la mayor transparencia posible. La concentración de la muestra en la mezcla fue de 0.4%. El disco fue preparado bajo presión usando una prensa de operación manual.

Los espectros Raman se realizaron en un sistema Micro Raman Labram-Dilor. La microtopografía estructural fue analizada en un microscopio de fuerza atómica marca Nanoscope IIIa de Digital Instruments.

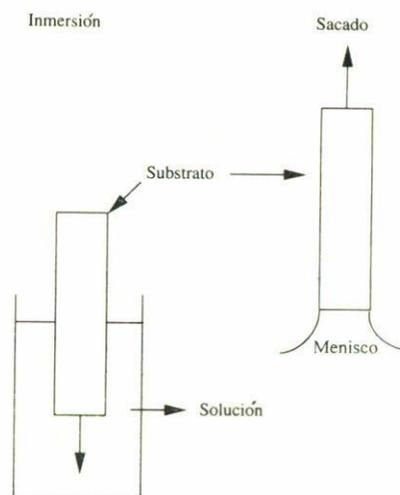


FIGURA 4. Proceso de recubrimiento por inmersión.

3.2. Obtención de recubrimientos

Los recubrimientos fueron obtenidos usando la solución preparada con los porcentajes indicados anteriormente. La solución fue depositada en sustratos de vidrio del tipo de portamuestras comerciales. Los portamuestras fueron limpiados con acetona y alcohol e inmediatamente fueron recubiertos usando un aparato de recubrimiento por inmersión, con una velocidad constante de sacado de 1.6 mm/seg . La inmersión fue realizada manteniendo la solución a una temperatura constante de 35°C y los recubrimientos fueron realizados para un tiempo de gelación de 40 minutos y dejados secar a la intemperie.

El aparato de recubrimiento por inmersión permite, de acuerdo a las propiedades de la solución, controlar la deposición. Un sustrato es inmerso en un vaso que contiene la solución. Un menisco crece en la superficie de contacto entre el líquido y el sustrato. Cuando el sustrato es sacado, el menisco que se comporta de acuerdo a las propiedades físicas de la solución (viscosidad, tensión superficial, y tiempo de gelación), genera una película continua sobre el sustrato. La Fig. 4 muestra un esquema de este proceso basado en el proceso de Schott Glaswerk [37]. El proceso de recubrimiento por inmersión se divide en cinco etapas: inmersión, retiro, deposición, escurrimiento y evaporación [17].

Con este sistema de inmersión se pueden obtener recubrimientos en los cuales la película es típicamente del orden de una micra de espesor, uniforme sobre grandes áreas y adherente. El sustrato es sacado a una velocidad constante mientras la solución se encuentra en un baño a temperatura constante.

3.3. Espectroscopía infrarroja

Se realizaron mediciones de absorción infrarroja, utilizando la técnica KBr. La Fig. 5 muestra el espectro de absorción in-

