

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS

INFLUENCIA DE LA INCORPORACION DE
OXIDO DE COBRE EN VIDRIOS

ALICIA DURAN CARRERA

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS

Director: Dr. José María Fernández Navarro

MADRID, Diciembre, 1983

Ry Fe 9107

INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO. C.S.I.C.

*"Es dulce y prodigiosa mi patria interina
con manos tibias que reciben dando".*

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

A José María Fernández Navarro, director de este trabajo, maestro y compañero en este difícil y apasionante oficio de conocer los vidrios.

A Fernando Agulló López, por aceptar la ponencia de este tesis y por su crítica constante y rigurosa, aporte fundamental en el estudio de los vidrios rubí.

A Pepe García Solé, con quien fuimos capaces de superar estas críticas y "dar color" a los rubíes.

A Francisco José Valle, por las agotadoras, pero nunca aburridas horas de trabajo compartidas y por enseñarme a andar en el duro y esquivo camino de la química.

A José Ramón Jurado, por su participación activa en el estudio de los vidrios semiconductores, por su presencia, su alegría y su apoyo constante.

A Ana María Losada, por la habilidad y diligencia en mecanografiar esta tesis y por la paciencia y buen humor con que enfrentó esta tarea.

A todos los compañeros del Instituto de Cerámica y Vidrio que de diversas formas hicieron posible la realización de este trabajo.

Y a los amigos-compañeros de la mesa y del café, por la "otra cara" de la tesis. Por las charlas y discusiones de gramática y política comparadas. Por ayudarme a convertir la nostalgia en esperanza. Por sus manos tibias que reciben dando.

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO 2. COORDINACION DEL COBRE EN DISTINTOS SISTEMAS VITREOS.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1. VIDRIOS DE COLOR.....	6
1.2. EL COBRE COMO COLORANTE.....	9
1.3. COLORES DE ABSORCION.....	11
1.4. TEORIA DEL CAMPO LIGANDO.....	13
-Espectros de absorción de los metales de transición.....	17
1.5. ESPECTROS DE ABSORCION DEL COBRE.....	19
1.6. OBJETO DEL TRABAJO.....	24
2. SISTEMAS DE COMPOSICIÓN ESTUDIADOS.....	25
2.1. VIDRIOS DE SILICATO.....	25
2.2. VIDRIOS DE BORATO.....	28
2.3. VIDRIOS DE BOROALUMINATO.....	31
2.4. VIDRIOS DE BOROSILICATO.....	31
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	33
3.1. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION OPTICA.....	33
3.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.....	35
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	37
4.2. MEDIDAS DE DENSIDAD.....	40
4.3. ANALISIS QUIMICOS.....	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
5.1. PROPIEDADES OPTICAS.....	46
5.1.1. vidrios de silicato.....	51
5.1.2. vidrios de borato.....	56
5.1.3. vidrios de boroaluminato.....	63
5.1.4. vidrios de borosilicato.....	65

5.2. PROPIEDADES MAGNETICAS.....	69
5.2.1. Vidrios de silicato.....	70
5.2.2. Vidrios' de borato.....	72
5.2.3. Vidrios de boroaluminato.....	73
5.2.4. Vidrios de borosilicato.....	74
6. CONCLUSIONES.....	74
 CAPITULO 3. VIDRIOS RUBI DE COBRE.....	 76
1. INTRODUCCIÓN.....	77
1.1. VIDRIOS ROJOS DE COBRE.....	77
1.2. TEORIA OPTICA DE LA COLORACION COLOIDAL DE VIDRIOS.....	80
1.3. FISICO-QUIMICA DE LA COLORACION RUBI.....	85
-Termodinámica de la coloración rubí.....	89
-Mecanismo de agregación coloidal.....	92
-El revelado del color rubí.....	94
-Naturaleza del cromóforo.....	96
-El papel del estaño en los vidrios rubí de cobre.....	99
1.4. OBJETO DEL TRABAJO.....	100
2. SISTEMAS DE COMPOSICIÓN.....	101
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	102
3.1. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION OPTICA.....	102
3.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.....	103
3.3. LUMINISCENCIA FOTOESTIMULADA.....	103
3.4. RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.....	106
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	109
4.1. PREPARACION DE LOS VIDRIOS.....	109
-Influencia de los crisoles.....	113
4.2. TRATAMIENTOS TERMICOS.....	114
4.3. ANALISIS QUIMICOS.....	114

5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	115
5.1.	ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE.....	115
5.2.	MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.....	118
5.3.	LUMINISCENCIA.....	120
5.3.1.	Asignación de las bandas de emisión.....	122
5.3.2.	Evolución de los aspectos de luminiscencia durante el revelado.....	125
5.4.	RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA.....	128
5.4.1.	Determinación cuantitativa de Cu^{2+} por RPE.....	130
5.4.2.	Variación del contenido de Cu^{2+} durante el revelado.....	130
5.5.	DISCUSION DE LOS MODELOS PREVIOS.....	132
5.6.	PROPUESTA DE UN MECANISMO DE COLORACION RUBI.....	133
	-El papel del estaño.....	139
6.	CONCLUSIONES.....	141

CAPITULO 4: PROPIEDADES ELECTRICAS DE VIDRIOS CON ALTOS CONTENIDOS DE COBRE..... 143

1.	INTRODUCCIÓN.....	144
1.1.	CONDUCCION ELECTRICA EN VIDRIOS.....	144
1.2.	CONDUCTIVIDAD ELECTRONICA.....	146
1.3.	TEORIAS DE CONDUCCION ELECTRONICA EN SOLIDOS NO CRISTALINOS.....	147
1.3.1.	Teoría de conducción por bandas.....	147
1.3.1.1.	Conductividad en corriente continua....	151
1.3.1.2.	Conductividad en corriente alterna....	152
1.3.2.	Teoría de conducción del pequeño polarón. 153	
	-Conducción por saltos del pequeño polarón. 154	
1.4.	VIDRIOS DE OXIDOS CON IONES METALICOS DE TRANSICION.....	158

1.4.1. Vidrios de óxidos que contienen vanadio..	159
1.4.2. Vidrios de óxidos que contienen hierro...	161
1.4.3. Vidrios de óxidos que contienen otros metales de transición.....	162
1.4.4. Vidrios de óxidos que contienen cobre....	163
1.5. OBJETO DEL TRABAJO.....	164
2. EL SISTEMA P_2O_5 -BaO-CuO.....	165
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	167
3.1. MEDIDAS ELECTRICAS.....	168
3.1.1. Medidas eléctricas en corriente continua.	168
3.1.1.1. Medidas de conductividad en función del tiempo y de la temperatura.....	168
3.1.1.2. Corrientes de polarización y despolarización térmicamente estimuladas (CPTE/CDTE).....	169
3.1.1.3. Medidas de resistencia negativa y conmutación.....	171
3.1.2. Medidas eléctricas en corriente alterna..	172
3.2. ESPECTROFOTOMETRIA IR.....	173
3.3. DIFRACCION DE RAYOS X.....	173
3.4. MICROSCOPIA OPTICA DE REFLEXION.....	173
3.5. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.....	173
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	173
4.1. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	173
4.2. ANALISIS QUIMICOS.....	174
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	176
5.1. MEDIDAS EN CORRIENTE CONTINUA.....	176
5.1.1. Conductividad en función del tiempo.....	176
5.1.2. Corrientes de polarización y despolarización térmicamente estimuladas (CPTE/CDTE).	179
5.1.2.1. Corrientes de polarización térmicamente estimuladas(CPTE).....	179
5.1.2.2. Corrientes de despolarización térmicamente estimuladas (CDTE).....	181

5.1.3. Conductividad en función de la temperatura.....	183
5.1.4. Conductividad y equilibrio redox.....	192
5.1.5. Medidas isotérmicas de la conductividad.	195
5.1.6. Efectos de campo aplicado, resistencia negativa y conmutación.....	197
5.2. MEDIDAS EN CORRIENTE ALTERNA.....	206
5.2.1. Constante dieléctrica y tangente de pérdidas.....	206
5.2.2. Conductividad en corriente alterna.....	214
5.2.3. Propiedades dieléctricas y equilibrio redox.....	222
5.3. MECANISMOS DE CONDUCCION ELECTRONICA.....	226
6. CONCLUSIONES.....	230

CAPITULO 5. DETERMINACION ANALITICA DE LOS DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACION DEL COBRE.....	233
1. INTRODUCCION.....	234
1.1. ANTECEDENTES.....	234
1.2. REVISION BIBLIOGRAFICA.....	237
1.2.1. Métodos de determinación del contenido de cobre total.....	237
1.2.2. Determinación analítica de los diferentes estados de oxidación del cobre.....	240
2. SISTEMAS VÍTREOS ESTUDIADOS.....	243
2.1. VIDRIOS DE BORATO.....	243
2.1.1. Vidrios de borato alcalino.....	243
2.1.2. Vidrios de boroaluminato.....	244
2.2. VIDRIOS DE SILICATO.....	244
2.2.1. Vidrios de silicato alcalino.....	244
2.2.2. Vidrios calcosódicos.....	244
2.2.3. Vidrios al plomo.....	244
2.4. VIDRIOS DE FOSFATO.....	245

3.	MÉTODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	245
3.1.	DETERMINACION DEL CONTENIDO DE COBRE TOTAL	245
3.1.1.	Absorción atómica.....	245
3.1.2.	Complexometría.....	247
3.2.	ESTUDIO ANALITICO DE LOS DIFERENTES ESTA- DOS DE OXIDACION DEL COBRE.....	249
3.2.1.	Vidrios de borato y boroaluminato.....	249
	-Determinación de cobre total.....	250
	-Determinación de Cu ⁺	250
	-Determinación de cobre metálico.....	251
	-Determinación de Cu ²⁺	251
3.2.2.	Vidrios de silicato y silicoborato.....	254
	-Determinación de cobre total.....	254
	-Determinación de Cu ⁺	254
	-Determinación de Cu ²⁺	256
3.2.3.	Vidrios de fosfato.....	261
4.	CONSIDERACIONES SOBRE EL EQUILIBRIO REDOX..	264
4.1.	INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE COBRE...	264
4.1.1.	Sistema SiO ₂ -CaO-Na ₂ O.....	264
4.1.2.	Sistema P ₂ O ₅ -BaO-CuO.....	266
4.2.	INFLUENCIA DE LA BASICIDAD DEL VIDRIO.....	267
4.2.1.	Vidrios de borato alcalino.....	267
4.2.2.	Vidrios de silicato alcalino.....	270
5.	CONCLUSIONES.....	270
CAPITULO 6. CONCLUSIONES GENERALES.....		272
BIBLIOGRAFIA.....		277

CAPITULO 1
INTRODUCCION

Aunque no se sabe con certeza ni dónde ni cuándo se inició la fabricación del vidrio, es muy verosímil que naciera por un azar, de manos de los primitivos fundidores de metales como un subproducto de éstos. Lo más probable es que los primeros vidrios obtenidos por el hombre fueran las escorias fundidas resultantes del tratamiento de los minerales de cobre en la elaboración de este metal y del bronce. Esta suposición se halla avalada por el hecho de que la mayoría de los vidriados y de los vidrios primitivos egipcios o anteriores a esta época presentan una característica coloración turquesa más o menos intensa.

Puede asegurarse, por lo tanto, que fué el óxido de cobre la primera sustancia empleada para colorear el vidrio. Su uso se ha mantenido desde entonces de forma continuada hasta la época actual en que constituye un componente habitual de muchos vidrios técnicos.

A pesar de su remota antigüedad la coloración por iones cobre no era aún bien conocida y requería un conocimiento científico más profundo. El estudio de su incorporación a la estructura de los vidrios, lo mismo que el de otros iones metálicos de transición, resulta fundamental no sólo para poder establecer y controlar los diferentes mecanismos de coloración en sistemas vítreos de distinta composición, sino también para explorar las posibilidades de desarrollar otras propiedades específicas.

Formando parte de una línea de investigación anteriormente

iniciada sobre elementos de transición en vidrios, se ha elegido el cobre para el presente trabajo, por una parte, porque es el que ha sido menos sistemáticamente estudiado y, por otra, porque la particular coloración rubí que bajo determinadas condiciones imparte a los vidrios era hasta ahora un problema cuya explicación constituía una vieja polémica científica sujeta a discrepancias interpretativas, tanto en lo referente al mecanismo que rige el desarrollo del color como a la naturaleza de los grupos cromóforos responsables del mismo.

Otro importante aspecto que venía a añadir su propio interés al del conocimiento básico sobre los mecanismos de coloración era el estudio del comportamiento eléctrico inducido por los iones de cobre en los vidrios, que habría de aportar por añadidura una valiosa información estructural complementaria acerca de su forma de incorporación al retículo vítreo. El equilibrio redox que siempre se establece entre el estado cuproso y el estado cúprico permitía asimismo esperar fundadamente la aparición de propiedades de semiconducción en vidrios con altos contenidos de óxido de cobre.

El estudio de la coloración producida por los iones cobre en los vidrios exige un planteamiento basado en la teoría del campo ligando. Por la estructura electrónica del ión cuproso con sus cinco orbitales d totalmente ocupados, según una configuración $3d^{10}$, y de la del ión cúprico, con una configuración $3d^9$ son estos últimos los únicos que dan origen a centros de color y, por lo tanto, presentan una banda de absorción en la zona visible del espectro. Uno de los objetivos del presente trabajo era, pues, caracterizar esta banda de absorción, determinar su posición, su forma y su posible desdoblamiento, datos todos ellos que habrían de suministrar información sobre el tipo de coordinación de los iones Cu^{2+} , sobre la energía del campo ligando y sobre el grado de simetría de los oxígenos ligados. La variación energética de este entorno de coordinación de estructuras vítreas constituidas por distintos formadores de vidrio, así como las alteraciones producidas por los diferentes iones modificadores era otro importante punto a estudiar. La principal técnica instrumental utilizada ha sido la espectroscopía de absorción óptica complementada por medidas de susceptibilidad magnética.

La coloración rubí es bien sabido que se debe a otro mecanismo diferente. Los vidrios requieren ser fundidos en condiciones redox rigurosamente controladas para llegar al establecimiento de un equilibrio entre los tres estados de oxidación Cu^{2+} , Cu^+ y Cu^0 , y después ser sometidos a un tratamiento térmico para conseguir la agregación de los gérmenes determinantes del color. Sin embargo, ni la naturaleza de estos cromóforos ni el proceso de coloración habrían podido ser hasta ahora satisfactoriamente explicados. El empleo de las técnicas de luminiscencia fotoestimulada y de resonancia paramagnética electrónica han permitido obtener resultados que resuelven de forma definitiva la antigua controversia planteada sobre esta cuestión.

El estudio de las propiedades eléctricas se ha planteado sobre vidrios basados en el sistema P_2O_5 - BaO - CuO con diferentes contenidos de óxido de cobre. Como óxido estabilizador de red se eligió el de bario porque la doble carga de este catión y su elevado radio iónico garantizaban su inmovilidad durante los procesos de conducción eléctrica.

Para inducir un comportamiento semiconductor era necesario asegurar la presencia de un número suficientemente elevado de iones cuprosos. Por ello se consideró la conveniencia de realizar un estudio comparativo entre tres series paralelas de vidrios de la misma composición con diferentes relaciones redox Cu^+/Cu_t . Los resultados de las medidas eléctricas en corriente continua y en corriente alterna han mostrado que la conducción en estos vidrios es predominantemente electrónica, observándose fenómenos de relajación dieléctrica y de conmutación.

La fuerte dependencia que presentan tanto las medidas ópticas como las eléctricas y magnéticas con respecto al estado de oxidación del cobre ha hecho necesaria la puesta a punto de algunas técnicas analíticas y el desarrollo de otras nuevas para poder determinar en cada vidrio la concentración de iones cuprosos, de iones cúpricos y de cobre elemental. Este estudio químico analítico ha requerido numerosas determinaciones experimentales que han constituido un trabajo complementario tan minucioso como voluminoso que se compendia al final de esta Memoria.

CAPITULO 2

COORDINACION DEL COBRE EN DISTINTOS SISTEMAS VITREOS

1. INTRODUCCION

1.1. VIDRIOS DE COLOR

Los vidrios deben su color al hecho de que cuando un espectro de luz incide sobre ellos se produce una interacción entre ambos y aquél se altera. Como resultado de esta interacción parte del haz incidente es reflejado, absorbido y dispersado; el resto se trasmite a través del vidrio. Esta fracción de luz transmitida es la más importante y la que normalmente se identifica como color del vidrio.

Si el vidrio absorbe o dispersa luz más intesamente en una parte del espectro visible, transmitirá mayor proporción luminosa de las regiones restantes del espectro, resultando entonces un vidrio coloreado. Si la absorción o dispersión no ocurre selectivamente en ciertas regiones espectrales, el vidrio puede aparecer desde perfectamente claro hasta totalmente negro, pasando por una variedad de tonos grises, dependiendo de la fracción de luz transmitida. Si la transmisión es la misma para todas las longitudes de onda, no existe coloración. El blanco, el negro y el gris no son colores, sino grados de presencia o ausencia de luz.

Ninguna discusión sobre color debería ser encarada sin hacer notar previamente que el color es fundamentalmente una sensación subjetiva. Aunque casi cualquier número de personas podría estar de acuerdo en distinguir entre un pedazo de vidrio azul y otro rojo la sensación real experimentada por los "detectores de color", los ojos

del observador, serían indudablemente diferentes para cada uno. Como la observación del color es una experiencia estrictamente individual, no hay ninguna forma cuantitativa de comparar lo que dos observadores ven cuando miran un objeto coloreado. Afortunadamente, las funciones del ojo son suficientemente similares de un observador a otro, de modo que la mayoría de estas diferencias entre "detectores" individuales son irrelevantes. Sin embargo, es importante hacer notar que existen.

El ojo humano responde a la radiación de longitudes de onda entre 380 y 770 nm y su sensibilidad es menor en los extremos del intervalo, alcanzando un máximo alrededor de 510 nm, en la región verde del espectro. El hecho de que esta distribución de sensibilidades sea diferente para diferentes personas es una de las razones de la naturaleza subjetiva de la percepción del color.

Otro factor en la percepción del color es la naturaleza de la luz incidente. La luz artificial de una bombilla incandescente es bastante diferente de la producida por un tubo fluorescente y ambas son diferentes de la luz natural del sol. Así, un trozo de vidrio coloreado a menudo tendrá tonos de color que dependen de las condiciones en las que es observado.

Es necesario distinguir entre los términos *transmisión* y *color*. La transmisión es una propiedad física medible que depende de la longitud de onda a la cual se mide. Si se asigna un valor arbitrario del 100% a la intensidad incidente para todas las longitudes de onda del espectro visible, entonces el espectro de transmisión de un vidrio será el porcentaje de luz incidente que pase a través del mismo como función de la longitud de onda.

Para eliminar los efectos del espesor de la muestra, los espectros de transmisión se corrigen al mismo espesor, usualmente 2 mm, para poder comparar diferentes colores. En contraste con esta definición relativamente precisa, el color de una muestra de vidrio es la sensación experimentada por el ojo y la mente del observador. Esta sensación de color está causada principalmente por una transmisión o dispersión preferencial, pero parte de esta sensación depende de la percepción individual y de las condiciones de la luz incidente.

En resumen, los tres elementos que determinan el color de la

luz transmitida por un vidrio son:

- a) El color de la luz incidente.
- b) La interacción del vidrio con esa luz.
- c) La interacción de la luz transmitida con el ojo del observador.

El estudio profundo de estos elementos ha contribuido a establecer a la colorimetría como nueva rama de la ciencia. Actualmente, se acepta internacionalmente el método de descripción del color en términos de coordenadas de color, también llamado de las coordenadas tricromáticas. En él, el color se expresa cuantitativamente como las proporciones de tres luces definidas, roja, verde y azul, en una mezcla de luz que produzca un color equivalente. La Comisión Internacional de Iluminación ha definido procedimientos normalizados para derivar estas coordenadas de color (2-1).

Dado que las curvas de transmisión son fácilmente medibles y que existe una fuerte correlación entre transmisión y percepción del color, se analizarán las causas físicas y químicas de la absorción o dispersión selectivas de la luz visible.

En adelante, se llamará "centro de color" o "agente cromóforo" a cualquier grupo de iones, átomos o electrones en el vidrio, responsable de una absorción de luz en alguna región del espectro visible.

A los efectos de la discusión, los colores se pueden clasificar en dos grupos: los producidos por absorción de luz y los debidos a dispersión. Una clasificación equivalente resulta si agrupamos a los vidrios coloreados según el grado de agregación de sus grupos cromóforos. Se pueden establecer tres categorías que abarcan desde aquellos casos en que el cromóforo se halla en estado íntimo de disolución, hasta los que están constituidos por agregados cristalinos apreciables a simple vista. El primer grupo es el más amplio de todos y en él se incluye la mayor parte de los vidrios coloreados por óxidos de metales de transición. Los centros de color están constituidos por elementos disueltos en estado iónico e incorporados a la estructura vítrea rodeados del número de ligandos que determinan sus exigencias de coordinación. El color en este caso es producido por una absorción de luz en una banda de la región visible del espectro, debida a un proceso

de transferencia electrónica dentro del mismo centro de color.

El segundo grupo de esta clasificación se caracteriza porque la acción colorante está producida por una dispersión de partículas, de naturaleza coloidal o microcristalina, de tamaño entre 20 y 300 nm. Estos grupos cromóforos están formados por agrupamientos de átomos, unas veces metálicos y otras no, generalmente en estado elemental, o bien por agregados moleculares de óxidos o de calcógenuros. Un lugar especialmente destacado de este grupo lo ocupan los vidrios rubí, de bella coloración roja con diferencias de matiz según el agente colorante utilizado.

En el tercer apartado de la clasificación la coloración está producida por cristales de gran tamaño. En él se encuentran los vidrios de aventurina y hematinona y los vidrios opales tradicionales de fluoruros y fosfatos, blancos y coloreados con agentes iónicos.

Siempre que el medio que atraviese la luz no sea ópticamente homogéneo, parte de la luz será dispersada. Esta dispersión es el mecanismo dominante en la coloración de los dos últimos grupos de vidrios descritos. La característica esencial de estos vidrios es una fase vítrea que se vuelve sobresaturada con algún componente, el cual después nuclea y crece formando agregados coloidales o cristalinos de tamaño adecuado para dispersar la luz visible. El color estará determinado por el número y tamaño de las partículas y por la diferencia entre los índices de refracción de la matriz y de las partículas dispersantes.

1.2. EL COBRE COMO COLORANTE

El cobre es un elemento cuyas propiedades como colorante son conocidas desde la antigüedad. Desde tiempos remotos los minerales de cobre han jugado un papel importante en la producción de vidrios, vidriados y pigmentos coloreados. Algunos de estos colores adquirieron fama por la belleza de los matices logrados, y sus fórmulas fueron celosamente guardadas, perdiéndose a la muerte de sus inventores. Durante siglos, científicos y artesanos han seguido buscando el secreto de estas coloraciones. Muchos de los más bellos vidriados persas son producidos con cobre y el famoso Azul Egipcio, muy apreciado durante el Imperio Romano, es un si-

licato de calcio y cobre ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CuO}$), libre de alcalino y resistente a la intemperie.

De especial interés para los artistas vidrieros y ceramistas son los vidriados turquesa y azul oscuro producidos en Persia y Egipto.

Los vidrios egipcios de Tell el Amarna (1400 a.C.), (2-2), y todos los vidrios azules y verdes de este período contienen óxido de cobre como colorante.

La obtención de vidrios verdes y azules de cobre no presenta dificultades serias. La incorporación de cobre al vidrio conduce, en condiciones oxidantes ordinarias, a la estabilización del ión Cu^{2+} , que se disuelve rodeándose del número de ligandos que requiere su coordinación. Este ión así incorporado a la matriz vítrea, es el responsable de la absorción selectiva de luz que produce vidrios coloreados dentro de una gama que incluye desde el azul profundo al verde esmeralda y diversos tonos turquesa. El color resultante depende del contenido de Cu^{2+} y de su coordinación específica, de la composición y basicidad del vidrio y de las condiciones de fusión del mismo.

Si en cambio el vidrio se funde en condiciones reductoras, el cobre incorporado se hallará en los estados más bajos de oxidación, como iones cuprosos Cu^+ y como cobre elemental Cu^0 , que no producen coloración. Sin embargo, cuando los átomos de cobre y los iones Cu^+ se agregan, los cristales y coloides resultantes producen diversos tipos de vidrios rojos.

La utilización del cobre como colorante de vidrios rojos se remonta también al antiguo Egipto. Entre las piezas descubiertas en Elefantina (Assuan) se encontraron algunos vidrios de hematina con los bordes turquesa, debido probablemente a una oxidación parcial del cobre durante el proceso de moldeo. Aunque conocidos desde la antigüedad, la producción de vidrios rojos de cobre depende de tal variedad de factores que todavía hoy son los vidrios coloreados más difíciles de obtener y reproducir.

En estos vidrios rojos los agentes cromóforos, de naturaleza coloidal o microcristalina, están formados por agrupamientos de átomos de cobre o de óxido cuproso. Mientras la coloración iónica sólo depende del estado de oxidación del ión cromóforo y de su

campo ligando, pero no sufre ningún cambio al ser sometido el vidrio a un tratamiento térmico, en este tipo de vidrios el desarrollo del color requiere un revelado térmico, o proceso de termocoloración. Si se enfrían rápidamente desde el estado fundido, permanecen incoloros o muy débilmente coloreados, aunque en ellos ya existan algunos gérmenes de agregación atómica o molecular. Su color típico sólo lo adquieren después de un recocido posterior o cuando se enfrían controladamente dentro de un intervalo de temperaturas en el cual los átomos o iones gocen de la suficiente movilidad para agruparse y formar los grupos cromóforos. La coloración está producida en parte por una absorción específica del coloide y predominantemente por una dispersión de la luz originada por las partículas colorantes, que depende del número, forma y tamaño de estas partículas.

Con el propósito de sistematizar la discusión, analizaremos inicialmente los colores de absorción, producidos por disolución iónica del Cu^{2+} . Los vidrios rubí, producidos por dispersión de la luz por las partículas segregadas de cobre elemental y óxido cuproso, se estudian en el Capítulo 3.

1.3. COLORES DE ABSORCIÓN

Los colores de absorción son el resultado de una absorción selectiva de la luz incidente que se produce en la zona del espectro visible. Para que esto suceda debe tener lugar un proceso de transferencia electrónica dentro del centro de color.

La frecuencia de la luz absorbida al excitar un electrón en un centro de color queda determinada por la ecuación:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu \quad \{2-1\}$$

donde E_1 y E_2 son los niveles electrónicos de mayor y menor energía, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia de la radiación absorbida en s^{-1} . La longitud de onda λ de esta radiación está dada por

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \{2-2\}$$

donde c es la velocidad de la luz.

Sólo un intervalo limitado de valores de ΔE producirá absorciones en el espectro visible. Situando los límites del espectro visible entre 400 y 700 nm, los valores de ΔE que resultan de las ecuaciones anteriores están entre 1,77 y 3,10 eV.

Los iones con configuración de capas internas llenas no producen color, dado que la energía requerida para excitar un electrón al nivel próximo más alto es suficientemente grande para que la absorción ocurra en la zona del ultravioleta.

En los átomos de la primera serie de transición, las energías de los orbitales 3d y 4s son muy semejantes. La configuración electrónica normal del estado fundamental es $3d^n 4s^2$, con excepción del cromo y del cobre cuyas configuraciones son $3d^5 4s^1$ y $3d^{10} 4s^1$, respectivamente.

La energía de los diferentes orbitales atómicos depende del estado de ionización del átomo. Cuando la carga positiva de un ión de un metal de transición aumenta, los orbitales $(n-1)d$ se hacen relativamente más estables que el orbital ns. Así, todos los iones de la primera serie de transición que forman parte de los llamados compuestos iónicos tienen estados fundamentales con configuración $3d^n$. Esta serie de elementos (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) contiene muchos de los iones colorantes importantes en la tecnología del vidrio de color.

Las segunda y tercera series de transición, que resultan al llenar los niveles 4d después del orbital 5s y los niveles 5d después del orbital 6s, contienen sólo unos pocos iones de importancia colorante.

La serie de transición de los lantánidos, con la capa interior 4f incompleta contiene también varios iones colorantes importantes. Dentro de los actínidos cabe destacar la acción colorante del uranio.

Existe una distinción importante entre estas series. Los orbitales 3d de la primera serie de transición están en la periferia de estos iones, de modo que los electrones que los ocupan están fuertemente influenciados por los alrededores del ión. Así, muchas de las propiedades de estos iones metálicos, incluyendo el color, son muy sensibles al número y a la distribución de los electrones d presentes.

En contraste, los orbitales 4f de los elementos de las tierras raras están situados bastante profundamente en los iones, de manera que los electrones ocupantes están relativamente aislados de su entorno. Esto explica la semejanza química de muchos de estos elementos y también implica una relativa insensibilidad de los colores de tierras raras con sus iones vecinos.

La importancia de las tierras raras y de los elementos de transición como iones colorantes surge del hecho de que, bajo ciertas condiciones, en algunos miembros de estas series se producen transferencias de electrones dentro de las capas internas parcialmente llenas, cuyo resultado es la absorción de luz en el espectro visible.

1.4. TEORÍA DEL CAMPO LIGANDO

La teoría del campo ligando permite interpretar la interacción entre un catión de un metal de transición (o tierra rara) y sus vecinos. Bates (2-3) ha hecho un tratamiento útil y completo de esta teoría, estudiando los distintos iones metálicos de transición y los fenómenos de absorción de la luz con ellos relacionados.

Como ya se ha dicho, los iones de metales de transición y los de tierras raras se caracterizan por tener orbitales electrónicos internos incompletos. Los iones de la serie de los metales de transición (MT) contienen de uno a nueve de los diez electrones posibles en la capa 3d, mientras que los de la serie de las tierras raras tienen de uno a trece de los catorce electrones posibles de la capa 4f.

Para cualquier ión MT libre, todos los orbitales dentro de su capa 3d son degenerados. Por tanto, el paso de un electrón de un orbital 3d a otro no involucraría un cambio de energía, y no resultaría ninguna absorción luminosa. En un entorno líquido o sólido, la proximidad de ligandos (aniones, átomos neutros o moléculas vecinas) altera esta situación. •

La teoría del campo ligando, aplicada a iones MT, se basa en la suposición de que los niveles de energía de la capa 3d parcialmente ocupada, se separan debido a la perturbación producida por el campo de los ligandos circundantes.

Un desarrollo totalmente análogo es posible para las otras series de transición, para las tierras raras y los actínidos; sin embargo, el mayor número de orbitales involucrados dificulta la visualización en estos casos.

Las únicas simetrías significativas en complejos MT son la octaédrica y la tetraédrica, encontrándose en unos pocos casos simetrías plana cuadrada o más bajas. Las causas de la subdivisión de los orbitales 3d puede visualizarse considerando la situación espacial de estos orbitales en relación con los ligandos que rodean al catión. La Fig. 2-1 ilustra la distribución espacial de

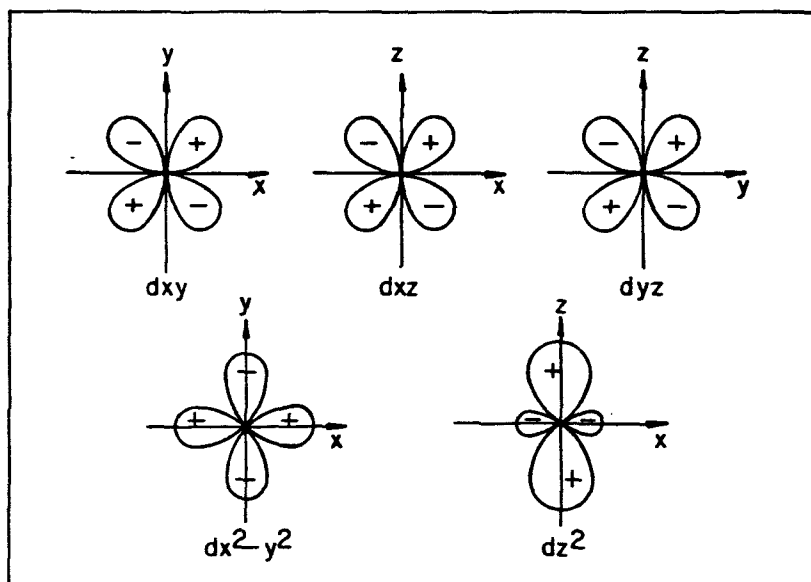


Fig. 2-1.- Distribución espacial de los orbitales 3d.

los cinco orbitales diferentes 3d alrededor del núcleo de un ión MT. Los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} tienen regiones de alta probabilidad para la presencia de electrones a 45° de los respectivos ejes coordenados. El orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene una probabilidad de distribución electrónica alta a lo largo de los ejes x e y , mientras que el orbital d_{z^2} tiene la mayor probabilidad a lo largo del eje z , aunque hay un anillo de probabilidad alta también en el plano $x-y$.

Si un ión MT con un sólo electrón en la capa d, como el Ti^{3+} , se encuentra en coordinación octaédrica o tetraédrica con un grupo de ligandos, los orbitales 3d, degenerados para el ión libre, ya no tienen la misma energía.

La Fig. 2-2a) muestra la relación espacial entre los orbitales dx^2-y^2 y dxy en un entorno octaédrico de ligandos ubicados en $\pm x$, $\pm y$ y $\pm z$.

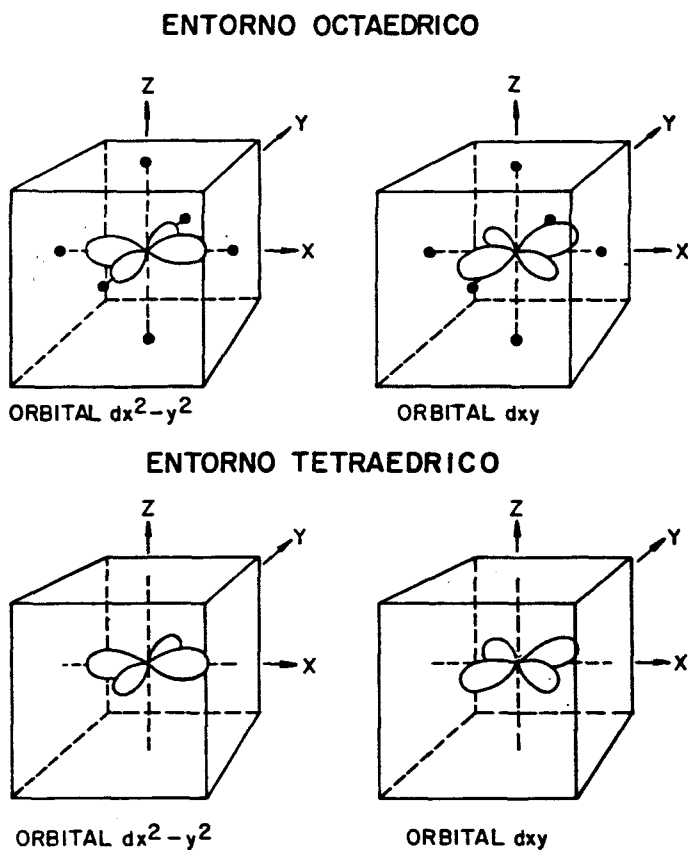


Fig. 2-2.- Orbitales dx^2-y^2 y dxy en, a) un campo ligando octaédrico, y b) un campo ligando tetraédrico.

Como los ligandos siempre presentan una carga negativa hacia el ión central, el electrón tenderá a evitar el orbital dx^2-y^2 , cuyos lóbulos apuntan hacia los ligandos, y ocupará preferentemente el orbital dxy cuyos lóbulos están localizados en las direcciones entre ligandos. El efecto de los ligandos consiste en desestabilizar el orbital dx^2-y^2 respecto al dxy . Es evidente por simetría que los orbitales dxz y dyz serán degenerados con el orbital dxy . Los cálculos demuestran que el orbital dz^2 es degenerado con el dx^2-y^2 , de modo que será igualmente desestabilizado por el campo octaédrico respecto a los otros tres orbitales.

El efecto de un campo octaédrico es entonces eliminar la degeneración de los cinco orbitales d , de modo que se separen en

un grupo de tres de menor energía (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), conocidos como orbitales t_{2g} , y un grupo de dos orbitales con energía mayor ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), denominados orbitales e_g .

La Fig. 2-2b) muestra los mismos orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} , esta vez en un entorno tetraédrico.

En este caso la situación es la inversa de la situación octaédrica y el efecto es separar los cinco orbitales d en dos grupos, t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) y e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), pero en este caso el orden de los niveles está invertido respecto al caso octaédrico.

La Fig. 2-3 muestra los niveles de energía $3d$ para el ión libre, y en coordinación octaédrica y tetraédrica. En esta figura,

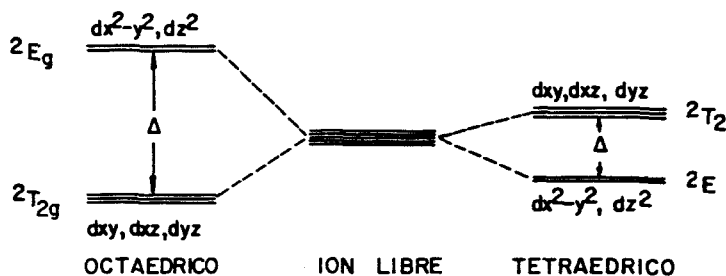


Fig. 2-3.- Niveles de energía de los orbitales d en campos de simetría octaédrica y tetraédrica.

Δ representa la diferencia en energía de un electrón entre los niveles energéticos superior e inferior de los orbitales separados. Entonces, si se sustituye Δ en las ecuaciones {2-1} y {2-2}, se puede calcular la longitud de onda de la luz absorbida en una transferencia electrónica en un entorno particular de ligandos. En los iones MT, sucede a menudo que Δ es de la magnitud apropiada para producir bandas de absorción en el espectro visible.

Como se puede apreciar en la Fig. 2-3, el valor de Δ para un catión coordinado tetraédricamente es menor que en el caso octaédrico. Se puede demostrar por cálculos geométricos que, para el mismo catión y ligandos a la misma distancia de enlace, se cumple que:

$$\Delta(\text{tetraédrico}) = -\frac{4}{9} \Delta(\text{octaédrico})$$

El signo negativo simboliza el orden inverso de los orbitales separados en los dos casos. Esto significa que el mismo catión

y ligandos pueden dar colores diferentes dependiendo de la coordi
nación en que se encuentren.

Si ahora se consideran iones MT con varios electrones d, la situación se complica. En el ión libre hay en general un número grande de estados posibles, correspondientes al número de permuta
ciones de los electrones en los orbitales d. Para n electrones hay

$$\frac{10!}{n! (10-n)!} \text{ estados diferentes.}$$

Debido al acoplamiento entre electrones muchos de estos esta
dos tienen energías diferentes. Se han elaborado diferentes teo
rías para evaluar estas diferencias de energías, que en general pueden expresarse como múltiplos de ciertas integrales radiales de interacción electrostática. Los valores E de estos niveles pue
den representarse como función de la intensidad Δ del campo ligan
do, en un diagrama conocido como diagrama de Orgel (2-4). Los cál
culos de las posiciones relativas de los niveles energéticos fue
ron comenzados por Orgel (2-5) en 1952. En 1954 Tanabe y Sugano (2-6) publicaron un artículo notable en el cual evaluaron las ma
trices completas de energía para todos los sistemas d^n en sime
tría octaédrica. Ellos utilizaron la aplicación de campo fuerte, en la cual se supone que los niveles de energía están determi
nados principalmente por el campo ligando y los electrones asigna
dos a configuraciones de campo ligando t_{2g}^a y e_g^b (donde $a+b=n$, el número de electrones d). Como primera aproximación, la inter
acción electrostática se trata como una perturbación que separa
las configuraciones del campo ligando pero sin entremezclar las diferentes configuraciones.

Casi todos los aspectos de los espectros de iones MT pueden ser explicados en términos de los diagramas construidos a partir de estos cálculos.

ESPECTROS DE ABSORCION DE LOS METALES DE TRANSICION

Los espectros de absorción de los iones MT pueden analizarse en términos de la ley de Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon cd} \quad \{2-3\}$$

donde I es la intensidad de la luz transmitida,
 I_0 es la intensidad de la luz incidente,
 c es la concentración del ión colorante en el vidrio
en moles/l,
 d es el espesor de la muestra en cm y
 ϵ es el coeficiente de extinción molecular.

El coeficiente de extinción ϵ es esencialmente una medida de poder absorbente de un centro de color individual.

Los espectros de absorción de los iones MT se pueden dividir en general en dos grupos, dependiendo de si la absorción es débil ($\epsilon \sim 0.01-200$) o fuerte ($\epsilon \gtrsim 10^3$). Las bandas débiles se deben a transiciones entre los niveles separados $3d$ del catión central. En una situación estática, sin vibraciones moleculares, las transiciones entre niveles d donde tanto el estado fundamental como el excitado tienen el mismo número n de electrones (transiciones $d^n \rightarrow d^n$), están prohibidas por la regla de Laporte. Sin embargo en presencia de vibraciones moleculares, esta ley se relaja y este tipo de transiciones puede ocurrir con frecuencia suficiente como para explicar las intensidades de absorción observadas. Este tipo de banda de absorción puede interpretarse con éxito utilizando la aproximación del campo ligando.

Las bandas de absorción fuerte surgen de transiciones electrónicas entre el catión central y los ligandos. En este caso no se puede aplicar la teoría de perturbaciones y este tipo de bandas debe tratarse por la teoría de orbitales moleculares.

La falta de orden de largo alcance en la estructura vítrea causa muchas variaciones en los sitios ocupados por centros de color. Aunque la simetría de los ligandos puede ser casi idéntica en todos los casos, existen muchas pequeñas diferencias en las formas de enlace entre los ligandos individuales y el catión central. Esto se produce por dos factores principales: 1) la amplia variedad de ángulos de enlace y las irregularidades geométricas inherentes a la estructura vítrea, y 2) los distintos cationes posibles que pueden vincularse al ligando para completar su balance de carga. Como los ligandos están enlazados a dos cationes, el ión central del centro de color y otro catión fuera del centro de

color, la naturaleza del enlace ligando-ión MT depende del tipo de enlace entre el ligando y el "otro" (2-7).

El resultado de esta variación en los enlaces individuales ligando-ión central es la aparición de muchos valores levemente diferentes de la energía Δ de separación entre los niveles d. Esto a su vez, produce un ensanchamiento de la banda de absorción, mayor que el que ocurriría en un entorno cristalino similar. Como se ha mencionado antes, este efecto es mucho más pronunciado en la primera serie de transición que en la serie de las tierras raras, debido a la mayor proximidad de los orbitales 3d a los ligandos, que los 4f de las tierras raras.

Hay otros factores que contribuyen a la complejidad del estudio de los centros de color en vidrios. Jahn y Teller (2-8) han demostrado que en una molécula estable no existe degeneración en el estado fundamental. El efecto Jahn-Teller conduce al sorprendente resultado de que sólo los complejos de iones MT con estados fundamentales no-degenerados pueden exhibir simetría octaédrica regular. En otros sistemas, debe producirse una distorsión de la simetría octaédrica a simetrías rómbica o tetragonal, que separe el estado fundamental, dando lugar a un nuevo estado fundamental no-degenerado de menor energía. Desafortunadamente, la regla no predice la magnitud de la distorsión, sino sólo que debe producirse. Sin embargo, el efecto parece ser pequeño, salvo para los sistemas d^4 y d^9 que muestran una pronunciada distorsión tetragonal del entorno octaédrico.

Existe una serie importante de publicaciones sobre la teoría del campo ligando y sus aplicaciones a vidrios coloreados (2-3, 2-7, 2-9-2-14). De especial interés son el libro Introducción a la química de los metales de transición, de Orgel (2-9) y el trabajo de Bamford (2-10) que analiza las propiedades ópticas de todos los iones MT desde el Ti al Cu, en vidrios de borato y de silicato alcalinos.

1.5. ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL COBRE

La estructura electrónica del átomo de cobre es $3d^1 4s^1$ y sus formas iónicas estables son el Cu^+ y Cu^{2+} , con estructuras elec-

trónicas $3d^{10}$ y $3d^9$ respectivamente.

El ión Cu^{2+} es el único ión conocido con configuración $3d^9$. El diagrama de energía para el sistema d^9 en simetría octaédrica es el inverso del sistema d^1 en la misma simetría y se muestra en la Fig. 2-4. La configuración electrónica $t_{2g}^6 eg^3$ da en este caso lugar a un estado fundamental 2E_g con una vacante en el or-

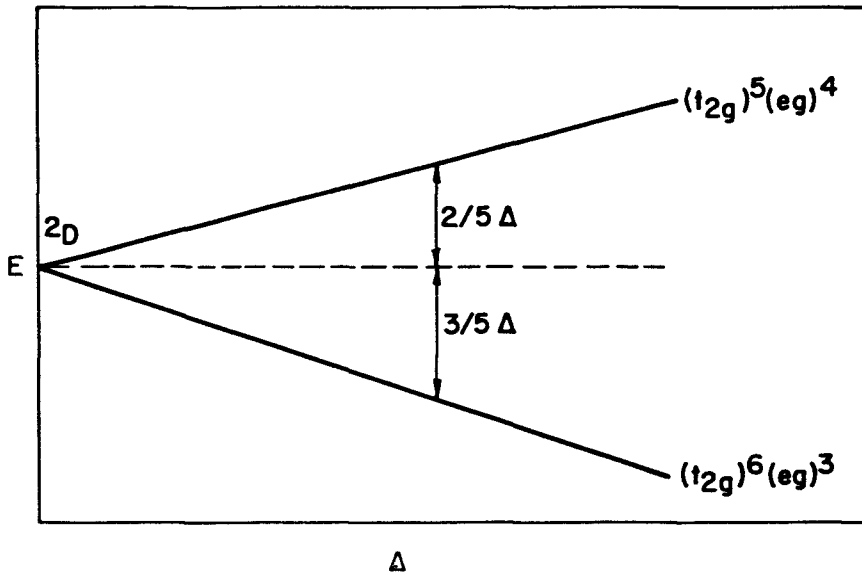


Fig. 2-4.- Diagrama de energía para el sistema d^9 en simetría octaédrica.

bital eg . El estado superior, de configuración $t_{2g}^5 eg^3$, es un estado ${}^2T_{2g}$, con una vacante en el orbital t_{2g} . El estado del ión libre es 2D .

Como ya se ha discutido previamente, los iones con el estado fundamental 2E_g (d^4 y d^9) están sujetos a una fuerte distorsión Jahn-Teller. La configuración electrónica $t_{2g}^6 eg^3$ origina en un entorno octaédrico un estado fundamental doblemente degenerado, puesto que son posibles dos distribuciones de los electrones eg : $dz^2 dx^2 - y^2$, y $dz^2 dx^2 - y^2$.

Se intenta ahora introducir el ión Cu^{2+} con configuración $t_{2g}^6 dz^2 dx^2 - y^2$ en un entorno octaédrico. El ión Cu^+ , de configuración d^{10} es un ión esférico y el ión Cu^{2+} considerado difiere del d^{10} en que ha perdido un electrón en el orbital $dx^2 - y^2$. Puesto que este orbital está concentrado a lo largo de las direcciones de enlace en el plano xy y carece de densidad electrónica según

el eje z , resulta lógico que al estar desocupado, los ligandos del plano xy estén más fuertemente atraídos hacia el núcleo que los ligandos según el eje z . O sea, la separación de un electrón de un ión d^{10} produce en el ión resultante una falta de simetría esférica, de modo que el núcleo queda menos protegido según las direcciones de los ejes x e y que en la dirección z . En consecuencia, los ligandos del plano xy son atraídos con una fuerza equivalente a una carga nuclear aparente mayor que la fuerza con que son atraídos los ligandos dispuestos a lo largo del eje z .

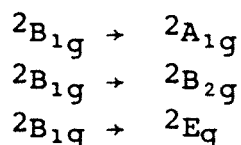
La consecuencia de esta atracción asimétrica es, lógicamente, que la distancia de equilibrio internuclear es más corta en el plano $x-y$ que en la dirección z . Cabe esperar, en consecuencia, cuatro enlaces coplanares más cortos en el plano $x-y$, y dos más largos según el eje z , que completan un octaedro distorsionado.

Por otra parte, si el electrón se separara del orbital dz^2 cabría esperar una distorsión exactamente opuesta, con dos enlaces colineales cortos según z y cuatro más largos según el plano $x-y$.

Si bien el teorema de Jahn-Teller no dice cual de estas situaciones debe ocurrir, cálculos detallados han sugerido que la extensión tetragonal es más probable. Esto ha sido apoyado por evidencias de rayos X y RPE, que muestran que los enlaces axiales en los complejos octaédricos son casi siempre más largos que los ecuatoriales.

La Fig. 2-5 ilustra los posibles diagramas de energía del ión Cu^{2+} en simetrías tetraédrica y octaédrica, así como el efecto de aumentar la distorsión tetragonal.

Jorgensen (2-15) ha interpretado los espectros de complejos cúpricos en términos de un diagrama de este tipo. En los complejos de Cu^{2+} con pequeña distorsión tetragonal se han observado dos o tres bandas de absorción en el IR y en el visible, correspondientes a las transiciones



En los complejos con fuerte deformación tetragonal se obser-

va sólo una banda, debido al hecho de que los tres niveles excitados están muy cercanos y las bandas se superponen.