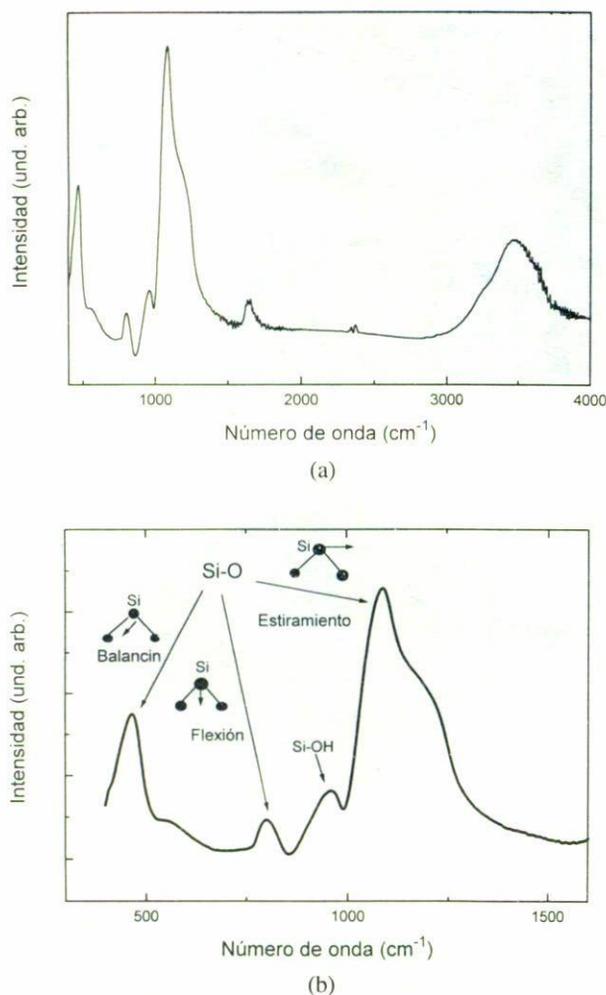


FIGURA 5. Espectro infrarrojo de las muestras, a) en el rango de 450 a 4000 cm^{-1} y b) donde se muestran los modos de vibración y su relación con las bandas de absorción infrarroja.

frarroja. El espectro de absorción infrarroja permite obtener información del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del SiO_2 . De la Fig. 5 es posible apreciar bandas de absorción bien definidas. Tres de estas bandas localizadas en 450, 900 y 1080 cm^{-1} , Fig. 5b, corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno (grupo de Si-O-Si) y pueden ser clasificados por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno; la banda de 450 cm^{-1} corresponde al movimiento de deformación tipo balancín fuera del plano de los grupos Si-O-Si [38]; la de 900 cm^{-1} corresponde al movimiento de flexión en el plano de los mismos grupos [38]; estas dos bandas están asociadas con deformaciones angulares de la estructura básica del SiO_2 . Finalmente la banda de 1080 cm^{-1} corresponde a la elongación o estiramiento de enlace Si-O [38]. Se observan dos bandas adicionales, alrededor de 3100–4000 cm^{-1} y 1620–1650 cm^{-1} . La banda de absorción en el rango 3100 a 4000 cm^{-1} corresponde a vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidroxilos [23]. Dicha banda está compuesta de

una superposición de los siguientes modos de estiramiento: 3400 a 3500 cm^{-1} corresponde a agua adsorbida; alrededor de 3540 cm^{-1} corresponde a grupos silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno; 3660 cm^{-1} corresponde a pares de Si y OH superficiales mutuamente ligados por enlace de hidrógeno; 3750 cm^{-1} corresponde a Si-OH libres sobre la superficie del gel.

La banda en 1620–1650 cm^{-1} es asignada a la deformación de agua molecular 1620 cm^{-1} [23] y resulta de las deformaciones angulares de O-H en H_2O (H-O-H). Se observa una pequeña banda adicional cerca de 1650 cm^{-1} la cual puede ser debida a etanol residual [23]. La presencia de la banda de absorción en 1620 cm^{-1} y la banda ancha centrada entre 3400 y 3500 cm^{-1} , la cual incluye también las vibraciones de los grupos OH del H_2O que se encuentra libre dentro del material, indican que la sílica-gel resultante contiene una alta cantidad de agua molecular, aunque no puede olvidarse la contribución a esta banda por parte del H_2O absorbida por el KBr durante el proceso de preparación de la pastilla.

La banda principal centrada cerca de 1075–1080 cm^{-1} es una vibración de estiramiento en la cual el movimiento del átomo de oxígeno es en el plano de los enlaces Si-O-Si y en la dirección de la línea que une los dos átomos y es distintiva del espectro IR del SiO_2 [38]. Esta banda, cuyo ancho va de 950 a 1300 cm^{-1} , se compone de dos hombros, el hombro izquierdo centrado en 950 cm^{-1} es asignado a la vibración de Si-OH (silanoles) [39] y el hombro situado a la derecha centrado alrededor de 1150 cm^{-1} corresponde a movimientos de estiramiento Si-O-Si asimétricos [40]. Esta banda indica la formación de una red de SiO_2 , cuya intensidad se incrementa de acuerdo con el incremento en la conectividad de la red producida por las reacciones de condensación [23]. Se pueden cuantificar las características de esta banda definiendo una razón de intensidad de absorción entre el hombro (situado en 1150 cm^{-1}) y el pico principal [29].

3.4. Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente usando un sistema Micro Raman Labram-Dilor, en el cual la muestra fue excitada con un láser He-Ne y la señal analizada con un detector CCD de bajo ruido para checar los posibles cambios en la muestra inducidos por el láser. El diámetro del haz del láser fue variado en un rango de 1–10 μm y la potencia cambia usando filtros de densidad neutra.

La Fig. 6 muestra un espectro Raman típico en el rango de 200 a 1100 cm^{-1} . El pico observado en 965–975 cm^{-1} , asociado con modos de estiramiento de los grupos silanoles Si-[OH] [41] revela la presencia de tetraedros de SiO_4 con dos iones de oxígeno puente (oxígeno de enlace entre tetraedros) [42]. Los dos oxígenos no puentes forman grupos OH. En el caso del cuarzo fundido este pico está ausente, Fig. 6, lo cual es una evidencia que los cuatro oxígenos, en este último caso, son usados como puente.

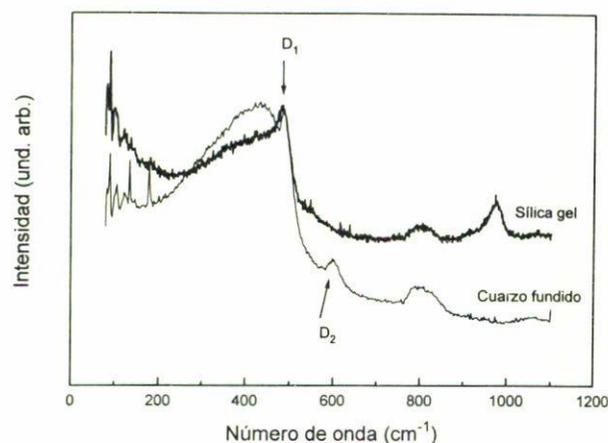


FIGURA 6. Espectro Raman para las muestras, línea gruesa, en el rango de 200 a 1100 cm^{-1} , comparado con el espectro Raman correspondiente al cuarzo fundido, línea delgada.

Las bandas en 490 y 600 cm^{-1} , D_1 y D_2 respectivamente, son asociadas en algunos reportes a defectos. Sin embargo, en varias mediciones Raman se asegura que ambas bandas están asociadas a propiedades estructurales no aleatorias y se asocian a modos vibracionales localizados en anillos de varios tamaños o a enlaces Si-O elongados [28, 43].

De los resultados podemos observar que existe una relación entre las bandas situadas en 600 cm^{-1} y $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$. La ausencia (presencia) de la banda en 600 cm^{-1} está asociada a la presencia (ausencia) de la banda situada en $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$. En el caso de la sílica gel podemos observar que la ausencia de la banda en 600 cm^{-1} se debe a la presencia de tetraedros de SiO_4 con dos iones de oxígeno puente y dos oxígenos no puentes en forma de grupos OH.

3.5. Caracterización microestructural de los recubrimientos

Los recubrimientos fueron realizados sobre sustratos de vidrio, mediante la técnica de inmersión. La velocidad de sacado de las muestras fue de 1.6 mm/seg . Los recubrimientos se efectuaron a un tiempo de gelación de 40 minutos. La caracterización de la microestructura fue llevada a cabo mediante un microscopio de fuerza atómica Nanoscope IIIa de Digital Instruments. El MFA proporciona información sobre la topografía superficial permitiéndonos inferir la homogeneidad y calidad de los recubrimientos. La Fig. 7 muestra imágenes en dos y tres dimensiones de la superficie de una de las películas obtenidas. Para estas imágenes, el área rastreada fue de $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$. En general se observó una superficie uniforme y homogénea.