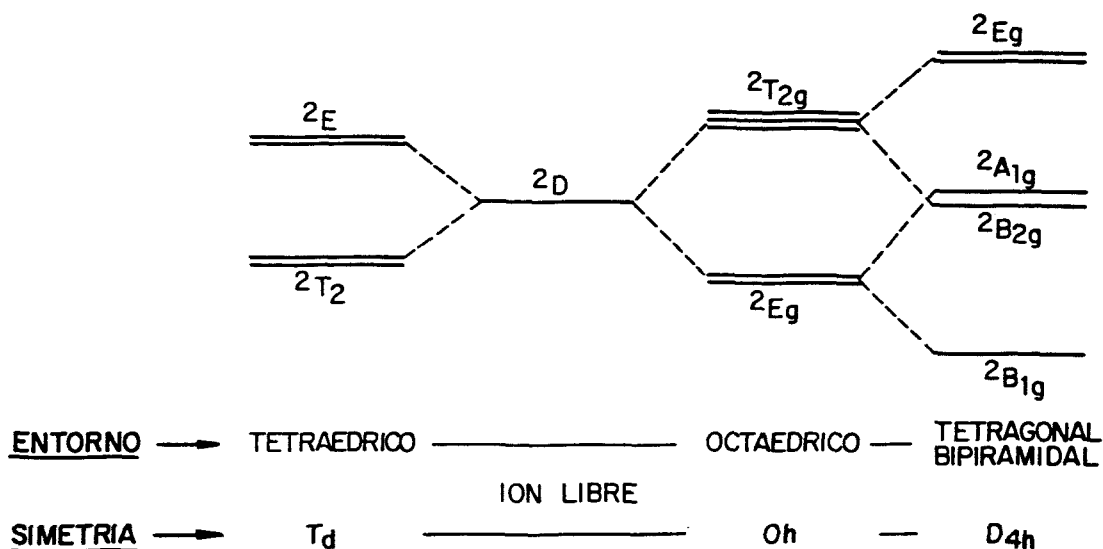


Fig. 2-5.- Diagramas de energía del ión Cu^{2+} en diferentes simetrías.

Bjerrum y col (2-16) y Holmes y Mc Clure (2-17) han mostrado que la banda de absorción del $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ cristalino y en solución puede ser resuelta al menos en dos bandas, de acuerdo con la teoría. La banda de absorción del Cu^{2+} en vidrios de silicato de sodio (2-14), cerca de 12700 cm^{-1} (785 nm), es casi idéntica a la banda en $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ a 12600 cm^{-1} (793 nm). Como en los vidrios de silicato Δ es alrededor del 12% menor que en el caso de 6 ligandos (H_2O), parece que la distorsión Jahn-Teller es un poco mayor para el Cu^{2+} en vidrios que en complejos acuosos.

Banerjee (2-18) encontró que el espectro de absorción para el Cu^{2+} en vidrios de borato alcalino muestra un pico de absorción ancho y asimétrico alrededor de 12500 cm^{-1} (800 nm), que puede resolverse en dos bandas gaussianas a 7600 cm^{-1} (1315 nm) y 12200 cm^{-1} (819 nm). La tercera banda, de mayor energía, se piensa que no puede verse por hallarse en el ultravioleta. Para mayores contenidos de sodio, sólo se encuentra una banda a 12600 cm^{-1} (795 nm). Juza y col (2-19) por su parte obtienen resultados coincidentes en vidrios similares.

Bamford (2-10) estudió también espectros de absorción de Cu^{2+}

en vidrios de borato ricos en alcalinos, concluyendo que el ión cúprico está octaédricamente coordinado. Medidas posteriores de RPE en estos vidrios (2-20) han demostrado sin embargo que existe distorsión tetragonal. Hecht (2-21) estudió los espectros de absorción del Cu^{2+} en estos vidrios, como función del contenido de Na_2O , comparándolos con un estudio paralelo con RPE. El aplicó la teoría de orbitales moleculares para interpretar los resultados. El análisis espectral de las bandas resultó en un conjunto de seis bandas gaussianas cuya asignación es al menos dudosa.

En un trabajo reciente (2-22) se han encontrado bandas de absorción simétricas correspondientes a iones Cu^{2+} en vidrios de borato de bario con contenidos altos de cobre.

Paul (2-23) midió la absorción óptica del Cu^+ y Cu^{2+} en la región del ultravioleta para vidrios de borato sódico conteniendo cloruros. Encontró una banda asimétrica a 12500 cm^{-1} (800 nm), que cambia de intensidad y forma al introducir cloruros como ligandos. El autor asigna el espectro de Cu^{2+} observado a iones cúpricos en coordinación octaédrica con distorsión tetragonal.

Resultados similares se han obtenido en otros vidrios de borato alcalino con agregados de cloruros (2-24) y bromuros (2-25).

Duffy y Grant (2-26) estudiaron espectros de Cu^{2+} en la región del ultravioleta para vidrios de borato, silicato y fosfato sódico y relacionaron los cambios observados en los espectros con la basicidad de los vidrios.

Ahmed, Ashour y El-Shamy (2-27) han estudiado los cambios de las bandas de absorción del Cu^{2+} en vidrios de borato y silicato de plomo, verificándose que la distorsión tetragonal aumenta con el contenido de plomo. Los mismos autores (2-28) han estudiado el efecto de las condiciones de fusión sobre los espectros de absorción del Cu^{2+} en vidrios de boroaluminato cálcico. Recientemente (2-29), Ahmed ha calculado la magnitud de la distorsión tetragonal del ión Cu^{2+} en vidrios de diferentes composiciones, evaluando y comparando sus resultados con los obtenidos a partir de RPE y rayos X. Este trabajo complementa el interesante artículo de Sakka y col (2-30) sobre el análisis de espectros de Cu^{2+} en vidrios de silicato, borato y germanato.

ESPECTROS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Además de las absorciones débiles en el IR cercano, visible y UV cercano, los iones MT se caracterizan por absorciones muy fuertes a mayores energías, en la región ultravioleta. La teoría del campo ligando en su forma más simple no puede aplicarse en este caso, en que debe recurrirse a la teoría de orbitales moleculares. Cuando además del átomo en un campo electrostático se incluye en el tratamiento mecano-cuántico la acción de los ligandos o aniones primeros vecinos, surge la posibilidad de transferencia de carga desde los ligandos hacia el ión MT o viceversa, lo cual da lugar a absorciones de intensidades del orden observado ($\epsilon \geq 10^3$). Tales espectros de transferencia de carga son comunes en iones como el Cu^+ .

Además de estas transiciones de transferencia de carga, existe otro tipo que involucra intercambio de electrones entre dos iones del mismo elemento, por ej. Cu^+ y Cu^{2+} . Este proceso puede ser importante en vidrios de óxido, particularmente para explicar el comportamiento de conductividad electrónica en estos vidrios, pero el mecanismo de estas transiciones es poco conocido y no se puede tratar con la teoría de orbitales moleculares (2-22). Este proceso implica transiciones inducidas por fotones que difieren de los saltos electrónicos que implican transiciones asistidas por fonones.

La irradiación con luz UV o rayos X, produce en los vidrios defectos de red con electrones o agujeros atrapados a partir de los cuales se pueden producir distintos tipos de transiciones. Morisi y Nassar (2-31) han estudiado el efecto de la radiación UV sobre algunos vidrios de silicato; la aparición de varias bandas de absorción se interpreta en términos de reacciones fotoquímicas, y las mismas se atribuyen a centros de color, iones Cu^{2+} y Cu^+ , átomos de cobre metaestable y agregados de cobre metálico inducidos por la radiación.

1.6. OBJETO DEL TRABAJO

El objeto de esta primera parte es el estudio de los colores de absorción producidos por el ión Cu^{2+} en una amplia variedad de composiciones vítreas.

La coordinación en que se encuentra el Cu^{2+} y las características principales de su entorno, responsables del color final del vidrio, se estudian utilizando las técnicas experimentales de susceptibilidad magnética y espectrofotometría visible e IR cercana.

El objetivo fundamental es analizar las variaciones de esta coordinación en función de la composición del vidrio, considerando el efecto de los distintos óxidos formadores (SiO_2 , B_2O_3) y modificadores (R_2O para $\text{R}=\text{Li}$, Na , K , y Al_2O_3), e interpretar estas variaciones en términos de los distintos entornos estructurales en que se halla el ión cúprico en cada tipo de vidrio.

2. SISTEMAS DE COMPOSICION ESTUDIADOS

Se ha planteado el estudio de la coordinación del cobre en una amplia variedad de composiciones de vidrio, que incluye los siguientes sistemas:

- 2.1. Vidrios de silicato.
- 2.2. Vidrios de borato.
- 2.3. Vidrios de boroaluminato.
- 2.4. Vidrios de borosilicato.

2.1. VIDRIOS DE SILICATO

Los vidrios de silicato son los vidrios de óxido más importantes tanto tecnológica como comercialmente. Ellos constituyen más del 95% del total de vidrio fabricado, y la mayor parte de esta cantidad corresponden a un intervalo relativamente estrecho de composiciones, conocidas usualmente como vidrios sílico-sodo-cálcicos. Estos vidrios son más complejos de lo que su nombre sugiere, pero la mayor parte de los puntos de interés relevantes en el estudio de vidrios de silicato pueden obtenerse considerando sistemas simples como los vidrios binarios de silicato alcalino y el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$.

El más simple de los vidrios de silicato es la sílice vítrea, y el estudio de su estructura ha sido fundamental para entender la estructura de los otros silicatos.

En todos los silicatos cristalinos el número de coordinación de los iones silicio a oxígeno es cuatro, siendo el tetraedro $\{SiO_4\}$ la unidad básica de la estructura de los silicatos. Estos tetraedros pueden estar aislados o ligados a través de sus vértices por enlaces silicio-oxígeno, a uno, dos, tres o cuatro tetraedros, dependiendo de la concentración de otros óxidos presentes. En el SiO_2 vítreo cada tetraedro está ligado a otros cuatro, dando una red tridimensional. Zachariasen (2-32) consideró que esta red carece de todo tipo de simetría y periodicidad, y propuso un modelo de red al azar que es aceptada generalmente como la mejor descripción de la estructura de la sílice fundida.

Cuando un óxido alcalino (R_2O) o alcalinotérreo (RO), reacciona con la sílice para formar vidrio, la red silicio-oxígeno resulta rota en diferentes puntos por estos iones modificadores.

La Fig. 2-6 muestra una representación bidimensional de la es

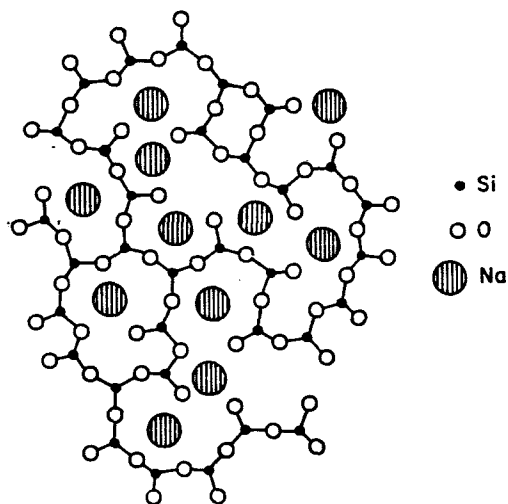


Fig. 2-6.- Representación bidimensional de la estructura de un vidrio de silicato de sodio. (2-33).

tructura de un vidrio de silicato de sodio, esbozada a partir de estudios por métodos de difracción de rayos X (2-33). Esta estructura está basada en una red continua de tetraedros $\{SiO_4\}$, en la cual los iones sodio se encuentran repartidos al azar en grandes agujeros. No todos los oxígenos están ligados a dos átomos de silicio como en el SiO_2 fundido. Esto es el resultado de los átomos extra de oxígeno introducidos por el Na_2O , que incrementan la relación O/Si por encima del valor 2. Los átomos de oxígeno ligados

a un sólo átomo de Si se llaman "oxígenos no puente", mientras que los ligados a dos átomos de silicio se denominan "oxígenos puente". Esta misma terminología se aplica a vidrios basados en otros óxidos formadores.

Los iones sodio incorporados a la red están ligados a la misma por enlaces mucho más iónicos y más débiles que los silicio-oxígeno. Así, la estructura de los vidrios de silicato de sodio es más débil que la de la sílice vítrea, lo cual se demuestra por la menor viscosidad y mayor coeficiente de dilatación que resultan al agregar Na_2O .

La adición de otros óxidos R_2O o RO produce estructuras similares. Mientras el número de unidades R_2O o RO sea menor que el de unidades SiO_2 , manteniendo la relación $\text{R}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 1$, la red silicio-oxígeno se conserva porque parte de los tetraedros $\{\text{SiO}_4\}$ están ligados a tres tetraedros y parte sólo a dos. La tendencia de la mezcla a formar vidrio subsiste aunque cada vez más debilitada. La red básica se conserva y la estructura resultante es similar a la red al azar de la sílice fundida, si bien su cohesión es menor.

Si se continúa agregando óxidos R_2O o RO , la red se rompe más y más, quedando sólo tetraedros $\{\text{SiO}_4\}$ ligados como máximo a otros dos tetraedros. En consecuencia la estabilidad del vidrio se hace más difícil debido al favorecimiento de la difusión y al incremento producido en las velocidades de nucleación y cristalización por la adición de óxido modificador.

La introducción de un óxido alcalino-térreo RO en un vidrio de silicato ejerce sobre la estructura un efecto similar al producido por la incorporación de un óxido R_2O , y cuantitativamente produce el mismo número de apertura de enlaces. Sin embargo, debido a la doble carga de los iones R^{2+} su efecto es cualitativamente muy distinto. Estos cationes se unen a dos oxígenos no puente, en lugar de a uno como los iones R^+ y producen un fortalecimiento reticular. Así, los iones alcalinotérreos se mantienen más firmemente unidos a la estructura que los alcalinos, como lo demuestra el hecho de que no tienen una contribución significativa a la conductividad iónica de los vidrios, debida casi enteramente a la migración de iones alcalinos.

Un sistema de composición extensivamente estudiado y utiliza

do industrialmente es el $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$. La sustitución de Na_2O por CaO da lugar a una mejora considerable de la durabilidad química; el coeficiente de dilatación se reduce y la viscosidad del fundido aumenta, indicaciones todas de un incremento de la cohesión de la estructura vítrea.

En el presente trabajo se ha estudiado la coordinación del ión Cu^{2+} en vidrios binarios de silicato alcalino, en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$, con R=Li, Na, K . Se han preparado algunas composiciones conteniendo dos óxidos alcalinos diferentes, Li_2O y K_2O , para investigar las posibles influencias del efecto de álcali mixto sobre esa coordinación. Se ha estudiado asimismo una composición sílico-sodo-cálcica típica: $74\text{SiO}_2\text{-16Na}_2\text{O-10CaO}$ (% en peso).

2.2. VIDRIOS DE BORATO

Los vidrios de borato son de escasa importancia industrial, dado que reaccionan con la humedad atmosférica y se degradan. El interés de estos vidrios reside en que su estructura y propiedades son muy diferentes de las de los vidrios de silicato; además, el ácido bórico se usa en forma extensiva en vidrios de borosilicato.

En estructuras cristalinas el boro puede adoptar coordinación triangular con tres átomos de oxígeno o coordinación tetraédrica. En cambio, tanto los resultados de difracción de rayos X como los estudios de resonancia magnética nuclear (RMN) indican que la coordinación en el B_2O_3 vítreo es exclusivamente triangular. El grupo boroxol es una unidad importante en esta estructura; es un anillo plano que contiene seis miembros, alternativamente átomos de boro y oxígeno. Estos anillos están ligados en una red tridimensional por enlaces B-O-B, como se muestra en la Fig. 2-7 (2-34). Esta estructura de anillos es muy diferente de la red al azar de tetraedros SiO_2 en la sílice vítrea. El espacio alrededor de cualquier grupo boroxol no está completamente lleno con otros grupos vecinos ligados, de lo cual resulta una estructura más abierta que puede explicar la baja viscosidad del B_2O_3 vítreo en comparación con la de otros óxidos formadores como SiO_2 o GeO_2 .

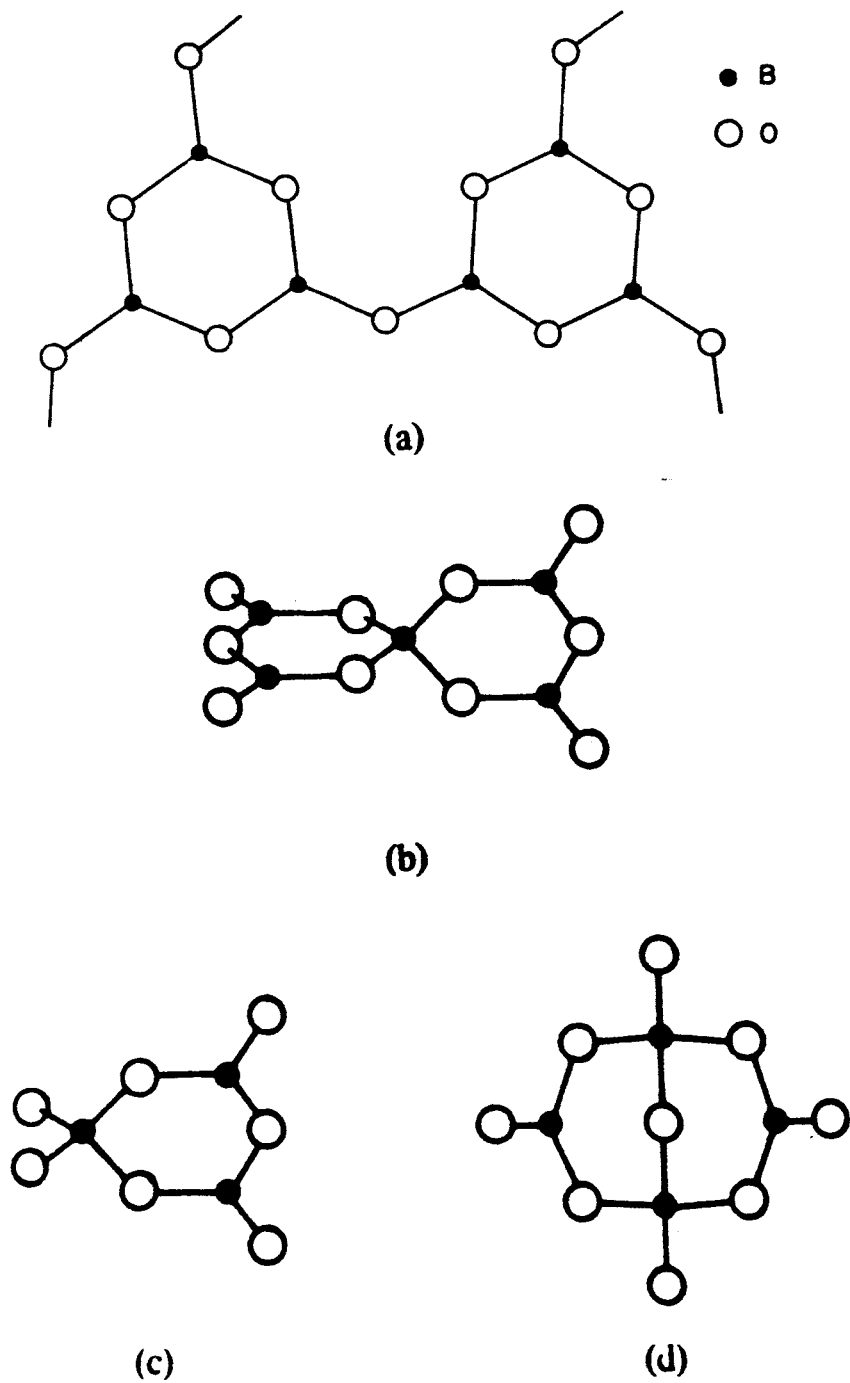


Fig. 2-7.- Grupos borato en vidrios de $B_2O_3-R_2O$ con menos del 34% mol de R_2O . (a) El grupo boroxol; (b) el grupo pentaborato; (c) el grupo triborato; (d) el grupo diborato.

Muchos sistemas multicomponentes de borato muestran intervalos amplios de formación de vidrio; Rawson (2-35) ha realizado una revisión de los principales sistemas.

Los cambios que se producen en las propiedades de los boratos alcalinos al agregar cantidades crecientes de álcali son muy diferentes de los cambios en los correspondientes silicatos alcalinos; esta diferencia en las propiedades de los boratos es llamada "anomalía del óxido bórico".

En los sistemas de silicato alcalino, al aumentar el contenido de alcalino disminuye la viscosidad y el coeficiente de dilatación crece, efectos que pueden ser explicados a partir del debilitamiento de la estructura producido al aumentar el número de oxígenos no-puente.

En los vidrios de borato, en cambio, se observan efectos opuestos. El coeficiente de dilatación de los vidrios de borato de sodio disminuye al aumentar el contenido de Na_2O hasta cerca del 16% molar y después comienza a aumentar de nuevo. También se observan efectos anómalos en la viscosidad y en otras propiedades.

Estas anomalías pueden ser al menos parcialmente relacionadas con el cambio en el número de coordinación del boro con el oxígeno cuando se agrega alcalino. El oxígeno adicional introducido por el Na_2O no crea oxígenos no-puente sino que se invierte en cambiar la coordinación de parte de los átomos de boro de tres a cuatro. Este cambio aumenta la rigidez de la estructura de la red, hasta la aparición de oxígenos no-puente para mayores adiciones de álcali.

La fracción de boro tetracoordinado N_4 , en función del contenido de óxido R_2O ha sido determinado utilizando RMN del B^{11} (2-36), hallándose una relación del tipo

$$N_4 = \frac{x}{x-1} \quad \text{en el intervalo de } x=0-30\% \text{ molar}$$

de R_2O . En este intervalo no se producen oxígenos no-puente y por lo tanto las propiedades físicas anómalas no pueden ser explicadas suponiendo rotura de enlaces B-O-B a partir del 16% molar de alcalino.

Existen más problemas intrigantes y piezas que no ajustan en la información estructural de los vidrios de borato, cuya aclaración

ción necesita de la ayuda de otras técnicas y del estudio combinado de diversas propiedades.

En este trabajo se ha estudiado un intervalo amplio de composiciones dentro de los sistemas $B_2O_3-R_2O$, con $R=Li, Na, K$, con diferentes adiciones de CuO . Al igual que en los sistemas de silicato alcalino, se ha investigado la influencia del efecto de álcali mixto a través de composiciones conteniendo simultáneamente Li_2O y K_2O .

2.3. VIDRIOS DE BOROALUMINATO

Aunque se ha mostrado que es prácticamente imposible obtener vidrios homogéneos conteniendo sólo B_2O_3 y Al_2O_3 , existen sin embargo extensas zonas de formación de vidrio cuando se agrega un óxido alcalino o alcalino térreo. Los vidrios resultantes son más estables que los boratos alcalinos frente a la humedad atmosférica y a la vez tienen temperaturas de líquidus relativamente bajas que facilitan su homogeneización y preparación.

Si bien no se ha estudiado en profundidad la estructura de los boroaluminatos alcalinos, pueden hacerse algunas consideraciones sobre el papel del Al_2O_3 en estos vidrios.

El Al_2O_3 puede desempeñar el doble papel de formador o modificador de red en diferentes sistemas vítreos, según adopte la coordinación cuatro o seis con el oxígeno, respectivamente.

En los vidrios de borato, los iones Al^{3+} y B^{3+} tenderán a cubrir sus exigencias de coordinación, compitiendo por los oxígenos en exceso introducidos por el óxido alcalino. La incorporación del aluminio en forma de tetraedros $\{AlO_4\}$ retrasa la aparición de oxígenos no puente, cerrando la estructura de la red y prestándole más estabilidad a la misma.

El sistema investigado ha sido el $B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O$, conocido como vidrios Nabal, con tres adiciones diferentes de cobre.

2.4. VIDRIOS DE BOROSILICATO

Algunos iones pueden sustituir al silicio en la red de un vi

drio de silicato, ya sea con compensación de carga, como en el caso del aluminio y el fósforo, o sin ella, como en el germanio. Resultan así vidrios con dos formadores de red perfectamente homogéneos.

La sustitución de boro en la red silicio-oxígeno a bajas concentraciones de alcalino es, sin embargo, difícil a causa de la estructura plana tricoordinada del boro, incompatible con la de tetraedros $\{\text{SiO}_4\}$. Esta sustitución produce en general vidrios inhomogéneos separados en fases.

Los vidrios de borosilicato han sido extensamente estudiados debido a la importancia industrial de sus composiciones, en las cuales se basa la obtención de vidrios con buenas propiedades térmicas y químicas, y de vidrios opales.

El sistema que concentra la mayor atención, y que ha sido elegido como objeto de este trabajo, es el $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. En él se encuentran las zonas de composición de los vidrios Vycor y Pyrex, conocidos por sus excelentes propiedades: coeficiente de dilatación térmico muy bajo, alta conductividad térmica, buena resistencia mecánica y durabilidad química frente al agua, ácidos y soluciones neutras.

En el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, Fig. 2-8, se pueden distinguir tres dominios. Los compuestos cristalizan fácilmente en la zona I, mientras que en la zona II se forman vidrios transparentes. En la zona III, que representa la laguna de inmiscibilidad, los vidrios, inicialmente transparentes, pueden presentar diversos grados de opacidad después de un tratamiento térmico adecuado. En este tipo de vidrios se pueden formar tres fases líquidas separadas: una rica en B_2O_3 , otra rica en borato sódico y otra enriquecida en SiO_2 . Es interesante notar que la línea de máxima anomalía bórica bisecta esta zona del diagrama.

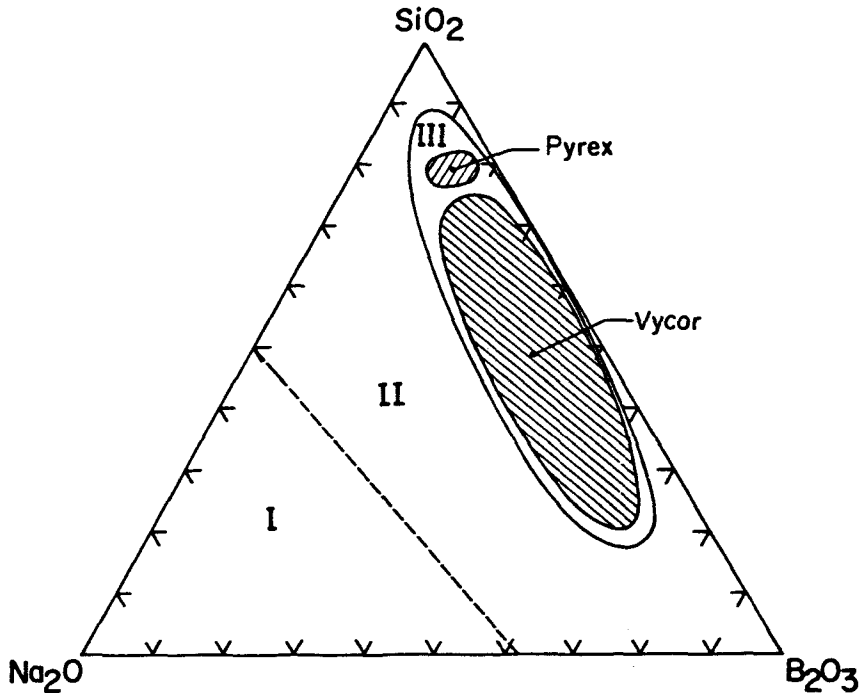


Fig. 2-8.- Diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. I: Zona de cristalización, II: Zona de vidrios transparentes y III: Zona de inmiscibilidad líquida.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES

La espectrofotometría visible e IR cercana y la susceptibilidad magnética han sido las técnicas experimentales utilizadas para determinar la coordinación del ión Cu^{2+} y las características de su entorno en las diversas composiciones estudiadas.

3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN

La espectrofotometría de absorción, empleada en las regiones ultravioleta (UV), visible e infrarroja (IR) del espectro electromagnético, se funda en el principio de que cada sustancia posee propiedades características que determinan las longitudes de onda de radiación que la misma absorbe. O sea, que cada estructura atómica o molecular diferente de una sustancia química tiene frecuencias de resonancia, o niveles energéticos únicos. Cuando la frecuencia de una radiación particular dirigida sobre la sustancia coincide con esta frecuencia resonante o nivel energético, esta

energía radiante es absorbida por la sustancia. Este fenómeno de transferencia de energía se conoce como *absorción*.

La cantidad de energía absorbida por una muestra a una cierta longitud de onda es proporcional a la cantidad de sustancia absorbente presente en dicha muestra. Por lo tanto, se pueden determinar las concentraciones de material absorbente midiendo las intensidades respectivas de absorción.

Los espectros de absorción se obtuvieron con un espectrofotómetro Beckman, Modelo DK-2A, de doble haz. Las energías radiantes transmitidas por los haces de referencia y de la muestra se comparan y se registra, como porcentaje de transmisión, el cociente entre la energía de la muestra y la energía de referencia. La *transmitancia* T se define como

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \{2-4\}$$

donde I es la intensidad que atraviesa la muestra, e I_0 es la intensidad incidente sobre la misma. La transmitancia generalmente se multiplica por 100 y se llama porcentaje de transmisión (% T). La *absorbancia* A es

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \{2-5\}$$

Estas definiciones se refieren a la transmisión rectilínea de una frecuencia simple de energía radiante a través de un medio homogéneo, isótropo, no metálico, con superficies planas, lisas y paralelas.

Dado que la salida del espectrofotómetro es lineal con la energía radiante transmitida, se han obtenido los espectros de % T frente a la longitud de onda de la radiación incidente.

Las muestras utilizadas fueron placas plano-paralelas pulidas a espejo.

Los resultados se expresan en términos del coeficiente de extinción molecular ϵ del ión colorante como función de λ , derivado de la ecuación {2-3},

$$\epsilon = \frac{1}{cd} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

con c = concentración del ión colorante (Cu^{2+}) en mol/l

d = espesor de la muestra en cm

I = intensidad transmitida

I₀ = intensidad incidente

No se han hecho correcciones por pérdidas por reflexión en la superficie del vidrio.

3.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Si un vidrio que contiene iones metálicos de transición o de tierras raras se ubica en un campo magnético \vec{H} , experimentará una inducción \vec{B} , tal que:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad \{2-6\}$$

donde \vec{M} es la magnetización del vidrio.

La cantidad $\kappa = |\vec{M}|/|\vec{H}|$ se define como la *susceptibilidad magnética por unidad de volumen* y es una constante del material. En magnetoquímica, sin embargo, se utiliza más comunmente la *susceptibilidad magnética por gramo*, χ_g , o *susceptibilidad específica*,

$$\chi_g = \frac{\kappa}{\rho} \quad \{2-7\}$$

donde ρ es la densidad de la muestra.

Se definen asimismo la *susceptibilidad atómica*, χ_A y la *susceptibilidad molar*, χ_M , como:

$$\begin{aligned} \chi_A &= \chi_g \cdot \text{peso atómico} \\ \chi_M &= \chi_g \cdot \text{peso molecular} \end{aligned}$$

Los estudios de susceptibilidad magnética de iones de transición en vidrios implican la medida de un efecto neto, χ_{total} , que incluye la contribución paramagnética de los iones metálicos y la contribución diamagnética de la matriz vítrea.

Cada una de estas fracciones puede constar a su vez de varias contribuciones discretas paramagnéticas o diamagnéticas, que son aditivas de acuerdo con la ley de Wiedemann,

$$\chi_{total} = \sum_i \chi_i P_i \quad \{2-8\}$$

donde χ_i es la susceptibilidad del componente i y P_i la fracción en peso del mismo.

El paramagnetismo y el diamagnetismo tienen causas diferen-

tes. El paramagnetismo es originado por los momentos angular y de spin de los electrones desapareados; el diamagnetismo, en cambio, tiene su origen en la carga electrónica y su distribución. A temperatura ambiente, y como regla general,

$$|\chi_{\text{para}}| \cdot 100 |\chi_{\text{dia}}|$$

La magnitud más útil para caracterizar a un ión paramagnético es su *momento magnético efectivo*, μ_{ef} , que puede obtenerse a través de,

$$\mu_{\text{ef}} = \left(\frac{3k}{N \mu_0^2} \right)^{1/2} (\chi_A \cdot T)^{1/2} = 2.84 (\chi_A T)^{1/2} \quad \{2-9\}$$

donde N es el número de Avogadro,

μ_0 el magnetón de Bohr,

k la constante de Boltzmann,

T la temperatura absoluta y

χ_A la susceptibilidad atómica, calculada deduciendo todas las contribuciones diamagnéticas.

Van Vleck demostró, utilizando la mecánica cuántica, que μ_{ef} puede expresarse como,

$$\mu_{\text{ef}} = \{4S(S+1) + L(L+1)\}^{1/2} \quad \{2-10\}$$

donde S es el momento angular total de spin y L el momento angular total de los electrones desapareados.

Para los iones de la primera serie de transición puede suponerse que la única contribución efectiva a μ_{ef} es la del momento angular de spin, que lleva a

$$\mu_{\text{ef}} = \{4S(S+1)\}^{1/2} \quad \{2-11\}$$

La práctica demuestra que los iones de la primera mitad de la serie de metales de transición obedece esta fórmula de *sólo spin*. Para los iones de la segunda mitad, el momento orbital no está totalmente "congelado" y contribuye al valor final de μ_{ef} .

Las medidas de susceptibilidad magnética en vidrios conteniendo iones 3d o 4f han sido utilizadas en diversas aplicaciones: análisis magnético, determinación de estados de oxidación, determinación de relaciones redox, estudios de coordinación, anisotro-

pías magnéticas de fibras, efectos de envejecimiento, difusión de metales y efectos fotoquímicos.

Las medidas de susceptibilidad magnética se hicieron utilizando el método de Gouy del campo uniforme.

El equipo consta de una balanza de alta sensibilidad (10^{-4} g), y un electroimán de polos cilíndricos. La muestra se suspende de tal forma que un extremo cae en la región de mayor intensidad del campo magnético y el otro extremo en una región de campo despreciable. La fuerza, F , que experimenta la muestra, resulta:

$$F = \frac{1}{2} \kappa \cdot A \cdot H^2 \quad \{2-12\}$$

siendo, A el área transversal de la muestra,

H la intensidad del campo magnético, y

κ la susceptibilidad magnética volumétrica.

Se utilizaron muestras prismáticas de 6 a 7 cm de longitud de caras plano-paralelas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El estudio de la coordinación y de las características colorantes del cobre se ha planteado sobre una variedad de composiciones que incluye cuatro sistemas principales:

- Sistema A: $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$, con $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.
- Sistema D: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, con $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$.
- Sistema E: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.
- Sistema B: $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Todos los vidrios se fundieron en crisoles de platino, en hornos eléctricos y en atmósfera de aire.

Las materias primas utilizadas fueron B_2O_3 , Al_2O_3 , CuO y carbonatos alcalinos de calidad de reactivos; el SiO_2 se introdujo como arena lavada y purificada con ClH para minimizar el contenido de Fe_2O_3 .

La mezcla vitrificable se homogeneizó mediante agitación en una mezcladora túrbula y se fundió en las condiciones adecuadas

para cada composición.

Los vidrios de silicato y de borosilicato (sistemas A y B), con altas temperaturas de líquidos, se fundieron en un horno de inducción a temperaturas entre 1400 y 1550°C. Los fundidos se colaron sobre placas de latón y se enfriaron al aire. Los tratamientos posteriores de recocido se hicieron a temperaturas entre 450 y 550°C, en una mufla muy estable y de alta inercia.

Los vidrios de borato y de boroaluminato (sistemas D y E) se fundieron en hornos con resistencia de Kanthal y de molibdeno, a temperaturas entre los 850 y 1200°C. Los tratamientos de recocido se realizaron entre 350 y 500°C.

Todos los vidrios fueron fundidos dos veces para asegurar la homogeneidad. La serie de boratos se preparó con tiempos totales de fusión de 2 horas. En las series de silicatos, borosilicatos y boroaluminatos, el tiempo de fusión se elevó a 3 horas para permitir la total digestión de la sílice y de la alúmina y alcanzar un buen afinado de los vidrios.

En los cuatro sistemas estudiados y de cada composición elegida, se prepararon el vidrio base y vidrios con diferentes adiciones de cobre.

En los sistemas de silicato y borosilicato se agregó 1% de cobre, mientras que en los de borato y boroaluminato se fundieron composiciones con 0,2, 1 y 5% molar de cobre. En todos los casos la incorporación de cobre se realizó sustituyendo equimolarmente en la composición base del vidrio R_2O por CuO con objeto de no alterar la relación total de oxígeno del vidrio ni su estructura.

Las composiciones estudiadas se presentan en las Tablas 2-1 a 2-4.

Los dos tipos de muestras utilizadas, placas para espectrofotometría y barras para susceptibilidad magnética, se prepararon por corte y pulido.

Las barras prismáticas, de 6 a 7 cm de longitud, tienen caras plano-paralelas con una tolerancia de 0,1mm en toda la longitud. Las placas se pulieron a espejo hasta espesores que varían entre 0,3 y 1,5mm según la concentración de colorante. En los vidrios de borato alcalino el pulido se realizó con tolueno para evitar la hidratación superficial.

TABLA 2-1

COMPOSICIONES TEORICAS DE VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ EN MOL%

Composición Vidrio	SiO_2	Li_2O	Na_2O	K_2O	F
A 1	80	20			
A 2	80		20		
A 3	80			20	
A 4	70	30			
A 5	70		30		
A 6	70			30	
A 7	70	5		25	
A 8	70	15		15	
A 9	70	25		5	
A 10	75		20		5

TABLA 2-2

COMPOSICIONES TEORICAS DE VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ EN MOL%

Composición Vidrio	B_2O_3	Na_2O	Li_2O	K_2O
D 2	90		10	
D 3	90	10		
D 4	90			10
D 5	80		20	
D 6	80	20		
D 7	80			20
D 10	70	30		
D 11	70			30
D 12	70		5	25
D 13	70		15	15
D 14	70		20	10
D 15	70		10	20
D 16	75	25		
D 17	85	15		

TABLA 2-3

COMPOSICIONES TEORICAS DE VIDRIOS DEL SISTEMA $B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O$ en mol%

Composición Vidrio	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O
E 2	80	10	10
E 3	80	5	15
E 5	70	15	15
E 6	70	10	20

TABLA 2-4

COMPOSICIONES TEORICAS DE VIDRIOS DEL SISTEMA $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ en mol%

Composición Vidrio	SiO_2	B_2O_3	Na_2O
B 1	70	20	10
B 2	70	15	15
B 3	70	10	20

4.2. MEDIDAS DE DENSIDAD

Se midió la densidad de todos los vidrios estudiados por el método de Arquímedes, usando tetracloroetileno como líquido de referencia. Se tomaron dos muestras de cada vidrio y se hicieron dos determinaciones para cada una, calculándose la densidad como promedio entre las cuatro medidas. El error del método es menor del 1%.

4.3. ANÁLISIS QUÍMICOS

Se ha realizado el análisis químico completo de la totalidad de las composiciones estudiadas. Los óxidos analizados han sido: SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O , K_2O y CuO .

Todas las muestras se pulverizaron hasta un tamaño de grano menor que $50 \mu m$ y se secaron a $110^\circ C$ durante 20 horas.

Para realizar el análisis completo son necesarias tres tomas

de muestra sobre las que se determinan:

- a) Óxidos alcalinos (Li_2O , Na_2O , K_2O)
- b) B_2O_3
- c) SiO_2 , Al_2O_3 y CuO .

a) *Determinación de óxidos alcalinos*: se lleva a cabo mediante la técnica de *fotometría de llama* en muestras por duplicado; para contenidos altos de R_2O (>20% molar) se hicieron tres determinaciones. Los vidrios se atacan con una mezcla de $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$. El residuo se extrae con HCl diluido y se neutraliza con NH_4OH (1:1), añadiendo después $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ y $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ que actúan como tampones de ionización en la determinación fotométrica.

Las medidas se efectúan en un fotómetro de llama equipado con filtros, seleccionándose las siguientes longitudes de onda:

$$\lambda_{\text{Li}} = 671 \text{ nm}; \quad \lambda_{\text{Na}} = 589 \text{ nm}; \quad \lambda_{\text{K}} = 767 \text{ nm}$$

Los porcentajes de estos óxidos se obtienen por comparación con soluciones patrón de concentración conocida.

b) *Determinación de B_2O_3* : se realiza por *volumetría* empleando NaOH como reactivo valorante. El método se basa en el incremento que experimenta la fuerza del ácido bórico monobásico en presencia del polialcohol manitol; la acidez aumenta en un factor 100 y hace posible la valoración.

La muestra se disgrega con CO_3Na_2 en crisol de platino y el fundido se extrae con HCl diluido. La solución se neutraliza con CO_3Ca y el exceso del mismo se separa por filtración junto con los elementos precipitados. En la solución filtrada se forma el ácido bórico, se neutraliza y se agrega manitol en exceso. El ácido manitobórico formado se valora con solución de NaOH tipo. El contenido de B_2O_3 se calcula a partir de la equivalencia:

$$1 \text{ ml de NaOH } 0,1\text{N} \llcorner 3,5 \text{ mg de } \text{B}_2\text{O}_3.$$

Este método da excelentes resultados en vidrios de composición sencilla donde no existen elementos que interfieran. Tiene, sin embargo, algunos inconvenientes cuando se aplica a vidrios con contenidos altos de B_2O_3 .

La fuente principal de error se encuentra en la humedad absorbida por las muestras. Los vidrios con contenidos altos de B_2O_3 (>60%) son muy hidrófilos y el agua absorbida es muy difícil de eliminar. Los errores para contenidos $\geq 80\%$ molar de B_2O_3 llegan hasta el 5%.

Para minimizar estos errores es necesario moler el vidrio inmediatamente antes de realizar el análisis, sin llevarlo a granulometrías muy bajas.

c) *Determinación de SiO_2 , Al_2O_3 y CuO* : para el análisis de estos óxidos, la muestra se disgrega con CO_3Na_2 . La sílice se insolubiliza en medio clorhídrico y se determina por gravimetría tras una segunda insolubilización y posterior purificación fluorhídrica. En la solución que queda después de separar el SiO_2 se analizan el Al_2O_3 y el CuO por *espectrometría de absorción atómica*.

Las composiciones teóricas y experimentales de todos los vidrios estudiados y sus respectivas densidades se presentan en las Tablas 2-5 a 2-8.

En la denominación de los vidrios, el último dígito representa el contenido de cobre, correspondiendo el 1 al 0,2% molar, el 2 al 1% molar y el 3 al 5% molar.

Los contenidos teóricos y experimentales de Cu se recogen en la Tabla 5-1 del Capítulo 5.

Un problema analítico más complejo se planteó ante la necesidad de conocer los porcentajes de Cu en sus distintos estados de oxidación, Cu^+ , Cu^{2+} y Cu^0 .

La determinación de estas relaciones redox se resolvió utilizando por un lado la espectrometría de absorción atómica, que permite conocer el contenido total de cobre y dos métodos volumétricos con los cuales se analizan los porcentajes de Cu^{2+} y Cu^0 . El procedimiento detallado de ambos métodos se describe en los apartados 3.2.1 y 3.2.2 del Capítulo 5.

TABLA 2-5

ANALISIS QUIMICOS Y DENSIDADES DE VIDRIOS DEL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$

VIDRIO	SiO_2 (%p)		Li_2O (%p)		Na_2O (%p)		K_2O (%p)		Densidad (g/cm^3)
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	
A 1/2	88,48	88,02	10,46	10,0					2,312
A 2/2	79,47	77,31			19,48	22,0			2,408
A 3/2	72,17	73,26					26,88	26,4	2,403
A 4/2	81,90	83,62	16,86	13,60					2,350
A 5/2	69,32	69,51			29,63	30,0			2,482
A 6/2	60,07	59,72					39,02	40,75	2,467
A 7/2	62,67	62,00	2,0	1,65			34,39	35,60	2,469
A 8/2	69,31	70,54	7,13	5,80			22,51	22,60	2,423
A 9/2	77,52	80,02	13,49	11,0			7,81	7,80	2,373
A10/2	76,72	74,50			20,58	23,0			2,417

TABLA 2-6

ANALISIS QUIMICOS Y DENSIDADES DE VIDRIOS DEL SISTEMA $B_2O_3-R_2O$

VIDRIO	B_2O_3 (%p)		Li_2O (%p)		Na_2O (%p)		K_2O (%p)		Densidad (g/cm ³)
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	
D 2/1	95,34	94,15	4,46	3,70					1,982
D 2/2	94,95	93,40	4,08	3,90					2,001
D 2/3	93,06	93,45	2,21	1,90					2,003
D 3/1	90,99	88,31			8,83	8,90			2,044
D 3/2	90,97	87,92			8,10	8,40			2,051
D 3/3	90,89	87,84			4,49	4,60			2,049
D 4/2	87,30	86,83					11,81	10,75	2,042
D 5/1	90,20	90,70	9,59	7,15					2,128
D 5/2	89,81	89,70	9,16	7,40					2,122
D 6/1	81,80	79,89			18,02	17,10			2,189
D 6/2	81,77	80,03			17,29	16,60			2,195
D 6/3	81,70	78,49			13,64	14,40			2,219
D 7/2	75,03	74,80					24,11	22,75	2,139
D10/1	72,39	81,77			27,42	15,75			2,149
D10/2	72,36	70,52			26,69	26,75			2,321
D10/3	72,30	69,64			22,99	23,25			2,394
D11/2	63,55	64,55					35,61	32,80	2,267
D12/2	66,05	65,87	1,81	1,70			31,27	30,60	2,269
D13/2	72,35	73,01	6,43	5,40			20,27	19,80	2,254
D14/2	75,97	79,20	9,08	7,30			13,94	11,50	2,238
D15/2	69,05	71,30	4,02	3,40			26,02	23,60	2,239
D16/2	77,10	74,11			21,96	24,20			2,287
D17/2	86,40	83,30			12,67	13,60			2,131

TABLA 2-7

ANALISIS QUIMICOS Y DENSIDADES DE VIDRIOS DEL SISTEMA $B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O$

VIDRIO	B_2O_3 (%p)		Al_2O_3 (%p)		Na_2O (%p)		Densidad (g/cm ³)
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	
E 2/1	77,26	76,24	14,13	12,93	8,43	8,70	2,098
E 2/2	77,25	75,50	14,13	14,02	7,74	8,55	2,112
E 2/3	77,18	76,45	14,12	14,05	4,29	3,90	2,157
E 3/1	79,46	77,90	7,27	5,78	13,08	15,00	2,133
E 3/2	79,44	78,65	7,27	6,68	12,38	12,40	2,113
E 3/3	79,37	78,97	7,27	6,99	8,83	8,40	2,178
E 5/1	66,47	64,65	20,85	21,20	12,50	12,80	2,156
E 5/2	66,45	66,58	20,84	19,82	11,83	11,10	2,157
E 5/3	66,40	65,50	20,82	19,92	8,44	8,00	2,201
E 6/1	68,34	66,63	14,28	14,35	17,20	17,10	2,208
E 6/2	68,32	66,51	14,28	13,92	16,51	16,90	2,220
E 6/3	68,26	66,88	14,27	13,80	13,02	13,10	2,218

TABLA 2-8

ANALISIS QUIMICOS Y DENSIDADES DE VIDRIOS DEL SISTEMA $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$

VIDRIO	SiO_2 (%p)		B_2O_3 (%p)		Na_2O (%p)		Densidad (g/cm ³)
	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	Teórico	Exp.	
B 1/2	67,61	69,00	22,39	21,12	8,97	8,02	2,296
B 2/2	68,03	71,51	16,90	14,28	14,04	12,95	2,418
B 3/2	68,46	73,29	11,33	8,10	19,17	17,96	2,469

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. PROPIEDADES ÓPTICAS

Los espectros de absorción óptica en las regiones del visible e IR cercano de los iones MT ofrecen información sobre el estado de coordinación de los iones en el vidrio y reflejan también la estructura de sus entornos.

Es conocido que los iones Cu^{2+} presentan una banda de absorción ancha, centrada alrededor de 800 nm (12500 cm^{-1}) en vidrios de silicatos y boratos alcalinos. Sin embargo, no se han publicado datos suficientes para completar un estudio sobre la dependencia del máximo de absorción con la composición del vidrio.

Este trabajo pretende brindar una visión amplia de las propiedades ópticas del Cu^{2+} en diferentes sistemas vítreos y de la variación de las mismas con la composición. Para ello se han investigado:

- a) El efecto de la concentración de iones alcalinos.
- b) El efecto de la naturaleza del ión alcalino (Li, Na, K).
- c) El efecto de álcali mixto.

Se han obtenido los espectros de transmisión entre 400 y 2500 nm. En todos los vidrios estudiados aparece una única banda, ancha y asimétrica, situada alrededor de 800 nm; en la Fig. 2-9 se presenta un espectro típico de Cu^{2+} .

Si se comparan estos espectros con el espectro del complejo $\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{2+}$ (2-16, 2-17), se puede deducir que el ión Cu^{2+} debe estar presente en el vidrio en coordinación octaédrica. La aparición de una única banda con una energía de campo ligando acorde con los valores teóricos calculados para el diagrama de niveles de energía de la Fig. 2-4, condujo a esta conclusión (2-15).

En un campo octaédrico regular con seis ligandos equivalentes no hay distorsión tetragonal. Como en la zona investigada del espectro no se esperan otras transiciones, la banda correspondiente a la transición ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ debería ser gaussiana si se representa frente al número de onda ν .

En la química del Cu^{2+} no existe ninguna evidencia cristalo-gráfica de complejos cúpricos con estereo-química octaédrica regu

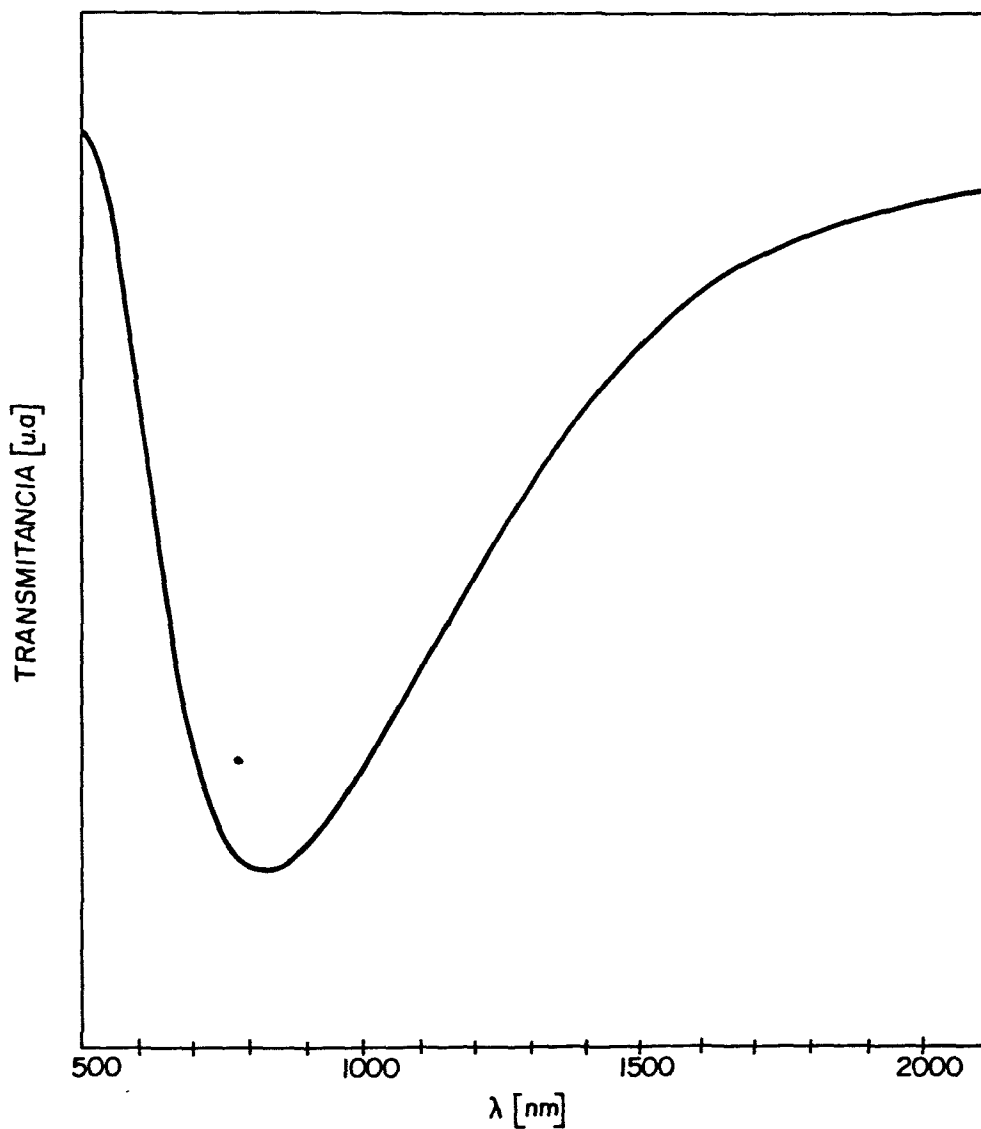


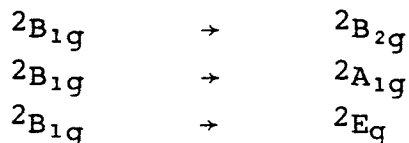
Fig. 2-9.- Espectro de transmitancia típico del ión Cu^{2+} .

lar. Sobre esta base, la asimetría que afecta a la banda de absorción de los espectros del Cu^{2+} en compuestos cristalinos y vítreos se interpreta como debida a una distorsión del entorno octaédrico, que produce el desdoblamiento del nivel fundamental 2E_g .

La ausencia de complejos cúpricos regulares se explica por la falta de simetría cúbica inducida por la presencia de un hueco electrónico en el orbital dx^2-y^2 , que produce la deformación tetragonal conocida como efecto Jahn-Teller y que ha sido descrita en el apartado 1.4.

Entre las posibles distorsiones de la estructura regular predomina la estereoquímica octaédrica tetragonal alargada, con cua-

tro enlaces cortos (R_S) coplanares y dos enlaces axiales largos (R_L). Esta situación estructural corresponde con un campo de simetría D_{4h} , tetragonal bipiramidal, que da lugar a un diagrama de niveles de energía como el ilustrado en la Fig. 2-5. Es previsible, entonces, la aparición de hasta tres bandas de absorción en el IR y visible, correspondientes a las transiciones:



La frecuencia a la que se producen estas transiciones depende del grado de distorsión del entorno regular.

Hathaway y col (2-37, 2-38) han definido la *tetragonalidad* (T) para estructuras con seis ligandos equivalentes, como:

$$T = \frac{R_S}{R_L} \quad \text{con } T < 1 \text{ para una distorsión alargada.}$$

En una revisión muy completa de complejos cúpricos cristalinos (2-38), estos autores han determinado la distorsión tetragonal de los mismos y su dependencia con el tipo de ligando.

Comparando los datos cristalográficos con los espectros de absorción óptica, se sugieren algunos criterios para medir la distorsión tetragonal desde una configuración tetragonal octaédrica hacia una coplanar cuadrada (2-37).

Se ha observado que cuanto mayor es la distorsión:

- a) mayores son las energías de las transiciones involucradas,
- b) menores son las longitudes de los enlaces coplanares cortos cobre-ligando,
- c) menor es la tetragonalidad T.

La relación lineal entre la energía de la transición $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$ y la distorsión tetragonal ha sido comprobada por Ahmed (2-29), en vidrios de distintas composiciones. Estos resultados coinciden con los obtenidos por el método propuesto por Jorgensen (2-15) de comparación entre las frecuencias del Cu^{2+} y del Ni^{2+} en su forma octaédrica de alto spin, así como con los datos de RPE y rayos X.

En este trabajo se pretende evaluar por este método la distorsión del entorno octaédrico del Cu^{2+} en diferentes tipos de vidrios y su variación con la composición de los mismos.

Para ello se ha llevado a cabo la deconvolución de los espectros, expresados como absorbancias frente a frecuencias, mediante un programa de cálculo procesado en un microordenador Olivetti P6066.

Este programa consta de una primera parte que convierte la escala de longitudes de onda en frecuencias y representa gráficamente los valores de la transmitancia para intervalos iguales de ν . En la segunda parte, la curva así obtenida se analiza como suma de gaussianas utilizando un método iterativo (2-39). El sistema de ecuaciones no lineales resultante se resuelve empleando el método de Newton; el criterio para admitir una nueva aproximación es que la sumatoria de las desviaciones al cuadrado disminuya respecto a la de la anterior. El error de la aproximación final ha sido en todos los casos menor que el 1%.

Relacionando el cambio de las frecuencias de los máximos con las variaciones de composición se puede obtener información sobre la forma de coordinación del Cu^{2+} en los distintos sistemas vítreos estudiados y las variaciones de su entorno en función de la composición.

Por otra parte, a partir de los espectros de trasmisión y utilizando la ley de Lambert-Beer, se obtuvieron las gráficas del coeficiente de extinción molecular ϵ frente a la longitud de onda λ mediante un programa procesado en un microordenador equipado con registrador gráfico.

El coeficiente de extinción es esencialmente una medida del poder absorbente de un centro de color. Cuanto mayor sea el poder absorbente de un colorante, mayor será su coeficiente de extinción. Por lo tanto, ϵ está directamente relacionado y es una medida indirecta de la facilidad de transferencia electrónica entre los diferentes niveles de energía involucrados.

El hecho de que un mismo ión colorante tenga coeficientes de extinción diferentes según la composición del vidrio, indica que ϵ es un parámetro que depende fundamentalmente de la estructura vítrea. Por esta causa, es importante analizar el comportamiento de ϵ al variar la composición de los sistemas estudiados.

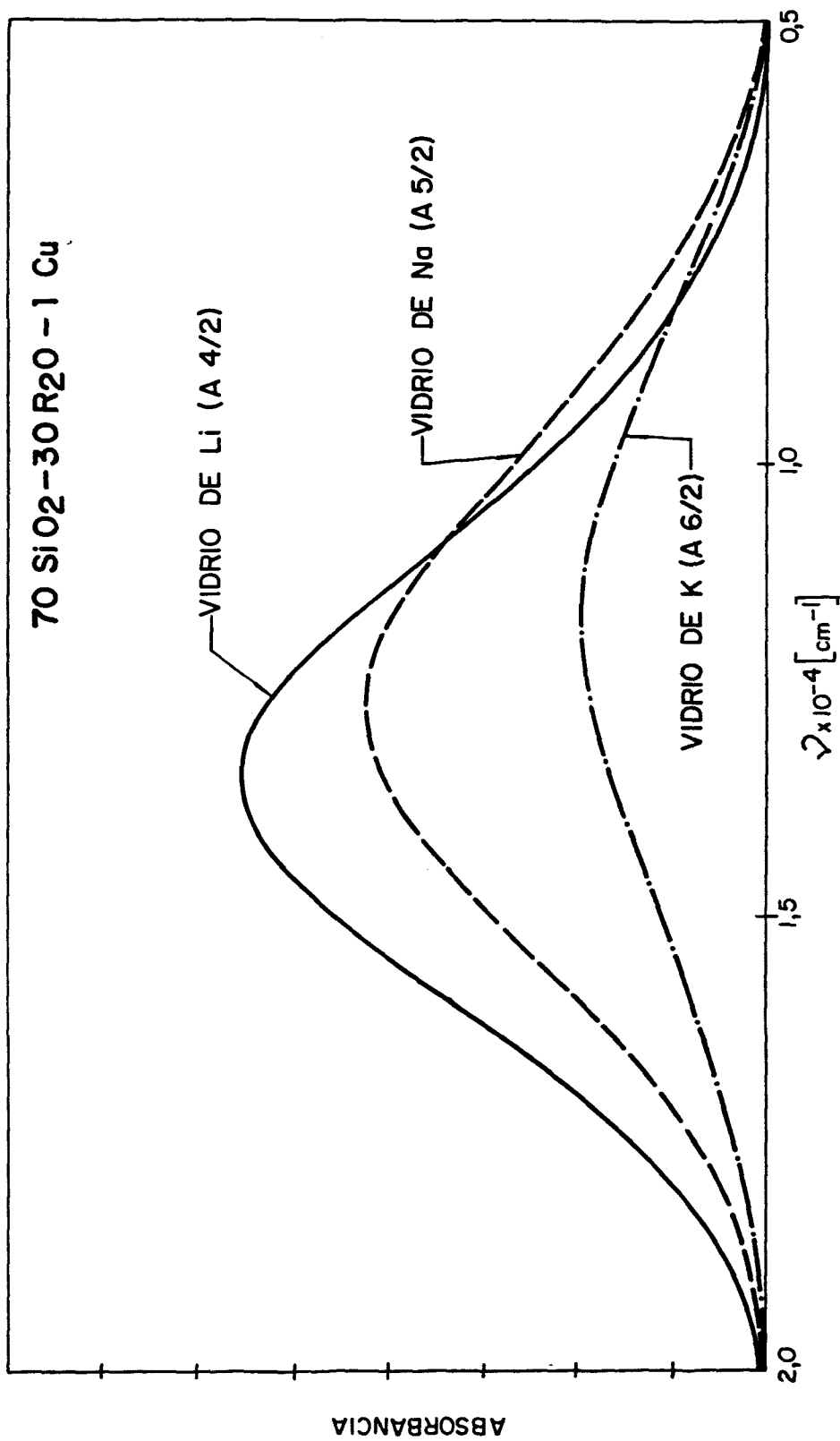


Fig. 2-10.- Espectros de absorción de los vidrios A 4/2, A 5/2 y A 6/2.

5.1.1. VIDRIOS DE SILICATO

Los vidrios de la serie A conteniendo 1% molar de Cu, Tabla 2-5, tienen color azul, con tonalidades que varían según la composición del vidrio base.

En la Fig. 2-10 se muestran como ejemplo los espectros de los vidrios A 4/2, A 5/2 y A 6/2, que contienen 30% molar de Li_2O , Na_2O y K_2O respectivamente. Los espectros obtenidos son simples y no se solapan con otras bandas, de modo que puede determinarse fácilmente la frecuencia del máximo. Estas bandas pueden asignarse en principio a la transición ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ de los complejos octaédricos de Cu^{2+} . Sin embargo, como las curvas de absorbancia resultan asimétricas, se ha realizado la deconvolución de las mismas en dos gaussianas componentes, cuyos máximos se sitúan alrededor de 12500 y 8500 cm^{-1} .

En la Fig. 2-11 se muestra como ejemplo la descomposición en

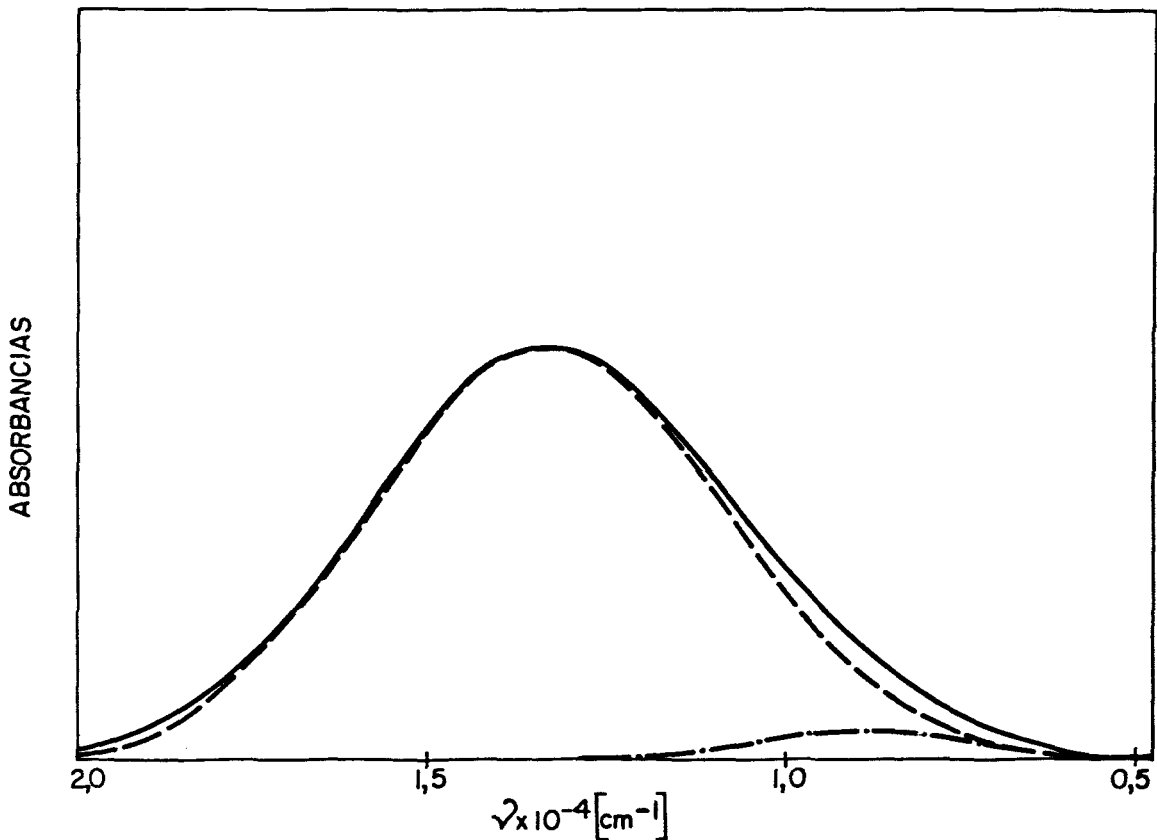


Fig. 2-11.- Descomposición en gaussianas del espectro de absorción del vidrio A 4/2.

gaussianas del espectro de absorción del vidrio A 4/2. Todos los espectros presentan un aspecto similar, con una banda intensa a la frecuencia mayor y una banda débil a baja frecuencia.

En los vidrios que contienen Na_2O como único óxido alcalino (A 2/2, A 5/2, A 10/2) la posición del máximo de la banda principal permanece casi constante, alrededor de 12.600 cm^{-1} . Estos resultados se muestran en la Fig. 2-12, junto con los datos publi-

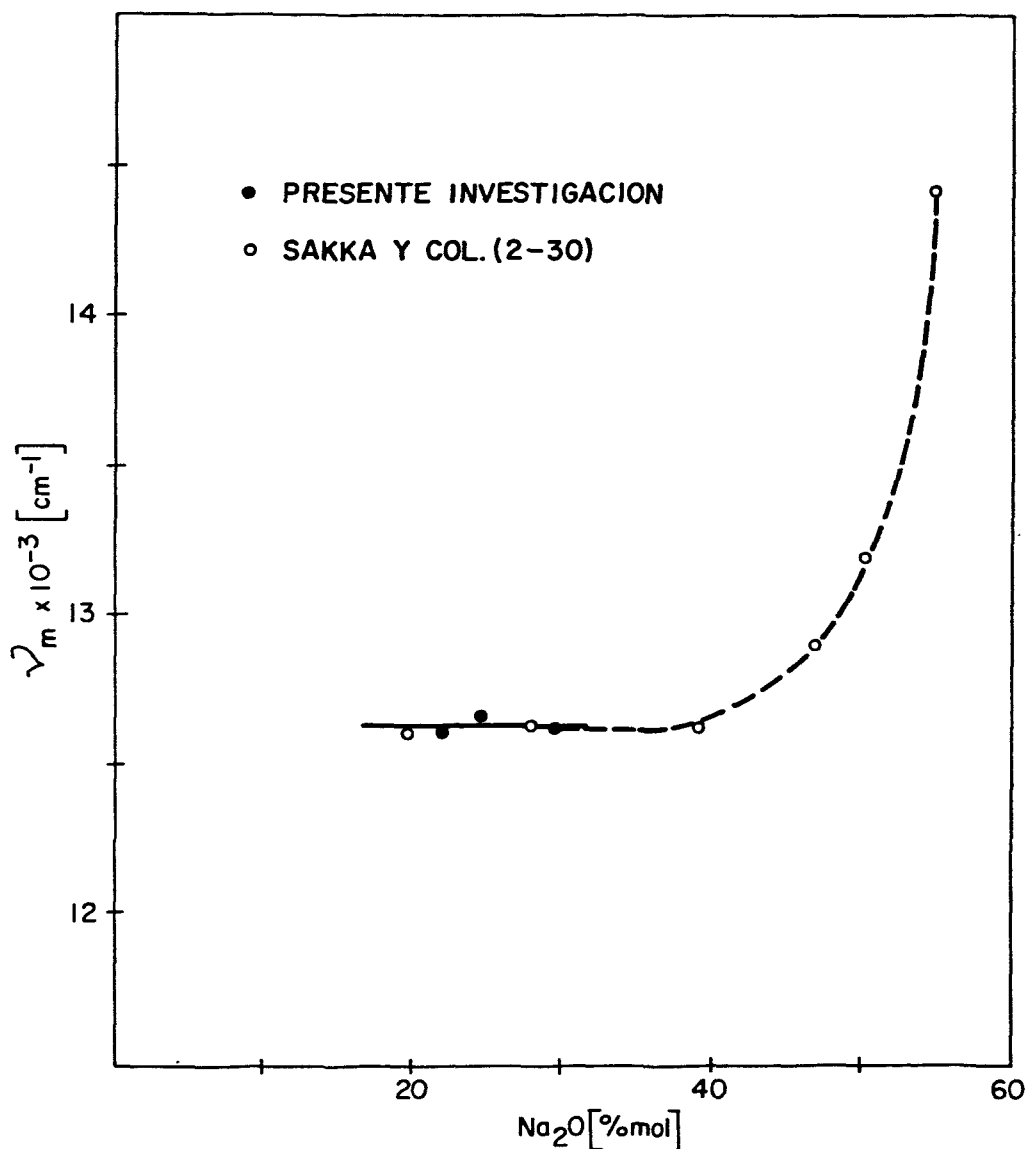


Fig. 2-12.- Frecuencia del máximo de absorción frente al contenido molar de Na_2O en vidrios de $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.

cados por Sakka y col (2-30), quienes encontraron un fuerte desplazamiento del máximo hacia frecuencias mayores, para contenidos

de Na₂O mayores que el 40% molar.

El intervalo de composiciones estudiadas no permite comparar series homólogas de vidrios con alcalino diferente. Puede analizarse, en cambio, la influencia del tipo de alcalino para una concentración constante de R₂O del 30% molar. Para ello, se han representado los valores de los máximos de las bandas de absorción en función del radio iónico del catión alcalino, Fig. 2-13; en la

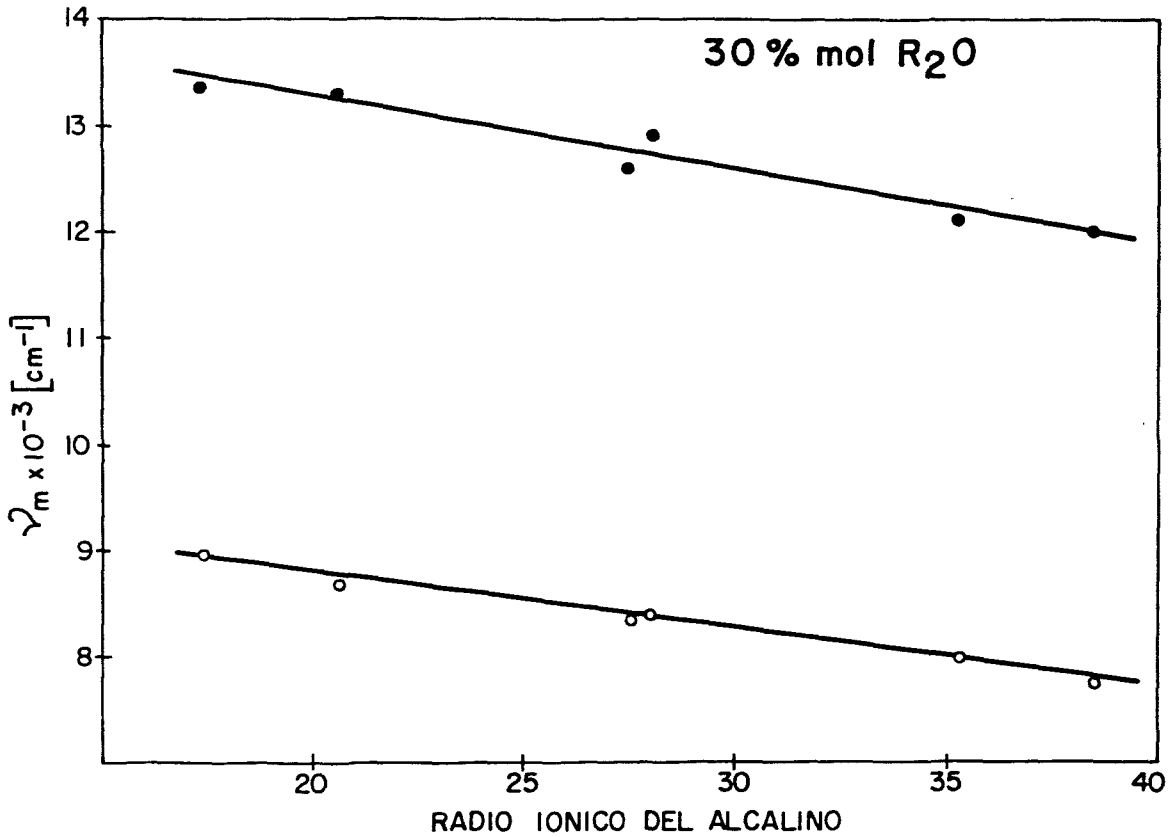


Fig. 2-13.- Frecuencias de los máximos de absorción frente al radio iónico del alcalino en vidrios de SiO₂-R₂O con 30% mol constante de R₂O.

misma gráfica se incluyen los vidrios de álcali mixto de Li y K. El radio iónico ha sido calculado según,

$$\bar{R} = \sum_i R_i \cdot p_i \quad \{2-12\}$$

siendo R_i el radio iónico del catión i y p_i su concentración molar.

La variación de las frecuencias de las dos bandas es lineal con el radio iónico, desplazándose hacia frecuencias menores cuando aumenta el tamaño del catión. Los coeficientes de correlación

de estas rectas son de 0,987 y 0,994.

A partir de los datos obtenidos es posible comparar la magnitud de la distorsión en función de la concentración y del tipo de alcalino, según las propuestas de Hathaway (2-38), e interpretar estos resultados en términos de estructura de los vidrios.

Diversos trabajos sobre basicidad de vidrios de silicato y de borato indican que en estos sistemas, la basicidad aumenta con el contenido de alcalino. El desplazamiento de los picos del Cu^{2+} con la composición del vidrio muestra un comportamiento más complejo y no puede explicarse adecuadamente en términos de variación de la basicidad, siendo necesario otro tipo de información estructural.

La incorporación de óxidos alcalinos en los vidrios de silicato provoca la rotura de enlaces Si-O-Si, dando lugar a la aparición de oxígenos no-puente, que sufren la influencia del tipo particular de ión alcalino. Es posible, por otro lado, que los iones Cu^{2+} se coordinen con estos oxígenos no-puente, en cuyo caso el efecto del catión resultaría evidente.

El incremento de los valores de la distorsión con los cambios composicionales puede ser así relacionado con el cambio en la polarizabilidad de los iones oxígeno que circundan al Cu^{2+} y su dependencia con la intensidad de campo de los cationes formadores de red y modificadores.

En la Fig. 2-12 se observa un valor casi constante de la frecuencia del pico hasta el 40% molar de Na_2O . En este intervalo de composiciones el entorno del Cu^{2+} no varía sustancialmente ya que, aunque aumenta el número de oxígenos no-puente, cada tetraedro $\{\text{SiO}_4\}$ está ligado a otros tres, conservando el retículo vítreo. Si se incrementa la concentración de alcalino aún más, superando la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1$, la red se debilita enormemente y disminuye la intensidad de los enlaces Si-O-; esta relajación de la red debe favorecer el fortalecimiento de los débiles enlaces Cu^{2+} -ligando, provocando una intensidad mayor de campo ligando y el aumento consiguiente en las energías de transición electrónicas.

Los datos de Sakka y col (2-30) para contenidos mayores del 40% molar de Na_2O , pueden interpretarse en este sentido y sugieren la existencia de poliedros de coordinación muy distorsionados

cercanos a la estereoquímica coplanar cuadrada.

Por otro lado, el análisis de la Fig. 2-13 indica que, a contenido fijo de alcalino, la distorsión tetragonal disminuye al aumentar el radio del catión modificador. Este comportamiento puede interpretarse teniendo en cuenta la intensidad de campo de los dis-tintos iones alcalinos y su efecto sobre la estructura vítrea. La polarización inducida en los oxígenos no-puente aumenta con la intensidad de campo del catión modificador y en consecuencia el campo electrostático sobre los centros de color coordinados con estos oxígenos también aumentará. Así, es previsible un incremento de la energía de transición electrónica dentro del centro de color al crecer el poder polarizante del ión alcalino adicionado.

El comportamiento del coeficiente de extinción ϵ en función de la composición puede también analizarse a través de argumentos estructurales.

A partir de los diagramas de ϵ frente a λ del sistema $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ se construyó la Fig. 2-14, que ilustra la dependencia del coe-

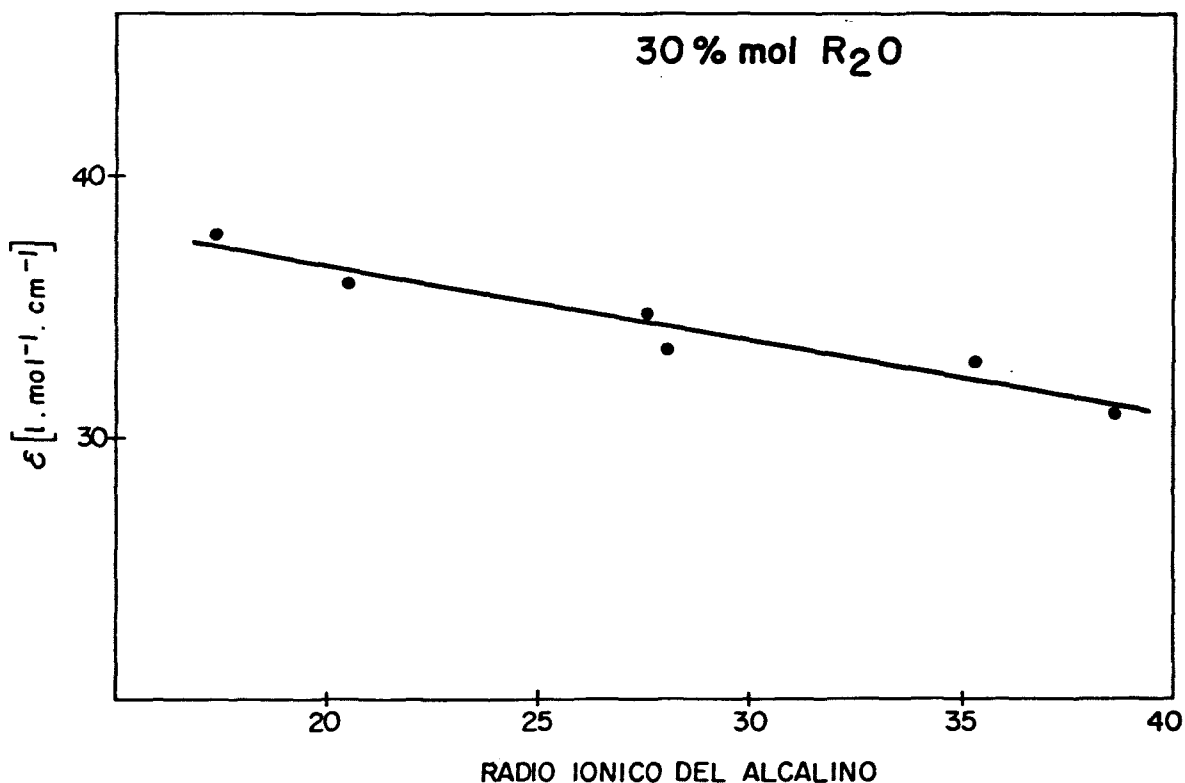


Fig. 2-14.- Coeficiente de extinción frente al radio iónico de alcalino en vidrios de $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ con 30% mol constante de R_2O .

ficiente de extinción con el tipo de alcalino, expresado a través del radio iónico, para un contenido fijo del 30% molar de R_2O .

La relación lineal observada en la gráfica indica que ϵ disminuye al aumentar el radio iónico de los iones modificadores. Este comportamiento se ajusta a la interpretación estructural antes esbozada.

Los óxidos alcalinos se incorporan a la red de sílice rompiendo enlaces Si-O-Si con la consiguiente aparición de oxígenos no-puente. Sin embargo, el grado de distorsión que producen en la red depende del tamaño del catión y de su poder polarizante. Cuanto menor es el ión alcalino, más facilidad tienen para ubicarse en los huecos existentes en la red, provocando por lo tanto, una deformación menor del retículo. Por otra parte, los cationes de alta intensidad de campo ejercen un efecto de ordenación sobre los oxígenos vecinos. La suma de ambos factores permite predecir que la distorsión de la red, para un mismo contenido de alcalino, crece al aumentar el radio iónico y disminuir la polarizabilidad del catión modificador.

El poder absorbente de un centro de color, medida esencialmente por el coeficiente de extinción ϵ queda determinado por la estructura de la matriz vítrea. Para contenidos similares de alcalino, un aumento del valor de ϵ refleja un mayor orden y estabilidad de la red. La misma tendencia se observa entre los vidrios con diferentes contenidos del mismo ión modificador, donde ϵ disminuye al aumentar la concentración del mismo. Paralelamente, se observa que la coloración de los vidrios con el mismo contenido de Cu^{2+} evoluciona en el mismo sentido, confirmando la estrecha dependencia entre ϵ y el poder colorante de un ión determinado en una matriz vítrea.

5.1.2. VIDRIOS DE BORATO

Dentro de la serie D, Tabla 2-6, correspondiente al sistema $B_2O_3-R_2O$, se obtuvieron vidrios de colores que varían desde el azul pálido al verde esmeralda intenso, pasando por la gama del turquesa, según la composición del vidrio y la concentración de cobre en el mismo.

En todos los vidrios aparece en el espectro visible una ban-

da única, centrada alrededor de 800 nm, correspondiente al ión Cu^{2+} en simetría octaédrica. Transformadas a absorbancias frente a número de onda estas bandas resultan en general asimétricas, por lo cual se ha realizado la deconvolución de las mismas en las gaussianas componentes. De esta descomposición resultan una banda intensa y otra muy débil situadas alrededor de 12.700 y 9.000 cm^{-1} respectivamente. En los vidrios con mayores contenido de alcalino aparece sólo una banda de absorción.

En la Fig. 2-15 se representan los valores de la frecuencia

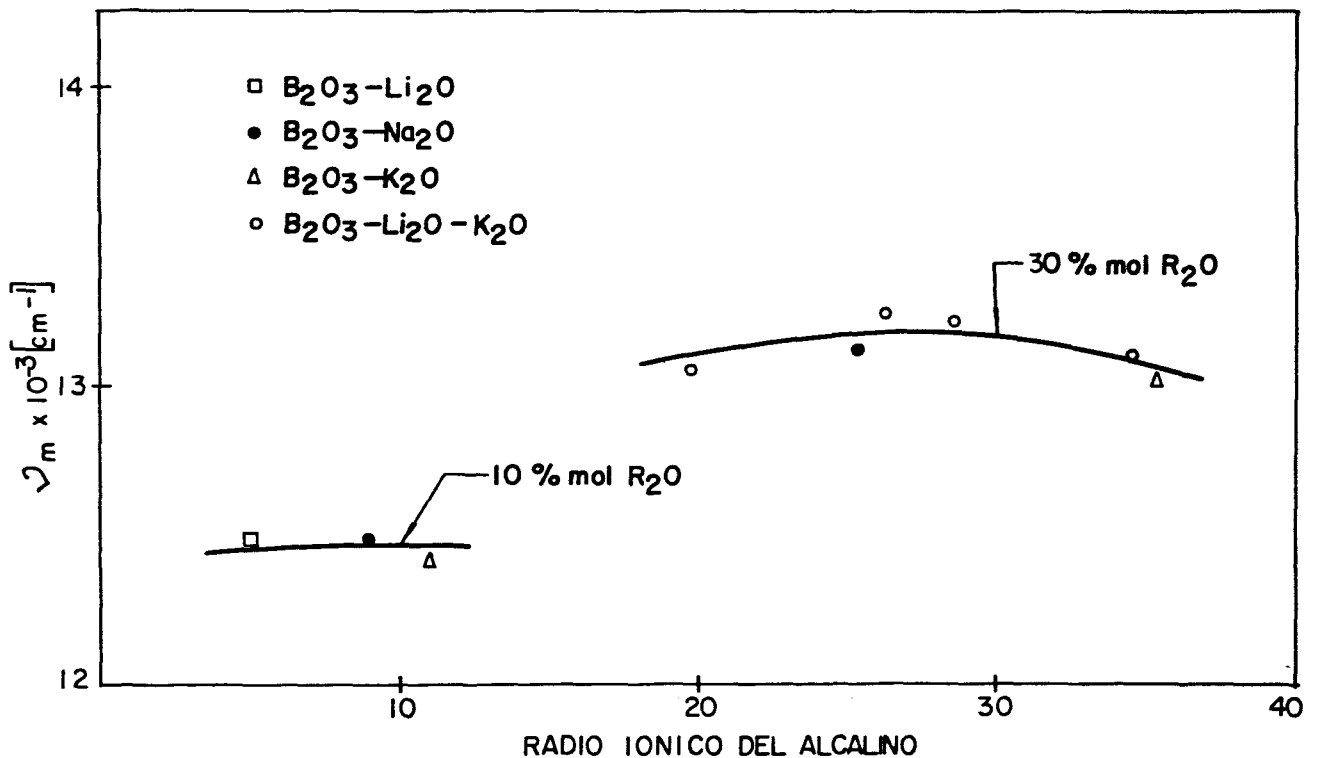


Fig. 2-15.- Frecuencia del máximo de absorción frente al radio iónico de alcalino en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ para contenidos constantes de R_2O .

del máximo de la banda principal en función del radio iónico del alcalino, calculado a través de {2-12}. Se incluyen en esta gráfica los vidrios con contenidos teóricos del 10 y del 30% molar de R_2O . Se observa que, para concentración constante de R_2O , el tipo de alcalino no tiene un efecto marcado sobre la posición del pico en estos vidrios.

Este hecho puede interpretarse, al igual que en el sistema de silicatos alcalinos, en términos de la cantidad de oxígenos

no-puente presentes en el vidrio. En los vidrios de borato existe una concentración pequeña de estos oxígenos no-puente debido al cambio de coordinación de los iones B^{3+} que se produce al agregar un óxido alcalino. Los oxígenos puente no reflejan directamente el efecto del tipo de ión alcalino, y por lo tanto la coordinación de los iones Cu^{2+} con estos oxígenos no afecta fuertemente la posición del máximo espectral.

En la Fig. 2-16 se ilustra la dependencia del máximo de ab-

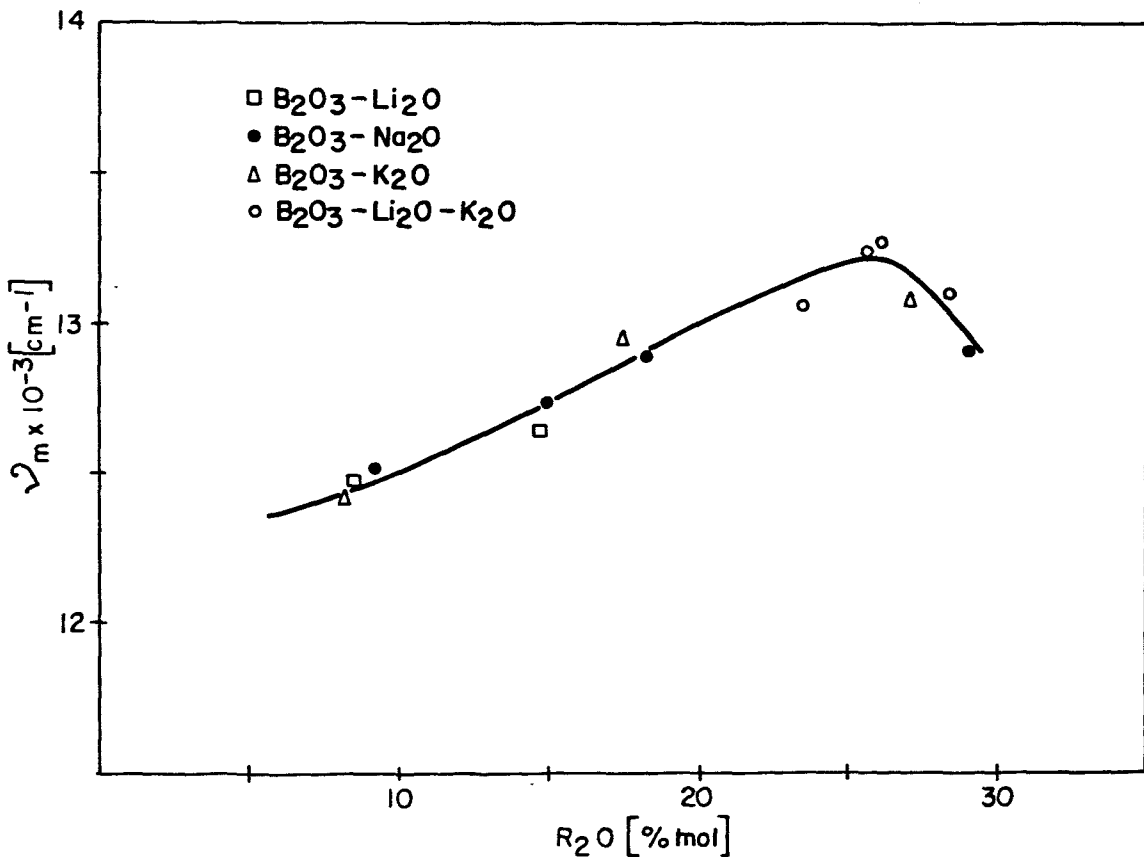


Fig. 2-16.- Frecuencia del máximo de absorción frente al contenido molar de R_2O en vidrios de $B_2O_3-R_2O$.

sorción con el contenido molar de R_2O . Como la frecuencia de estos máximos es casi independiente del tipo de alcalino, en esta gráfica se incluyen los vidrios de Li, Na, K y los alcalino mixtos conteniendo Li y K. El hábito de la curva, que presenta un máximo alrededor del 26% molar de R_2O , puede intentar explicarse también en términos estructurales.

De acuerdo al modelo de Zachariasen y Warren (2-32, 2-33),

la estructura del B_2O_3 vítreo es una red bio o tridimensional de grupos $\{BO_3\}$ planos donde cada oxígeno puente es común a dos grupos estructurales. Si se agrega un óxido alcalino, el oxígeno se incorpora a la red formando grupos tetraédricos $\{BO_4\}$, mientras que los iones R^+ se sitúan en los sitios intersticiales. Bray y O'Keefe (2-36) han determinado, a partir de datos de RMN, la fracción N_4 de grupos tetracoordinados $\{BO_4\}$ en boratos alcalinos, obteniendo una curva con un máximo alrededor del 35% molar de R_2O , Fig. 2-17.

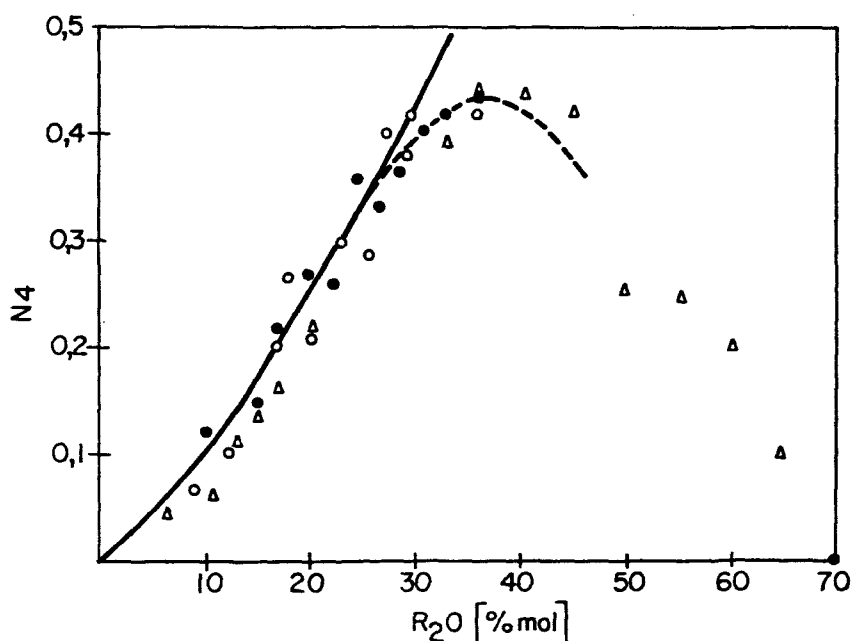


Fig. 2-17.- Fracción N_4 de boro tetracoordinado en función del contenido molar de R_2O en vidrios de $B_2O_3-R_2O$.
 ● Na_2O , ○ K_2O , Δ Li_2O .

Al aumentar el porcentaje de alcalino en la red vítrea, aumenta la fracción N_4 de boro tetracoordinado, produciéndose una compactación de la red que se refleja en una mayor estabilidad y fortaleza de la misma. Simultáneamente, la frecuencia ν_m del máximo de absorción crece hasta alcanzar un máximo alrededor del 26% molar de R_2O . Para este porcentaje, la proporción de N_4 se separa del comportamiento teórico, lo cual indica la aparición de oxígenos no-puente por rotura de enlaces B-O-B, provocando un debilitamiento progresivo de la red; paralelamente, ν_m disminuye para mayores contenidos de alcalino.

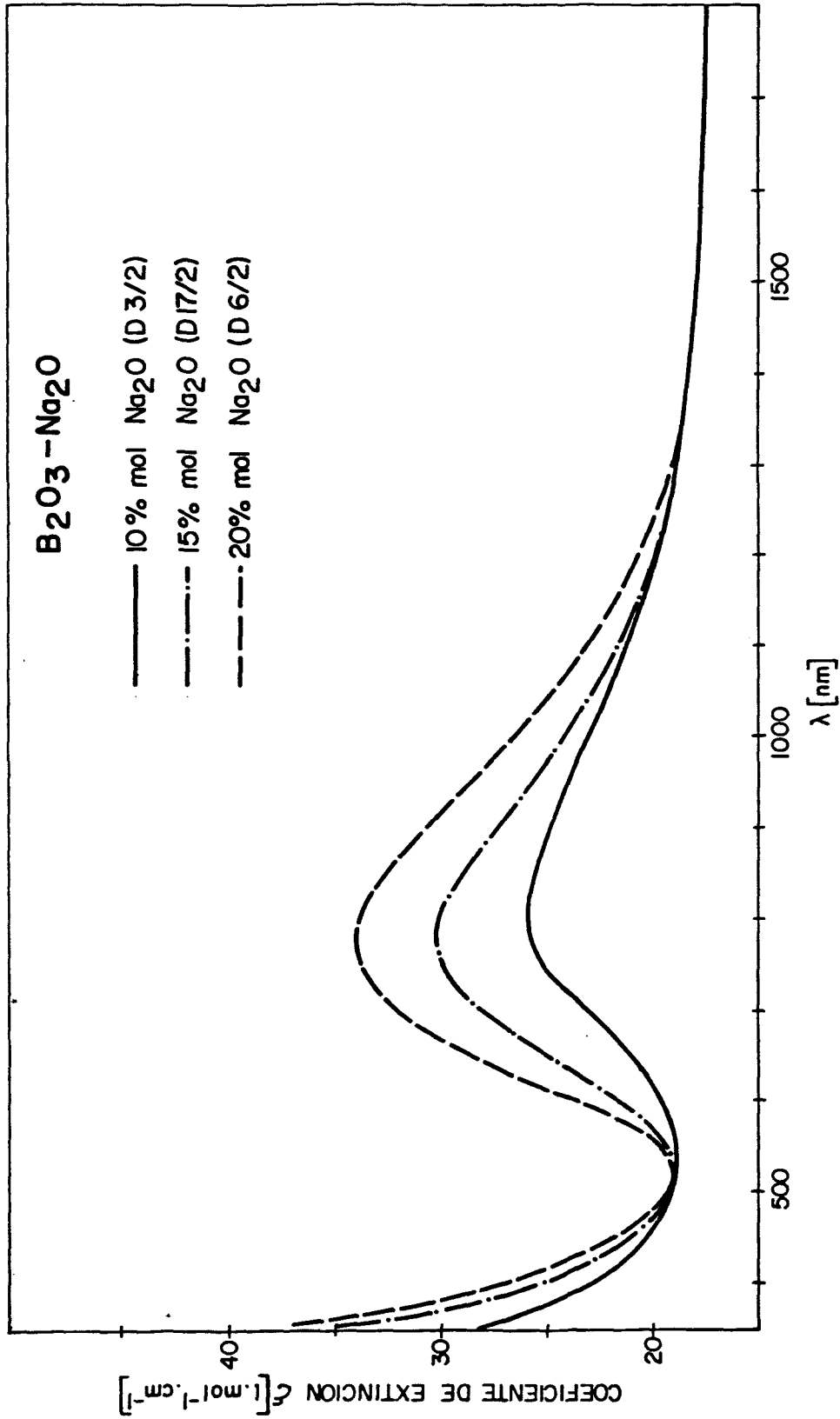


Fig. 2-18.- Coeficiente de extinción molecular frente a longitud de onda en vidrios de B₂O₃-Na₂O.

La fuerte distorsión del entorno del Cu^{2+} para contenidos molares altos de R_2O coincide con la desaparición de la segunda banda en la deconvolución de los espectros respectivos. Este hecho ha sido ya observado en vidrios de borato (2-22) y en algunos complejos acuosos de Cu^{2+} (2-15). Debido a la fuerte deformación tetragonal los tres niveles excitados se encuentran en un estrecho intervalo de energías y en consecuencia las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas se solapan.

También se ha estudiado el comportamiento del coeficiente de extinción molecular en función de la concentración de óxidos alcalinos.

En la Fig. 2-18 se presentan como ejemplo los diagramas de ϵ frente a la longitud de onda λ de los vidrios D 3/2, D17/2 y D 6/2 que contienen el 10, 15 y 20% molar de sodio respectivamente.