En la Fig. 7 es posible notar partículas que sobresalen a la superficie, la altura máxima de estas partículas es del orden de 472 nm ; la distribución de estas partículas sobre la superficie es aleatoria. Creemos que estas partículas corresponden a residuos orgánicos debido a que estas muestras no se sometieron a tratamiento térmico. La rugosidad RMS de la

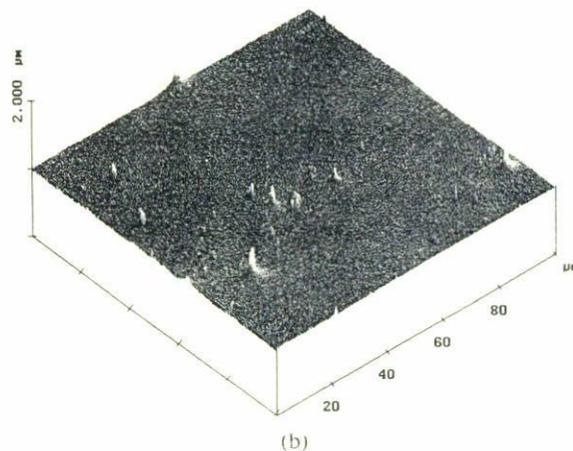
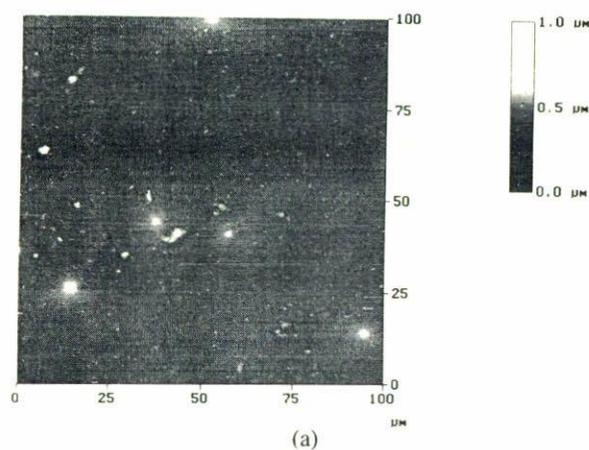


FIGURA 7. Imágenes MFA de recubrimiento de SiO_2 obtenido por el proceso sol-gel, a) en dos dimensiones y b) en tres dimensiones.

muestra fue de 15.867 nm , mientras que para una región de $10 \times 10\text{ }\mu\text{m}^2$, en donde no aparecen muchos residuos, la rugosidad RMS fue de 5.43 nm . En este rango la altura máxima de las partículas es de 34.37 nm .

Los valores rms de rugosidad para las muestras de sol-gel son similares a los valores obtenidos en películas de óxidos térmicos, sin embargo, los detalles de la topografía superficial de las películas de sol-gel son completamente diferentes de los detalles de las películas de óxidos térmicos y de aquellas producidas por otras técnicas como deposición química, deposición por medio de haz de electrones y de plasma [44].

4. Conclusiones

En este trabajo se ha presentado un proceso completo, desde la preparación hasta la caracterización de polvos y recubrimientos de SiO_2 , preparados por la técnica sol-gel, este método puede servir como referencia para estudiantes interesados en la ciencia de materiales y en la física aplicada. Debido a su importancia tecnológica y a la simplicidad en su proceso de preparación, la formación de estos materiales

usando la técnica sol-gel, puede ser un experimento apropiado en cursos de laboratorios de materiales, física y química.