A partir de estos diagramas se obtuvo la Fig. 2-19, donde se

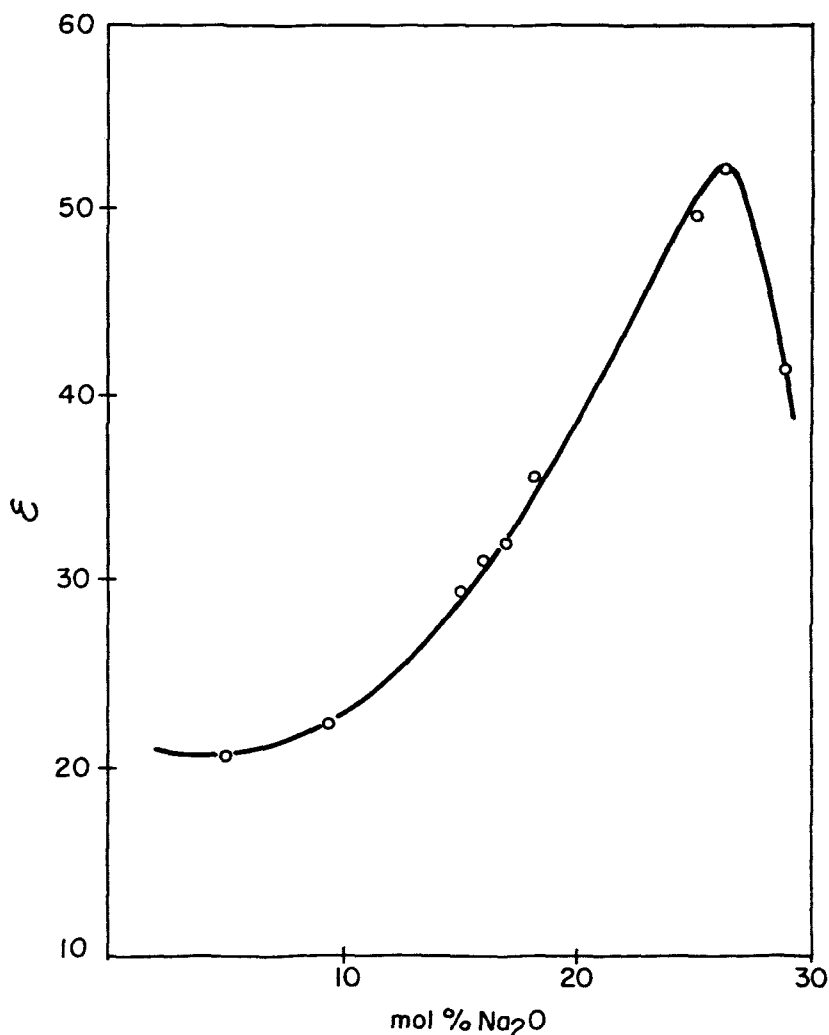


Fig. 2-19.- Coeficiente de extinción molecular en función del contenido molar de Na_2O en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$.

representan los valores de ϵ frente al porcentaje molar de Na_2O . En la Fig. 2-20 se muestra la dependencia del coeficiente de extinción molecular con el contenido de alcalino para los vidrios de potasio y mixtos de litio-potasio. El hábito de ambas gráficas es similar, presentando un máximo alrededor del 26% molar de R_2O .

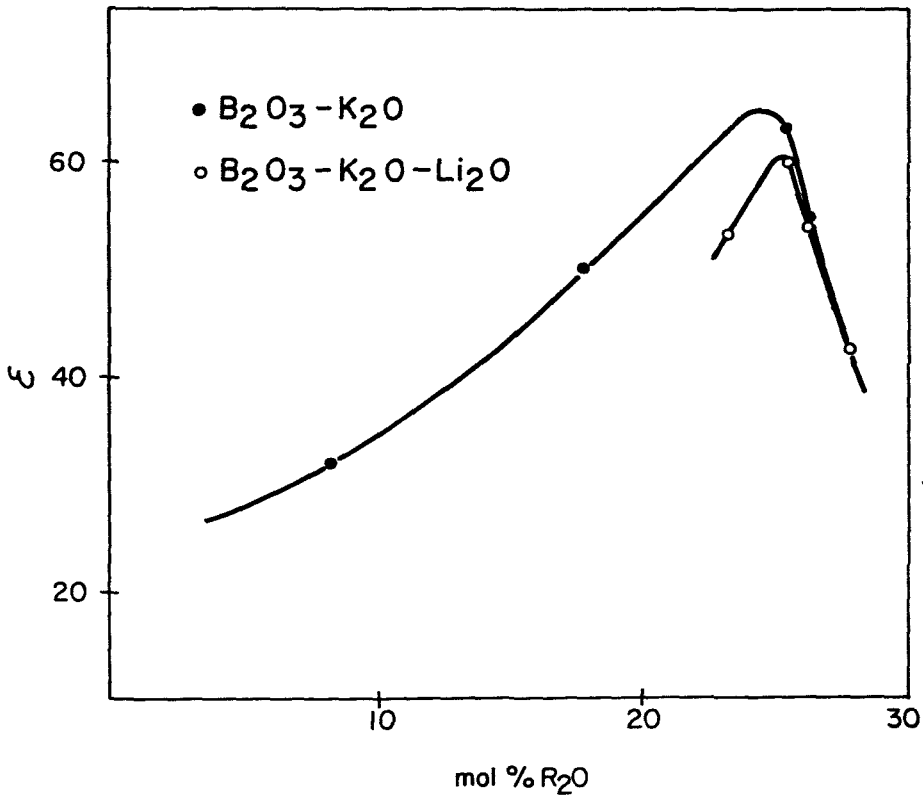


Fig. 2-20.- Coeficiente de extinción molecular en función del contenido de R_2O en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$.

Para explicar este comportamiento de ϵ , pueden compararse las curvas obtenidas con la relación entre N_4 y el % molar de R_2O ilustrada en la Fig. 2-17.

Al producirse la densificación y estabilización de la red de borato por la introducción de óxidos alcalinos, el coeficiente de extinción aumenta, alcanzando un valor máximo que se corresponde con la concentración de alcalino a la cual empiezan a aparecer oxígenos no-puente. La rotura de enlaces B-O-B y la relajación consiguiente de la estructura vítrea causan la disminución de los valores de ϵ para adiciones mayores de óxido modificador.

5.1.3. VIDRIOS DE BOROALUMINATO

Las composiciones de los vidrios estudiados se presentan en la Tabla 2-7. Los colores obtenidos varían desde el azul pálido al verde intenso, dependiendo de la concentración de cobre y de la composición base.

Los espectros de transmisión presentan una única banda a 800 nm, que resulta simétrica si se transforman de longitudes de onda a frecuencias. Al realizarse la deconvolución de estas curvas se ha confirmado que todas ajustan a una única gaussiana, centrada alrededor de 12700 cm^{-1} . Como se ha comentado en el apartado anterior, este comportamiento se explica como una fuerte distorsión del entorno del Cu^{2+} , que produce un agrupamiento de los niveles excitados; las energías de transición resultan así muy similares y las bandas se superponen (2-15).

En los vidrios de borato el aluminio se coordina tetraédricamente, compitiendo con el boro por los oxígenos en exceso introducidos por el óxido alcalino y retrasando consecuentemente la aparición de oxígenos no puente.

En todas las composiciones estudiadas el contenido total de Na_2O más Al_2O_3 no supera nunca el 30% molar. Es por tanto previsible que en estos vidrios no existan oxígenos no-puente.

El ión Cu^{2+} está coordinado con oxígenos puente, situándose en los huecos intersticiales de una estructura bastante rígida, que dificulta la aproximación a un entorno regular y puede explicar la fuerte distorsión observada. El mismo comportamiento se observa en los vidrios de borosilicato, que se describen en el siguiente apartado.

En esta serie de vidrios se ha fijado el contenido de un modificador para estudiar la variación de la frecuencia ν_m y de ϵ con el otro óxido presente.

En la Fig. 2-21 se representa la frecuencia del máximo de absorción frente a la relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para dos series de vidrios: una con 10% molar constante de Al_2O_3 y la otra con 15% molar constante de Na_2O .

La curva de variación de ν_m con el contenido de Na_2O , a 10% molar de Al_2O_3 , presenta un mínimo suave para la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, mientras que ν_m permanece constante al variar el porcenta

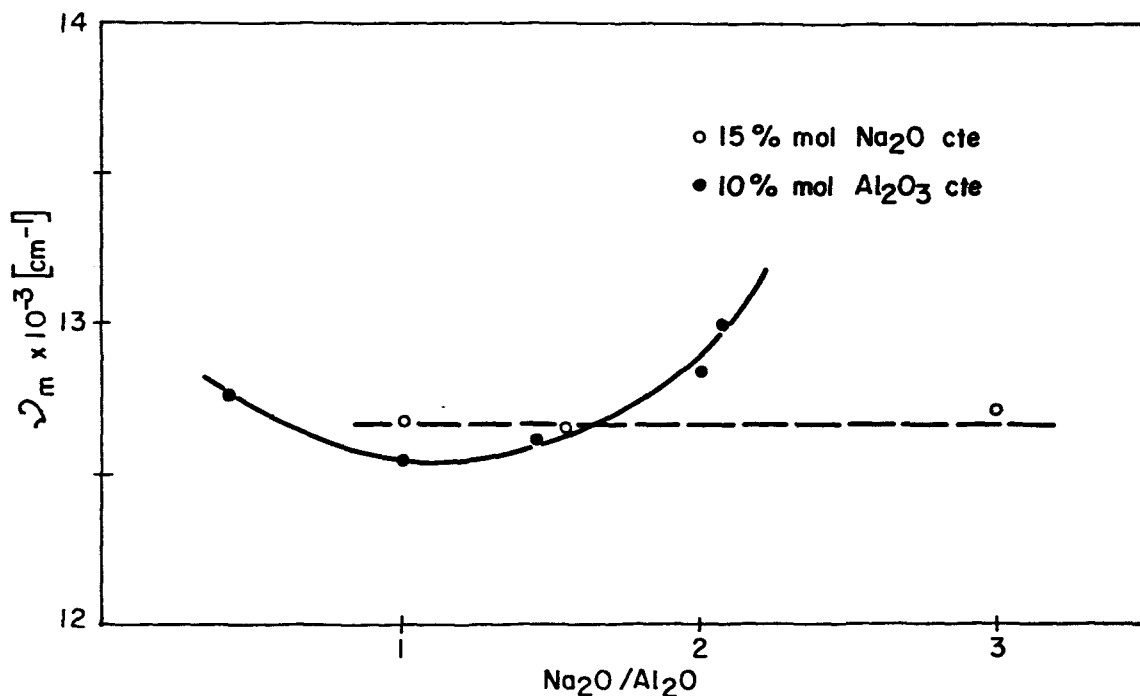


Fig. 2-21.- Frecuencia del máximo de absorción en función de la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

je de Al_2O_3 para los vidrios con 15% molar de Na_2O . La diferencia entre los valores extremos de ν_m es pequeño ($<400 \text{ cm}^{-1}$) lo cual demuestra que el entorno del Cu^{2+} no cambia apreciablemente en to do el intervalo de composiciones estudiado.

En cambio, la dependencia del coeficiente de extinción ϵ con la composición es mucho más acentuada, como en el resto de los sis temas, lo cual confirma la estrecha relación entre este parámetro y la estructura vítrea.

La Fig. 2-22 es un representación gráfica de ϵ frente a la relación entre óxidos modificadores para las dos series antes des critas.

Si se mantiene el porcentaje del 15% molar de Na_2O constante, ϵ disminuye bruscamente al crecer la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El aumento de esta relación indica un debilitamiento y relajación de la red vítrea, que se refleja por ejemplo en la disminución de la viscosidad. Por otro lado, para un contenido constante del 10% de Al_2O_3 , ϵ presenta un máximo cuando $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, lo cual indica un máximo de estabilidad y rigidez del retículo vítreo acorde con la interpretación estructural anterior.

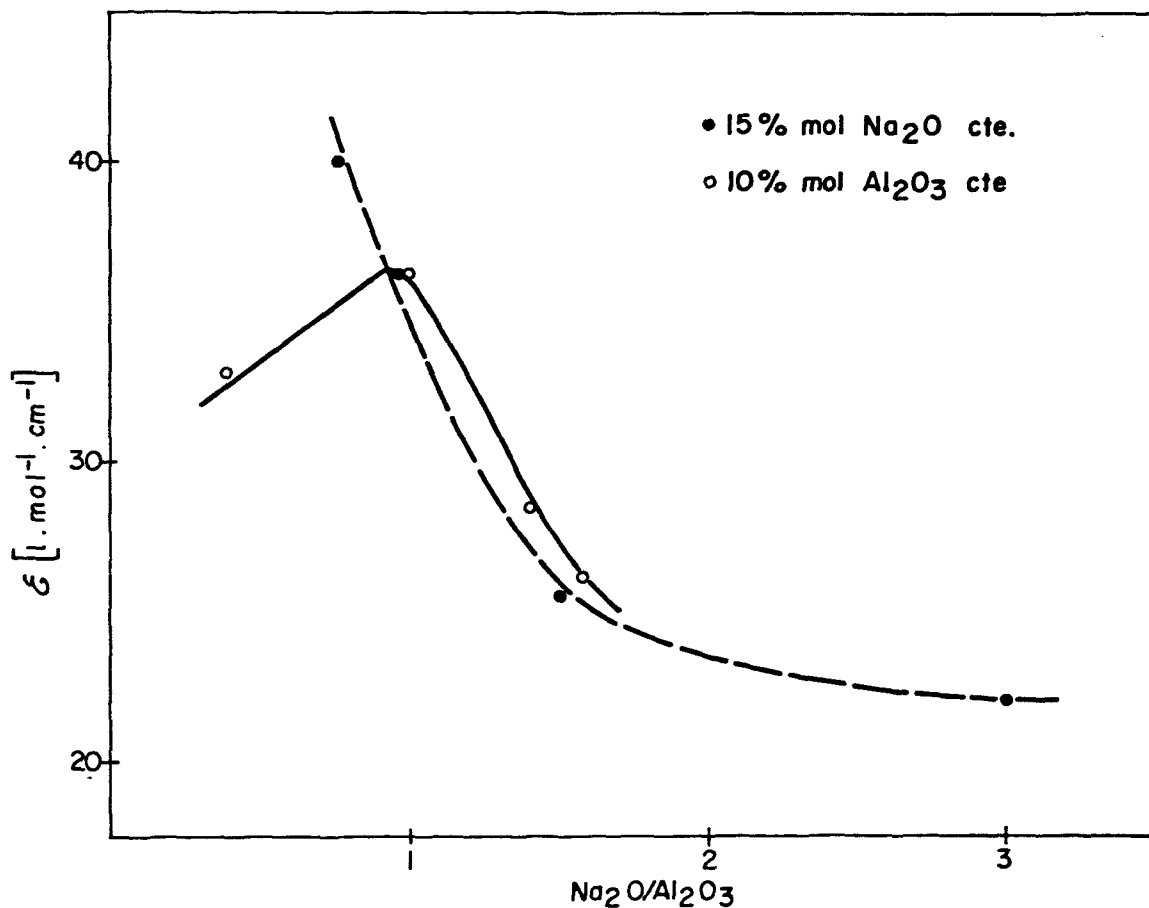


Fig. 2-22.- Coeficiente de extinción molecular frente a la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

5.1.4. VIDRIOS DE BOROSILICATO

Se han estudiado tres composiciones de borosilicato, Tabla 2-8, conteniendo 1% molar de Cu. Los vidrios obtenidos son azules intensos y verdes, dependiendo de la composición base.

Los espectros de transmitancia muestran la banda característica del Cu^{2+} en simetría octaédrica; en la Fig. 2-23 se presentan convertidos a absorbancias frente a número de onda. Las curvas correspondientes a los vidrios B 1/2 y B 2/2 se ajustan a una única gaussiana, mientras que la del vidrio B 3/2 puede ser separada en dos componentes.

Yun y Bray (2-40), usando la técnica de RMN, han realizado un estudio bastante exhaustivo del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, determinando para un intervalo muy amplio de composiciones las fraccio

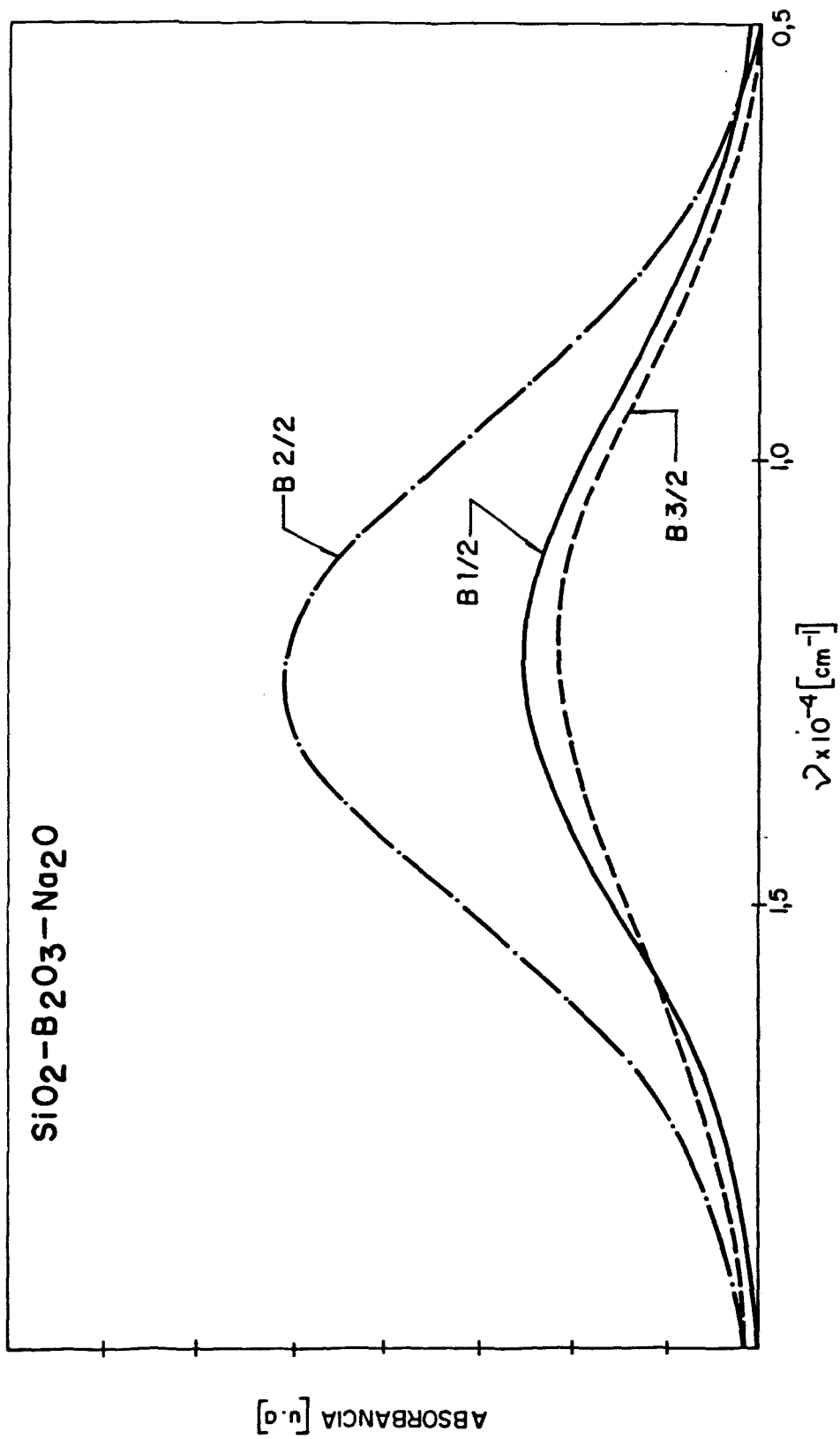


Fig. 2-23.- Espectros de absorción de vidrios de SiO₂-B₂O₃-Na₂O.

nes N_4 , de boro tetracoordinado y N_{3A} , de boro tricoordinado asimétrico, con uno o dos oxígenos no-puente.

A partir de los datos obtenidos estos autores han elaborado un modelo para calcular los valores de N_4 y N_{3A} para cualquier composición del sistema. Definiendo las relaciones molares R y K como

$$R = \frac{Na_2O}{B_2O_3} \quad \text{Y} \quad K = \frac{SiO_2}{B_2O_3}$$

para $K \leq 8$, resulta

$$R_{m\acute{a}x} = (N_4)_{m\acute{a}x} = \frac{K}{16} + 0.5$$

y para diferentes valores de R, se cumple:

$$R \leq R_{m\acute{a}x} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_4 = R \\ N_{3A} = 0 \end{array} \right.$$

$$R \geq R_{m\acute{a}x} \quad \left\{ \begin{array}{l} N_4 = R_{m\acute{a}x} - \frac{0.25}{1+K} (R - R_{m\acute{a}x}) \\ N_{3A} = \frac{1.25}{1+K} (R - R_{m\acute{a}x}) \end{array} \right.$$

En la Tabla 2-9 se presentan los valores calculados de R, K, N_4 y N_{3A} para las composiciones estudiadas en este trabajo, así como la frecuencia ν_m del máximo de absorción, el coeficiente de extinción ϵ y el momento magnético efectivo $\mu_{ef}(Cu^{2+})$, obtenidas experimentalmente.

TABLA 2-9
SISTEMA $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$

VIDRIO	$SiO_2 : B_2O_3 : Na_2O$	$R = \frac{Na_2O}{B_2O_3}$	$K = \frac{SiO_2}{B_2O_3}$	N_4	N_{3A}	ν_m	ϵ	$\mu_{ef}(Cu^{2+})$
B 1/1	70 : 20 : 10	0,5	3,5	0,5	0	12,700	37,29	1,76
B 2/2	70 : 15 : 15	1	4,66	0,78	0,05	12,396	37,37	1,77
B 3/2	70 : 10 : 20	2	7	0,91	0,17	12,211	34,10	1,80

Los valores de N_4 y N_{3A} recogidos en esta tabla se han calculado a partir del modelo teórico de Yun y Bray, aunque las composiciones de estos vidrios están fuera del intervalo estudiado por estos autores.

Nieto y col (2-45) han comprobado experimentalmente, a partir de medidas de RMN, que los valores de N_4 para contenidos muy altos de SiO_2 son menores que los predichos por este modelo, lo cual se atribuye a la existencia de separación de fases producida por inmiscibilidad líquida.

Sin embargo, y a efectos de una interpretación cualitativa, a partir de estos datos teóricos puede darse una explicación tentativa del comportamiento de ν_m y ϵ ; asimismo, en el apartado 5.2.4 se analiza la dependencia de $\mu_{ef}(Cu^{2+})$ con la composición del vidrio base.

Se observa que la frecuencia del máximo de absorción disminuye al aumentar la relación alcalino/boro, lo cual implica una deformación máxima del entorno del ión Cu^{2+} para el valor mínimo de R . La aparición de una única gaussiana en los vidrios B1/2 y B2/2 confirma esta mayor distorsión (2-15), según se ha discutido en el apartado 5.1.2.

En la estructura del vidrio B 1/2 todos los oxígenos son puente dado que todos los átomos en exceso introducidos por el Na_2O inducen el cambio de coordinación del boro de 3 a 4. En este vidrio existe una cantidad equivalente de grupos $\{BO_3\}$ y $\{BO_4\}$.

Al aumentar la magnitud de R , aumentan N_4 y N_{3A} , lo cual indica un incremento de la fracción de grupos $\{BO_4\}$ y a la vez la aparición de oxígenos no-puente. La estructura del vidrio B 3/2 podría así ser interpretada como más homogénea, ya que casi todos los átomos de formador están coordinados tetraédricamente, y a la vez más relajada por la presencia de oxígenos no-puente. Los iones Cu^{2+} tendrían así más facilidad para situarse en un entorno menos distorsionado en este tipo de estructura.

El comportamiento del coeficiente de extinción ϵ puede interpretarse, al igual que en el resto de los sistemas, en relación a la estabilidad y fortaleza de la red. Los vidrios B 1/2 y B 2/2 deben tener una estructura cerrada y bastante rígida por la ausencia de oxígenos no-puente, lo cual se refleja en valores casi idénticos

ticos de ϵ . En el vidrio B 3/2, la rotura de enlaces y la presencia de oxígenos no-puente provoca una relajación de la estructura y la consecuente disminución del parámetro ϵ .

5.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

La mayoría de las medidas de susceptibilidad magnética en vidrios conteniendo óxidos MT ha respondido a intentos de correlacionar los estados de oxidación y el comportamiento complejo de los iones MT con el color de los vidrios.

La aplicación de estas técnicas ha resultado útil en muchos casos para resolver el problema del origen de los cambios de color en vidrios, por ejemplo en vidrios incoloros de Ti^{4+} y amarillos de Ti^{3+} , vidrios rosa de Mn^{3+} e incoloros de Mn^{2+} , etc. (2-41).

De acuerdo a la teoría del campo ligando, el comportamiento magnético de los iones MT está estrechamente relacionado con su entorno espacial (2-42). Consecuentemente, el estudio de los momentos magnéticos de elementos de transición en vidrios y su dependencia con la composición constituye un valioso complemento de las medidas ópticas y contribuye a dilucidar el tipo de coordinación en que se encuentran estos iones MT.

Según la ecuación {2-10} existen dos contribuciones al momento magnético μ de un átomo libre: una procede de los spines de los electrones y la otra de su movimiento orbital. En los compuestos de los MT el movimiento orbital de los electrones está restringido por su entorno, por lo que en general se puede despreciar su contribución al momento μ , cuya expresión se reduce a la ecuación {2-11} de *sólo spin*,

$$\mu = 2 \{s(s+1)\}^{1/2} \mu_0$$

En algunos iones MT, como por ejemplo el Cu^{2+} , la contribución del movimiento orbital no es siempre despreciable y la magnitud de estas pequeñas contribuciones puede dar cuenta del tipo de entorno que rodea al ión.

El ión Cu^{2+} tiene una estructura electrónica $3d^9$, con un sólo electrón desapareado. Así, el momento angular total de spin resulta $S = \frac{1}{2}$ y el momento magnético de sólo spin $\mu_{ef}(Cu^{2+}) = 1,73\mu_0$

Selwood (2-43) ha estudiado varios vidrios con contenidos del 13 al 20% en peso de cobre. Los valores hallados para el momento magnético del cobre divalente se sitúan entre $1,8\mu_0$ para vidrios de borato y $1,5\mu_0$ para vidrios de silicato.

Juza y col (2-19), por su parte, han investigado la coordinación del ión cúprico en vidrios de borato de sodio, encontrando que el momento magnético depende fuertemente de la concentración de alcalino.

En este trabajo, se ha estudiado la variación del momento magnético del Cu^{2+} en función de la composición. Estos resultados se han utilizado para complementar la información obtenida a partir de los espectros de transmisión óptica y dilucidar el tipo de coordinación particular del ión Cu^{2+} en cada sistema vítreo.

De acuerdo con investigaciones teóricas sobre el momento magnético de complejos de Cu^{2+} en campos ligandos de varias simetrías (2-44), el ión Cu^{2+} en campos octaédricos o tetragonales bipiramidales debería tener un momento de 1,73 a $1,90 \mu_0$, cerca del valor de sólo spin. En un entorno tetraédrico debe aparecer un valor sustancialmente mayor de $2.2\mu_0$. Esta fuerte contribución orbital en el campo tetraédrico se debe a la triple degeneración del estado fundamental $2T_2$. En las simetrías O_h , con un estado fundamental $2E_g$ doblemente degenerado, y D_{4h} , con un estado fundamental $2B_{1g}$ no degenerado, la contribución orbital debería ser mucho menor.

El momento magnético efectivo del Cu^{2+} se obtuvo a través de la ecuación {2-9} usando la susceptibilidad atómica χ_A , después de restar todas las contribuciones diamagnéticas. A partir de los valores de la susceptibilidad de dos vidrios de la misma composición base, con y sin adición de Cu, χ_V y χ_0 , χ_A se calculó como:

$$\chi_A = \frac{100}{\{\text{Cu}^{2+}\}} \left\{ \chi_V - \chi_0 \left(1 - \frac{\{\text{Cu}^{2+}\}}{100} \right) \right\} \quad \{2-13\}$$

donde $\{\text{Cu}^{2+}\}$ es la concentración de Cu^{2+} en % en peso.

5.2.1. VIDRIOS DE SILICATO

Los vidrios de la serie A con contenidos del 20% mol de alcalino presentan un valor de $\mu_{\text{ef}}(\text{Cu}^{2+})$ alrededor de $1,75 \mu_0$, cerca-

no al valor de sólo spin. Para contenidos mayores de R_2O el momento magnético crece hasta $1,95 \mu_0$.

En la Fig. 2-24 se muestra la dependencia de μ_{ef} del cobre con el radio iónico del alcalino, calculado según {2-12}, para un contenido constante del 30% molar de R_2O .

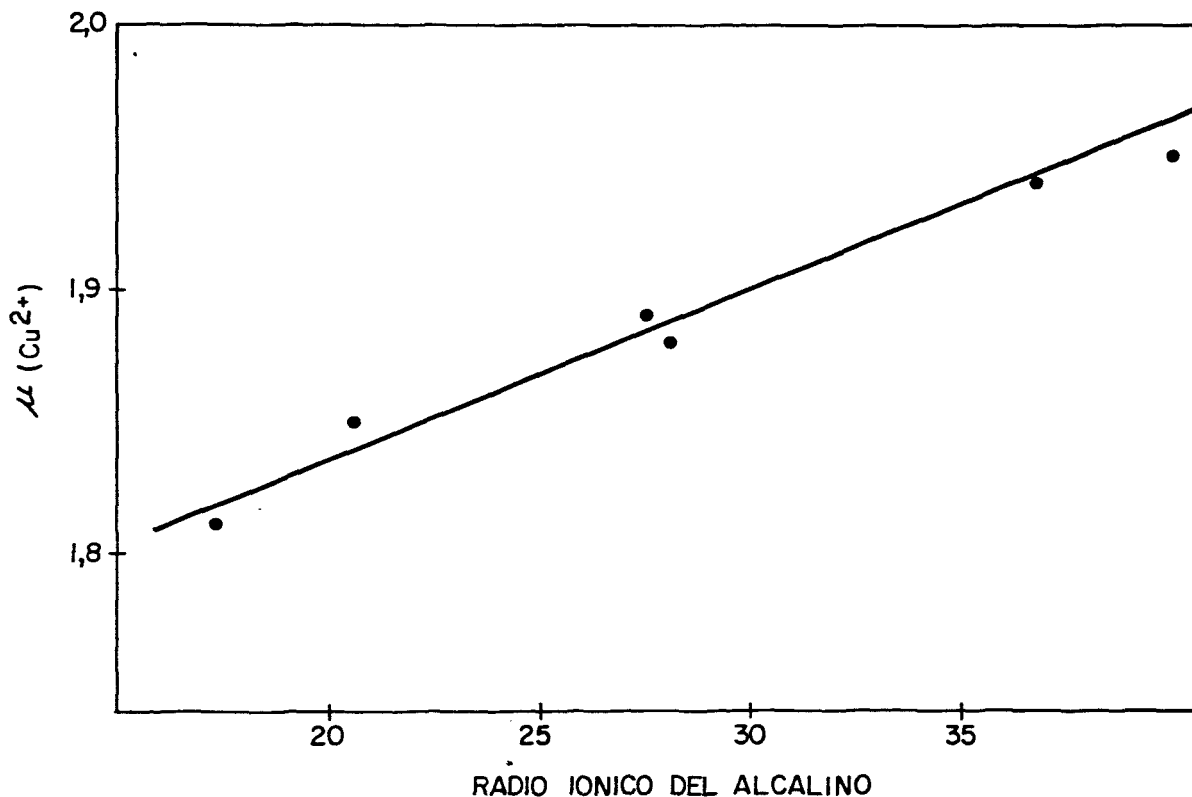


Fig. 2-24.- Momento magnético efectivo del Cu^{2+} frente al radio iónico de alcalino en vidrios de SiO_2-R_2O .

Se observa un aumento de μ_{ef} al crecer el tamaño del catión modificador, lo cual implica una importante contribución del momento orbital al momento magnético total. Tal como se ha descrito en el apartado 5.1.1 estos vidrios presentan una fuerte distorsión tetragonal del entorno del Cu^{2+} ; al alejarse dos oxígenos, se producirá un "descongelamiento" parcial del momento orbital. Por otra parte, el aumento del tamaño del ión alcalino en una red con muchos oxígenos no puente, provoca una relajación general de la estructura. La distensión del entorno del Cu^{2+} permite esperar también una mayor contribución orbital del momento μ_{ef} .

5.2.2. VIDRIOS DE BORATO

Los vidrios del sistema $B_2O_3-R_2O$ con bajos porcentajes de alcalino tienen valores de $\mu_{ef}=1,80-1,85 \mu_0$; hacia el 17% molar de R_2O , μ_{ef} comienza a aumentar, alcanzando valores de $\mu_{ef}=2.0-2.10 \mu_0$ para contenidos del 30% molar de R_2O .

En la Fig. 2-25 se ha representado $\mu_{ef}(Cu^{2+})$ frente al contenido de Na_2O en los vidrios del sistema $B_2O_3-Na_2O$.

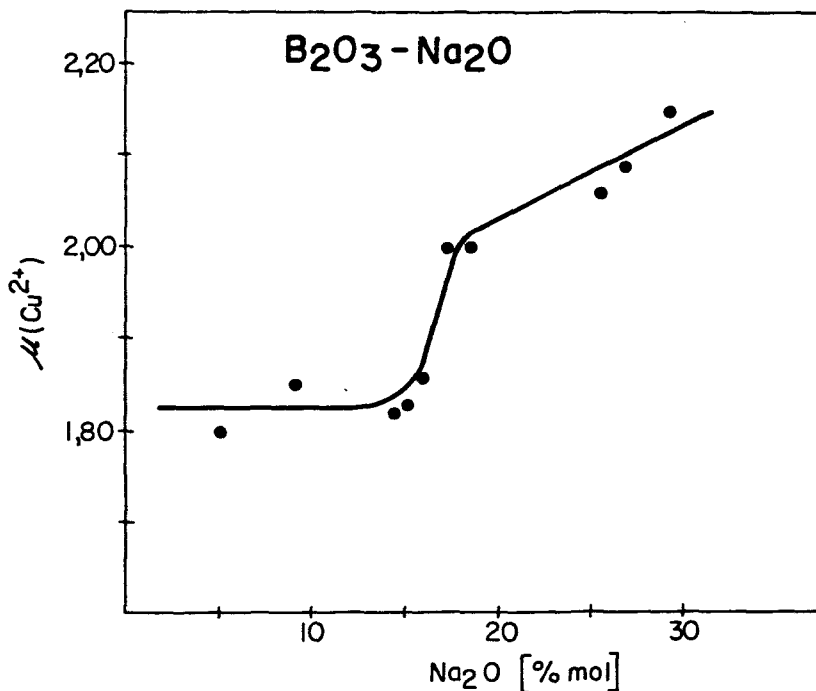


Fig. 2-25.- Momento magnético efectivo del Cu^{2+} frente al contenido molar de Na_2O en vidrios de $B_2O_3-Na_2O$.

Para analizar el comportamiento magnético de estos vidrios hay que tener en cuenta dos factores. Por un lado, la distorsión tetragonal por efecto Jahn-Teller provoca el alejamiento de dos oxígenos y consecuentemente libera parcialmente el movimiento orbital. Por otra parte, al aumentar el contenido de alcalino aumenta la fracción N_4 de boro tetracoordinado, provocando un crecimiento de las distancias B-O y una distensión del entorno de Cu^{2+} , por lo cual es razonable prever una mayor contribución del momento orbital al momento magnético total.

Los altos valores alcanzados por μ_{ef} , cercanos al de $2,2 \mu_0$ previsto para la coordinación tetraédrica, han conducido a postu

lar la posible formación de grupos de Cu^{2+} en esa coordinación (2-19). Sin embargo, a partir de los datos existentes no es posible decidir sobre la existencia de tales grupos tetraédricos.

5.2.3. VIDRIOS DE BOROALUMINATO

En los vidrios del sistema $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, se ha representado el momento magnético efectivo frente a la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fig. 2-26.

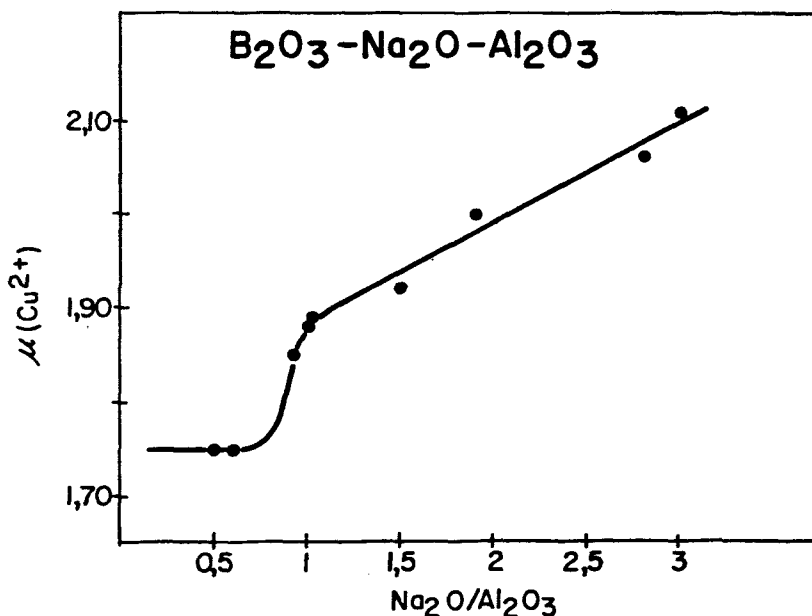


Fig. 2-26.- Momento magnético efectivo del Cu^{2+} frente a la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Cuando esta relación es menor que la unidad $\mu_{\text{ef}}=1,75 \mu_0$, cercano al valor de sólo spin de $1,73 \mu_0$. Para $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, μ_{ef} crece hasta alcanzar valores de $2,1 \mu_0$.

Este comportamiento es coherente con el de ϵ y puede ser explicado de la misma forma. El cociente de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a la unidad indica una máxima rigidez y estabilidad de la red que mantiene bloqueado al momento orbital. La distensión que se produce al aumentar el contenido de Na_2O , libera este movimiento produciendo un importante aumento del momento magnético total.

5.2.4.- VIDRIOS DE BOROSILICATO

Las tres composiciones estudiadas del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ presentan valores de μ_{ef} cercanos al de sólo spin.

Como se aprecia en la Tabla 2-9, existe una pequeña contribución al momento magnético μ_{ef} sólo en el vidrio B 3/2, para el cual se prevé la aparición de oxígenos no puente.

Este comportamiento es coincidente con los resultados de ϵ para estos vidrios y puede interpretarse en el mismo sentido.

6. CONCLUSIONES

El estudio de vidrios de diversas composiciones conteniendo cobre mediante técnicas espectrofotométricas y de susceptibilidad magnética, ha permitido relacionar el color y la coordinación de los iones Cu^{2+} con las variaciones de composición de estos vidrios.

A continuación se presentan los resultados y conclusiones más significativas.

- Los espectros de trasmisión de todos los vidrios estudiados presentan una única banda, ancha y asimétrica, con un máximo situado alrededor de 800 nm, indicativo de que el ión Cu^{2+} se encuentra en coordinación octaédrica, con una fuerte deformación tetragonal.
- Las frecuencias de las bandas componentes, obtenidas a partir de la deconvolución gaussiana de los espectros de absorción óptica se ajustan al diagrama de niveles de energía del ión Cu^{2+} en un entorno tetragonal bipiramidal de simetría D_{4h} .
- La influencia del porcentaje y tipo de ión alcalino sobre la distorsión de los octaedros de coordinación del Cu^{2+} depende del formador de red. Los resultados de los diferentes sistemas se interpretan en términos estructurales, teniendo en cuenta la concentración de oxígenos no-puente, el radio del catión modificador y el cambio de coordinación del boro.
- El coeficiente de extinción molecular ϵ es una medida del poder absorbente del ión colorante y depende críticamente de la estructura del vidrio base. Un aumento del valor de ϵ refleja un mayor

orden, fortaleza y estabilidad de la red. Acorde con esta interpretación, en los vidrios de silicato ϵ disminuye al aumentar el radio del catión alcalino y consecuentemente la distorsión y debilidad del retículo. En los vidrios de borato, en cambio, donde la adición de óxidos R_2O implica una densificación y estabilización de la red, ϵ aumenta con el contenido de alcalino, alcanzando un máximo que se corresponde con la aparición de oxígenos no puente. Un comportamiento similar se observa en vidrios de boroaluminato y borosilicato.

-El momento magnético efectivo del ión cúprico es función de la rigidez y estabilidad de la red y del entorno del ión cúprico y su dependencia con la composición puede interpretarse en función de los cambios estructurales inducidos por las variaciones de la misma. La distorsión y relajamiento del retículo producen un aumento de la contribución del momento megnético orbital al momento magnético efectivo μ_{ef} del ión Cu^{2+} .

CAPITULO 3

VIDRIOS RUBI DE COBRE

1. INTRODUCCION

1.1. VIDRIOS ROJOS DE COBRE

Mediante la adición de iones metálicos de transición y de tierras raras a los vidrios, se puede obtener una gama muy amplia de colores y tonalidades.

Sin embargo, este tipo de coloración iónica tiene la severa limitación de no incluir el color rojo. Para producir este color es necesario recurrir a dificultosos métodos colorantes que utilizan las propiedades ópticas de partículas coloidales y cristalinas en suspensión en el vidrio.

La naturaleza de los colores rojos producidos por cobre en vidrios es aún hoy motivo de estudio y polémica. No existe un análisis concluyente de las condiciones en que se produce el vidrio Sangre de Buey aplicado con maestría inimitable en la cerámica china. Sólo se sabe que consta de varias capas que se distinguen por su estado de oxidación y que el color rojo está probablemente producido por óxido cuproso y cobre metálico (3-1). Dentro de los vidrios rojos de cobre, se pueden distinguir cuatro tipos de coloración diferentes:

- a) Hematinona: es un vidrio rojo opaco que contiene partículas de cobre del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz. Los cristales de este tamaño producen opacidad, pero

no son suficientemente grandes como para producir brillo metálico.

- b) Aventurina: es un vidrio formado por un número relativamente pequeño de grandes cristales de cobre precipitados durante el enfriamiento, y que pueden alcanzar tamaños de 0,5 a 1mm. Estos vidrios poseen un brillo metálico que se realza orientando los cristales paralelamente a la superficie.
- c) Vidrio rubí: es un vidrio transparente, de color rojo profundo, producido por partículas de tamaño coloidal.
- d) Cementación con cobre: consiste en la penetración superficial por difusión de iones cobre que tras una posterior reducción desarrollan un color rojo profundo.

En la actualidad sólo se fabrica el vidrio rubí y ocasionalmente algunos vidrios cementados utilizados en vidrieras y en vidrio para decoración. La importancia comercial de los mismos ha variado según la época. A fines del siglo XIX se redescubrían las hematinonas, mientras en Francia se hacían grandes esfuerzos para reproducir las magníficas aventurinas venecianas, un secreto que los artesanos vidrieros italianos vendieron a Francia a precios exorbitantes.

La hematinona es un vidrio rojo que debe su coloración a la precipitación de cobre. Los cristales no tienen el tamaño suficiente para producir brillo metálico, pero sí para opacificar el vidrio. Las buenas hematinonas se asemejan al rojo brillante del la cre. Von Pettenkoffer (3-2) describe la obtención de hematinonas a partir de vidrios de plomo con concentraciones del orden del 9% en peso de CuO y usando magnetita como agente reductor. Los fundidos tienen baja viscosidad y después de colados deben someterse a un tratamiento térmico en el intervalo de recocido durante varias horas.

Los vidrios de aventurina se distinguen de los de hematinona por tener menos cristales pero más grandes. La cantidad óptima de CuO para producir aventurinas se sitúa entre el 4 y 5% en peso. La diferencia esencial entre estos vidrios radica en el tra tamiento térmico. Mientras que las hematinonas se cuelan enfriándose rápidamente y necesitan un tratamiento térmico posterior,

las aventurinas se funden a alta temperatura y se dejan enfriar lentamente. En ambos casos el vidrio fundido contiene cobre metálico en solución. Wöhler (3-3) fue el primero en atribuir la formación de aventurinas al cobre metálico, lo que fue posteriormente verificado por Ebell (3-4) y Auger (3-5) en sus estudios sobre colores rojos de cobre.

La complejidad del proceso de fabricación y las dificultades para controlar el mismo han causado el casi total abandono de la producción de estos vidrios.

Los vidrios rubí, transparentes y de un color rojo profundo, son conocidos desde el antiguo Egipto; muy apreciados durante el Imperio Romano, conocieron el esplendor de su fabricación durante la época veneciana medieval. Sin embargo, el estudio serio de los vidrios rubí no se inició hasta finales del siglo pasado, con los trabajos de Ebell, y a su conocimiento han contribuído nombres tan ilustres como los de Faraday y Zsigmondy. La imposibilidad de obtener vidrios rojos por otros procedimientos concentró la atención de los vidrieros en el desarrollo de la coloración rubí. Consecuentemente la bibliografía existente sobre el tema es bastante abundante aunque, como es frecuente en la tecnología vidriera en campos de antecedentes artesanales remotos, la mayoría de los trabajos publicados adolecen de un marcado empirismo y en ellos prevalece el espíritu de recetario sobre el criterio científico. Se pone mayor énfasis en los detalles del método que en el esclarecimiento del mecanismo de coloración.

La complejidad del proceso, dado que el color depende de las características de los coloides y cristales, del número de núcleos, grado de supersaturación, temperatura y tiempo de tratamiento, hace que el color rubí sea muy difícil de controlar y reproducir a escala industrial. De hecho, no ha sido hasta hoy posible montar con éxito un horno continuo de vidrio rubí, y el control de dicho color dentro de especificaciones razonables no es en la actualidad comercialmente rentable.

El interés de fondo sobre este problema aún subsiste y ofrece todavía numerosas posibilidades de investigación.

El tema de la coloración rubí puede abordarse desde diferentes enfoques, según se estudien las características y propiedades

físicas de las partículas colorantes, que determinan el grado de interacción con la radiación luminosa, o se intente dilucidar el tipo de mecanismo físico-químico que rige la formación y desarrollo del color.

El análisis general y la predicción de las propiedades ópticas de las suspensiones coloidales fueron abordadas inicialmente por Mie (3-6) cuya teoría fue posteriormente reelaborada por Van de Hulst (3-7). Rawson (3-8) ha aplicado esta teoría para evaluar cuantitativamente los espectros de absorción de vidrios coloreados con cobre, determinando los coeficientes de absorción y dispersión de las partículas de cobre en función de la longitud de onda incidente.

En cuanto a la caracterización físico-química de este proceso de coloración existen aún varios aspectos por dilucidar, como son el mecanismo de incorporación y segregación del agente colorante en el vidrio, la naturaleza química de las partículas que constituyen los grupos cromóforos y el papel que desempeña el óxido de estaño como favorecedor del desarrollo del color rubí.

1.2. TEORÍA ÓPTICA DE LA COLORACIÓN COLOIDAL DE VIDRIOS

Cuando un haz de luz atraviesa un medio transparente que contiene pequeñas partículas en suspensión con índice de refracción diferente al del medio, parte del rayo incidente se dispersa. De acuerdo con la ecuación de Rayleigh, la intensidad de luz dispersada es

$$I_D \propto \frac{MV}{\lambda^4} \quad \{3-1\}$$

siendo

M el número de partículas,

V el volumen de las partículas dispersantes,

λ la longitud de onda de la luz incidente.

La dispersión de la luz no es importante para la coloración, salvo en el caso de suspensiones coloidales de materiales fuertemente absorbentes, en los cuales la absorción óptica predomina sobre la dispersión de luz. Los únicos materiales que cumplen esta condición son los metales y algunos compuestos semiconductores co

mo el SCd y SeCd, siempre que la dispersión se minimice restringiendo el tamaño de las partículas (<50 nm).

Las constantes ópticas del oro, la plata y el cobre determinan su aptitud para producir coloraciones coloidales, como el amarillo de plata y los rojos rubí de oro y cobre. Asimismo, se obtienen tonalidades desde el amarillo al rojo con mezclas de SCd-SeCd.

La formación de una suspensión coloidal en un vidrio se produce por precipitación y agregación durante el proceso de conformado o bien en el transcurso de un recocido posterior. Las fuerzas de tensión superficial tienden a formar partículas esféricas. En general, se producen partículas dentro de un intervalo de tamaños que, para no afectar la transparencia del vidrio, debe situarse entre 1 y 50 nm.

Para el análisis teórico se supone que las partículas son esféricas y ópticamente independientes, lo cual implica una separación mayor que 5 diámetros de partícula.

Dado que el tamaño de partículas bajo consideración es menor que la longitud de onda de la luz visible, no se pueden aplicar las leyes macroscópicas de reflexión y refracción; el problema debe estudiarse utilizando la teoría electromagnética de Maxwell. En este contexto, la luz incidente puede analizarse en sus componentes multipolares eléctricas y magnéticas, que son parcialmente dispersadas y absorbidas por las partículas. La interferencia óptica entre los componentes multipolares de la onda dispersada determina la intensidad de luz dispersada.

De este análisis resultan ecuaciones formalmente simples, pero cuyo cálculo requiere la utilización de ordenadores. Se definen los factores de eficiencia Q_D de dispersión y Q_A de absorción, como las proporciones de luz incidente dispersada o absorbida por cada partícula, por unidad de área transversal. Estos factores de eficiencia son aditivos si se supone la independencia óptica de las partículas, y el factor de eficiencia de extinción total de cada partícula Q_{ext} , viene dado por (3-9):

$$Q_{ext} = Q_D + Q_A \quad \{3-2\}$$

Para cada partícula, con radio a ,

$$Q_D = \text{Real} \left\{ \frac{8}{3} x^4 \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \right\} \quad \{3-3\}$$

$$Q_A = \text{Im} \left\{ 4x \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right) + \frac{4}{15} x^3 \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 \frac{m^4+27m^2+38}{2m^2+3} \right\} \quad \{3-4\}$$

donde, $x = \frac{2\pi a}{\lambda} N_V$

siendo λ la longitud de onda de la luz incidente y N_V el índice de refracción del vidrio,

y, $m = \frac{N - iK}{N_V}$

siendo N y K las constantes ópticas de refracción y absorción del material en suspensión, que dependen de la composición química y varían con la longitud de onda de la luz incidente.

La transmisión óptica del vidrio con la suspensión coloidal, sin considerar los efectos de reflexión superficial, resulta:

$$T = \exp \{ -k(Q_D+Q_A) \} \quad \{3-5\}$$

con $k = Z\pi a^2 d$, siendo Z el número de partículas por cm^3 y d el espesor en cm. Evidentemente, $Q_{\text{ext}} = f(\lambda)$

La densidad óptica DO_λ es:

$$DO_\lambda = -\log T = (Z\pi a^2 d \log e) Q_{\text{ext}} \quad \{3-6\}$$

Este análisis ha sido derivado utilizando un único radio de partícula, pero puede hacerse también usando una distribución de tamaños como la existente en una suspensión.

Si M es la masa de material en suspensión por cm^3 de vidrio, y ρ la densidad de ese material,

$$M = \frac{DO_\lambda}{Q_{\text{ext}} \cdot a^2 \cdot d \log e} \rho \frac{4}{3} a^3, \text{ y}$$

$$DO_\lambda = \left(\frac{3}{4} \cdot \log e \frac{Md}{a\rho} \right) \cdot Q_{\text{ext}} \quad \{3-7\}$$

Esta ecuación permite predecir la densidad óptica de cualquier vidrio con una suspensión coloidal de concentración y tamaño conocido, y por lo tanto, la transmisión espectral y el color del vidrio.

Por otra parte, como $Q_D \propto a^4$ y $Q_A \propto a + ba^3$, para radios pequeños (~ 20 nm), la componente dominante de Q_{ext} será Q_A , resultando la densidad óptica independiente del radio de las partículas. Al incrementarse el tamaño de las mismas, la contribución del término de dispersión se volverá cada vez más importante, igualando a la contribución de Q_A para $a \sim 40$ nm.

Las dependencias espectrales de Q_D y Q_A son diferentes, por lo que el efecto sobre DO_λ dependerá de las proporciones relativas y por lo tanto del radio de las partículas. Además, Q_D causa turbidez en el vidrio.

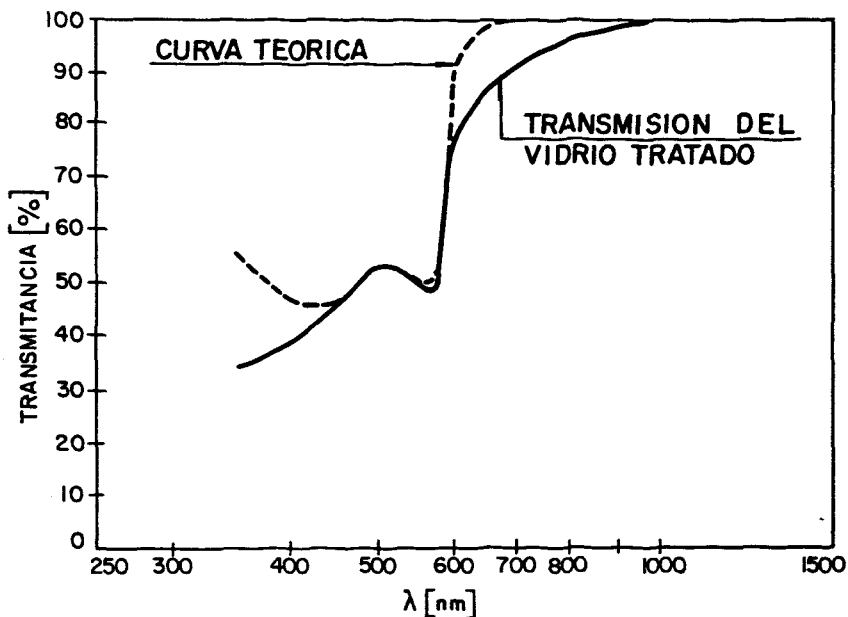
Al aumentar el tamaño de las partículas, aumenta también la probabilidad de que éstas se aparten de la forma esférica. Es posible adaptar la teoría de Mie incluyendo partículas elipsoidales o en forma de disco, aunque la complejidad del cálculo aumenta considerablemente.

Rawson (3-8) ha aplicado esta teoría para evaluar cuantitativamente las curvas de transmisión de vidrios cementados con cobre. Este autor trabajó sobre un vidrio de borosilicato con una coloración roja producida por un tratamiento térmico usando sales de cobre y una posterior reducción en atmósfera de 90% N_2 -10% H_2 .

Las fotografías de microscopía electrónica mostraron partículas con $a \sim 15$ nm. La concentración de cobre en la superficie fue determinada por análisis químico. Suponiendo un coeficiente de absorción independiente del tamaño de partícula, Rawson obtuvo una buena correspondencia entre las curvas de transmisión medidas y predichas por la teoría.

El proceso "Electrofloat" de Pilkington es otro método para producir coloración superficial por medio de suspensiones coloidales metálicas (3-10). Se emplea la difusión forzada bajo un campo eléctrico, de iones metálicos que migran desde un baño de metal fundido hacia la superficie del vidrio, seguida por una reducción en atmósfera gaseosa. El proceso se realiza en el baño de estaño de una unidad de flotado, que provee las condiciones reductoras adecuadas. Se opera con temperaturas de tratamiento entre 650 y 750°C, contando con la facilidad del tratamiento continuo del vidrio flotado.

Realizando este tratamiento con una mezcla cobre-bismuto, se



-Fig. 3.1.- Espectro de transmisión de un vidrio Electrofloat de cobre tratado térmicamente. (3-9).

obtienen superficies coloreadas de rojo; en la Fig. 3-1 se muestra una curva de transmisión característica, junto a la curva de transmisión teórica calculada a partir de la teoría de Mie. La cantidad de cobre por unidad de superficie se determinó analíticamente. La microscopía electrónica reveló partículas esféricas de radio menor que 20 nm; así (Q_{ext}/a) debería ser independiente del radio a . Como se observa en la figura, hay un buen acuerdo entre las curvas medida y calculada.

Usando las constantes ópticas del cobre derivadas por Schulz (3-11) se pueden calcular Q_A y Q_D . Los valores de estos coeficientes para tres radios de partículas se dan en la Tabla 3-1.

Debe notarse que Q_D tiene su máximo a una longitud de onda levemente mayor que Q_A . Un aumento en el tamaño de las partículas (>20 nm) debería producir no sólo una profundización del color, sino también un desplazamiento del máximo de absorción hacia longitudes de onda más largas. Esto se observa, en efecto, para tratamientos térmicos prolongados en los cuales se favorece la agregación y el crecimiento de las partículas.

TABLA 3-1

COEFICIENTES DE ABSORCION Y DISPERSION DE PARTICULAS DE COBRE

Longitud de onda (nm)	Radio		10 nm		20 nm		40 nm	
	N	K	Q _A	Q _D	Q _A	Q _D	Q _A	Q _D
450	0.87	2.20	4.39	0.17	8.75	2.73	17.60	43.56
500	0.88	2.42	3.53	0.12	7.03	1.89	14.10	30.24
550	0.72	2.42	3.76	0.11	7.53	1.80	15.10	28.84
600	0.17	3.07	0.53	0.08	1.06	1.27	2.15	20.48
650	0.13	3.65	0.14	0.63	0.28	0.53	0.57	8.41
700	0.12	4.17	0.07	0.02	0.13	0.29	0.26	3.00
750	0.12	4.62	0.03	0.01	0.05	0.13	0.11	2.05

1.3. FÍSICO-QUÍMICA DE LA COLORACIÓN RUBÍ

El proceso de coloración rubí comprende tres etapas: La disolución iónica del agente colorante en el vidrio, su reducción a un estado de valencia superior o al estado elemental y su segregación de la matriz vítrea y posterior agregación coloidal o microcristalina.

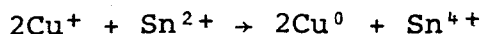
Dentro de este proceso existen aún varios aspectos no bien aclarados, como son el mecanismo químico de incorporación y segregación del agente colorante en el vidrio, la naturaleza química de las partículas que constituyen los grupos cromóforos y el papel que desempeña el óxido de estaño como favorecedor del desarrollo del color rubí.

Respecto al mecanismo de desarrollo del color y a la naturaleza de las partículas colorantes, se han formulado cuatro teorías diferentes. La primera supone que en el vidrio sin tratar el cobre se halla disuelto formando una solución sobresaturada de átomos metálicos. Durante el proceso de revelado se produce la segregación del cobre elemental y su agregación hasta dimensiones coloidales para impartir el color rubí. Esta es la más antigua de las teorías y fue propuesta en 1874 por Ebell (3-4) quien realizó las primeras investigaciones científicas sobre vidrios rubí de cobre y especies relacionadas. Su opinión fué que tanto el rubí co-

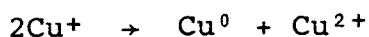
mo las hematinonas y aventurininas son causadas por la precipitación del cobre metálico y que sus diferentes características sólo se basan en el tamaño de los cristales. En los años siguientes esta idea fue ganando adeptos, y los trabajos de Jatschewsky (3-13) y Auger (3-5) describen el hallazgo de dendritas de cobre metálico en un vidrio rubí y en aventurininas. Zsigmondy recoge estos trabajos y los suyos propios en el campo de los vidrios coloreados por coloides en su Química de Coloides en 1920 (3-14), mientras que las últimas trazas de duda parecían despejarse con el trabajo de L. Riedel y E. Zschimer (3-15) que encontraron líneas de cobre metálico en los diagramas de rayos X de partículas de vidrios rubí. Sin embargo, se ha probado experimentalmente que cuando un vidrio rubí se funde en condiciones fuertemente reductoras, favoreciendo la formación de cobre elemental, el vidrio no adquiere color rojo, obteniéndose en el mejor de los casos vetas superficiales de color rojizo opaco. Esta evidencia práctica ha hecho desechar la primera hipótesis.

Las otras tres teorías coinciden en señalar que en el estado incoloro inicial del vidrio, el cobre está en forma de iones cuprosos. La discrepancia entre ellas radica en que dos de ellas postulan que a lo largo del tratamiento térmico posterior, se produce cobre elemental de una de las siguientes formas:

a) Reducción de los iones Cu^+ a Cu^0 por acción de un reductor como el Sn^{2+} .



b) Dismutación de los iones Cu^+

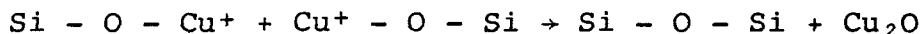


El mecanismo a) ha sido propuesto por Weyl (3-16) y Eitel (3-17) basándose en el hecho de que la presencia de un reductor es imprescindible en la práctica para obtener vidrios rubí. Tradicionalmente se ha utilizado el estaño, tanto en vidrio rubí de oro como de cobre. Se pensaba que el par redox $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ participaba tanto en las reacciones químicas que tienen lugar durante la fusión del vidrio como en el tratamiento de termorrevelado, actuando durante el mismo como reductor de los iones Cu^+ .

Por otra parte, Dietzel (3-18) partiendo de las condiciones prácticas de la producción de vidrios rubí y basándose en los estudios de rayos X de los mismos, y en el carácter inestable de los compuestos cuprosos, propone la reacción de desproporción del Cu^+ durante el proceso de revelado.

Ambos mecanismos obligan a admitir que el responsable de la coloración rubí es el cobre metálico resultante, tras su posterior agregación hasta formar partículas de dimensiones coloidales.

La cuarta teoría establece que los iones cuprosos presentes en el vidrio incoloro precipitan durante el revelado en forma de óxido cuproso, y que éste se agrega hasta dimensiones coloidales de acuerdo con la reacción:



Por lo tanto, los coloides que producen la coloración rubí son, según este mecanismo, de óxido cuproso y no de cobre metálico como se había propuesto hasta ahora.

Este modelo ha sido desarrollado en una serie muy amplia de trabajos por Atma Rám y un equipo de colaboradores del Instituto Central de Investigaciones de Cerámica y Vidrio, de Calcuta, India. Desde el año 1958 en que publican sus primeros trabajos sobre vidrios rojos de cobre para señalización y para producción de brazaletes y pulseras (3-19, 3-20) y durante casi dos décadas, este equipo ha publicado más de veinte artículos sobre el tema (3-21-3-29).

A pesar de la extensa bibliografía existente, el tenor de la mayoría de los trabajos es fundamentalmente empírico y todos los modelos están contruídos sobre las bases que oscilan entre la observación científica y la intuición nacida de la experiencia. De todos modos, una teoría es válida en cuanto describe coherentemente los fenómenos que pretende explicar, tal y como se producen. La realidad y sus evidencias experimentales son los jueces inapelables a que debe someterse todo modelo teórico.

Como ya se ha mencionado, una de las condiciones esenciales para la producción de vidrio rubí es la fusión en condiciones moderadamente reductoras y durante tiempos no excesivamente largos para evitar una prolongada acción reductora de la atmósfera del horno; esto excluye a priori el primer modelo de Ebell y Zsigmon

dý. Suponiendo que el cobre se encuentra en el vidrio incoloro inicial como iones cuprosos, punto de coincidencia de las tres restantes teorías, se pueden analizar las mismas a la luz de una serie de evidencias que las apoyan o invalidan total o parcialmente.

De acuerdo con el mecanismo a) de revelado del color, la presencia del ión estannoso es esencial. En ausencia de Sn^{2+} o al menos de otro reductor similar, los iones cuprosos del vidrio incoloro no podrían reducirse a cobre metálico durante el tratamiento térmico y consecuentemente no se produciría el color rojo. Sin embargo, ha sido posible producir brillantes rubíes de cobre en vidrios de borosilicato, de borato y de boroaluminato sódicos (3-12, 3-30, 3-31), sin adición de estaño. Las curvas de transmisión obtenidas son comparables a las de los rubíes convencionales que contienen estaño, lo cual parece indicar que el agente cromóforo debe ser similar. Estos resultados ponen en duda la validez de la hipótesis de partida.

En el mecanismo b), propuesto por Dietzel, la dismutación ocurrirá según

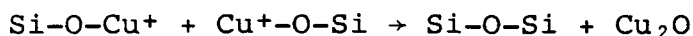


y



produciendo centros de color rojo, $(\text{Cu}^0)_n$, pero también n centros de color azul, $n\text{Cu}^{2+}$. El número n , que depende del tamaño de las partículas colorantes, no se conoce con precisión. El diámetro de estas partículas, vistas por microscopía electrónica, se sitúa entre 10 y 50 nm; suponiendo una gotícula esférica del diámetro mínimo de 10 nm, ésta agruparía más de 60.000 átomos de cobre; el mismo número de iones Cu^{2+} aparecería simultáneamente produciendo color azul que absorbería una parte importante del rojo, resultando un vidrio de color cárdeno o gris rojizo. Los vidrios rubí convencionales contienen alrededor del 1% en peso de cobre, que equivaldría finalmente a cantidades del orden del 0,5% de Cu^{2+} . En estas concentraciones, el poder absorbente del ión cúprico produciría una interferencia de color muy importante. Los tonos rojos profundos y brillantes de estos vidrios parecen contradecir esta suposición y por lo tanto la teoría.

Por otro lado, el modelo propuesto por Atma Ram y colaboradores se apoya en deducciones indirectas y en algunos casos ciertamente discutibles. La reacción



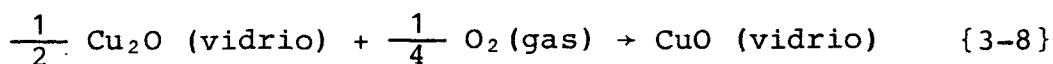
supone que los iones Cu^+ tienen el carácter de formadores en la estructura del vidrio inicial, en franca oposición a las exigencias de coordinación de este ión, y a las condiciones de equilibrio redox establecidas por la termodinámica. Asimismo las pruebas experimentales que presenta, tales como datos de viscosidad, resistencia química y características de suspensiones coloidales son indirectas, y las conclusiones que de ellas se derivan por lo menos arriesgadas, tal como se discute en el apartado 1.3.

TERMODINAMICA DE LA COLORACION RUBI

La formación del color rubí es básicamente un problema de termodinámica química, tanto en la fusión del vidrio como en la cinética de precipitación de las fases que se hallan en el mismo como solución sobresaturada.

Cuando un óxido de un elemento de valencia variable se introduce en un vidrio fundido, se distribuye en sus diferentes estados de oxidación dependiendo de la temperatura y tiempo de fusión, de la composición del vidrio; de la atmósfera del horno y de la composición del fundido. Para un conjunto dado de condiciones, después de un tiempo suficiente de fusión, el fundido se equilibra con la presión parcial de oxígeno, p_{O_2} , en la atmósfera del horno, y las concentraciones relativas de los diferentes estados de oxidación alcanzan sus valores de equilibrio.

La reacción redox en un vidrio fundido puede ser escrita de diferentes maneras. Tomando como ejemplo la reacción redox del cobre cuproso y cúprico, la misma puede expresarse en términos de óxidos puros, como:



$$K = \frac{\{a_{\text{CuO}}\}}{\{a_{\text{Cu}_2\text{O}}\}^{1/2}} \cdot \frac{1}{a_{\text{O}_2}^{1/4}} \quad \{3-9\}$$

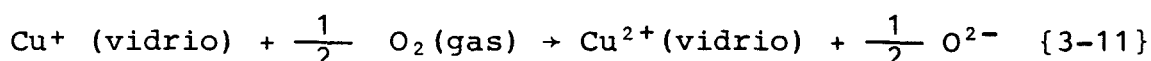
con a_i = actividad de la especie i

La actividad de un óxido disuelto en un vidrio es una función complicada de la concentración y de la composición base; sin embargo, cuando la concentración de la especie i , $\{i\}$, es baja, aproximándose el vidrio a una solución diluida, la actividad a_i se puede considerar proporcional a la concentración $\{i\}$; asimismo, la actividad del O_2 se puede tomar proporcional a pO_2 . La constante de equilibrio K resulta entonces,

$$K = \frac{\{CuO\}}{\{Cu_2O\}^{1/2}} \frac{1}{pO_2^{1/4}} \quad A \quad \{3-10\}$$

A=constante

La reacción redox se puede escribir también en función de las especies iónicas presentes en el sistema, como:



donde los iones están disueltos en el medio en el cual reaccionan. Los factores que determinan el equilibrio redox son, a partir de esta ecuación:

- a) la actividad del oxígeno en el fundido,
- b) la actividad del ión O^{2-} en el fundido,
- c) la constante de equilibrio, que es función del cambio de energía libre y de la temperatura de la reacción, y
- d) la actividad de los iones redox en el vidrio fundido.

En equilibrio, la actividad del oxígeno en la atmósfera del horno y en el vidrio fundido, son idénticas. Por simplicidad y trabajando a bajas presiones la actividad del O_2 se puede reemplazar por pO_2 .

La actividad del ión oxígeno, O^{2-} , en el vidrio, se puede calcular por varios métodos experimentales y se encuentra que la misma aumenta al crecer el contenido de óxido modificador en el vidrio.

La constante de equilibrio K está relacionada con la temperatura por la isocora de Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{o} \quad \ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + I \quad \{3-12\}$$

donde I = constante

Los iones redox, en estados diferentes de oxidación en el vidrio fundido, no actúan como iones libres. La interacción entre un ión redox y el vidrio fundido, de la cual depende la actividad de este ión, está determinada principalmente por:

- a) la naturaleza del ión redox (tamaño, carga, distribución electrónica, polarizabilidad, etc),
- b) el número de coordinación y la simetría de dicho ión,
- c) la polarizabilidad de los ligandos asociados al mismo (propiedad de dador y efecto del tamaño), y
- d) la temperatura del vidrio fundido.

Los vidrios rubí de cobre se obtienen por fusión en condiciones moderadamente reductoras y el cobre se incorpora a la mezcla vitrificable en forma de óxido cúprico. La reducción de los iones Cu^{2+} en el vidrio fundido transcurre según la reacción



En condiciones de equilibrio se puede escribir:

$$\frac{\{\text{CuO}\}}{\{\text{Cu}_2\text{O}\}^{1/2}} = K_1 p\text{O}_2^{1/4} \quad \{3-14\}$$

Banerjee y Paul (3-12) confirmaron experimentalmente en vidrios de borato y de boroaluminato, la variación lineal de la relación $\{\text{CuO}\}/\{\text{Cu}_2\text{O}\}^{1/2}$ con la raíz cuarta de la presión parcial de oxígeno. Asimismo, Johnston y Chelko (3-33) confirmaron esta misma relación en vidrios de disilicato de sodio.

En condiciones reductoras más intensas se establece otro equilibrio entre los iones cuprosos y el cobre elemental disuelto en el vidrio:



donde se cumple que

$$\frac{\{\text{Cu}_2\text{O}\}^{1/2}}{\{\text{Cu}\}} = K_2 p\text{O}_2^{1/4} \quad \{3-16\}$$

Como la concentración de cobre elemental disuelto en el vidrio es independiente de la presión parcial de oxígeno, según la comprobación experimental de los mismos autores, la concentración

de óxido cuproso resulta, a partir de {3-16}, directamente proporcional a la raíz cuadrada de pO_2 .

Representando $\log(\{CuO\}/\{Cu_2O\}^2)$ frente al inverso de la temperatura absoluta, se puede calcular la entalpía de la reacción {3-13}; el valor obtenido, utilizando la ecuación {3-12} es de -60.9 kJ/mol. De la misma forma, la entalpía de la reacción {3-15} resulta -227.14 kJ/mol.

La entalpía de una reacción de equilibrio da información sobre la dirección de la reacción en función de la temperatura. Para los equilibrios $CuO-Cu_2O$ y Cu_2O-Cu en solución en el vidrio, las rectas tienen pendiente positiva y por lo tanto la forma reducida se vuelve más estable al aumentar la temperatura. Por otro lado, la solubilidad del cobre metálico en el vidrio crece al aumentar T.

A la temperatura de tratamiento térmico de un vidrio rubí, dentro de su intervalo de recocido, la entrada de O_2 en el sistema se ve impedida por la baja velocidad del proceso de difusión. En este sentido, el vidrio, después de un rápido enfriamiento se convierte durante el tratamiento térmico en un sistema aislado. El ajuste a las nuevas condiciones de equilibrio sólo puede producirse, según Banerjee y Paul, por precipitación de cristales de Cu metálico y de Cu_2O . Después de considerar las diferentes posibilidades respecto a la precipitación de estas especies, desde el punto de vista del equilibrio termodinámico estos autores concluyen que el Cu_2O precipitado como óxido puro es el principal responsable de la formación del color rubí.

MECANISMO DE AGREGACION COLOIDAL

El fenómeno del revelado térmico de los vidrios rubí, se estudia generalmente del mismo modo que la devitrificación o la cristalización de líquidos sobreenfriados. Un estudio profundo de la cinética de estos procesos fue realizado por Tammann y su escuela (3-34), que logran diferenciar entre una etapa de formación de núcleos y una posterior de crecimiento de los mismos. Sobre esta base se desarrollan la teoría de nucleación y crecimiento cristalino, derivada a partir del tratamiento de fundidos homogéneos con una concentración elevada de la fase que precipita y donde la transi-

ción desorden-orden no implica una difusión medible. Sin embargo, el proceso de termorrevelado de un vidrio rubí consiste en la cristalización de una solución muy diluída de una sustancia que durante el enfriamiento se vuelve sobresaturada. La concentración de la fase que precipita raramente excede del 1% en peso en un vidrio rubí de cobre. Además, contrariamente a lo que sucede en la devitrificación, la velocidad de revelado está determinada por un mecanismo de difusión. Considerando estas diferencias, se puede analizar el proceso de revelado en dos partes: una primera etapa de precipitación y formación de núcleos, basándose en las leyes de precipitación de Weimarn, y una etapa posterior de agregación y coalescencia.

Von Weimarn (3-35) investigó sobre las leyes que gobiernan la precipitación de sustancias y su dependencia de la solubilidad, concentración y sobresaturación. Una ley de precipitación contempla el caso en que la precipitación ha concluído, pero aún no ha comenzado la recristalización. Si se representa gráficamente el tamaño de partícula frente a la sobresaturación de la solución, se obtienen curvas descritas por la ecuación general $yx^n = \text{constante}$ donde n es un número racional positivo. El tamaño medio de partícula disminuye al crecer la sobresaturación.

La velocidad de condensación, es proporcional a la presión de condensación e inversamente proporcional a la resistencia que el sistema ofrece a la condensación. La presión de condensación, fuerza conductora de la precipitación, se puede tomar en primera aproximación como el grado de sobresaturación del sistema respecto a la fase que precipita. La resistencia a la condensación es la fuerza que tiende a mantener esta fase en solución, o sea la solubilidad absoluta de la misma. Entonces, la velocidad de condensación, v, se puede expresar en términos de la concentración, Q, de la sustancia y de su solubilidad, L.

$$v = K. \frac{Q - L}{L} \quad \{3-17\}$$

Esta ley fundamental de la precipitación establece la proporcionalidad entre la velocidad de condensación y la sobresaturación específica, $\frac{Q-L}{L}$, siendo el tamaño de partícula inversamente proporcional a esta velocidad v.

Una vez producida la precipitación, sigue un fenómeno de agregación y coalescencia de los núcleos así formados. En las primeras etapas de crecimiento, las gotitas crecerán por difusión y se espera una relación parabólica $\bar{r}^2 \propto t$, donde \bar{r} es el radio medio de las gotitas. En etapas más avanzadas del crecimiento, cuando la matriz se aproxima a su composición de equilibrio, comienza a dominar un fenómeno de coalescencia, en el cual las partículas más pequeñas tienden a disolverse y las grandes a crecer a sus expensas. Este crecimiento preferencial de las partículas grandes es inducido por la disminución de la energía libre de la interfase. El modelo de Lifshitz-Slyzov (3-36) que considera la interdifusión entre partículas que sufren un proceso de coalescencia, conduce a una expresión para la evolución del radio medio de partícula,

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{\gamma}{RT} DC_\infty V_m^2 t \quad \{3-18\}$$

siendo \bar{r}_0 el radio medio al comienzo de la agregación,

γ la energía libre de la interfase,

D el coeficiente de difusión efectivo,

C_∞ la concentración de equilibrio del soluto en la matriz,

y V_m el volumen molar de la fase precipitada.

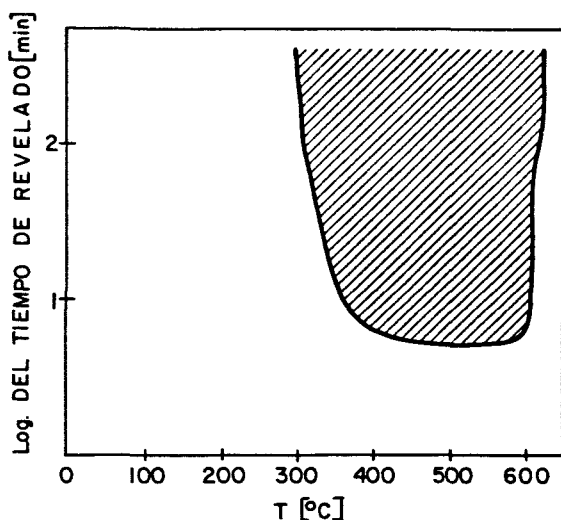
La teoría también predice que el número de partículas por unidad de volumen, N_V , es proporcional a t^{-1} y que la distribución de tamaños de partículas es una función de \bar{r}/r .

Por consiguiente, si durante el tratamiento de revelado se produce un crecimiento controlado por difusión de las partículas precipitadas, seguido por un proceso de coalescencia, la evolución del radio medio de las partículas con el tiempo será $\bar{r} \propto t^{1/2}$ en la etapa inicial y $\bar{r} \propto t^{1/3}$ durante la coagulación.

EL REVELADO DEL COLOR RUBI

Desde el punto de vista práctico de la fabricación de vidrio rubí, es importante conocer la relación entre el tratamiento térmico aplicado al vidrio incoloro, y la calidad del color obtenido. Sin embargo, no ha sido hasta ahora posible derivar una relación simple entre la intensidad de luz absorbida, o su longitud de onda máxima, y el tratamiento térmico aplicado. Sawai y Kubo (3-37)

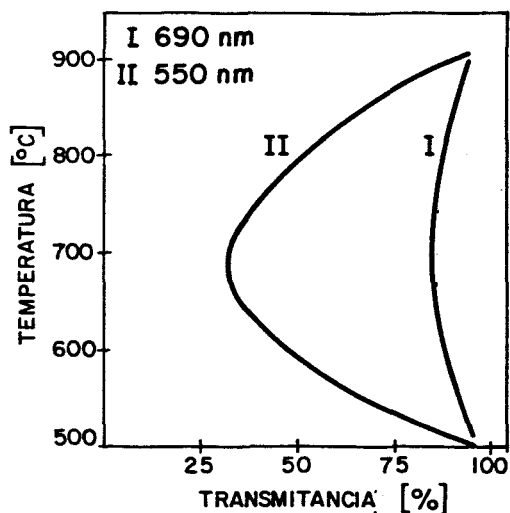
estudiaron la influencia de la temperatura y el tiempo en el desarrollo de un vidrio rubí sílico-sodo-calcico conteniendo cobre y estaño, y sus resultados se recogen en la figura 3-2. El área sombreada muestra los límites dentro de los cuales el vidrio revela.



-Fig. 3-2.- Límites de tiempo y temperatura para el revelado de un vidrio rubí de cobre. (3-37).

A alta temperatura el corte es muy abrupto; así, a 600°C el vidrio revela en unos pocos minutos, pero a 625°C ya no es posible la formación del rubí, aunque el vidrio se someta a un tratamiento térmico prolongado. A baja temperatura el límite no está tan bien definido.

Riedel y Zschimmer(3-15) también analizaron en su trabajo sobre vidrios rubí de cobre, la influencia del tratamiento térmico sobre la formación del rubí. Trabajaron también sobre un vidrio sílico-sodo-calcico con cobre y estaño, relacionando la intensidad de luz transmitida a diferentes longitudes de onda, con la temperatura del tratamiento térmico. La figura 3-3 ilustra este efecto. La curva de transmisión tiene un mínimo a 550 nm y un máximo a 690 nm. La transmisión en el rojo se ve apenas afectada por el proceso de revelado; la curva para la longitud de onda de 550 nm aparece como fuertemente dependiente de la temperatura de revelado.



-Fig. 3-3.- Efecto de la temperatura de revelado sobre la transmisión de un vidrio rubí de cobre. (3-15).

NATURALEZA DEL CROMOFORO

La opinión mantenida por los primeros autores que estudiaron estos vidrios es que su coloración está producida por una dispersión coloidal de cobre elemental agregado por un mecanismo análogo al que tiene lugar en los rubí de oro. La escuela hindú, en cambio, considera que el agente cromóforo está constituido por partículas coloidales de Cu_2O .

Varias razones han conducido a estas diferentes concepciones. En primer lugar, el cobre constituye un sistema redox complejo, dado que pueden coexistir en solución las tres especies, Cu^0 , Cu^+ y Cu^{2+} , lo que aumenta la dificultad de predecir la evolución de los distintos equilibrios.

Por otra parte se han aplicado a estos vidrios las conclusiones obtenidas a partir de vidrios aventurina y hematinona, considerando que los grandes cristales bien formados que existen en estos representan la etapa final de un proceso de cristalización cuyo estado inicial lo constituye el estado de agregación coloidal rubí.

Una tercera causa de incertidumbre proviene de las propias limitaciones de la mayoría de las técnicas instrumentales para poder identificar a escala coloidal las especies químicas que for-

man estos agregados. En los trabajos publicados hasta ahora se han utilizado medidas de color y absorción óptica, difracción de rayos X, difracción de electrones, microscopía electrónica, viscosidad, atacabilidad química, propiedades eléctricas, etc.

Sharma, Sakaino y Moriya (3-39) y Atma Ram y colaboradores (3-26, Parte II) han estudiado, entre otros, las características de absorción óptica y color, resumidas en un pico de absorción al rededor de 560 nm. Un pico similar ha sido descrito por Kuroda (3-40) en vidriados rojos de cobre. Dado que el color rubí es producido por absorción selectiva del coloide y dispersión de la luz por el mismo, es difícil averiguar la naturaleza química y el estado de oxidación del cromóforo a partir de estas medidas. Se han presentado pruebas que sustentan en cada caso teorías diferentes. Por un lado, Rawson (3-8) ha aplicado la teoría de Mie a los espectros de absorción de un rubí de cobre producido por cementación, utilizando las constantes ópticas del cobre derivadas por Shulz (3-11); el buen acuerdo obtenido entre la curva experimental y la calculada fue tomado como evidencia de que el coloide colorante está formado por cobre metálico. Sin embargo, dichas constantes fueron obtenidas a partir de capas delgadas de cobre evaporado en vacío, las cuales se ha probado (3-12) que invariablemente contienen Cu_2O además de Cu^0 . Por otra parte, Atma Ram (3-22) compara las propiedades de absorción de un vidrio rubí de cobre, con las de una solución coloidal de óxido cuproso en agua y calcula sus coeficientes de extinción, encontrando características y valores similares. Sin embargo, no se especifica en el trabajo el tamaño medio de las partículas coloidales, aunque las mismas pueden detectarse por microscopía óptica y por difracción de rayos X; esto supone un diámetro mucho mayor que el de las partículas colorantes en un vidrio rubí. Debido a la fuerte dependencia del color con este parámetro, este hecho invalida la comparación de estos espectros de absorción óptica.

Respecto a la identificación de las partículas colorantes por difracción de rayos X, el primer estudio amplio y sistemático se debe a Riedel y Zschimmer (3-15), resultando un diagrama de líneas atribuidas a Cu_2O , Cu^0 y SnO . Atma Ram (3-26, Parte II), obtiene también líneas que corresponden a Cu_2O y a Cu^0 , trabajan

do sobre fibra de vidrio rubí de borato de sodio. Brown y Norton (3-41), sin embargo, sólo obtienen líneas de difracción de Cu^0 en su trabajo sobre vidriados rojos de cobre. Finalmente, Rooksby (3-42), en una comunicación privada, describe el análisis de un vidrio rubí por la técnica de polvos y por reflexión de rayos X dirigiendo un haz muy fino sobre una superficie de fractura fresca, que resulta constituida en un 75% por microcristales de Cu_2O y en un 25% por Cu^0 .

Sin embargo, a concentraciones tan pequeñas como a las que se encuentran estos colorantes en los vidrios rubí y con un grado de ordenación reticular tan bajo como el que presentan en estado coloidal, esta técnica de difracción de rayos X tiene un alto grado de incertidumbre y posibilidades muy limitadas para identificar con seguridad el tipo de compuestos colorantes.

El estudio por difracción de electrones realizado por Krauth y Oel (3-43) en cortes ultramicrotómicos de un vidrio rubí de cobre, condujo a la obtención de un débil diagrama en el que pudieron identificarse algunas líneas características del cobre elemental, pero ninguna de las correspondientes al Cu_2O .

La técnica de observación directa por microscopía electrónica es también insuficiente para decidir la naturaleza química del cromóforo. Beyersdorfer (3-43) ha observado agrupamientos coloidales y cristales, en su mayoría octaédricos y rombododecaédricos; Fernández Navarro (3-44), por otra parte ha encontrado fundamentalmente formas cúbicas, perfectamente definidas y aisladas entre las partículas y grupos coloidales. Sin embargo, la morfología de estos cristales no constituye ningún carácter diferencial entre el cobre elemental y el óxido cuproso, ya que ambas especies cristalizan en el sistema regular y pueden adoptar las mismas formas.

Atma Ram y su grupo de colaboradores han intentado sustentar su teoría sobre la coloración rubí a través de medidas indirectas como las de viscosidad en el intervalo de recocido (3-23, 3-29) y de resistencia química (3-21). Los resultados de las mismas son discutidos en términos del modelo de mecanismo propuesto, teniendo en cuenta fundamentalmente aspectos estructurales. Las conclusiones a que se llega no son definitivas para identificar el tipo de partículas colorantes.

De forma similar se puede tratar el trabajo de Harsell y Levine (3-45) que estudia estos vidrios a través de su comportamiento eléctrico, principalmente analizando la variación de la tangente de pérdidas durante el tratamiento de revelado.

EL PAPEL DEL ESTAÑO EN LOS VIDRIOS RUBÍ DE COBRE

La adición de óxido de estaño a la composición de los vidrios rubí de cobre es una práctica común recomendable, aunque el papel que cumple en el desarrollo del color rubí es todavía hoy tema de polémica.

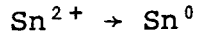
En las primeras teorías sobre coloración rubí se atribuye al óxido de estaño el rol de protector y estabilizador de las partículas coloidales, basándose en que, debido a su tendencia a formar complejos covalentes, los iones de estaño ejercen una fuerte atracción sobre los átomos metálicos impidiendo el crecimiento excesivo de los agregados coloidales y evitando su coagulación, (3-38). Weyl (3-16) comparte esta interpretación, pero incluye además la posibilidad de que el estaño reaccione químicamente durante la fusión y revelado del vidrio rubí, actuando como reductor según,



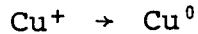
El efecto de los compuestos de estaño en vidrios rubí, resulta según este autor, de la tendencia de los iones estannosos a actuar como reductores, produciendo átomos metálicos; una vez que se ha formado un cristal metálico, éste atrae selectivamente iones Sn^{2+} , que constituyen una barrera que detiene el crecimiento y estabiliza la subdivisión coloidal.

Atma Ram propone una interpretación diferente (3-26, Parte 3). Si bien en varios trabajos, estos autores consiguieron vidrios rubí de cobre sin la adición de estaño, sólo fue en experiencias de laboratorio, en condiciones muy críticas. Su experiencia en la producción a escala industrial de vidrio rubí de cobre ha demostrado que ésta es imposible sin la inclusión de dicho componente en la mezcla vitrificable. Es opinión de estos autores que en el vidrio fundido, en el estado que ellos definen como "crítico" para la formación del rubí, el cobre y el estaño se encuentran principalmente como iones Cu^+ y Sn^{2+} . Asimismo, suponen que el efecto del es-

taño es el de retardar la reducción de los iones Cu^+ a cobre elemental y no el de reducirlos durante el revelado. Durante el estado crítico de fusión la reacción,



ocurrirá preferentemente a la reacción,



Dado que la presencia de Cu^+ es esencial durante el proceso de revelado, el papel del estaño parece ser el de prolongar la estabilidad del cobre cuproso en el vidrio fundido y por consiguiente mantener por un período considerable el estado del fundido, para la producción del color rojo.

1.4. OBJETO DEL TRABAJO

Como ya se ha expuesto, la bibliografía sobre el tema de la coloración rubí en vidrios de cobre, es muy amplia. Desde los primeros trabajos sistemáticos de fin del siglo XIX, muchos autores han contribuido mediante diversas técnicas a la investigación y conocimientos de las condiciones en que se produce este tipo de vidrios y de las causas que lo determinan.

Sin embargo, aún continúan sin aclaración definitiva varios aspectos, como el mecanismo de incorporación y segregación del agente colorante, la naturaleza química de las partículas que constituyen los grupos cromóforos y el papel que desempeña el óxido de estaño en el desarrollo del color. El objeto de esta parte del trabajo es estudiar el proceso de coloración en vidrios rubí de cobre, e intentar dilucidar el tipo de mecanismo físico-químico que tiene lugar durante la fusión y revelado y establecer la naturaleza del agente cromóforo. Debido a las limitaciones de las técnicas instrumentales hasta ahora utilizadas, se ha recurrido a otras técnicas espectroscópicas, como la luminiscencia fotoestimulada y la resonancia paramagnética electrónica, que pueden dar información sobre los estados de oxidación de los elementos involucrados en el proceso y sus cambios durante el revelado térmico. Se utilizan también la espectrofotometría y la microscopía electrónica de transmisión para caracterizar el color y seguir la evo

lución de la microestructura durante el revelado del mismo.

El objetivo es proponer finalmente un modelo que explique coherentemente el proceso de coloración, sus causas termodinámicas, el mecanismo de segregación, agregación y crecimiento, y el desarrollo del color en diferentes condiciones de tratamiento.

2. SISTEMAS DE COMPOSICION

Los vidrios coloreados por metales no son esencialmente diferentes del resto de los vidrios coloreados. El estudio de la solubilidad de estos metales en vidrios, constituye el más importante de los factores que controlan el desarrollo de su coloración y su mecanismo ha sido abordado de dos formas diferentes: por un lado, por comparación con soluciones metálicas coloidales en agua y por otro estudiando el comportamiento de los metales en vidrios fundidos como un caso especial de tratamiento general de soluciones metálicas en sales fundidas (3-16, pág. 333).

A las temperaturas normales de fusión de vidrios (1300-1450° C), la solubilidad de los metales en estos fundidos es aún muy baja. Es necesario, entonces, incluir en la composición del vidrio ingredientes activos que actúen como agentes emulsionantes que estabilicen las dispersiones coloidales, a la vez que aumenten la solubilidad absoluta de los metales en el vidrio. Hay una multitud de evidencias de que los iones del estaño, plomo, antimonio y bismuto, ejercen este tipo de efecto sobre la solubilidad del oro y del cobre en vidrios de silicato.

El más característico de los compuestos que influyen sobre la solubilidad es el óxido de estaño; pequeñas adiciones (0.1-0.2%) del mismo a un vidrio sílico-sodo-cálcico, aumenta apreciablemente la solubilidad del oro, la plata y el cobre. El óxido de plomo, en cambio, necesita cantidades mayores (~10%) para lograr un efecto similar. Se ha verificado que la solubilidad del oro y del cobre en una serie de vidrios es aproximadamente proporcional a su contenido en óxido de plomo (3-46).

Los óxidos de plomo y estaño resultan así muy importantes para las condiciones de revelado de los vidrios rubí de cobre.

Aún sin adiciones de SnO, los vidrios con alto contenido de

PbO son buenos solventes de los metales nobles y es posible disolver en ellos suficiente cobre como para obtener aventurinas por segregación de cristales relativamente grandes durante el enfriamiento.

Para muchos propósitos prácticos, sin embargo, los vidrios al plomo son demasiado costosos y han sido sustituidos por vidrios sílico-sodo-cálcicos. En este caso el óxido de estaño debe agregarse como ingrediente obligado. Sin estaño, el vidrio no revela adecuadamente, el color rubí es muy difícil de obtener, no es reproducible, y se vuelve fácilmente turbio, virando a marrón-rojizo opaco.

En este trabajo se han utilizado dos composiciones base:

a) $72\text{SiO}_2-10\text{Na}_2\text{O}-10\text{K}_2\text{O}-8\text{PbO}$ (% peso)

b) $74\text{SiO}_2-16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}$ (% peso)

Sólo en los vidrios de la serie a) conteniendo óxido de plomo se pudieron obtener rubíes de color rojo profundo, brillante y homogéneo, con posibilidades de control y reproducibilidad del color.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES

Se han utilizado varias técnicas instrumentales para estudiar diferentes aspectos de este problema. La evolución del color fue seguida por una parte por microscopía electrónica de transmisión (MET), que permite observar los cambios producidos en la microestructura de los vidrios. Por otro lado, mediante luminiscencia fotoestimulada y resonancia paramagnética electrónica (RPE) fue posible analizar diferentes estados de oxidación del cobre y del estaño a lo largo del proceso de revelado.

Además de las técnicas antes mencionadas y que constituyen el núcleo del trabajo, se utilizó también la espectrofotometría visible.

3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ÓPTICA

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 17 a temperatura ambiente sobre placas plano-pa

rales pulidas a espejo de espesores comprendidos entre 0.5 y 1 mm.

3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Las observaciones por microscopía electrónica de transmisión (MET) se han realizado con un microscopio Siemens 51. El estudio se ha llevado a cabo sobre réplicas de carbón de superficies frescas de fractura atacadas con FH al 2% entre 15 y 30 segundos. Se ha utilizado en algunos casos la técnica de réplica directa y, con más frecuencia, la réplica indirecta o doble réplica, debido a que los vidrios estudiados presentan un volumen apreciable de cristalización.

3.3. LUMINISCENCIA FOTOESTIMULADA

Se denomina luminiscencia a toda emisión luminosa que no tenga un origen térmico y que persista durante un tiempo muy superior al período de vibración luminosa. Según la fuente de excitación utilizada, la luminiscencia se clasifica en: foto, cátodo, electro, tribo, bio, químico y termo luminiscencia.

Si consideramos un sistema en el que un átomo o ión ha sido elevado por alguno de estos métodos a un estado excitado o ionizado, éste debe volver finalmente al estado original, disipando la energía absorbida. En casi todos los casos la totalidad de la energía o parte de la misma se disipa como calor. Sin embargo, en otras sustancias, parte de la energía es emitida como radiación; estas sustancias se denominan luminiscentes.

Muchos sólidos son luminiscentes, pero con baja eficiencia para la conversión de energía absorbida en radiación; en general, este rendimiento está relacionado con la presencia en el cristal de impurezas atómicas que se denominan activadores.

Los materiales formadores de vidrio no son luminiscentes por sí mismos, pero la presencia de activadores adecuados conduce a numerosos fenómenos muy interesantes (3-47).

Como resultado de la falta de periodicidad en la distribución atómica, los potenciales centros luminiscentes se pueden encontrar en una amplia variedad de diferentes entornos energéticos dentro de un vidrio. Esto conduce, en general, a un ensanchamiento

to de las bandas luminiscentes, comparadas con las bandas de centros similares en cristales. Por otro lado, existe la posibilidad de producir diversos tipos de centros luminiscentes, desde grupos energéticamente aislados hasta iones cuya luminiscencia está influenciada por la anisotropía de las fuerzas de enlace circundantes. Por esta razón es interesante observar los cambios en la luminiscencia de un centro dado como función de los cambios de composición del vidrio base.

La posibilidad de excitación de un centro luminiscente está fuertemente influida por las características de absorción del vidrio. La mayoría de los vidrios multicomponentes que contienen iones alcalinos o alcalinotérreos tienen coeficientes de absorción grandes para casi todas las longitudes de onda menores que 300 nm. Otros, como la sílice fundida, pueden tener transmisiones altas para longitudes de onda tan pequeñas como 200 nm.

Aunque no hay reglas generales que tengan en cuenta el efecto de la composición del vidrio sobre la luminiscencia, hay evidencias que indican que cuanto mayor es la proporción de iones formadores a iones modificadores y cuanto mayores son sus intensidades de campo, mayor es la luminiscencia.

Como se sabe, los vidrios son muy buenos solventes. Por lo tanto, la formación de centros luminiscentes de tipo Lenard (impurezas estructurales activadoras) no puede ocurrir. En los vidrios, las impurezas estructurales no existen en el mismo sentido que en los cristales. Cualquier tipo de sustancia que se introduzca en el vidrio, al menos en pequeñas cantidades, se puede incorporar como parte de la estructura vítrea por reacomodación de los átomos constituyentes.

Weyl (3-48) ha clasificado a los vidrios luminiscentes de acuerdo a si el centro luminiscente es parte integral de la estructura vítrea o no. Un grupo consiste de átomos o moléculas que pueden ser considerados de algún modo aislados energéticamente, porque ellos sólo ejercen fuerzas químicas débiles en sus vecindades. Otro grupo está constituido por vidrios en los cuales la luminiscencia se atribuye a iones que forman parte de la estructura vítrea. Otro involucra a una fase cristalina que contiene al centro luminiscente y está inmersa en la fase vítrea (el vidrio no parti

cipa en el proceso; la fase cristalina luminiscente se introduce como tal en el vidrio). Una cuarta categoría consta de una fase cristalina que precipita en el vidrio, obteniendo el activador del vidrio durante el proceso de cristalización.

De particular importancia es el hecho que vidrios de la misma composición pueden existir en diferentes estados energéticos, dependiendo de la forma en que fueron preparados y de los tratamientos a que fueron sometidos. Por esta razón, las propiedades de un vidrio dado variarán, dependiendo del estado estructural del mismo durante la medición de la propiedad; también las variaciones en la historia térmica, mecánica, eléctrica y óptica del vidrio son importantes. Consecuentemente, si queremos extraer conclusiones coherentes de las características de luminiscencia de un vidrio, estos parámetros deben ser definidos claramente, y si se estudia una serie de vidrios, se deben mantener constantes.

Los vidrios luminiscentes cumplen una función útil en productos tales como lasers, dosímetros, artículos electroluminiscentes, etc. Por otra parte, el estudio de los fenómenos de luminiscencia hace posible una investigación sistemática del efecto de la composición sobre la estructura de los vidrios.

Como ya ha sido apuntado, ciertos iones que participan como parte integral de la estructura vítrea son luminiscentes. Estos centros luminiscentes pueden ser cationes individuales o grupos aniónicos en los cuales el catión debe estar rodeado por un número característico de iones oxígeno para producir luminiscencia. Si los iones en un estado cuántico específico son activados adecuadamente, emitirán luz. Cuando los electrones excitados son externos, como los electrones 3d de los elementos de transición, el papel de la estructura de la matriz vítrea es importante. Los cambios en las fuerzas de enlace interatómicas y su simetría ejercen una influencia significativa sobre las características de emisión del centro luminiscente. En cambio, si la luminiscencia es el resultado de la excitación de electrones internos, como los electrones 4f en los iones de tierras raras, los cambios en la estructura y composición de la matriz vítrea no influyen demasiado en las características de luminiscencia.

Las medidas de luminiscencia fotoestimulada se realizaron

con un espectrofluorímetro Jobin-Yvon modelo JYC3CS, que utiliza como fuente de excitación una lámpara de xenon de 150 W de potencia. Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y con filtros adecuados para evitar radiaciones parásitas.

Las muestras utilizadas fueron placas pulidas a espejo y en los vidrios muy oscuros granos con tamaños entre 0.1 y 1 mm obtenidos por molienda.

Normalmente, la resolución utilizada fué de 2 nm tanto en emisión como en excitación. No se han hecho correcciones por parámetros instrumentales tales como eficiencia de la red de difracción y longitud de onda variable, respuesta del detector e intensidad de la fuente luminosa.

3.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Cuando se somete a un campo magnético una sustancia que contiene electrones desapareados, éstos adquieren una energía adicional, que viene dada por

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

donde \vec{H} es el campo y $\vec{\mu}$ el momento magnético del electrón. En el tratamiento mecánico-cuántico a esta fórmula corresponde un operador que produce niveles discretos de energía, debido a que las orientaciones espaciales del momento angular del electrón, causa del momento magnético, están cuantizadas. El espaciado entre dichos niveles depende del campo aplicado, del momento magnético del electrón y de las interacciones de éste con otros centros magnéticos que puedan estar presentes en la sustancia. Si se aplica sobre la misma una radiación electromagnética pueden inducirse transiciones entre dichos niveles; este fenómeno constituye la base de la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE). Comúnmente se emplean campos magnéticos del orden de varios Teslas y radiación en el intervalo de las microondas (0.1-1 cm^{-1} /cuanto energético).