Además permite al estudiante familiarizarse con técnicas espectroscópicas como: las de dispersión Raman y absorción infrarroja, las cuales son técnicas que nos permiten estudiar la estructura local de materiales. De los espectros obtenidos mediante estas espectroscopías podemos inferir que las muestras preparadas forman una estructura típica de SiO₂ con ciertos contenidos de grupos OH estructurales que alteran la red tridimensional de tetraedros SiO₄ interconectados, incorporando algunos enlaces a grupos OH y H₂O, principalmente

en la superficie del material. Las razones H₂O/TEOS y Et-OH/TEOS utilizadas permiten obtener recubrimientos con buena homogeneidad de acuerdo a los resultados de MFA.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado parcialmente por el Fondo de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, FAI-UASLP, por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) convenio No. F666-E9407 y por FOMES convenio P/FOMES 98-24-24.

1. E.A. Irene, E. Tierney, and J. Angilello, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2594.
2. J. Valli, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4** (1986) 3007.
3. T.C. Arnoldussen, *Proc. IEEE* **74** (1986) 1528.
4. G.L. Olsen and J.A. Roth, *Mat. Sci. Repts.* **3** (1988) 1.
5. D. Holleck and H. Sculz, *Thin Solid Films* **153** (1987) 11.
6. R. Simon, *Solid State Tech.* **32** (1989) 141.
7. J.S. Gau, *Mat. Sci. Eng. B* **3** (1989) 371.
8. R.B. Laibowitz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 686.
9. M.A. Tamor and W.C. Vassell, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3823.
10. M. Rubin, C.B. Hopper, N.H. Cho, and B. Bhushan, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2538.
11. H.C. Tsai and D.B. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** (1987) 3287.
12. J.M. Yañez-Limón *et al.*, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3443.
13. J.M. Yañez-Limón *et al.*, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 875.
14. R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, (Wiley, New York, 1979).
15. L.C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **15** (1985) 227.
16. L.L. Hench and J.K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33.
17. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, Inc., New York, 1990).
18. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, and D.P. Gaur, *Metal alcoxides*, (Academic Press, London, 1978).
19. A.H. Boonstra and C.A.M. Mulder, *J. Non-Cryst. Solids* **105** (1988) 201.
20. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1988) 51.
21. A.S. Barker and A.J. Sievers, *Rev. Mod. Phys.* **47** (1975) 51.
22. T. Furukawa and W.B. White, *J. Non-Cryst. Solids* **38 & 39** (1980) 87.
23. G. OrceI, J. Phalippou, and L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986) 114.
24. J.R. Martínez *et al.*, *Rev. Mex. Fís.* **44** (1998) 575.
25. F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 57.
26. S.V. King, *Nature (London)* **213** (1967) 1112.
27. F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* **49** (1982) 53.
28. F.L. Galeener, *Solid State Commun.* **44** (1982) 1037.
29. J.R. Martínez *et al.*, *J. Chem. Phys.* **109** (1998) 7511.
30. S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, and G.E.E. Gardes, *Adv. Coll. Int.* **5** (1976) 245.
31. B.E. Yoldas, *Bull. Am. Ceram. Soc.* **54** (1975) 286.
32. P.H. Tewari, A.J. Hund, and K.D. Lofftus, in *Proc. 1st Int. Symp. On Aerogels*, (Springer, Heidelberg, 1986) Vol. 6, p. 31.
33. B. Pommier and S.J. Teichner, *Proc. Int. Congr. On Catalysis* **2** (1988) 610.
34. L.C. Klein, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 639.
35. R.W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, (Institute of Metals, London, 1989).
36. J.A. de la Cruz-Mendoza, J.R. Martínez, E.A. Vázquez-Martínez y F. Ruiz, por aparecer en *Instrumentation & Development* (1999).
37. H. Dislich, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, edited by L.C. Klein, (Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1988) p. 50.
38. C.T. Kirk, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 1255.
39. A. Durán, J.M. Fernández-Navarro, P. Casariego, and A. Joglear, *J. Non-Cryst. Solids* **82** (1986) 69.
40. P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **15** (1979) 4030.
41. V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M.A. Morelli, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 71.
42. W.L. Kontjendijk and J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* **21** (1976) 447.
43. D.M. Krol and J.G. van Lierop, *J. Non-Cryst. Solids* **63** (1984) 131.
44. A. Zuñiga *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (1994) 2572.