Los estados entre los cuales se producen las transiciones se diferencian entre sí debido principalmente a las distintas orientaciones del momento angular de spin. Esto hace posible representar el comportamiento del sistema, en el aspecto que nos intere-

sa, describiendo las interacciones magnéticas con un operador hamiltoniano, llamado de spin, en el cual los únicos operadores presentes son operadores de spin, combinados con una serie de coeficientes o parámetros numéricos cuyo valor depende de la parte espacial de la función de onda.

Así, el problema se desdobra en dos etapas: en la primera se determinan estos parámetros a partir de la forma del espectro de RPE, haciendo la asignación de bandas, en la segunda, estos parámetros se relacionan con la función de onda espacial del electrón, a fin de obtener información sobre las características, estructura y entorno molecular del centro paramagnético.

En la aplicación de esta técnica al estudio de sólidos, cristalinos o no, se encuentran generalmente dos clases de centros paramagnéticos: impurezas sustitucionales tales como iones metálicos de transición o de tierras raras, y centros inducidos por radiación.

Las primeras observaciones de RPE en sólidos vítreos fueron publicadas por Sands (3-49), quien obtuvo los espectros de varios iones metálicos de transición y de tierras raras en vidrios de silicatos calcosódicos. A partir de este trabajo, los iones metálicos de transición han sido los centros paramagnéticos más extensamente estudiados en materiales vítreos. En la primera serie de transición los electrones paramagnéticos son los electrones 3d, que por pertenecer a la capa más externa están expuestos al campo electrostático de los ligandos. La interacción entre los electrones y el campo ligando es en este caso tan grande que provoca la "congelación" del movimiento orbital, que se "encierra" dentro del campo de los ligandos y no contribuye al magnetismo. Por otro lado el spin electrónico, con su momento magnético, no se acopla directamente con el campo electrostático y se orienta libremente con el campo magnético externo. Por eso, el comportamiento magnético de los iones 3d se conoce como magnetismo de "sólo-spin". Esta situación corresponde también a muchos centros de electrones y agujeros en sólidos. En el caso de las tierras raras la capa electrónica sin llenar es la 4f, más interna, y la interacción con el campo electrostático de los ligando es mucho menor. El paramagnetismo de estos iones se puede aproximar al de los iones li

bres, con contribuciones de los movimientos orbital y de spin.

Para obtener una descripción completa de los materiales para magnéticos es necesario recurrir a varias técnicas experimentales. Sin embargo, la técnica de RPE da la descripción más directa y exacta del estado fundamental y de los efectos de los primeros vecinos sobre los niveles de energía del centro paramagnético. Se pueden determinar los parámetros significativos del campo cristalino, siendo una herramienta fundamental en el estudio de la estructura de vidrios. Asimismo, se ha aplicado esta técnica para el estudio de vidrios semiconductores, vidrios irradiados e investigación de defectos puntuales en sólidos.

Los datos experimentales de resonancia de spin electrónico se obtuvieron a temperatura ambiente con un espectrómetro marca VARIAN modelo E-12 que opera en la banda X (~9.5 GHz) de microondas. Algunas de sus más importantes características se detallan a continuación:

a) ELECTROIMAN Y UNIDAD DE MICROONDAS

Rango operativo de frecuencia.....	8.8 a 9.6 GHz
Sensibilidad.....	5×10^{10} ΔH spines (siendo ΔH la semi anchura en Gauss)
Resolución (anchura instrumental).....	15 mG
Potencia máxima de microondas.....	200mW
Estabilidad en frecuencia	1 en 10^6 a máx.potencia
Ganancia.....	hasta 10^5
Tiempo de respuesta.....	0.003 a 100 seg.
Frecuencias de modulación.....	100,10,1KHz,35Hz.
Intensidad de modulación.....	5 mG a 40 G
Barrido del campo: Amplitud.....	20 mG a 10 KG
Duración.....	desde 0.5min. a 16 hr.para un barrido completo.
Exactitud.....	± 5 mG $\pm 0.2\%$ de la amplitud.
Linealidad.....	$\pm 0.3\%$ de la amplitud

b) ELECTROIMAN

Campo máximo..... 13.5 KG
Estabilidad..... 1 ppm o 3 mG
Homogeneidad..... 15 mG

c) CAVIDAD

Modo de operación..... TE₁₀₂
Factor de calidad (Q)..... 7000

La muestra, de vidrio molido con tamaño de grano entre 0.1 y 1 mm, se introdujo en la cavidad resonante en un tubo de cuarzo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACIÓN DE LOS VIDRIOS

La obtención del vidrio rubí depende en forma crítica de las condiciones de fusión. El proceso de coloración comprende tres etapas: la disolución iónica del agente colorante en el vidrio, su reducción a un estado de valencia inferior o al estado elemental y su precipitación y agregación coloidal.

En la primera etapa, el cobre se disuelve en el fundido, estableciéndose un equilibrio entre los tres estados de oxidación, Cu²⁺, Cu⁺ y Cu⁰, de cuya adecuada proporción depende estrechamente el desarrollo del color rubí. Dicho equilibrio depende a su vez de la presión parcial de oxígeno, de la temperatura y de la composición del vidrio.

En atmósfera ordinaria, el cobre se disuelve principalmente en forma de iones cúpricos, y la reducción de estos iones a un estado inferior de oxidación requiere condiciones reductoras bastante enérgicas. Esta reducción, que debe llevarse a cabo durante la fusión del vidrio, constituye la segunda y más crítica etapa del proceso de obtención del rubí. Los fundidores conocen empíricamente que el momento óptimo para extraer el vidrio es cuando éste ha perdido el color azul y empieza a adquirir una débil tonalidad amarillenta. Mientras el vidrio presenta color azul, indicador de la presencia de Cu²⁺, o si, por el contrario, la reducción sobrepasa el punto adecuado y prosigue la formación de átomos de cobre ele-

mental, el color rubí no se desarrolla durante el proceso de revelado térmico, que constituye la tercera y última etapa que completa el proceso. En el primer caso el vidrio continúa azul y en el segundo toma un color marrón rojizo sucio.

La parte fundamental del trabajo se realizó sobre un vidrio base de composición molar $72\text{SiO}_2-8\text{PbO}-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Na}_2\text{O}$. A esta composición básica se le hicieron diferentes adiciones de CuO y SnO_2 , y se agregó 0.5% de FNa para facilitar el afinado del vidrio fundido. La mezcla vitrificable se preparó en todos los casos utilizando sílice purificada mediante lavados sucesivos con solución clorhídrica. El óxido de plomo se introdujo en forma de minio (Pb_3O_4) y los óxidos alcalinos como carbonatos de sodio y potasio; tanto estos compuestos como los óxidos de cobre y estaño empleados fueron de calidad de reactivos.

En un estudio preliminar para establecer las condiciones óptimas de obtención del rubí, se realizaron diversas fusiones variando las concentraciones relativas de cobre y estaño y la atmósfera del horno. Esta serie de vidrios se muestra en la Tabla 3-2.

No fue posible conseguir un vidrio que revelara a rubí sin adiciones de estaño, aún forzando las condiciones reductoras de la atmósfera de fusión. En la serie de vidrios preparados con SnO_2 , variando estas condiciones se obtuvieron vidrios con una gama de tonalidades desde el azul muy pálido hasta incoloros totales, pasando por un amarillento pajizo. De acuerdo con la experiencia de los fundidores tradicionales, los únicos vidrios que se colorearon tras un tratamiento térmico fueron los que mostraban este tinte pajizo en su estado inicial.

La serie definitiva de vidrios se preparó utilizando un horno de gas tipo Sheffield con atmósfera controlada, en el cual es posible medir el porcentaje de oxígeno presente en la fusión. El dispositivo de control de atmósfera consta de un mezclador que dosifica las cantidades de aire y propano para cada temperatura y presión parcial de O_2 requeridas. La cantidad de oxígeno en la atmósfera de fusión se midió con una célula sensora que detecta hasta 0.1% de O_2 (% O_2 en aire=21%). En estas condiciones, se fundieron cuatro vidrios con la misma composición base, a la cual se agregaron un 2% en peso de cobre y cantidades variables de estaño,

TABLA 3-2

VIDRIO	Composición base (% mol)	CuO {% p}	SnO ₂ {% p}	Condiciones de fusión	Características
1	72 SiO ₂ 8PbO 10 K ₂ O 10 Na ₂ O + 0.5 FNa (% p)	-		Horno eléctrico-oxidante	Incoloro
2		2		Horno eléctrico-oxidante	Azul turquesa
3		2		Horno de gas - Atmósfera reductora	Azul claro
4		2	2	Horno de gas- Atmósfera crecientemente reductora	Azul claro
5		2	2		Amarillento
6		2	2		Incoloro

para obtener diferentes cocientes de concentraciones $\{SnO_2\}/\{CuO\}$. La relación total de vidrios se presenta en la Tabla 3-3.

TABLA 3-3
COMPOSICIONES Y CARACTERISTICAS DE VIDRIOS RUBI

Vidrio	Composición base {% mol}	CuO {% mol}	SnO {% mol}	pO ₂ {%}	Color del vidrio sin tratar
R-1	72 SiO ₂	0.025	-	0.2	azul
R-2	8 PbO 10 K ₂ O	0.025	0.0062	0.2	azul claro
R-3	10 Na ₂ O	0.025	0.0125	>0.2	amarillento
R-4	0.5%p FNa	0.025	0.025	0.2	amarillento

La proporción adecuada de O₂ se determinó mediante aproximaciones sucesivas, variando la pO₂ y manteniendo la temperatura y tiempo de fusión constantes.

Los vidrios R-3 y R-4 fueron los únicos que pudieron ser revelados. Las composiciones R-1 y R-2, fundidas con la mínima pO₂ medible, contienen cantidades importantes de Cu²⁺, fácilmente detectable por el color azul que imparte al vidrio, y no pudieron virarse a rojo rubí.

Las fusiones se realizaron a 1550°C durante 4 horas, y los vidrios se colaron en moldes de latón.

La homogeneidad del fundido es muy importante en este tipo de vidrios debido a que pequeños cambios de composición afectan al comportamiento de revelado y originan variaciones de color. Es común que las cuerdas en vidrios silícicos y aluminosos permanezcan sin colorear mientras el resto del vidrio ha revelado a rubí. Es aconsejable prolongar el tiempo de fusión para aumentar la homogeneidad del fundido, cuidando de evitar la oxidación del cobre. Para asegurar esta homogeneidad, los vidrios fueron agitados cada 20 minutos durante las cuatro horas de fusión, usando un burbujeador de argón.

Tal vez el factor más difícil de controlar en la producción de vidrios rubí de cobre sea la reproducibilidad del color. El tratamiento térmico del vidrio, incluyendo la temperatura de fusión, velocidad de enfriamiento y temperatura de revelado, tiene

una influencia dominante sobre el desarrollo del color rubí, frente a la cual otros factores como la composición del vidrio base y el contenido total de cobre pueden ser considerados como de menor importancia. Sin embargo, y dado que el proceso de coloración depende en forma crítica del equilibrio termodinámico de los pares redox presentes en el vidrio, la presión parcial de oxígeno de la atmósfera de fusión es un elemento tan fundamental como las condiciones térmicas de producción y tratamiento, en la calidad del color y reproducibilidad del mismo. Manteniendo constantes estas condiciones de fusión (p_{O_2} , temperatura y tiempo), es posible reproducir el color entre márgenes aceptables.

Se preparó también una serie de vidrios calcosódicos de composición ponderal $74SiO_2-16Na_2O-10CaO$ a la cual se agregaron 0.5, 1, 1.5 y 2% en peso de CuO ; los cuatro vidrios se fundieron simultáneamente a $1500^{\circ}C$ y con contenido del 0.4% de O_2 en la atmósfera de fusión. Aunque el vidrio con 0.5% de CuO resultó incoloro y con algunas vetas rojas, no fue posible revelar el color rubí.

INFLUENCIA DE LOS CRISOLES

Las fusiones se realizaron en diferentes tipos de crisoles y se observó una marcada influencia de los mismos sobre el vidrio final.

Se utilizaron tres tipos de crisoles: de silimanita, porosos y con impurezas de óxido de hierro, de alúmina tabular y de porcelana vidriada.

En las fusiones realizadas en crisoles de silimanita se comprobó que la capa superficial del vidrio estaba más oxidada que la zona en contacto con el crisol. Dado que los crisoles vacíos se colocaron en el horno en frío y se llenaron a la temperatura de fusión en atmósfera fuertemente reductora, es probable que el óxido férrico del refractario pasara a la forma ferrosa, actuando posteriormente como reductor local del vidrio cercano a las paredes.

En los crisoles de alúmina tabular ocurre el fenómeno inverso, la capa superficial de vidrio resulta más reducida que el resto del fundido. Esto puede deberse a varios factores: por un lado la geometría de los crisoles, altos y estrechos, dificulta la

difusión homogénea de los agentes reductores, lo cual se complementa con una porosidad muy baja que no permite el paso de los gases a través de las paredes; por otra parte, la interacción del Al_2O_3 con el vidrio puede incidir sobre el equilibrio redox del cobre, efecto que ya ha sido estudiado (3-50) en el caso del par ferro-férrico.

Las fusiones definitivas se realizaron en crisoles de porcelana vidriada, de boca ancha, cuya interacción con el vidrio fundido es mínima. La homogeneidad se aseguró mediante burbujeo con argón.

4.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Tras ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos, variando la temperatura y el tiempo, sólo fue posible revelar los vidrios R-3 y R-4.

El vidrio R-3 fue tratado a 420°C , entre 0.25 y 172 horas, obteniéndose un color rubí homogéneo y profundo para un tiempo entre 1.5 y 2 horas de tratamiento. El vidrio R-4 fue revelado a 360°C en diferentes tiempos, entre 0.5 y 96 horas. Las temperaturas se eligieron suficientemente bajas para controlar mejor la evolución del color. Todos los tratamientos se realizaron en un horno eléctrico en atmósfera de aire. La diferencia entre las temperaturas del tratamiento térmico pueden deberse a ligeros cambios de composición, principalmente volatilizaciones de alcalinos y de fluor, que pueden producir variaciones importantes de la viscosidad, influyendo sobre el proceso difusional de coloración.

4.3. ANÁLISIS QUÍMICOS

El análisis químico total de los vidrios R-3 y R-4 se presenta expresado en porcentajes en peso en la Tabla 3-4.

TABLA 3-4

Vidrio	SiO_2	PbO	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	F	CuO	SnO_2
R-3	55,07	21,10	8,26	11,49	0,11	0,065	0,091	0,033	0,19	1,80	1,82
R-4	57,40	18,60	7,71	10,89	0,60	0,086	0,11	0,05	0,24	1,84	3,39

La sílice ha sido determinada por gravimetría, tras una doble insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica. El óxido de plomo se analizó también gravimétricamente, en forma de sulfato de plomo. Los óxidos alcalinos se midieron por fotometría de llama y los óxidos de aluminio, hierro y magnesio por espectrometría de absorción atómica. El fluor se determinó por potenciometría usando un electrodo específico. Finalmente, los óxidos de calcio, cobre y estaño se analizaron por espectrometría de plasma inducido por alta frecuencia.

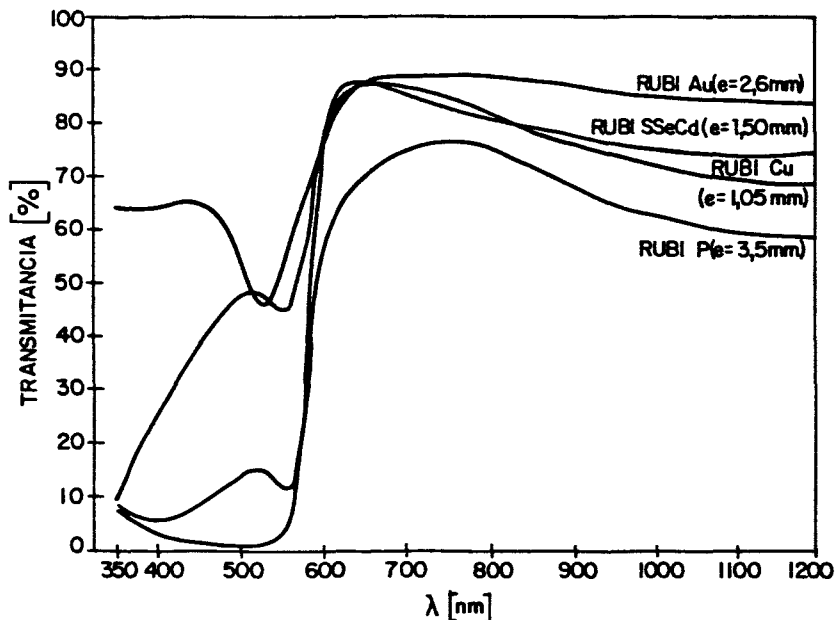
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

5.1. ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE

Cabe destacar la coincidencia de que en casi todos los vidrios cuya coloración corresponde a elevadas longitudes de onda del espectro visible (rojo, anaranjado), los cromóforos se hallan en estado coloidal o microcristalino. Este hecho, unido a que el color de los vidrios rubí varía en función del tratamiento de revelado térmico, condujo a pensar que esta coloración es el resultado de un efecto combinado de absorción luminosa específica del coloide con un fenómeno de dispersión de la luz producido por el grado de agregación de sus minúsculas partículas, de acuerdo con la teoría de Mie. Para un mismo grado de dispersión se cumple la ley de Lambert-Bier.

Los espectros de absorción óptica de los diferentes tipos de vidrios rubí son parecidos, exceptuando el de sulfoseleniuro de cadmio. En la Fig. 3-4 se pueden observar sus características principales: bandas de absorción asimétricas, no gaussianas, con un máximo situado a 530 nm en el rubí de oro y a 560 nm en los vidrios rojos de cobre y de fósforo. El espectro del vidrio coloreado con sulfoseleniuro de cadmio no presenta, en cambio, una banda de absorción sino un abrupto borde de absorción.

En todos los casos el color depende de la forma y tamaño de los agregados coloidales. Al crecer éstos, aumenta por un lado el coeficiente de extinción y, por otro, se produce un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda más largas,

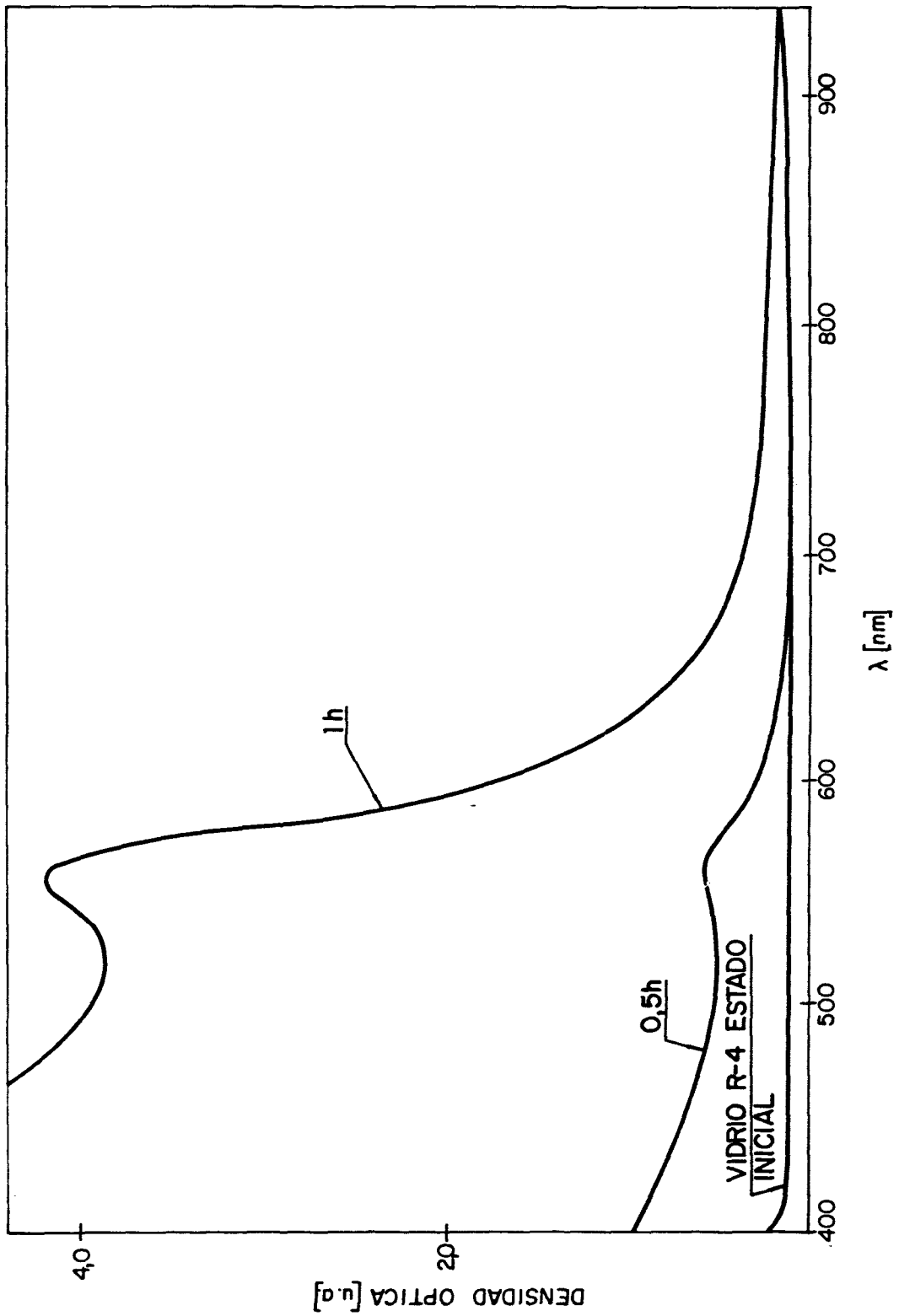


-Fig. 3-4.- Espectros de transmisión de diferentes tipos de vidrios rubí.

tomando el color un tinte sucio, marrón o cárdeno. Si el tamaño de las partículas coloidales o cristalinas crece excesivamente hasta alcanzar la longitud de onda de la luz visible, además de producirse una degeneración del color, el vidrio adquiere un aspecto turbio y puede incluso volverse opaco.

Se han obtenido espectros de absorción óptica del vidrio rubí R-4 en diferentes etapas de evolución del color. En la Fig. 3-5 se presenta el espectro del estado inicial incoloro del vidrio junto con los correspondientes a los vidrios tratados durante 0,5 y 1 hora a 360°C.

El vidrio en su estado inicial no muestra ninguna absorción en el intervalo de longitudes de onda investigado. El cobre puede estar presente como Cu^0 , Cu^+ y Cu^{2+} . La banda de absorción asociada con el Cu^+ debería aparecer alrededor de 250 nm, fuera del intervalo estudiado, pero quedaría enmascarada por el borde de absorción del material. Por otro lado, los iones Cu^{2+} imparten color azul al vidrio, produciendo una banda situada cerca de 800 nm. Sin embargo, ninguna de estas bandas ha sido observada en los vidrios rubí estudiados.



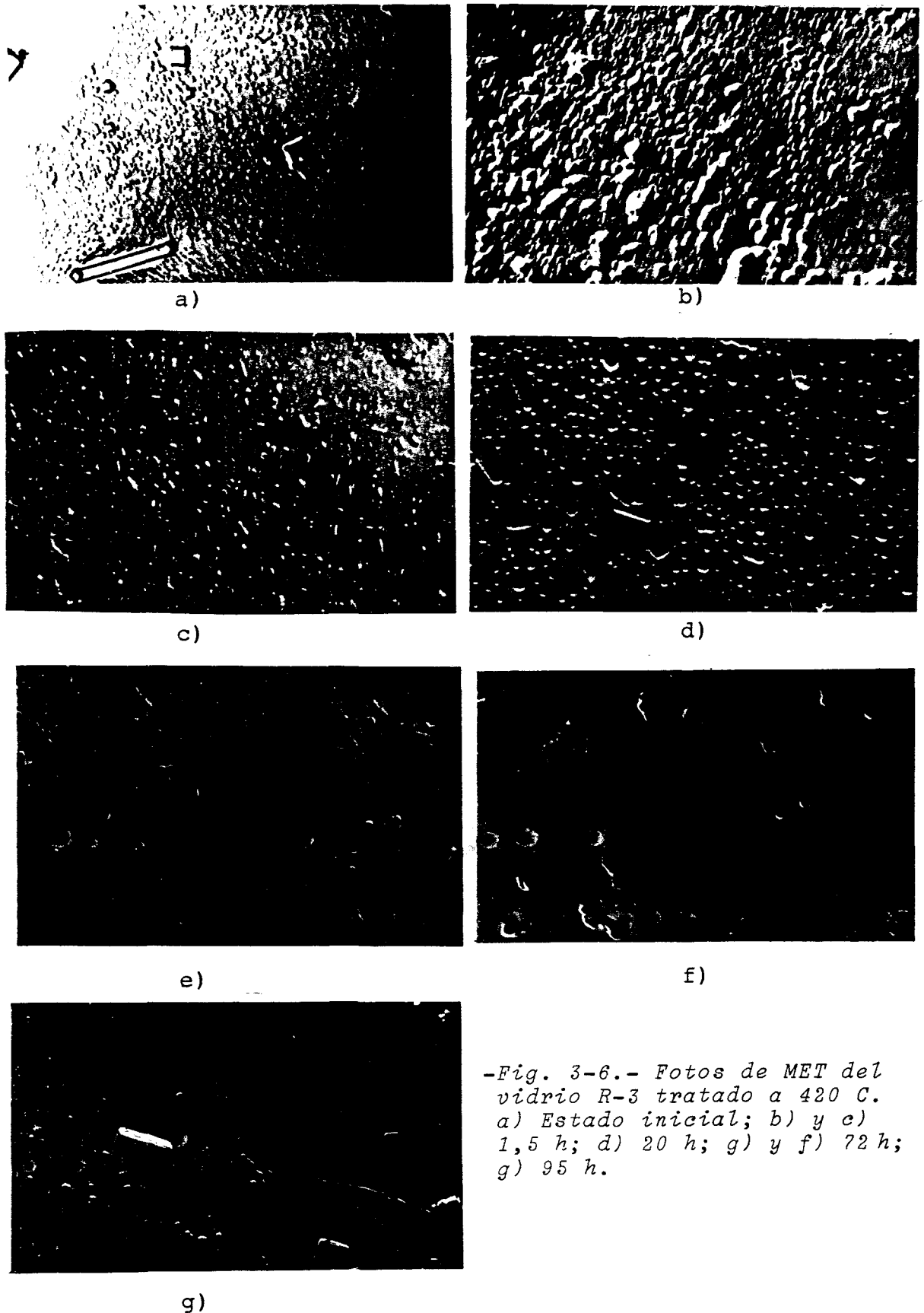
-Fig. 3-5.- Espectros de absorción óptica del vidrio R-4 en su estado inicial y tratado térmicamente a 360°C durante 0,5 y 1 hora.

A lo largo del tratamiento de revelado térmico, se desarrolla una banda bien definida a 560 nm, montada sobre un fondo de absorción que aumenta en la región de longitudes de onda más cortas. Esta banda ha sido explicada usando la teoría de Mie para la colocación por coloides, como ya se ha apuntado en el apartado 1.2, e incluye los efectos de la absorción específica del cromóforo y la dispersión producida por las partículas colorantes. Para tratamientos térmicos más largos, el vidrio adquiere un aspecto marrón rojizo sucio y opaco, y la componente dispersiva aumenta debido al crecimiento del tamaño y número de cristales.

5.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) ha permitido seguir la evolución de la microestructura de un vidrio rubí durante el tratamiento de termorrevelado. La Fig. 3-6 muestra las microfotografías correspondientes a diferentes etapas de coloración del vidrio R-3, tratado a 420°C. Las muestras fueron preparadas por el método de doble réplica, con un ataque previo con FH al 2% durante 30 segundos.

El vidrio en su estado inicial incoloro presenta pequeños cristales cúbicos aislados y un fondo de pequeñas gotitas (Fig. 3-6 a). Tras 1.5 horas de tratamiento a 420°C, el vidrio ha adquirido un color rubí profundo y homogéneo; su microestructura ha cambiado, apreciándose una coalescencia de las gotitas, que se agrupan en forma coloidal (Fig. 3-6 b). En la Fig. 3-6 c, correspondiente a otro campo de observación de la misma muestra, se reconocen además pequeños bastones nacientes, que pueden atribuirse en principio a cristales de casiterita (SnO_2), óxido que cristaliza en el sistema tetragonal. Al prolongarse el tratamiento térmico hasta 20 horas (Fig. 3-6 d), se produce una alteración del color, crece el tamaño y número de bastones, el coloide se desagrega volviendo a aparecer gotículas dispersas y aumenta el número de cristales cúbicos. Después de 72 horas sólo se observan bastones de SnO_2 (Fig. 3-6 e) y cristales cúbicos formados a expensas de las minúsculas gotitas presentes en las etapas anteriores (Fig. 3-6 f); el fondo aparece liso y homogéneo. Con tratamientos muy prolongados los cristales alcanzan tamaños superiores a 1 μm (Fig. 3-6 g);



-Fig. 3-6.- Fotos de MET del vidrio R-3 tratado a 420 C. a) Estado inicial; b) y c) 1,5 h; d) 20 h; g) y f) 72 h; g) 95 h.

el vidrio tiene una apariencia totalmente opaca.

5.3. LUMINISCENCIA

La elección de la luminiscencia como técnica adecuada para el estudio de los vidrios rubí, surge del hecho de que la emisión luminiscente observada en vidrios activados con cobre ha sido asignada a iones cuprosos. Las primeras publicaciones sobre fluorescencia de cobre datan de 1938 (3-51); Rodríguez y col (3-52) son los primeros que trabajan sobre luminiscencia de vidrios rubí de cobre y observan la aparición de dos bandas que dejan de apreciarse al adquirir el vidrio su característica coloración roja. Karapetyan (3-53), por su parte, estudió las propiedades de luminiscencia de diferentes tipos de vidrio activados con cobre, como función de la composición del vidrio, temperatura de fusión, concentración de cobre y exposición a radiaciones ionizantes. Utilizando resonancia paramagnética electrónica y espectrofotometría visible, este autor pudo observar la desaparición progresiva de la banda de absorción del Cu^{2+} , centrada alrededor de 800 nm, bajo la influencia de agentes reductores. A la vez, el vidrio comenzaba a presentar luminiscencia bajo radiación ultravioleta en la región de 420 a 530 nm según la composición base, y se resolvía una banda de absorción cerca de 250 nm. Basado en estos hechos experimentales, el autor atribuyó la luminiscencia al cobre monovalente. A la misma conclusión arribaron Brownlow y Chang (3-54), Gzowski (3-55) y Kirkbright (3-56), trabajando en vidrios de sílice, fosfato y en ácido bromhídrico vítreo.

Sin embargo, la prueba concluyente de que el ión Cu^+ es el único responsable de la luminiscencia en los vidrios activados con cobre ha sido aportada por Parke y Webb (3-57). Ellos han obtenido los espectros de absorción y emisión de cobre de vidrios de diferentes composiciones. A fin de identificar al ión responsable del pico de absorción ultravioleta situado a 250 nm, se representó la densidad óptica del máximo frente a las concentraciones de Cu^+ y de Cu^0 , Fig. 3-7. La línea recta obtenida para el Cu^+ confirma que la absorción es debida al ión cuproso. Como el espectro de excitación es muy similar al espectro de absorción, se concluye que tanto la absorción a 250 nm como la emisión situada alrede

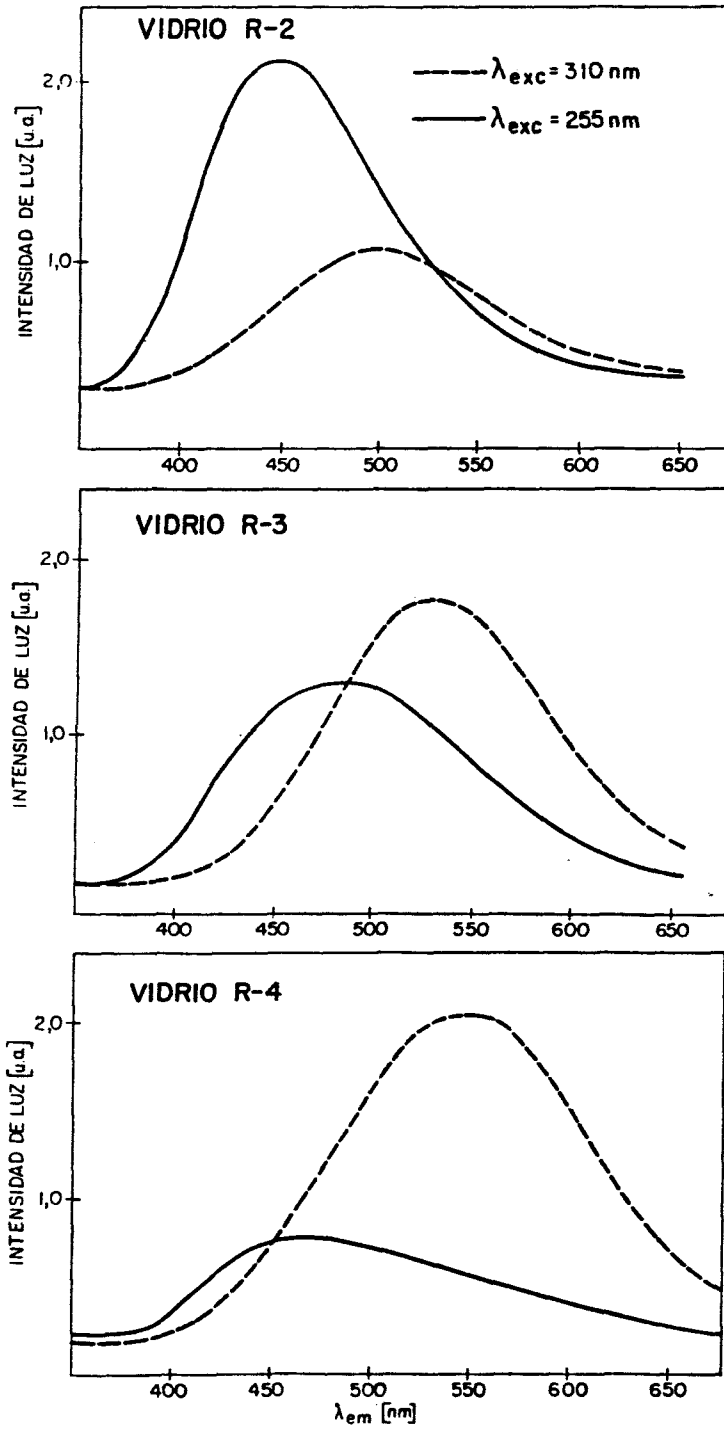


Fig. 3-8.- Espectros de emisión luminiscente de los vidrios R-2, R-3 y R-4.

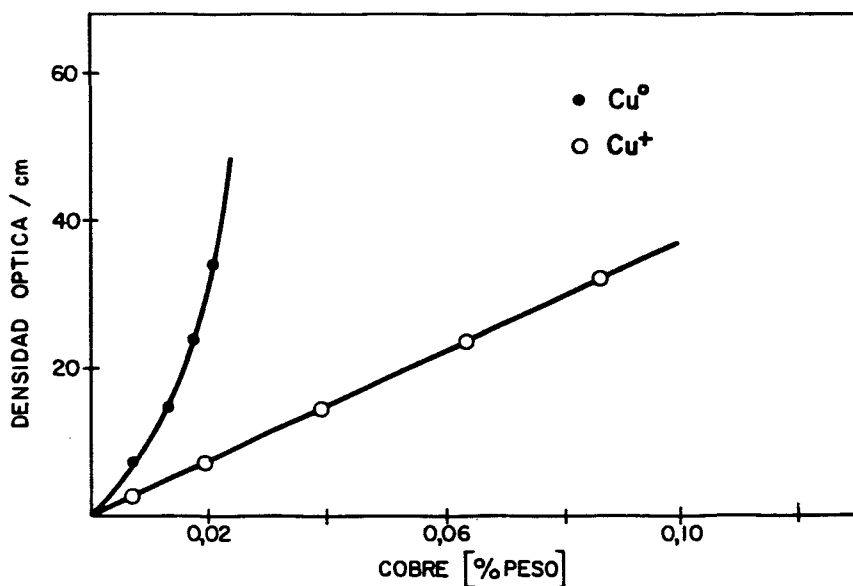


Fig. 3-7.- Densidad óptica de la banda de absorción como función de la concentración de cobre. (3-57).

dor de 440 nm surgen de transiciones entre los mismos niveles del ión cuproso.

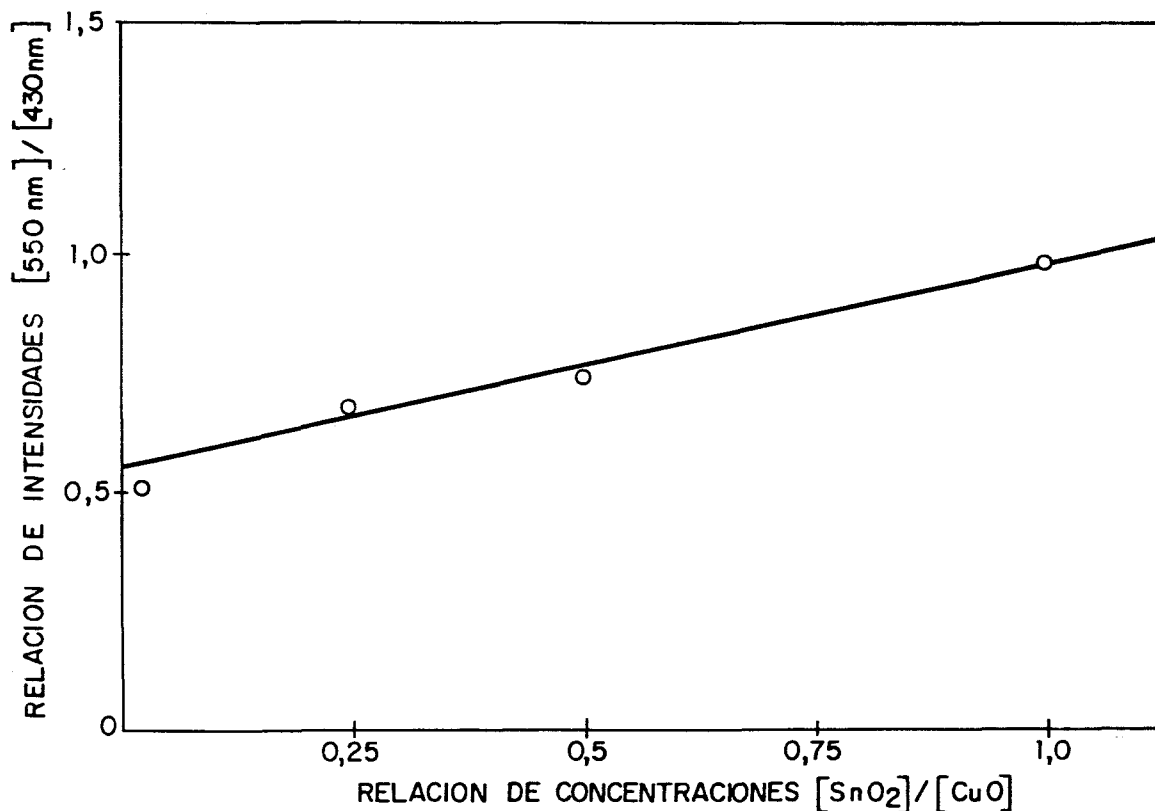
Por otro lado, Kirkbright (3-56) ha detectado una emisión luminiscente en ácido bromhídrico vítreo conteniendo Sn^{2+} . Dicha emisión, situada alrededor de 550 nm se corresponde con una única banda de excitación a 314 nm.

5.3.1. ASIGNACION DE LAS BANDAS DE EMISION

Los espectros de emisión de la serie de vidrios calcosódicos con diferentes cantidades de cobre, son similares y consisten en una banda simétrica centrada a 470 nm, cuya excitación máxima se sitúa a 255 nm.

En los vidrios que también contienen SnO_2 , se observa la aparición de una segunda banda luminiscente. En la Fig. 3-8 se muestran los espectros de emisión de los vidrios R-2, R-3 y R-4, que contienen cantidades crecientes de estaño. Los tres vidrios presentan dos bandas anchas bien resueltas con máximos de intensidad a 450 nm (0.65 eV) y 550 nm (0.62 eV), las cuales se excitan a 255 nm y 310 nm respectivamente. La intensidad relativa de las bandas varía de un vidrio a otro. Si se representa la relación entre las

intensidades máximas, I_{550}/I_{450} , de ambas emisiones, frente al coeficiente de concentraciones de estaño y cobre en la mezcla vitrificable, $\{SnO_2\}/\{CuO\}$, resulta una relación lineal, como se ve en la Fig. 3-9.



-Figura 3-9.- Relación de intensidades de emisión frente a relación de concentraciones de estaño y cobre.

La posición del máximo de la banda de 550 nm aparece corrida hacia longitudes de onda más cortas en los vidrios R-3 y R-4, a causa del solapamiento con la banda de emisión de 450 nm.

Los espectros de excitación correspondientes a estas bandas de emisión se muestran en la Fig. 3-10. Para la banda a 450 nm, y después de eliminar el desplazamiento por solapamiento, el máximo de excitación se sitúa a 255nm. La intensidad máxima de excitación para la banda de 550 nm se encuentra a 320 nm.

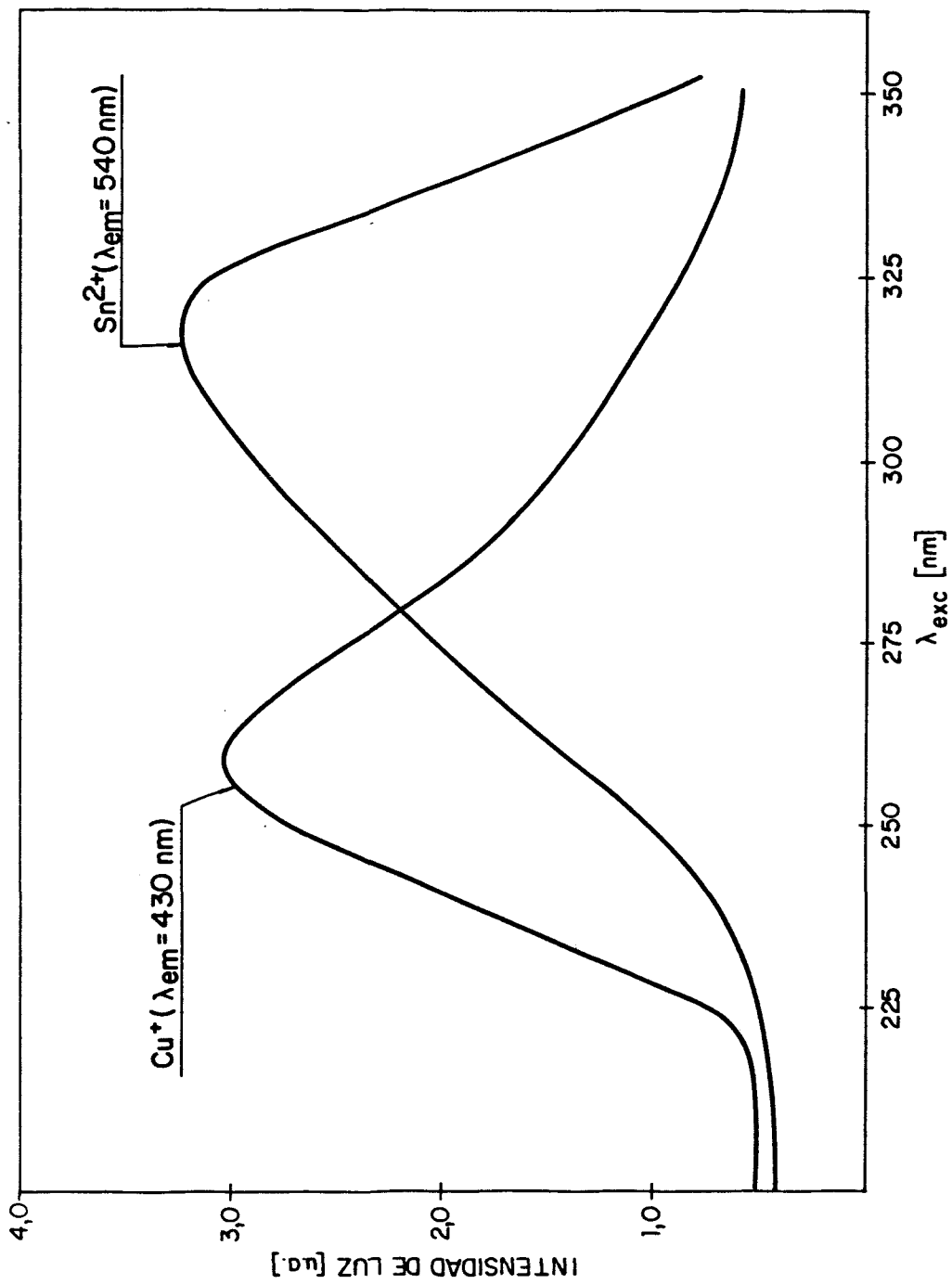


Fig. 3-10.- Espectros de excitación del cobre y del estaño.

De acuerdo con los datos bibliográficos previamente analizados las bandas de excitación y emisión a 255 nm y 450 nm se pueden asociar a iones cuprosos, Cu^+ . Asimismo, la emisión a 550 nm y su correspondiente excitación a 320 nm deben asignarse a iones estannosos, Sn^{2+} , debido a que su intensidad crece proporcionalmente a la cantidad de SnO_2 introducido inicialmente en el vidrio. Esta asignación viene confirmada por las bandas similares atribuidas al Sn^{2+} en otros vidrios (3-56).

5.3.2. EVOLUCION DE LOS ESPECTROS DE LUMINISCENCIA DURANTE EL REVELADO

La técnica de fluorescencia ha permitido seguir el proceso de revelado de los vidrios rubí y obtener algunas conclusiones acerca de la evolución de los equilibrios redox involucrados.

La Fig. 3-11 muestra los espectros del vidrio R-4, en su estado inicial incoloro y los correspondientes a tratamientos de 1 y 4 horas a 360°C . El resultado más interesante es la disminución progresiva de la relación $I(550)/I(450)$ entre las intensidades de emisión del estaño y el cobre, a lo largo del proceso de coloración, hasta que desaparece la banda del Sn^{2+} . Para tratamientos más largos también desaparece la señal debida al Cu^+ . Este comportamiento indica que la relación de concentraciones $\{\text{Cu}^+\}/\{\text{Sn}^{2+}\}$ crece durante el revelado.

El otro hecho notable es la evolución de la forma de las bandas durante el proceso de coloración. Se observa que la banda asignada a iones cuprosos se desplaza hacia longitudes de onda mayores, a la vez que se vuelve más ancha y asimétrica. Esta diferencia es más importante si se comparan los espectros del Cu^+ en un vidrio oxidado como el R-1 con los correspondientes a vidrios rubí, Fig. 3-12. En el primero, el Cu^+ se encuentra totalmente disuelto en el vidrio, mientras que en los rubí se espera que haya gérmenes coloidales creados por precipitación durante el enfriamiento. Estos núcleos coloidales han sido observados por MET. Por otra parte, al avanzar el tratamiento térmico y disminuir la intensidad de la banda del Sn^{2+} a 550 nm, aparece otra banda a 600 nm, que posiblemente ya esté presente en el estado inicial, aunque enmascarada por la emisión dominante a 550 nm. Los espectros

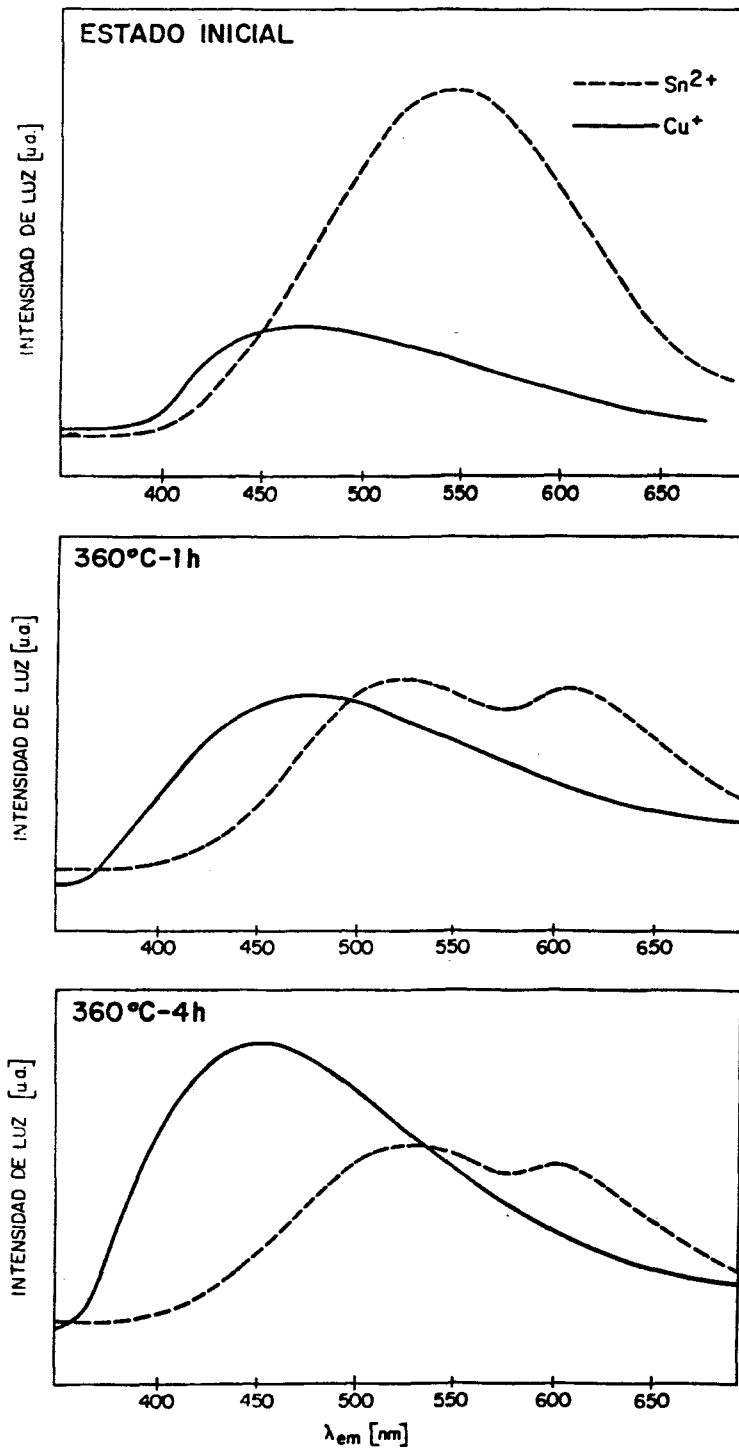


Fig. 3-11.- Espectros de emisión del vidrio R-4 tratados a 360°C.

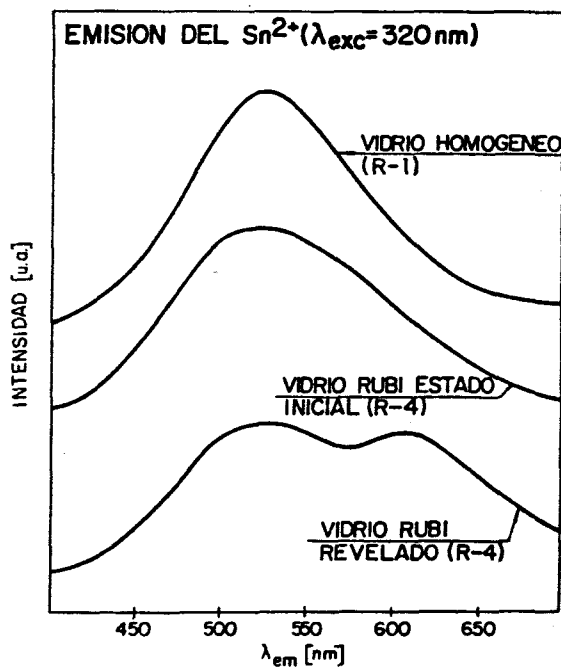
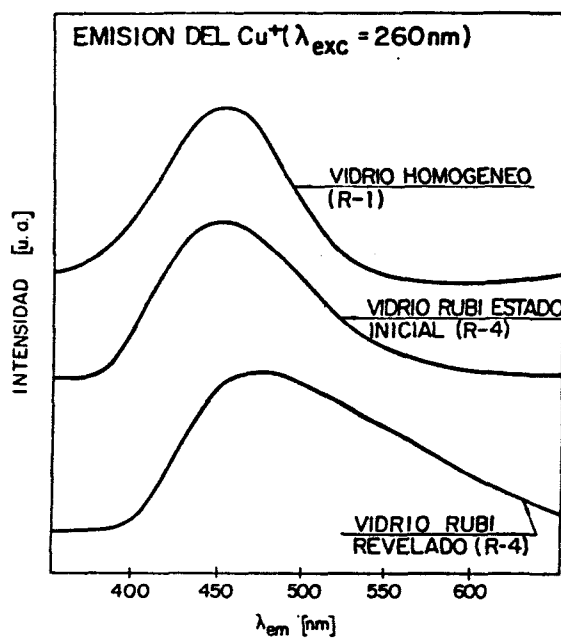


Fig. 3-12.- Espectros de emisión de cobre y estaño en vidrios rubí.

de excitación de estas dos bandas no pueden distinguirse, lo que sugiere que la banda de 600 nm puede también ser asignada a iones Sn^{2+} , probablemente en diferentes sitios configuracionales de red.

La dependencia de la forma de las bandas del Cu^+ y del Sn^{2+} con diferentes sitios configuracionales y con el estado de agregación de estos iones, es un punto que debe ser analizado en detalle y que será considerado en trabajos futuros.

5.4. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Los espectros de fluorescencia han permitido identificar los iones Cu^+ y Sn^{2+} , pero no brindan información sobre otros posibles estados de oxidación.

La técnica de RPE se usa complementariamente con medidas ópticas y es particularmente útil para investigar la aparición de iones cúpricos.

El ión $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ tiene la capa 3d incompleta y por lo tanto produce una absorción resonante en RPE que ha sido profusamente estudiada en diferentes tipos de vidrios.

La Fig. 3-13 muestra un espectro de RPE observado en el vidrio R-1. Este espectro, característico del Cu^{2+} , es muy similar a los reportados por Imagawa (3-58) para iones Cu^{2+} en vidrios de borato, silicato y fosfato. El mismo consta de dos conjuntos de líneas que contienen cuatro picos cada uno, alrededor de $g \approx 2$.

El espectro observado se ajustó usando el hamiltoniano de spin

$$H_0 = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y)$$

donde z es el eje de simetría de los centros Cu^{2+} individuales, H_x , H_y y H_z son los componentes del campo magnético aplicado y S e I son los operadores de spin electrónico y nuclear respectivamente (3-59). La interacción cuadrupolar nuclear ha sido despreciada.

Los parámetros hamiltonianos obtenidos a partir del ajuste de los espectros de Cu^{2+} en vidrios rubí de cobre son:

$$\begin{array}{ll} g_{\parallel} = 2.48 & g_{\perp} = 2.09 \\ |A_{\parallel}| = 160 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} & |A_{\perp}| = 23 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1} \end{array}$$

Estos valores son similares a los atribuidos al Cu^{2+} en diferentes vidrios de óxido (3-58).

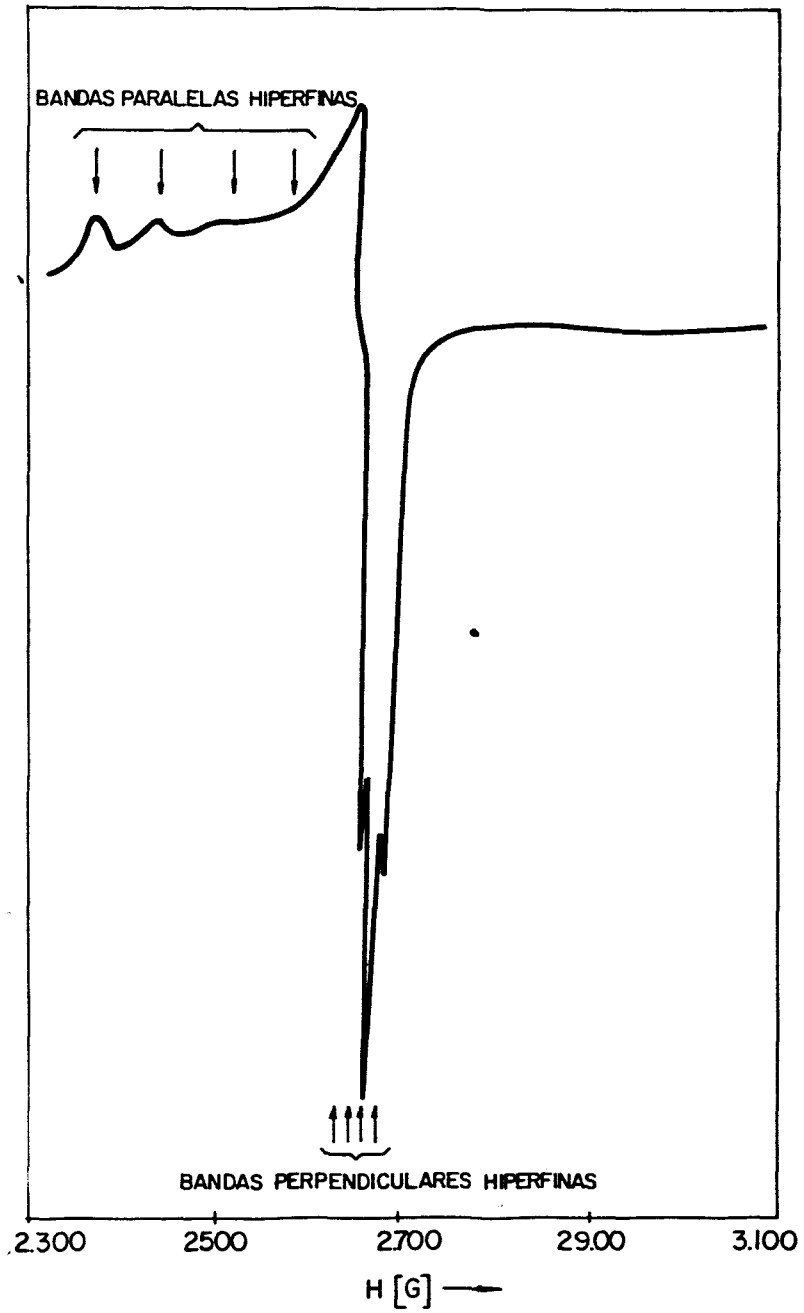


Fig. 3-13.- Espectro de RPE del Cu^{2+} en el vidrio R-1.

5.4.1. DETERMINACION CUANTITATIVA DE Cu^{2+} POR RPE

La técnica de RPE permite analizar cuantitativamente la concentración de iones cúpricos en cada etapa del proceso. Experimentalmente, en los espectros no se obtiene la curva de absorción frente al campo, sino su derivada. Integrando dos veces la curva espectral, el resultado es proporcional al número total de spines de la muestra. Si la curva de absorción tiene forma gaussiana, o lorenciana o una combinación de ambas, la integral de la misma es proporcional al producto de la intensidad por la semianchura. Por lo tanto, si la semianchura de la banda se mantiene constante a lo largo del tratamiento, la intensidad de la banda es también proporcional al número total de spines y por consiguiente al contenido de iones cúpricos en la muestra.

La concentración de Cu^{2+} en cada etapa del proceso de coloración se ha medido comparando la altura de la señal de RPE de cada vidrio con la de un vidrio patrón de la misma composición base conteniendo una cantidad conocida de iones cúpricos. Este vidrio se preparó a partir de la composición base con 0.5% en peso de CuO ; se agregó el sodio en forma de nitrato y se fundió en atmósfera fuertemente oxidante. En estas condiciones, se supone que todo el cobre estará en la forma cúprica. El contenido total de cobre fue analizado por absorción atómica por cuadruplicado.

La aplicación de este método es válida ya que se comprobó que a través de todo el tratamiento la semianchura de la señal permanece constante. El procedimiento fue contrastado para algunos vidrios con el método de análisis complexométrico de estados de oxidación del cobre y con el método de Close y Tillmann para cuantificación de Cu^{2+} y Cu^+ en vidrios de silicato. Los resultados coinciden dentro del 7%, como puede comprobarse en el apartado 3.2.2. del capítulo 5.

5.4.2. VARIACION DEL CONTENIDO DE Cu^{2+} DURANTE EL REVELADO

La Fig. 3-14 muestra la variación de la concentración de Cu^{2+} con el tiempo, durante el revelado térmico de los vidrios R-3 y R-4. En la misma figura se representa la evolución de la relación de intensidades de luminiscencia del estaño y del cobre, $I_{\text{Sn}^{2+}}/I_{\text{Cu}^+}$.

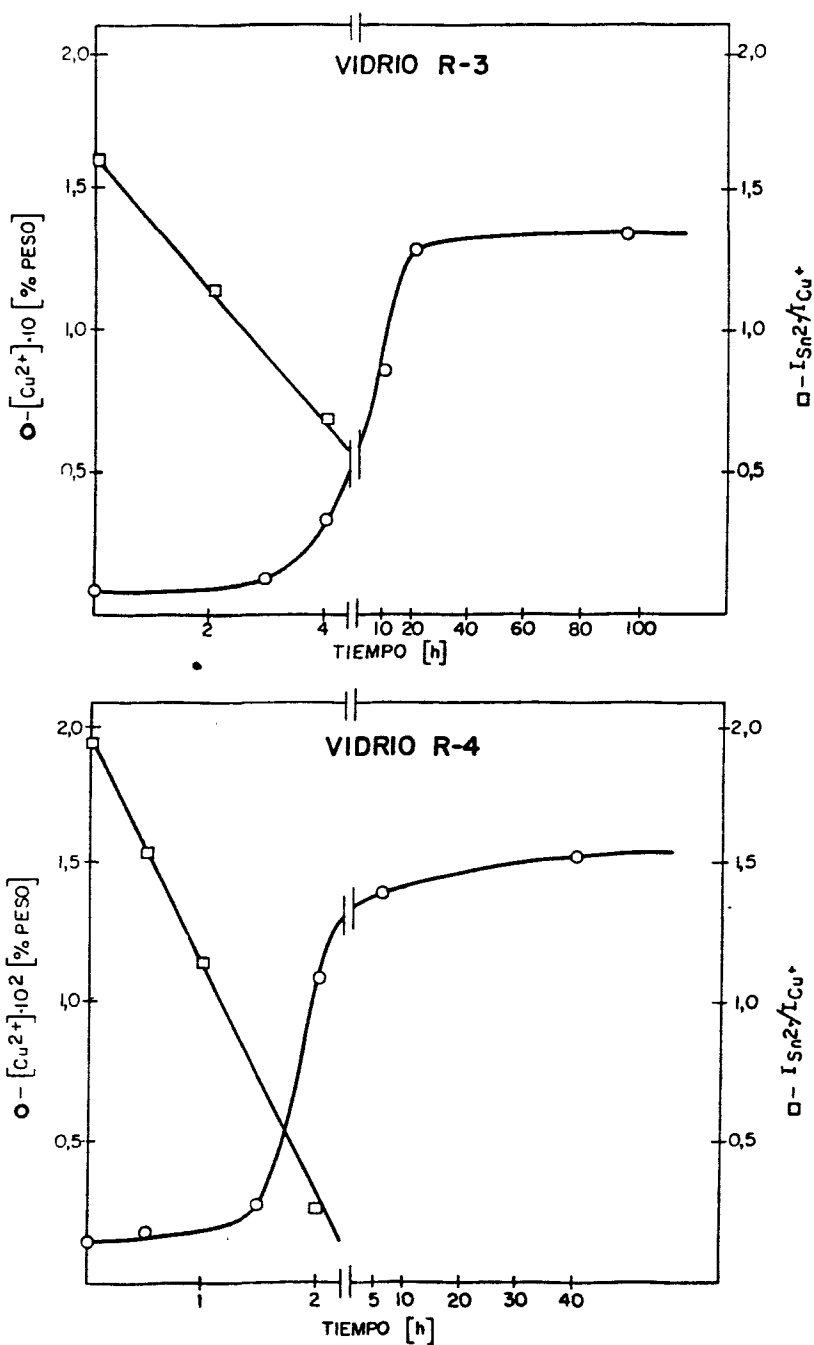


Fig. 3-14.- Variación de la concentración de Cu^{2+} y de la relación de intensidades de emisión del estaño y del cobre con el tiempo de tratamiento térmico para el vidrio R-3.

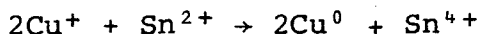
El vidrio rubí en su estado inicial incoloro sólo contiene trazas de Cu^{2+} (<0.01%); este nivel se mantiene constante en la primera etapa del tratamiento y sube bruscamente después de que el vidrio ha adquirido un color rubí profundo. La relación $\text{ISn}^{2+}/\text{ICu}^+$ decrece hasta casi anularse en el mismo intervalo de tiempo. O sea que la concentración de Cu^{2+} aumenta rápidamente una vez que el contenido de Sn^{2+} ha disminuído en forma sustancial.

Debe mencionarse que no ha sido detectado ningún espectro que pueda atribuírse a electrones de conducción en partículas metálicas, tales como coloides o cristales de Cu^0 . Por otro lado, tampoco se han observado cambios en la concentración de Cu^{2+} , durante los tratamientos térmicos de vidrios que no fué posible colorear.

5.5. DISCUSIÓN DE LOS MODELOS PREVIOS

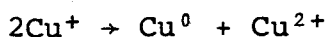
A la luz de los datos experimentales obtenidos, se pueden ahora analizar los distintos modelos propuestos para explicar la coloración rubí.

La reacción de reducción



con la consiguiente agregación térmica del Cu^0 , es consistente con la disminución de la concentración de Cu^+ y Sn^{2+} a lo largo del revelado. Sin embargo, no puede explicar el brusco crecimiento del contenido de Cu^{2+} al apartarse el Sn^{2+} disponible.

La dismutación del Cu^+ propuesta por Dietzel



prevé el decrecimiento de la señal de Cu^+ durante el tratamiento térmico, pero a la vez predice una velocidad constante de creación de iones cúpricos desde el comienzo del proceso. Esta predicción queda invalidada por los resultados experimentales representados en la Fig. 3-14. Tampoco es posible aclarar a través de este modelo el papel del estaño en la coloración rubí.

Finalmente, el modelo de Atma Ram, que propone la reacción



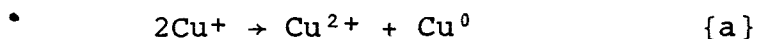
y el crecimiento posterior de coloides de Cu_2O , no puede explicar ni la aparición de Cu^{2+} ni el rol que desempeña el estaño durante

el proceso de termorrevelado.

5.6. PROPUESTA DE UN MECANISMO DE COLORACIÓN RUBÍ

El estudio de la bibliografía existente sobre producción de vidrios rubí y de las diferentes teorías sobre su formación, junto a una serie de hechos experimentales comprobados en el curso de este trabajo, han permitido elaborar una nueva interpretación, más acorde a las observaciones experimentales, sobre el mecanismo de coloración rubí.

La progresiva disminución de la relación entre las intensidades de emisión luminiscente ISn^{2+}/ICu^+ y el aumento de la concentración de Cu^{2+} durante el tratamiento térmico (Fig. 3-11 y 3-14), se ajustan a un mecanismo redox representado por dos reacciones que transcurren simultáneamente, una de dismutación



y otra de reducción,



El modelo contempla los aspectos principales del proceso de coloración, coincidiendo con los datos experimentales obtenidos en el desarrollo del mismo.

La disminución de las concentraciones de Cu^+ y Sn^{2+} durante el revelado es una consecuencia directa de ambas reacciones. Por otro lado, el contenido de iones cúpricos se mantiene constante en la primera etapa del tratamiento, mientras existe Sn^{2+} disponible. Una vez que los iones estannosos se han agotado, el modelo predice un brusco crecimiento en la concentración de Cu^{2+} , lo cual ha sido comprobado experimentalmente (Fig. 3-14).

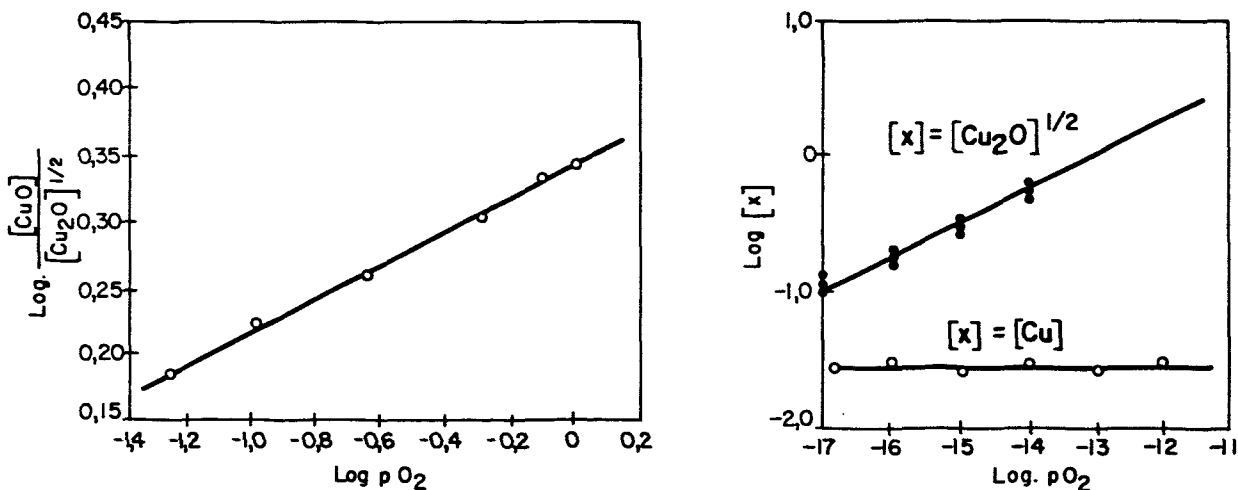
Como se ha citado anteriormente, la formación del color rubí es básicamente un problema de termodinámica química, determinado por los equilibrios redox en el vidrio fundido y por la cinética de precipitación de las fases en que se encuentra sobresaturado el fundido.

Durante la fusión, y dependiendo de las condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno de la atmósfera del horno, se establecen los equilibrios redox correspondientes entre los dife-

rentes estados de oxidación presentes. Así, las reacciones {3-13} y {3-15} conducen a las relaciones {3-14} y {3-16},

$$\frac{\{CuO\}}{\{Cu_2O\}^{1/2}} = K_1 pO_2^{1/4} \quad \text{y} \quad \frac{\{Cu_2O\}^{1/2}}{\{Cu\}} = K_2 pO_2^{1/4}$$

que se representan en la Fig. 3-15.

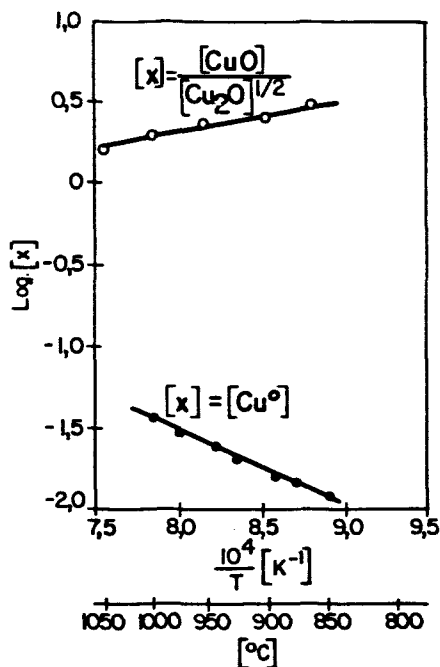


-Fig. 3-15.- Variación de la relación $\{CuO\}/\{Cu_2O\}^{1/2}$ y de $\{Cu_2O\}^{1/2}/\{Cu\}$, en función de pO_2 (3-12).

Si manteniendo constante pO_2 desciende la temperatura, aumentan las relaciones $\{CuO\}/\{Cu_2O\}^{1/2}$ y $\{Cu_2O\}^{1/2}/\{Cu\}$, y disminuye la solubilidad del cobre elemental en el vidrio, Fig. 3-16. Durante el rápido enfriamiento del vidrio hasta la temperatura de conformación y su posterior tratamiento a la temperatura de revelado térmico, inferior a la de reblandecimiento del mismo, se puede considerar al vidrio como un sistema estacionario congelado a una presión parcial de oxígeno fija. La elevada viscosidad ($\eta \sim 10^{13} P$) y la pequeñísima velocidad de difusión del oxígeno ($D \sim 10^{-13} cm^2/s$) a la temperatura de tratamiento, impiden alcanzar las condiciones de equilibrio exigidas para las nuevas temperatura y presión parcial de oxígeno. El sistema, por lo tanto deberá buscar otros caminos para intentar establecer estas nuevas condiciones de equilibrio.

En la Fig. 3-16 se observa que la solubilidad del Cu metálico es mucho menor a la temperatura de revelado que a la temperatu

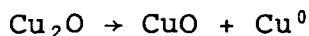
ra de fusión. Como no hay aportación de O₂ por difusión al vidrio, el exceso de Cu⁰ en solución deberá precipitar.



-Fig. 3-16.- Variación de la relación {CuO}/{Cu₂O}^{1/2} y de {Cu⁰} con el inverso de T (3-12).

Cuando el Cu⁰ que exceda el límite de solubilidad haya precipitado, el sistema tenderá a alcanzar nuevos valores de las relaciones {Cu₂O}^{1/2}/{Cu⁰} y {CuO}/{Cu₂O}^{1/2} para la temperatura de tratamiento. Esto exige una disminución drástica del contenido de Cu₂O disuelto en el vidrio. Si el vidrio no admite la entrada de O₂, el sistema puede evolucionar hacia las nuevas condiciones de equilibrio siguiendo dos vías diferentes:

- a) la precipitación de Cu₂O y de Cu⁰,
- b) la dismutación del Cu₂O,



donde el Cu²⁺ producido se redisuelva, incorporándose a la red, y el Cu⁰ precipite.

Tanto la cinética de precipitación como las cantidades finales de productos precipitados dependen críticamente de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de fusión.

· Cuando un vidrio fundido se equilibra a una temperatura fija bajo una pO₂ conocida, se obtiene un punto invariante en el diagrama de energía libre-temperatura, conocido como diagrama de Ellingham. La Fig. 3-17 presenta las líneas de energía libre estandar

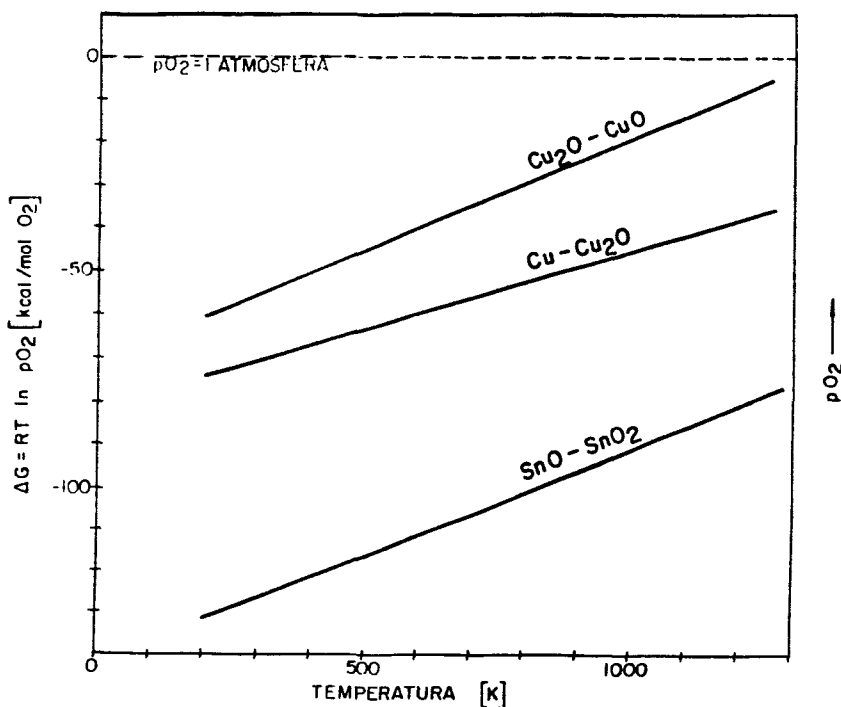


Fig. 3-17.- Diagrama $\Delta G-T$ para los sistemas $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, $\text{Cu}-\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Sn}-\text{SnO}_2$.

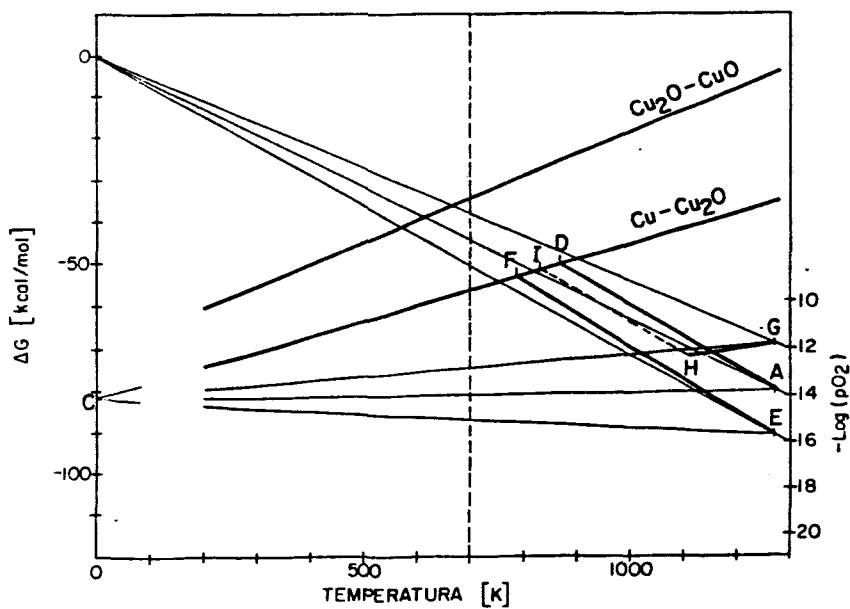


Fig. 3-18.- Caminos de enfriamiento para vidrios rubí fundidos con diferentes p_{O_2} .

para los sistemas $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ y $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ y muestra el efecto de la presión de oxígeno sobre la estabilidad del cobre y sus óxidos. Aumentando progresivamente $p\text{O}_2$, hay un cambio en la fase estable de cobre a óxido cuproso y a óxido cúprico. El cobre metálico es estable por debajo de la línea $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$, el óxido cuproso es estable entre las líneas $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ y $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ y el óxido cúprico por encima de la línea $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$. También se incluye en la figura el sistema SnO_2-SnO .

Al fundir un vidrio a una temperatura definida y con una cantidad fija de cobre, queda termodinámicamente establecida una única presión parcial de oxígeno para la cual el vidrio estará exactamente saturado en Cu_2O y Cu . Durante el enfriamiento de este vidrio saturado, los coeficientes de actividad del óxido cuproso y del cobre metálico en solución en el vidrio, $\{\gamma\text{Cu}_2\text{O}\}$ y $\{\gamma\text{Cu}\}$, aumentan y la energía libre del sistema sigue el camino $\text{A} \rightarrow \text{D} \rightarrow \text{C}$ en la Fig. 3-18 (3-50). A partir de la temperatura del punto D, precipitarán Cu_2O y Cu sólidos.

Si el mismo vidrio se funde en condiciones más reductoras, equilibrándose a una $p\text{O}_2$ menor, éste disolverá la misma cantidad de Cu^0 , ya que la solubilidad del cobre metálico depende de la temperatura pero no de la presión parcial de oxígeno (Fig. 3-15b). Parte del Cu_2O se reducirá a Cu^0 y al producirse la sobresaturación, se separará como cobre sólido en el fundido. Durante el enfriamiento, la energía libre seguirá el camino $\text{E} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{C}$ (Fig. 3-18). Dado que el vidrio contiene menos Cu_2O disuelto, la precipitación de óxido cuproso sólido comenzará en F, a una temperatura menor que la de D, y la cantidad precipitada será menor cuanto más baja sea la presión de oxígeno.

Por otro lado, si el fundido se equilibre a una $p\text{O}_2$ mayor, la solubilidad del Cu_2O crece rápidamente. De esto resulta una oxidación parcial de cobre metálico disuelto en el vidrio, con la formación de óxido cuproso y óxido cúprico. El vidrio resultante ya no estará saturado en cobre metálico ni en cobre cuproso. Al enfriar el sistema, la energía libre seguirá el camino $\text{G} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{C}$. A la temperatura H el vidrio se vuelve sobresaturado en Cu^0 y a partir de I junto al cobre metálico comienza a precipitar Cu_2O .

La precipitación de Cu_2O y de Cu durante el enfriamiento no

puede continuar indefinidamente. La viscosidad del vidrio crece y a partir de la línea punteada de la figura, el sistema sigue enfriando en una condición metaestable. Esta temperatura se sitúa dentro del intervalo de transformación.

Los valores numéricos de la pO_2 de la figura corresponden a las experiencias de Banerjee y Paul (3-12) sobre un borato alcalino de composición $30Na_2O-70B_2O$.

En este sistema se encontró una pO_2 óptima de 10^{-14} , para la cual se producirá la máxima precipitación de Cu_2O durante el enfriamiento, obteniéndose un rubí muy puro. Fundiendo a presiones más bajas o más altas, la cantidad de Cu_2O precipitado disminuye y la calidad del rubí se deteriora.

A la temperatura de fusión, el vidrio incorpora cantidades de Cu_2O y de Cu^0 que durante el enfriamiento superan los límites respectivos de solubilidad. El cobre metálico precipita en forma de pequeños cristales que adoptan las formas típicas del sistema cúbico, al iniciarse el enfriamiento. Si éste es suficientemente rápido, el producto final será un líquido sobreenfriado compuesto por dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales es el vidrio base saturado en Cu_2O y Cu^0 y otro el óxido cuproso mismo. Debido a la elevada energía de las moléculas de las dos fases a alta temperatura, la fase de óxido cuproso tenderá a dispersarse en forma de una emulsión (3-60). Esto explica la presencia en el vidrio incoloro inicial de pequeños cristales aislados de Cu^0 , junto a multitud de minúsculas gotitas.

Al aplicarse un tratamiento térmico adecuado, se produce la agregación del óxido cuproso a partir de algunas gotitas de Cu_2O que actúan como núcleos y crecen a expensas de otras gotitas o de Cu_2O disuelto en el vidrio. Un mecanismo similar gobierna el crecimiento de los cristales de cobre metálico. Las características de los agregados colidales y cristalinos dependen de las condiciones del tratamiento térmico.

Las microfotografías obtenidas por MET (Fig. 3-6) muestran una densidad máxima de coloides para el estado correspondiente al rubí óptimo. Si se continúa el tratamiento, estos coloides se desagregan y crece el número de cristales, a la vez que se estropea el color.

El conjunto de argumentos termodinámicos y hechos experimentales conduce a la conclusión de que el óxido cuproso es el principal responsable de la formación del buen color rubí.

EL PAPEL DEL ESTAÑO

La adición de óxido de estaño a la composición de los vidrios rubí de cobre es una práctica común recomendable a nivel de laboratorio e imprescindible a escala industrial. Sin embargo, la función que desempeña en el desarrollo del color rubí sigue siendo objeto de polémica. Parece claro que su misión no es la de actuar como reductor de los iones cúpricos durante la fusión del vidrio, como postulan algunos autores, ya que se puede añadir indistintamente en forma de óxido estannoso o de óxido estánnico. Su acción, en cambio, debe tener lugar durante el proceso de enfriamiento y el posterior revelado térmico.

En el caso de la fusión, se establece una relación de equilibrio acorde con la temperatura de fusión y con la presión parcial de oxígeno:

$$\frac{\{SnO_2\}}{\{SnO\}} = KpO_2^{1/2}$$

Volviendo a los diagramas de Ellingham de la Fig. 3-17, se puede comprobar que la línea de energía libre estandar del sistema SnO_2-SnO se encuentra bien por debajo que las correspondientes líneas de equilibrio entre el cobre y sus óxidos y tiene una pendiente mayor. Esto indica que para condiciones fijas de fusión (T, pO_2) se cumple que,

$$\frac{\{SnO_2\}}{\{SnO\}} > \frac{\{Cu_2O\}}{\{Cu\}} > \frac{\{CuO\}}{\{Cu_2O\}}$$

Al bajar la temperatura, la relación $\{SnO_2\}/\{SnO\}$ aumenta. La alta velocidad de enfriamiento permite considerar al vidrio como un sistema estacionario, congelado a una pO_2 fija, en el que no puede entrar O_2 . Al igual que en el caso del cobre, el sistema intentará desplazarse hacia las nuevas condiciones de equilibrio, de dos formas diferentes

- a) por precipitación de SnO ,
- b) por interacción con el par Cu_2O-Cu , reduciendo a los iones cu-

prosos a cobre metálico,



Cabe la posibilidad de que la banda de emisión luminiscente que aparece a 610 nm se deba a este óxido estannoso precipitado, correspondiendo la banda principal a 550 nm a Sn^{2+} disuelto en el vidrio. Cuando estos iones disueltos se hayan agotado al proceder la reacción de reducción {b}, comenzará a reaccionar el SnO agregado para continuar la reacción y tender al equilibrio. Esto explicaría en principio la variación relativa de las intensidades de las dos bandas de emisión del estaño a lo largo del tratamiento térmico.

Las vías de que dispone el sistema para tender hacia el equilibrio son entonces por una parte, la precipitación de Cu_2O , Cu^0 y SnO sólidos y por otra, las reacciones de dismutación y reducción {a} y {b}. Durante el enfriamiento, ambos mecanismos proceden simultáneamente. En el transcurso del tratamiento de revelado, el óxido cuproso se agrega en forma coloidal, a la vez que se forman microcristales de cobre elemental. En esta etapa, la precipitación no puede continuar debido a la alta viscosidad del vidrio y siguen las reacciones {a} y {b}. La dismutación disminuye la concentración de óxido cuproso, frenando el crecimiento de los coloides de Cu_2O , al mismo tiempo que los iones Sn^{2+} actúan como medio de regeneración de los iones Cu^+ a través de la reacción {b}. Si en el estado inicial incoloro, hay suficiente cantidad de Sn^{2+} , las reacciones {a} y {b} se completarán y al final del proceso de revelado se obtendrán cristales de SnO_2 y Cu^0 . Sin embargo, si la relación $\{\text{SnO}_2\}/\{\text{SnO}\}$ en el estado inicial es demasiado alta, después de la oxidación de todos los iones estannosos, el Cu_2O remanente continuará dismutándose. Cuando el contenido de óxido cuproso disminuye hasta desaparecer finalmente, el color rubí degenera tomando una tonalidad marrón rojiza y opaca debido al crecimiento en número y tamaño de los cristales de Cu^0 . Finalmente, resultarán SnO_2 , CuO y Cu^0 . La cantidad de Cu^{2+} al acabar la reacción será entonces función de la concentración inicial de Sn^{2+} .

Este mecanismo está apoyado experimentalmente por el comportamiento de los vidrios R-3 y R-4, cuyos contenidos de CuO y SnO_2 en la mezcla vitrificable están en relación CuO/SnO_2 igual a 0.5 y 1

respectivamente. En ellos se cumple que a menor cantidad inicial de óxido de estaño, mayor es la concentración de iones Cu^{2+} resultantes al final del proceso. El Sn^{2+} regenera al Cu^+ , actuando como un tampón redox, ampliando los márgenes de tiempo y temperatura en que puede producirse el revelado. Esto había sido ya observado experimentalmente por Atma Ram y col (3-26).

Asimismo, Tress (3-61) había asignado al par $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ el papel de amortiguador durante la fusión. El fácil cambio oxidado reducido en este par permite un ajuste rápido del potencial de oxígeno μ_0 . La alteración de la relación oxidado/reducido se vuelve, según este autor, menor, cuanto mayor es la concentración del par redox. Una concentración mayor de SnO_2 ayudaría entonces a taponar el μ_0 del vidrio.

No obstante, también es posible obtener vidrios rubí exentos de estaño bajo condiciones rigurosamente controladas de temperatura y presión parcial de oxígeno (3-12).

El mecanismo de coloración propuesto es coherente con los resultados experimentales obtenidos. Sin embargo, para su confirmación plena, debe someterse a dos experiencias fundamentales, que se espera realizar en un futuro próximo. Por un lado, la obtención de vidrios rubí sin adición de estaño; en ellos la concentración de iones cúpricos debe crecer linealmente con el tiempo de revelado. Por otra parte, es necesario estudiar el equilibrio redox de los pares cobre y estaño, agregados conjuntamente a una composición clásica de vidrio rubí en función de la temperatura y presión parcial de oxígeno de la atmósfera de fusión. Este estudio permitirá determinar unívocamente las condiciones óptimas de obtención del rubí para dicha composición, o sea la $p\text{O}_2$ para la cual existe una concentración máxima de Cu^+ , y la concentración inicial de SnO_2 conveniente para obtener la cantidad de Sn^{2+} necesaria para completar la reacción {b}.

6. CONCLUSIONES

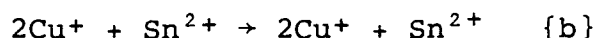
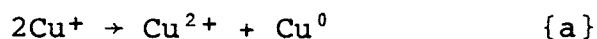
-La producción de vidrio rubí es esencialmente un problema de termodinámica química, y como tal depende en forma crítica de la tem

peratura y de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de fusión, así como de las condiciones durante el revelado térmico.

-En los vidrios rubí de cobre existen microcristales de Cu^0 y partículas coloidales de Cu_2O . Ambos producen dispersión y absorción selectiva de la luz.

-Los agregados coloidales de óxido cuproso son los responsables específicos de la coloración rubí. El cobre metálico degrada el color virándole a tonos púrpuras.

-El proceso de revelado del color rubí se ajusta a un mecanismo redox representado por dos reacciones simultáneas:



El modelo explica los aspectos principales del proceso de coloración y acuerda con los datos experimentales obtenidos durante el desarrollo del mismo.

-El óxido de estaño actúa como tampón redox en el proceso de coloración, ampliando los límites de tiempo y temperatura en que puede fundirse y revelarse el vidrio rubí.

CAPITULO 4

PROPIEDADES ELECTRICAS DE VIDRIOS CON ALTOS CONTENIDOS DE CUO

1. INTRODUCCION

1.1. CONDUCCIÓN ELÉCTRICA EN VIDRIOS

El pasaje de una corriente por un material, o fenómeno de *conducción eléctrica*, está caracterizado por una *conductividad* σ definida por la relación

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \{4-1\}$$

donde \vec{j} es la densidad de corriente y \vec{E} el campo eléctrico aplicado. En el caso de un material isótropo como el vidrio, σ es un *es* calar. El inverso de σ es la *resistividad* ρ . Las unidades de ρ y σ son respectivamente $\Omega.m$ y $\Omega^{-1}.m^{-1}$.

La conductividad de los vidrios depende esencialmente de su composición y de la temperatura. A temperatura ambiente, la mayor parte de los vidrios de óxidos son aislantes, y su conductividad varía entre 10^{-17} y $10^{-5} \Omega^{-1}.m^{-1}$. Las variaciones de σ con la *tem* peratura son importantes. Mientras un vidrio industrial sílico-so do-cálcico tiene a $20^{\circ}C$ una conductividad entre 10^{-9} y $10^{-8} \Omega^{-1}.m^{-1}$ ésta alcanza valores cercanos a $10^{10} \Omega^{-1}.m^{-1}$ a $1200^{\circ}C$. El material aislante se transforma progresivamente en conductor, y es posible calentar el vidrio por efecto Joule haciendo pasar una corriente por su masa.

La corriente eléctrica es el resultado del desplazamiento a través de la red de partículas cargadas, *portadores de carga*, que pueden ser iones, en el caso de la *conducción iónica*, o bien elec

trones (o huecos), que caracterizan a la *conducción electrónica*.

Los dos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente. En forma general, la conductividad σ_i asociada a un portador de la especie i es:

$$\sigma_i = n_i q_i \mu_i \quad \{4-2\}$$

donde n_i es el número de portadores de carga por unidad de volumen, cuya carga es q_i y la movilidad μ_i está ligada a la movilidad absoluta B_i por

$$\mu_i = q_i B_i$$

La conductividad total σ_T es igual a la suma de las conductividades parciales σ_i , y se define al *número de transporte* t_i como,

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_T} \quad \{4-3\}$$

que representa la fracción de la conductividad total atribuida al tipo de portador i .

En el caso de la conducción iónica se puede derivar una relación simple entre el coeficiente de difusión D y la movilidad μ a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann, llegando a la conocida relación de Einstein:

$$\mu = \frac{e}{kT} D \quad \{4-4\}$$

La dependencia de D con la temperatura es de la forma

$$D = D_0 \exp \{-Q_D/RT\} \quad \{4-5\}$$

En consecuencia, una expresión general para la conducción iónica tendrá la forma

$$\sigma = nq \frac{e}{RT} D_0 \exp \{-Q_D/RT\} = \sigma_0 \exp \{-Q_D/RT\} \quad \{4-6\}$$

Durante muchos años, desde los experimentos clásicos de Warburg (4-1) que establecieron que los iones se mueven en un vidrio bajo la acción de un campo eléctrico, se asumió tácitamente que todos los vidrios eran conductores iónicos. Se investigaron diferentes tipos de vidrios variando las composiciones para aclarar y entender el efecto de los iones modificadores de la red sobre σ_0 y Q_D .

El interés por los vidrios con conductividad electrónica es

más reciente, pero ha hecho progresar de forma significativa los conocimientos sobre la conductividad de los vidrios en general.

1.2. CONDUCTIVIDAD ELECTRÓNICA

Cuando la electrólisis prolongada de un vidrio entre los electrodos metálicos no implica un cambio de su conductividad eléctrica, se puede suponer que los portadores de carga son electrones. Una conductividad elevada a bajas temperaturas, unida a una energía de activación baja constituye asimismo un dato a favor de un mecanismo electrónico.

Hay varias clases de vidrios que conducen electrónicamente:

- 1).- Ciertos vidrios que contienen iones de elementos de transición en varios estados de valencia. El Fe_3O_4 y MnO por ejemplo, son particularmente eficaces en vidrios de silicato y de borato, mientras que el vanadio en sus diversas valencias, se inserta bien en la estructura de los vidrios de fosfato.
- 2).- Los vidrios de calcogenuros: vidrios de elementos del grupo VI (S, Se, Te) sólo o combinados con elementos del grupo V (P, As, Sb, Bi), asociados a menudo con Tl, Ge, etc. Tienen temperaturas de fusión bajas y son a menudo muy sensibles a la corrosión. Estos vidrios tienen generalmente energías de activación elevadas.
- 3).- Las capas delgadas: los semiconductores clásicos Ge, Si y SbIn, así como Te, CSi, SiGe, etc., obtenidos como capas delgadas amorfas a partir de la fase de vapor.
- 4).- Capas delgadas de vidrios de óxidos conteniendo metales de la familia Pt, Ir, Pd.
- 5).- Ciertos polímeros vítreos.
- 6).- Los vidrios metálicos.

Las propiedades de conducción electrónica en sólidos amorfos han sido objeto de numerosos estudios y actualmente se trabaja intensamente sobre teorías en constante evolución para intentar dilucidar los mecanismos de conducción y los comportamientos atípicos y muchas veces contradictorios de este tipo de vidrios. Algunos de

los autores más relevantes y revisiones sobre el tema se citan en las referencias (4-2) a (4-11).

1.3. TEORÍAS DE CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA EN SÓLIDOS NO CRISTALINOS

Las investigaciones sobre semiconductores amorfos se pueden dividir en dos grupos fundamentales: los vidrios de calcogenuro y los vidrios de óxidos conteniendo iones de metales de transición (MT).

El comportamiento eléctrico de estos vidrios es actualmente explicado mediante dos teorías de conducción diferentes: en la mayoría de los casos los vidrios de calcogenuro siguen el modelo de conducción por bandas; para los vidrios de óxidos que contienen iones MT se aplica, en cambio, el modelo de conducción por polarones pequeños.

1.3.1. TEORIA DE CONDUCCION POR BANDAS

En materiales cristalinos, la relación entre la energía E y el número de onda k de un electrón muestra que para valores particulares de k , hay ciertas energías prohibidas para el electrón. De esto resulta la formación de dos bandas de energía, la banda de valencia y de conducción, separadas por una banda de energías prohibidas.

Los electrones pueden ser activados desde la banda de valencia hasta la de conducción dejando agujeros en aquella. En la banda de conducción, los electrones pueden moverse como partículas clásicas dando lugar a una movilidad alta de banda. El movimiento de los agujeros en la banda de valencia puede también originar conductividad.

En la formulación de la teoría de bandas el concepto de periodicidad es de vital importancia; en él está fundado el Teorema de Bloch, que implica estados deslocalizados y que da origen a toda la teoría.

En los materiales no cristalinos la ausencia de orden de largo alcance excluye entonces la formación de dos bandas diferentes. Aún si existe un orden de corto alcance que haga posible la aparición de bandas de conducción y de valencia, la banda prohibida no

será tan nítida como en sólidos cristalinos.

La clave para entender el comportamiento de conducción de los materiales amorfos ha sido el concepto de localización introducido por Anderson (4-12) y el principio de Ioffe y Regel (4-13) de que el camino libre medio no puede ser menor que la distancia entre átomos.

Partiendo de una estructura perfectamente periódica, todos los estados son estados de bandas normales. Cuando se introduce un leve grado de desorden el número de estados de bandas disminuye y aparecen estados localizados cerca de los bordes de las bandas de conducción y de valencia. La cantidad de estados localizados aumenta con el desorden. Este concepto es fundamental para entender el mecanismo básico de conducción en sólidos amorfos. Además de la conducción en los estados extendidos, puede existir otra conductividad debida a saltos electrónicos asistidos por fonones entre estados localizados.

Esta teoría se aplicó inicialmente para la conducción por impurezas en semiconductores dopados. Estas impurezas están situadas en posiciones al azar, y en adición hay un potencial al azar en cada centro. Para materiales desordenados, Anderson apuntó que debido a las fluctuaciones al azar de la energía potencial de un electrón, éste podría ser localizado.

Se sabe que los electrones pueden ser descritos por funciones de onda con un número bastante bien definido k y con una incerteza Δk . En el caso de interacciones fuertes entre átomos y electrones, el concepto de densidad de estados $N(E)$ que sea una función continua de E , es válido si y sólo si $\Delta k/k \ll 1$ (localización) en las regiones donde la desviación de $N(E)$ respecto al valor de electrón libre es grande. En la Fig. 4-1 se muestra la forma de la curva $N(E)$ frente a E para un semiconductor amorfo intrínseco.

En un nuevo aporte en este sentido, Mott (4-7) enfatiza que la densidad de estados es un concepto válido para materiales cristalinos y no cristalinos y que puede determinarse por técnicas tales como la fotoemisión.

Las hipótesis de conducción de Mott se pueden resumir en:

a) Los principales factores que determinan la densidad de estados

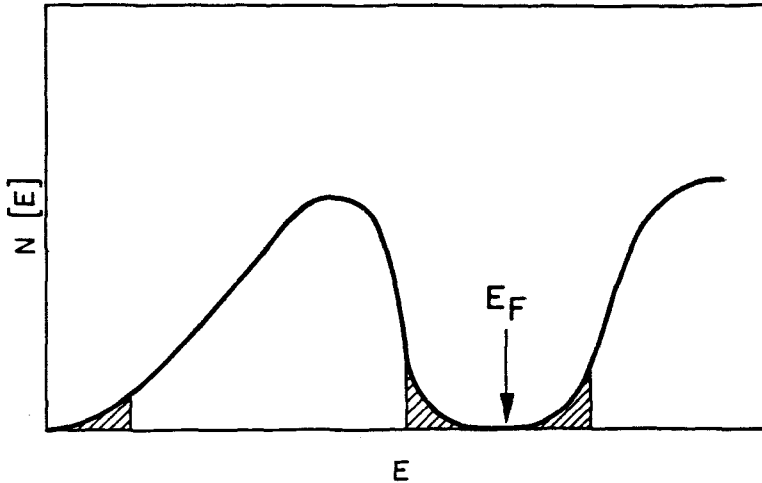


Fig. 4-1.- Densidad de estados $N(E)$ en materiales no cristalinos. Los estados localizados están sombreados.

para un dado material son el primer número de coordinación y la distancia interatómica. Por lo tanto, si el formador es el mismo, no son probables grandes cambios en la densidad de estados de las formas cristalina y vítrea, excepto los debidos a cambios en el volumen específico.

- b) El número de onda k no es un buen número cuántico para los estados electrónicos en muchos sólidos amorfos. El camino libre medio es tan corto que $\Delta k/k \sim 1$, o sea que los estados son localizados.
- c) En los semiconductores que no tienen bandas de conducción y de valencia tipo S, los estados localizados se sitúan en las extremidades de las bandas en la fase amorfa. Para los valores E_C y E_V de la energía, estos estados localizados se separan de los estados extendidos, y hay una pérdida brusca de movilidad en este intervalo de energía. La diferencia $(E_C - E_V)$ define una banda prohibida de movilidades E_G (Fig. 4-2 a) y b)).
- d) Aunque parece claro que el nivel de Fermi se halla cerca del medio de la banda prohibida, para un semiconductor amorfo dado el carácter de la conductividad, intrínseca o extrínseca, es incierto. Por intrínseca se entiende que el nivel de Fermi es-

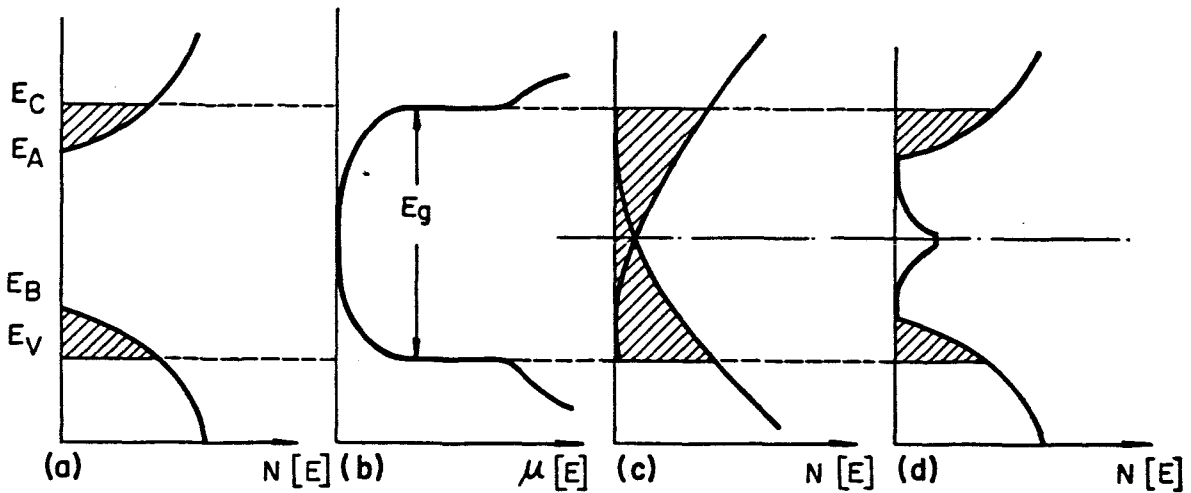


Fig. 4-2.- Densidad de estados $N(E)$ y movilidad $\mu(E)$ en función de la energía en semiconductores amorfos.

tá controlado por las densidades de estados de las bandas de conducción y de valencia. El nivel de Fermi se desplaza linealmente con la temperatura de forma de mantener la concentración total de electrones excitados en la banda de conducción igual a la de agujeros en la banda de valencia.

Cohen y col (4-14) han sugerido para ciertos materiales amorfos una densidad de estados como la de la Fig. 4-2c). Las bandas de conducción y de valencia tienen colas de estados localizados suficientemente extensas para solaparse cerca del centro del intervalo prohibido de movilidades. Los electrones son transferidos desde estados en el borde superior de la banda de valencia hasta estados en la base de la banda de conducción, asegurando que el nivel de Fermi se encuentra en la región de sobrecubrimiento.

Un modelo alternativo sugerido por Davies y Mott (4-15) se muestra en la Fig. 4-2d). Se supone que existe una banda estrecha ($<0,1\text{eV}$) de estados localizados (llamada banda de defectos), cerca del centro de la banda prohibida, con una densidad de estados suficientemente alta para fijar la energía de Fermi sobre un intervalo amplio de temperaturas. La conducción en este caso será extrínseca. El origen de estos estados puede surgir

de defectos específicos característicos del material, cuyo número dependerá de las condiciones de preparación y de su historia térmica.

1.3.1.1. Conductividad en corriente continua

A partir del modelo descrito para la densidad de estados y las movilidades en semiconductores amorfos, se pueden distinguir tres mecanismos de conducción eléctrica en corriente continua (c.c.):

- 1) *CONDUCCION POR BANDAS.*- Conducción en los estados extendidos no localizados, por electrones con energías levemente mayores que E_C (o agujeros justo por debajo de E_V).

Si los portadores son electrones se espera que

$$\sigma = \sigma_0 \exp \{-(E_C - E_F)/kT\} \quad \{4-7\}$$

donde σ_0 tome valores entre $10^2 - 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

- 2) *CONDUCCION ASISTIDA POR FONONES.*- Conducción debida a portadores excitados en los estados localizados en los bordes de banda, o sea en E_A o E_B . Este tipo de conducción por saltos entre estados localizados necesita obligatoriamente la ayuda de fonones. Si la corriente es producida por electrones, entonces

$$\sigma = \sigma_1 \exp \{-(E_A - E_F + \Delta W_1)/kT\} \quad \{4-8\}$$

donde ΔW_1 es la energía de activación de salto y E_A es la energía del borde de banda; σ_1 resulta del orden de $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

- 3) *CONDUCCION POR EFECTO TUNEL.*- Conducción debida a saltos de portadores entre estados localizados cerca del nivel de Fermi. Este es el proceso análogo al de conducción por impurezas en semiconductores altamente dopados, y se cumple que,

$$\sigma = \sigma_2 \exp \{-\Delta W_2/kT\} \quad \{4-9\}$$

donde $\sigma_2 \leq \sigma_1$ y ΔW_2 es la energía de salto del orden de la semianchura de la banda de defectos en la Fig. 4-2d).

Sólo si el salto es entre primeros vecinos se espera

una relación lineal entre $\log \sigma$ y T^{-1} . Cuando se baja la temperatura, pueden volverse favorables los saltos por efecto túnel a sitios más distantes, ΔW_2 disminuirá y se espera un comportamiento de σ del tipo:

$$\log \sigma = A - B \cdot T^{-1/4} \quad \{4-10\}$$

donde A y B son dos constantes.

1.3.1.2. Conductividad en corriente alterna

Los tres mecanismos de conductividad en c.c. en sólidos amorfos pueden contribuir también a la conductividad en c.a. de la siguiente manera:

- 1) Transporte por portadores excitados a los estados extendidos cerca de E_C o E_V . Para éstos se espera que

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad \{4-11\}$$

El tiempo de relajación τ es sin embargo muy pequeño ($\sim 10^{-15}$ seg) y se espera una disminución de $\sigma(\omega)$ como ω^{-2} sólo cuando se alcanzan frecuencias del orden de 10^{15} Hz. O sea, que en el rango de frecuencias eléctricas (hasta 10^7 Hz), la conductividad no depende de ω .

- 2) Transporte por portadores excitados en estados localizados en los bordes de las bandas de valencia y de conducción. Como el transporte es por saltos, la conductividad debe aumentar con la frecuencia como $\omega^{0.8}$ cuando $\omega \ll \nu_f$, donde ν_f es la frecuencia del fonón. Para ciertos vidrios de calcogenuro se espera este tipo de dependencia para $\omega \sim 3$ kHz, estimado por comparación con la magnitud de la conductividad c.c. por saltos a 300 K. La dependencia con la temperatura de este componente de la conductividad σ_{Ca} debería ser la misma que para σ_{CC} , o sea debería aumentar como $\exp \{-(E_A - E_F)/kT\}$. En contraste con la ecuación {4-8}, este proceso en ca no involucra ninguna energía de salto ΔW_1 .
- 3) Transporte por saltos de portadores con energías cercanas a la energía de Fermi, donde $N(E_F)$ es finita. El comportamiento con

la frecuencia es similar al caso 2). Sin embargo, la dependencia exponencial con la temperatura estará ausente y $\sigma(\omega)$ será proporcional a T, si kT es pequeño comparado con la semianchura de la parte ocupada de la banda de defectos e independiente de T en otro caso.

La fórmula general para la conductividad en ca resulta, (4-16)

$$\sigma(\omega) = 1/3 \pi e^2 kT \{N(E_F)\}^2 \alpha^{-5} \omega \{\ln(v_F/\omega)\}^4 \quad \{4-12\}$$

La principal suposición en esta fórmula es que los saltos son entre pares de centros, despreciándose los procesos de saltos múltiples.

1.3.2. TEORIA DE CONDUCCION DEL PEQUEÑO POLARON

En un semiconductor como el Ge, tanto en su forma amorfa como cristalina, la red alrededor de un centro cargado no se puede polarizar. Sin embargo, en los óxidos MT o en vidrios de óxidos conteniendo iones MT, los iones oxígeno alrededor de un ión MT (que tenga un electrón extra) puede polarizarse para formar un polarón. En este tipo de vidrios, la conductividad puede explicarse en términos de la teoría de polarones.

El polarón es una construcción conceptual que consiste en un electrón asociado con una distorsión alrededor suyo. De acuerdo a la teoría de polarones, el movimiento de un electrón en una estructura desordenada es muy lento debido a la localización y a la interacción fuerte entre este electrón y los modos vibracionales de la red. La polarización de la red frena al electrón y reduce su energía. Cuando el electrón se mueve a través de la red lleva consigo su campo de polarización; la combinación de ambos, el electrón y la "nube de polarización" que lo acompaña puede considerarse como una quasi-partícula, que se denomina polarón.

El modelo particular elegido para el cálculo de las propiedades del polarón depende de si se trata de polarones grandes o pequeños. El tamaño del polarón se mide por la extensión de la función de onda del electrón y la distorsión de la red que lo acompaña: si es más grande que la distancia interiónica se habla de polarones grandes, de otro modo se llama pequeño polarón. En los vidrios que contienen iones MT tales como V^{4+} y V^{5+} , el electrón per

tenece a los iones V^{4+} y se espera que forme polarones pequeños, dado que el solapamiento electrónico es pequeño debido al decrecimiento rápido de la componente radial de la función de onda del electrón 3d del ión V^{4+} con la distancia.

La presencia de desorden en los vidrios tiende a restringir el movimiento de los portadores; es entonces más fácil la formación de pequeños polarones en un material en estado desordenado que en forma cristalina.

En el caso de localización y acople fuerte electrón-fonón, se puede considerar que el electrón se mueve tan lentamente que resulta atrapado en su propio campo de polarización. La cuestión de la movilidad del pequeño polarón se convierte entonces en el análisis del movimiento de un electrón autoatrapado.

Dos procesos básicos son posibles. El pequeño polarón puede moverse a un sitio adyacente (en una banda polarónica) por efecto túnel. Si éste es el proceso de transporte dominante, la conducción será del tipo de bandas, caracterizada por la conservación exacta de la energía de la red. Por el otro lado, pueden ocurrir transiciones asistidas por fonones más frecuentemente que por efecto túnel. Este proceso se llama conducción por saltos y está acompañado por emisión o absorción de fonones; claramente, este proceso se favorece a altas temperaturas.

El criterio para distinguir entre estos dos procesos de conducción ha sido elaborado por Holstein (4-17). El encontró que la transición entre los dos tipos de proceso debe tener lugar a una temperatura T_t tal que

$$T_t = 1/2 \theta_D = \frac{\hbar\omega_0}{2k} \quad \{4-13\}$$

donde θ_D = temperatura de Debye

ω_0 = frecuencia fonónica óptica

Se discute en adelante sólo la conducción por saltos, ya que el tratamiento ha sido realizado a altas temperaturas ($T \gg \theta_D$).

CONDUCCION POR SALTOS DEL PEQUEÑO POLARON

Cuando un electrón extra distoriona la red molecular en un material polar, tal como un vidrio de óxido, un término importante en la conducción es la energía de activación W_H debida a esta pola

rización. La probabilidad de salto se puede escribir como:

$$P = p \exp \left(- \frac{W}{kT} \right) \quad \{4-14\}$$

donde p es un parámetro en la frecuencia de salto y W la energía de activación para la conducción.

Se pueden distinguir dos casos en la conducción por polarones pequeños. El primero es el caso adiabático en el cual el electrón realiza muchas transiciones hacia adelante y hacia atrás entre los dos pozos de potencial después de ser activado. Estos pozos de potencial se muestran en la Fig. 4-3. En este caso, el parámetro p resulta ser proporcional a la frecuencia fonónica ν_f , suponiendo que no hay dispersión en el espectro de fonones (4-7)

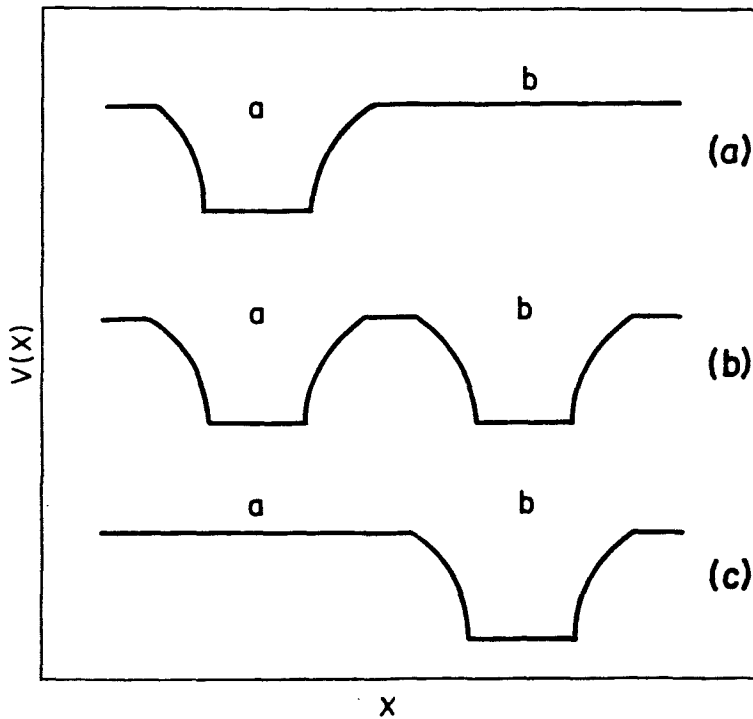


Fig. 4-3.- Pozos de potencial de dos iones a y b durante el proceso de salto: (a) antes del salto; (b) estado térmicamente activado, (c) después del salto.

El segundo caso es el no adiabático, cuando la probabilidad de que el electrón se mueva de un pozo a otro durante una vibración de la red es pequeña. Se muestra en casos prácticos que para $T > \theta_D/2$

$$P \sim v_f \exp(-2\alpha R)$$

donde α es la componente de extinción de la función de onda del electrón en cada centro y R es la distancia entre dos centros. En este caso la probabilidad de salto se puede escribir como

$$P = v_f \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad \{4-15\}$$

La energía de activación W es el resultado de la formación de un polarón con energía de enlace W_H y una diferencia de energía W_D entre los sitios inicial y final debida a variaciones en el arreglo local de los átomos (energía de desorden). Se demuestra (4-16), que

$$W = \frac{1}{2} W_D + W_H \quad \text{para } T > \frac{1}{2} \theta_D$$

y

$$W = \frac{1}{2} W_D \quad \text{para } T < 1/4 \theta_D$$

El valor de W_D ha sido calculado a partir de una distribución de impurezas al azar en un semiconductor de banda ancha,

$$W_D = k \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_S R} \right) \quad \text{en eV} \quad \{4-16\}$$

donde ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío y ϵ_S es la constante dieléctrica estática del material. El valor de la constante k ha sido tabulado como función de la concentración de dopante y se toma generalmente como 0.3 para vidrios de óxidos con iones MT.

El término W_H , la contribución a la energía de activación debida a la polarización, se puede describir considerando en un vidrio de vanadio dos centros (iones V^{4+} y V^{5+}) cuyo entorno se supone cristalográficamente idéntico. El ión V^{4+} tiene un electrón más que producirá una distorsión en sus alrededores. Teniendo en cuenta la energía potencial de dicho electrón, la energía potencial si los iones permanecieran en sus posiciones rígidamente y la energía potencial debida al desplazamiento de los iones, se ha podido establecer (4-16) que

$$W_H = - \frac{e}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_S} \right) \quad \text{en eV} \quad \{4-17\}$$

donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica a frecuencia infinita.

La energía de enlace del polarón es la suma de la energía requerida para polarizar el medio y la pérdida de energía del elec-

trón y resulta

$$W_p = \frac{e}{8\pi\epsilon_0\epsilon_p r_p} \quad \text{en eV} \quad \{4-18\}$$

donde

$$\frac{1}{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \quad \text{y } r_p \text{ es el radio del polarón.}$$

Por otro lado, se encuentra que

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} R \quad \{4-19\}$$

Volviendo al mecanismo por el cual un electrón se mueve llevando su nube de polarización, la energía de activación del salto W_H resulta en ciertos casos límites (4-17),

$$W_H = \frac{1}{2} W_p$$

Los pequeños polarones son fuertemente dispersados por fonones ópticos y a $T \approx \frac{1}{2} \theta_D$ el camino libre medio para un polarón con energías térmicas es del orden del parámetro de red. Para temperaturas superiores, si el transporte de cargas es por saltos activados térmicamente, la movilidad es de la forma,

$$\mu = \left(\frac{e}{kT}\right) R^2 \cdot P \quad \{4-20\}$$

donde P está definido en {4-14}. La conductividad es entonces:

$$\sigma = \frac{n e^2}{kT} R^2 \cdot P \quad \{4-21\}$$

donde n es el número de iones MT en la forma reducida.

Mott (4-18) ha propuesto una modificación a este trabajo para poder aplicarlo a vidrios de óxido conteniendo iones MT con más de una valencia. Los iones están distribuidos al azar en la matriz vítrea: los iones que tienen un electrón extra pueden transferir la carga con su campo de polarización a un ión más altamente ionizado. Se arriba así a la fórmula para la conductividad de Mott:

$$\sigma = \frac{v_0 N e^2 R^2}{kT} c(1-c) \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad \{4-22\}$$

donde N es el número total de iones MT por unidad de volumen del vidrio y c es el porcentaje de ión MT en su estado reducido.

Sayer y col (4-19) estiman sin embargo, que es más correcto considerar el problema del transporte por saltos en régimen adiabá

tico. En este caso la conductividad viene dada por:

$$\sigma = v_0 \frac{N e^2 R^2}{kT} c(1-c)^{n+1} \cdot \exp\left\{-\frac{W(R)-W_D}{kT}\right\} \quad \{4-23\}$$

donde n se introduce a través del concepto de "volumen de correlación", y depende de la estructura del material; la energía de activación W(R) para la transferencia de carga resulta una función lineal de R,

$$W(R) = W(R_0) \left\{1 - \frac{\Theta_R}{T}\right\} \quad \{4-24\}$$

$$k\Theta_R = \frac{a^2 (\overline{\Delta R})^2}{2W(R_0)}$$

donde R₀ es la distancia de primeros vecinos, a es una constante y ΔR es la fluctuación en R.

La expresión de W(R) predice una energía de activación que decrece con la temperatura, lo cual ha sido observado fundamentalmente en vidrios con iones ferrosos.

1.4. VIDRIOS DE ÓXIDOS CON IONES METÁLICOS DE TRANSICIÓN

Los vidrios de óxidos conteniendo iones MT poseen características electrónicas que dependen fuertemente del vidrio base. Este tipo de vidrios se puede preparar a partir de distintos óxidos formadores (SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, etc.) y cantidades importantes de metales de transición (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W), que pueden incorporarse a la estructura vítrea en uno o más estados de valencia.

Mackenzie (4-19) en su trabajo sobre principios de preparación de semiconductores de óxidos, estableció las bases para su obtención, estudio y aplicación. Para obtener un vidrio de óxidos con propiedades electrónicas, la movilidad de los iones del vidrio debe ser despreciable. A temperaturas por debajo del intervalo de transformación se ha demostrado que la movilidad de los iones divalentes (Ca, Ba, Sr, Pb) y de otros iones metálicos de valencia más elevada, es extremadamente baja para todos los tipos de vidrios de óxido. Estos iones polivalentes, que permanecen inmóviles en la red, bloquean además el movimiento de algunos iones alcalinos que pueden ser portadores de corriente de tipo

iónica. Estos vidrios, de resistividad elevada, se utilizan como matriz vítrea inerte a la cual se incorporan uno o más óxidos se miconductores. El vidrio resultante es un material semiconductor por efecto de la disolución de un conductor electrónico en un di solvente vítreo aislante. La conductividad resultante depende en principio de la naturaleza y concentración del óxido conductor in corporado y de su interacción con la matriz vítrea. Un ejemplo lo constituye el fosfato de bario vítreo; esta sustancia forma una matriz con una movilidad de portadores bajísima y la incorpora- ción de un óxido como el V_2O_5 le proporciona los portadores elec- trónicos necesarios para convertirlo en un material semiconduc- tor.

Se han preparado numerosas composiciones de este tipo de vi drios con distintos óxidos formadores y iones MT, comprobándose la ausencia de electrólisis y de otros fenómenos típicos de los vidrios convencionales con óxidos alcalinos y conducción iónica.

Estos materiales presentan resistividades generalmente ba- jas a temperatura ambiente y energías de activación pequeñas, del orden de 1 eV. Son semiconductores de tipo n, de banda estrecha en los cuales los portadores están fuertemente localizados. El me canismo de transporte preferente es por saltos asistidos por fo- nones, y se ajustan en general al modelo de conducción por polaro- nes. Algunos presentan fenómenos de resistencia negativa, conmu- tación y memoria y su comportamiento electrónico es a menudo si- milar al de los semiconductores cristalinos de valencia mixta.

Las propiedades físicas y químicas de estos vidrios depen- den fundamentalmente de la composición del vidrio base.

Aunque la variedad de este tipo de vidrios es muy extensa, la mayoría de los esfuerzos de investigación se han volcado al es tudio de los vidrios que contienen vanadio y hierro.

1.4.1. VIDRIOS DE OXIDOS QUE CONTIENEN VANADIO

Numerosos autores han estudiado las propiedades eléctricas de vidrios con vanadio. El sistema que presenta características más interesantes es el $P_2O_5-V_2O_5$ (4-20, 4-28) aunque también se ha trabajado en vidrios basados en borato (4-29, 4-30).

En el primer trabajo importante publicado sobre este sistema, Baynton (4-20) sugiere que la conductividad eléctrica en los vidrios que contienen V_2O_5 depende de la proporción de vanadio presente en sus diferentes estados de valencia. Ha sido aceptado que estos materiales son conductores electrónicos en los cuales el mecanismo de transporte implica el intercambio de electrones entre iones V^{4+} y V^{5+} . Los estados de valencia más baja, V^{2+} y V^{3+} , pueden también tomar parte en el proceso, pero se ha probado por medidas de susceptibilidad magnética que el vanadio en estos vidrios está principalmente como V^{4+} y V^{5+} .

Se han estudiado la conductividad electrónica y las propiedades dieléctricas, aplicándose con éxito en la mayoría de los casos el modelo de conducción del pequeño polarón. Se ha observado (4-23) un cambio en la energía de activación a bajas temperaturas, que ha sido explicado como una transición entre un proceso de conducción por polarones con conservación exacta de la energía de la red a baja temperatura, y un proceso por saltos con cambios en el número de ocupación fonónica a altas temperaturas.

Los estudios de las propiedades en ca de estos vidrios (4-28) han conducido también a un modo de conducción polarónica y el comportamiento dieléctrico se interpreta en términos del modelo de relajación de Debye con una distribución ancha de tiempos de relajación. Los resultados son consistentes con el modelo de conducción en ca aplicado normalmente a semiconductores de banda ancha dopados con impurezas.

También se ha investigado (4-24) la posibilidad de correlacionar los datos eléctricos con los aspectos estructurales a través de medidas de absorción infrarroja, esbozándose algún modelo de coordinación de grupos fosfato y grupos vanadato.

Un aspecto importante de la teoría de conducción del pequeño polarón es que la conductividad depende de la relación redox V^{4+}/V_{total} . Existen muchos trabajos acerca del efecto de esta relación sobre las propiedades eléctricas de vidrios con iones MT.

En vidrios de P_2O_5 -BaO- V_2O_5 , se ha encontrado que la conductividad pasa a través de un máximo cuando la relación $V^{4+}/V_T=0.2$; para otros sistemas de fosfato, este máximo varía entre 0.1 y 0.2 (4-31 - 4-32). Sayer y Mansingh (4-25) han propuesto efectos de

repulsión coulombiana de corto alcance que modifican c en la ecuación {4-22} a $c(1-c)^q$ donde $q \sim 6$.

La aparición de microestructuras de fases separadas influye decisivamente sobre la conductividad, elevando en general la energía de activación de salto.

1.4.2. VIDRIOS DE OXIDO QUE CONTIENEN HIERRO

La mayor parte de los trabajos publicados sobre vidrios de óxidos conteniendo hierro se refieren también a sistemas de fosfato (4-33 - 4-36) aunque también hay algún trabajo sobre vidrios de silicato (4-37) y de borato (4-30).

Se han estudiado la conductividad en cc, el efecto termoeléctrico y las propiedades dieléctricas de estos materiales. La conductividad en cc pasa por un máximo para una relación $Fe^{2+}/Fe_T = 0.5$, tal como predice la ecuación de Mott. Se ha sugerido que el mecanismo de conducción corresponde a un proceso polarónico de difusión térmicamente activado, similar al propuesto para óxidos MT cristalinos (4-33) con electrones saltando de iones Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Los resultados de las medidas en ca son coherentes con los datos obtenidos en cc (4-34). La constante dieléctrica ϵ es independiente de la frecuencia y de la temperatura por debajo de la región de dispersión y existe una distribución de tiempos de relajación asociada con este proceso de dispersión.

Las medidas de conductividad cc (4-36) muestran que la misma depende fundamentalmente de la concentración de FeO; al aumentar el contenido de FeO, disminuye el espaciado entre iones MT y la energía de activación. La conductividad en ca tiene una dependencia del tipo $\sigma_{ca} \sim \omega^n$ con la frecuencia, con n entre 0.85 y 0.90, dependiendo del contenido de FeO.

Vaughan y Kinser (4-36) estudiaron el sistema $P_2O_5-Fe_2O_3-FeO$ como función del contenido total de hierro y de la relación redox. Los valores de la resistividad y la energía de activación a $200^\circ C$ mostraron una inversión alrededor de un valor del espaciado entre iones MT de 0.45 nm. Los vidrios con menos del 40% molar de P_2O_5 resultaron separados en fases, lo cual hace necesaria

una descripción estructural completa para ayudar a entender el mecanismo de conducción de estos vidrios.

En vidrios de silicato de plomo se han detectado dos procesos de relajación (4-37), que se interpretan, uno como debido a polarones saltando entre pares iónicos ferroso-férrico (a baja temperatura) y el otro a saltos polarónicos a lo largo de cadenas de iones hierro (a altas temperaturas).

1.4.3. VIDRIOS DE OXIDOS QUE CONTIENEN OTROS METALES DE TRANSICION

Sayer y Mansingh (4-25) han estudiado la dependencia de la conductividad con la temperatura y la frecuencia y las propiedades dieléctricas de vidrios semiconductores de fosfato basados en óxidos de V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo y W, completando el trabajo con medidas de absorción infrarroja y de RPE. Encontraron aplicable en general un modelo de conducción por polarones, donde la conductividad depende fuertemente del tipo de vidrio y del espaciado entre iones MT. No se observa dependencia del factor preexponencial $e^{-2\alpha R}$, lo cual sugiere como apropiada la aplicación de la teoría del pequeño polarón en su aproximación adiabática en este tipo de vidrios con contenidos altos de iones MT. Se encontraron diferencias características entre los espectros IR de los vidrios de V, Mo, W y Ti y los de Ni, Co y Cu, que se atribuyen a diferencias estructurales dentro de la matriz vítrea, que conducen en estos últimos vidrios a una dispersión más grande de fonones.

Austin (4-26) ha hecho una revisión de las evidencias de conducción por polarones en ferritas, vidrios con iones MT y óxidos MT cristalinos. El propone otro término de energía ΔU , aparte de W_H y W_D , en la energía de activación de salto, que surge del spin interno o del reordenamiento orbital dentro de los iones MT portadores de carga. La importancia de este término es grande para vidrios con hierro, donde el proceso de salto involucra un electrón (ión $3d^1$).

1.4.4. VIDRIOS DE OXIDOS QUE CONTIENEN COBRE

Los vidrios de cobre no han sido estudiados tan intensivamente como los de hierro y vanadio. Drake y col (4-38) publicaron el primer trabajo sobre conductividad en cc en los sistemas P_2O_5 -CaO-CuO y B_2O_3 -CaO-CuO, mientras estudiaban los fenómenos de conmutación en estos sistemas vítreos. La conducción está caracterizada por una energía de activación alta (~1 eV), que se supone gobernada por un mecanismo de saltos electrónicos entre sitios no idénticos. La energía de activación resulta demasiado grande para ser explicada por saltos polarónicos. Como apuntan Austin y Mott (4-16), el entorno de campo ligando es diferente para los iones Cu^+ y Cu^{2+} , por lo cual parte de la energía de activación W puede ser energía de excitación de portadores de un tipo de sitio a otro. Por otro lado, estos vidrios pueden ser conmutados a un estado de conductividad más alta con una energía de activación baja, del orden de 0.015 eV. Se supone en este caso que no sólo los entornos de los sitios son idénticos en este estado, sino que parece que no existe energía de polarón, probablemente debido a la extensión radial mayor de la función de onda de los iones cobre. Drake y Scanlan (4-39) discuten también el mecanismo de conducción en vidrios de fosfato de cobre, proponiendo que los iones Cu^+ y Cu^{2+} se encuentran en diferentes esferas de coordinación. Se supone que la extensión de los niveles de energía de estos estados es suficiente para producir algún solapamiento de niveles que hace posible la conducción por saltos polarónicos en estos niveles solapados. Estos autores encontraron que el efecto termoeléctrico en estos vidrios es independiente de la temperatura y su valor se encuentra entre 400-750 $\mu V/^\circ C$, dependiendo de la composición del vidrio.

Después de estos primeros trabajos han sido publicados unos pocos artículos más sobre las propiedades eléctricas de vidrios conteniendo cobre (4-25, 4-30, 4-40 - 4-48).

Ershov y col (4-42) han investigado el efecto del CuO sobre las propiedades eléctricas y el punto de reblandecimiento de vidrios de silicato de plomo, reemplazando PbO por CuO en cantidades de hasta el 20% molar. Se comprueba que la conductividad disminuye al agregar del 2-3% de CuO, y después aumenta entre uno y

dos órdenes de magnitud al agregar del 5-10% molar.

El cobre ha sido también estudiado en vidrios de fosfato con teniendo otros iones MT. Regan y Drake (4-41) han determinado efectos característicos de conmutación y memoria en el sistema P_2O_5 - CuO - V_2O_5 , mientras Sayer y Lynch (4-43) han trabajado sobre el efecto de la incorporación de cobre en las propiedades eléctricas y ópticas del sistema P_2O_5 - WO_3 .

Moridi y Hogarth han trabajado sobre el sistema P_2O_5 - CaO - CuO . Utilizando medidas de RPE (4-44) han probado experimentalmente que el cobre se encuentra en estos vidrios en forma de Cu^+ y Cu^{2+} , siendo la concentración de Cu^{2+} independiente de la temperatura. Asimismo, han analizado los bordes de absorción óptica de una serie de estos vidrios, comprobando que el llamado "gap óptico" de crece al aumentar el contenido de cobre. En su estudio sobre propiedades eléctricas, han determinado la conductividad en cc entre 300 y 620 K. Todos los vidrios con más del 5% molar de CuO , muestran conducción electrónica, observándose que la energía de activación depende de la temperatura y de la concentración de cobre en todos los vidrios. La independencia del contenido de Cu^{2+} con la temperatura es tomado como evidencia de una concentración cons tante de portadores de carga y de un proceso de conducción por po larones pequeños.

Tsuchiya y Moriya (4-47) han determinado la conductividad eléctrica y las propiedades dieléctricas de vidrios de fosfato de cobre. Paralelamente se ha determinado la resistencia hidrolítica de los mismos para comparar el poder de difusión de los iones cobre. Se encontró una conductividad mixta (iónica y electrónica) a pesar de que estos vidrios tienen un único componente que contribuye a la conducción. Este comportamiento se interpreta suponiendo que el ión Cu^+ puede existir en sitios con fuerzas de enlace diferentes.

1.5. OBJETO DEL TRABAJO

El objeto de este trabajo es realizar un estudio completo de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios de fosfato de bario conteniendo cobre como único ión MT. Para ello se utili-

zan técnicas tradicionales de medidas eléctricas en corriente continua y en corriente alterna; algunas otras técnicas instrumentales complementarias (MET, rayos X, espectrofotometría IR) se usan para aclarar aspectos estructurales y verificar su estrecha dependencia con las propiedades de conducción.

El objetivo fundamental es determinar el carácter de la conducción en este tipo de vidrios, las posibles propiedades de conmutación, el comportamiento dieléctrico y el mecanismo que rige el proceso de conducción tanto en corriente continua como alterna. Se estudia asimismo la influencia de fenómenos de cambios estructurales en el entorno local, separación de fases y cristalización sobre estas propiedades.

2. EL SISTEMA P_2O_5 -BaO-CuO

De los tres óxidos de fósforo conocidos, P_2O_3 , P_2O_4 y P_2O_5 , sólo el pentóxido forma vidrio.

Como los vidrios de borato, estos vidrios son de poco interés comercial debido a su reactividad con la humedad atmosférica. Sin embargo, existen algunos vidrios fosfóricos de interés técnico: vidrios ópticos crown constituidos fundamentalmente por P_2O_5 y BaO, vidrios de fosfato de calcio con propiedades de transmisión en el ultravioleta, vidrios con altos contenidos de hierro que transmiten bien en el visible y absorben en el infrarrojo y otros que han sido desarrollados para usar en contacto con FH, que ataca fuertemente a todos los vidrios de silicato.

El P_2O_5 sólo se utilizaba como componente minoritario en algunos vidrios, hasta la aparición y desarrollo de los vidrios semiconductores. Las redes vítreas de P_2O_5 , puro o con óxidos aleálinotérreos RO, son la base de los vidrios con iones MT que presentan mejores propiedades eléctricas.

Las unidades básicas de los vidrios y cristales de fosfatos son los tetraedros fósforo-oxígeno. Sin embargo, y a diferencia de los otros formadores de red tetravalentes, el fósforo tiene un enlace doble con uno de los átomos de oxígeno circundantes. Parce entonces probable que la estructura del P_2O_5 vítreo sea una

red tridimensional de estos tetraedros fósforo-oxígeno, donde cada tetraedro está ligado a otros dos, dado que el oxígeno del enlace doble resulta oxígeno no-puente. La estructura del P_2O_5 difiere así de la de los otros formadores de red importantes, B_2O_3 y SiO_2 , en los cuales todos los oxígenos son oxígenos puente. Es también posible que existan capas de tetraedros $\{PO_4\}$ en algunos vidrios de fosfato, pero no hay evidencias directas de ello.

Las regiones de formación de vidrio en sistemas binarios $P_2O_5-R_2O$ y P_2O_5-RO han sido determinadas por Elyard (4-49) e Imaoka (4-50). En todos los sistemas el intervalo de formación de vidrio es continuo desde el P_2O_5 puro hasta el contenido máximo de modificador (~60% molar), sin que se hallen regiones de inmiscibilidad estable. Esta ausencia de inmiscibilidad ha sido explicada teniendo en cuenta la fuerte intensidad de los enlaces P-O, comparativamente mayor que la de los enlaces B-O y Si-O. Sin embargo, en fosfatos simples han sido detectadas microseparaciones de fases.

Cuando se agregan óxidos alcalinos y alcalinotérreos al P_2O_5 , presumiblemente la red de fosfato se rompe de la misma forma que en los vidrios de silicato, aunque estos vidrios no han sido estudiados con mucho detalle, salvo las composiciones de metafosfato. Son relativamente escasos los estudios de rayos X de vidrios de fosfatos simples. Biscoe y col (4-51) han probado que en el metafosfato de calcio los átomos de fósforo están rodeados por cuatro oxígenos y los de calcio por siete. El ángulo de enlace P-O-P es aproximadamente de 140° y el número de estos enlaces es mayor para menores contenidos de calcio.

En los vidrios de metafosfato con relación molar uno es a uno de óxido alcalino o alcalinotérreo a P_2O_5 , cada tetraedro $\{PO_4\}$ está ligado a otros dos tetraedros, mientras un oxígeno por tetraedro está asociado con un ión metálico. Esta estructura conduce a cadenas largas de tetraedros, cuya existencia ha sido confirmada por estudios de rayos X (4-52). Cuando la cantidad de oxído modificador aumenta, la longitud media de las cadenas disminuye y eventualmente aparecen anillos de tetraedros $\{PO_4\}$.

Es interesante notar, sin embargo, que para los vidrios de los sistemas P_2O_5-RO , al aumentar el contenido de RO aumenta la temperatura de deformación y disminuye el coeficiente de dilatación térmica. Estos efectos indican que la estructura se vuelve más rígi-

da y por lo tanto el vidrio más estable, y no son fácilmente conciliables con el modelo estructural generalmente aceptado de que la adición de RO causa la rotura progresiva de la red originalmente continua de tetraedros $\{PO_4\}$. Algunas explicaciones tentativas han sido esbozadas para estos efectos anómalos (4-49).

Como ya se ha dicho, la obtención de vidrios con propiedades de semiconducción requiere que la movilidad de los iones del vidrio sea despreciable. Los vidrios de fosfato conteniendo óxidos RO conducen a matrices vítreas de resistividad alta y con una movilidad de portadores bajísima; la incorporación de un óxido MT proporciona los portadores electrónicos necesarios para conseguir un material con propiedades eléctricas interesantes.

Para realizar el estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios con altos contenidos de cobre, se ha elegido el sistema P_2O_5 -BaO-CuO. El intervalo de composiciones estudiado es muy amplio, abarcando toda la zona de formación de vidrio en la recta definida en el diagrama ternario por el porcentaje constante del 15% molar de BaO.

Después de las fusiones realizadas para determinar los límites de formación de vidrio sobre esta recta, el sistema de composiciones a investigar quedó definido por la fórmula $(85-x)P_2O_5$ -15BaO-xCuO, con $x=10$ -40% molar.

3. TECNICAS EXPERIMENTALES

El estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios del sistema P_2O_5 -BaO-CuO se ha abordado mediante técnicas de medidas eléctricas con corrientes continua y alterna.

Aunque el volumen fundamental de información se ha obtenido a partir de las medidas eléctricas, también se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión (MET), la difracción de rayos X y la espectrofotometría infrarroja. Estas técnicas complementarias han servido para explicar y comprobar modelos estructurales y fenómenos relacionados con o causados por el proceso de conducción, tales como separaciones de fases y cristalizaciones.

3.1. MEDIDAS ELÉCTRICAS

Se ha procurado realizar todos los ensayos en las mismas condiciones experimentales, empleando muestras de la misma simetría, el mismo sistema de unión con los electrodos y circuitos equiparables. Se ha utilizado siempre el mismo tipo de electrodo, preparado por deposición en vacío de oro metálico y sometido a un proceso posterior de recocido para aumentar su estabilidad.

Las técnicas de medidas eléctricas se pueden dividir en dos grupos de acuerdo con el tipo de corriente empleada, continua o alterna.

3.1.1. MEDIDAS ELECTRICAS EN CORRIENTE CONTINUA

Se han realizado varios tipos de ensayos que se pueden dividir en:

- 3.1.1.1. Medidas de conductividad en función del tiempo y de la temperatura.
- 3.1.1.2. Obtención de las curvas de polarización y despolarización térmicamente estimuladas, CPTE y CDTE.
- 3.1.1.3. Medidas de resistencia negativa y efectos de conmutación.
- 3.1.1.1. Medidas de conductividad en función del tiempo y de la temperatura.

Los vidrios tradicionales, que conducen por un mecanismo de difusión iónica, se distinguen por su comportamiento en función del tiempo frente a un campo aplicado.

Las medidas de conductividad en función del tiempo brindan una idea previa sobre la naturaleza de los portadores de carga predominantes en un determinado vidrio; la forma de la curva de descarga da información acerca del carácter electrónico o iónico del material.

Sin embargo los resultados de estas medidas no son determinantes del carácter de la conducción, ya que existen vidrios iónicos que presentan polarizaciones muy bajas. Por otra parte, la mayoría de los vidrios semiconductores de óxidos MT, que conducen electrónicamente, muestran polarización en un intervalo deter

minado de temperaturas, aunque provocada por causas diferentes que en los vidrios iónicos, normalmente por la presencia de niveles de atrapamiento electrónico.

En este trabajo se ha utilizado el equipo de medidas de conductividad normalmente empleado en ensayos conductimétricos. El esquema completo, que incluye el circuito, el horno y la célula de medida, se muestra en la Fig. 4-4.

El voltímetro utilizado como detector de corriente es un DC Null-Voltmeter, Hewlett-Packard, modelo 419A. Un voltímetro de elevada impedancia interna marca Tekelec, modelo 365A, que se sitúa en los bornes de la muestra, sirve para controlar la tensión constante suministrada por una fuente de alimentación.

Después de introducir la célula de medida en el horno eléctrico y una vez conseguidas las condiciones isotérmicas, se obtienen los valores de la intensidad de corriente en función del tiempo.

La conductividad σ se calcula a través de,

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{e}{s} = \frac{V_m}{V} \frac{e}{R_c S} \quad \{4-25\}$$

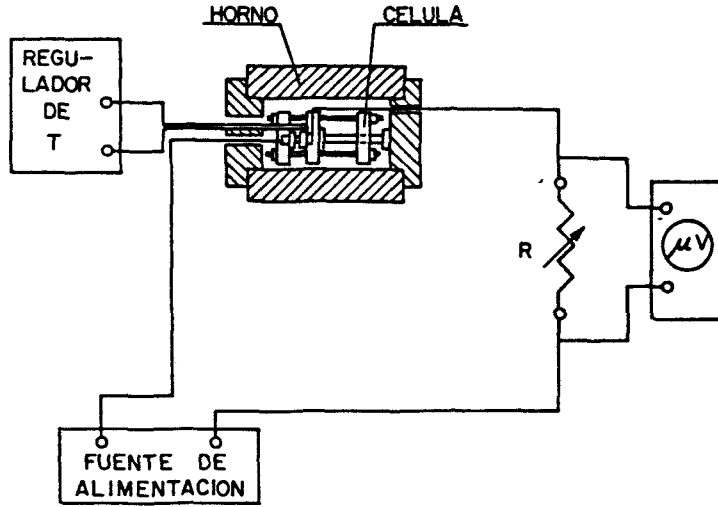
donde V es el voltaje aplicado, V_m el voltaje sobre la muestra, R_c la resistencia de carga, e el espesor de la muestra y S su superficie.

Utilizando el mismo dispositivo de medida se pueden obtener las curvas de conductividad en función de la temperatura. A partir de las mismas se derivan las energías de activación del proceso de conducción.

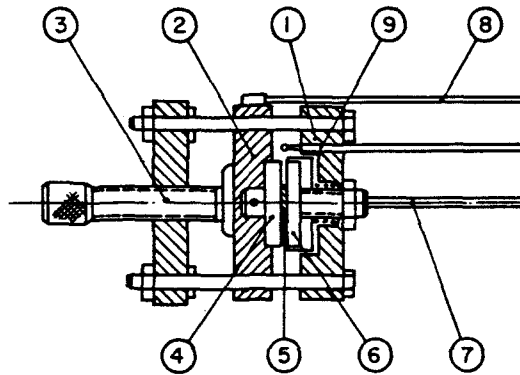
Las medidas se realizan con una velocidad constante de calentamiento en el intervalo de temperaturas adecuado para cada tipo de vidrio.

3.1.1.2. Corrientes de polarización y despolarización térmicamente estimuladas (CPTE/CDTE).

Esta técnica, usada ampliamente en conductores iónicos clásicos de haluros alcalinos, se utiliza en la actualidad en el estudio de vidrios iónicos y dispositivos semiconductores. A través de su aplicación es posible obtener información acerca de la naturaleza de los portadores de carga así como de los nive-



a)



- | | |
|----------------------------------|-----------------------------|
| ① SOPORTE DEL ELECTRODO FLOTANTE | ⑥ ELECTRODO FLOTANTE |
| ② SOPORTE DEL ELECTRODO FIJO | ⑦ VARILLA RIGIDA CONDUCTORA |
| ③ TORNILLO DE APRIETE | ⑧ VARILLA RIGIDA CONDUCTORA |
| ④ ELECTRODO FIJO | ⑨ TERMOPAR |
| ⑤ MUESTRA | |

b)

Fig.4-4.- a) Esquema del circuito de medidas de la conductividad. b) Célula de medidas.

les de atrapamiento en materiales aislantes y/o semiconductores.

En este trabajo se ha realizado un estudio experimental preliminar con el objeto de explicar los fenómenos de polarización que se detectan a temperatura ambiente en la mayoría de las composiciones estudiadas.

El equipo de medida consta de un crióstato de Oxford Instruments, modelo DN 1704, un regulador digital de temperaturas Oxford Instruments, modelo DTC 2, una fuente de alimentación y un electrómetro Keithley 619A.

La muestra se coloca dentro de la cámara del crióstato y se hace vacío para eliminar el oxígeno, cuya presencia falsearía las medidas. A continuación se hace pasar una corriente de N_2 para establecer una atmósfera inerte. La muestra se enfría rápidamente hasta $T \sim 100K$ sin campo eléctrico aplicado; cuando se alcanza esta temperatura, se conecta una tensión de 100 V y se calienta hasta temperatura ambiente a una velocidad constante de ~ 1 K/min. Midiendo la intensidad de corriente en función de T se obtiene la curva de corriente de polarización térmicamente estimulada CPTE.

Continuando el proceso, se vuelve a enfriar rápidamente la muestra hasta $T \sim 100K$, esta vez con el campo eléctrico aplicado. Al llegar a esta temperatura se suprime el campo y se vuelve a calentar a una velocidad de ~ 1 K/min.

Midiendo la intensidad de corriente, de signo contrario a la corriente de polarización, en función de T durante el calentamiento se obtiene la curva CDTE, de corriente de despolarización térmicamente estimulada.

3.1.3.3. Medidas de resistencia negativa y conmutación.

Mediante la aplicación de campos eléctricos suficientemente altos la mayoría de los vidrios semiconductores cambian su comportamiento electrónico, apareciendo fenómenos de resistencia negativa y de memoria, asociados con cambios estructurales diversos como reordenamientos reticulares y cristalizaciones.

El equipo utilizado para este tipo de ensayos es el descrito en la Fig. 4-4, modificado intercalando una resistencia de carga de alta potencia, para proteger los aparatos de medida, equilibrar

los efectos del campo aplicado sobre la muestra y controlar el proceso de resistencia negativa.

La tensión, de 0 a 600 V y 5A, es suministrada por una fuente de alimentación SCR Power Supply de elevada potencia. Elevando la tensión progresivamente se obtiene la curva I-V punto a punto. Los valores del tramo de resistencia negativa se controlan mediante la resistencia de carga.

En este trabajo se han realizado ensayos a temperatura ambiente y a 168°C.

3.1.2. MEDIDAS ELECTRICAS EN CORRIENTE ALTERNA

A través de medidas en corriente alterna se han determinado la conductividad total σ_t , la constante dieléctrica ϵ' y la tangente de pérdidas $\text{tg } \delta$, en función de la temperatura y de la frecuencia.

Estas medidas se realizaron utilizando el método de dos puntos. La muestra se sitúa dentro de una célula, presionada por ambas caras por electrodos de latón pulidos y perfectamente limpios. La misma célula se utiliza para las medidas a temperatura ambiente y a alta temperatura.

Las medidas se obtienen mediante el sistema tradicional de puente de corriente alterna. Para las determinaciones realizadas a frecuencia fija de 1 kHz y en función de la temperatura, se utilizó un puente Wayne-Kerr-Un.Bridge B224. Las medidas en función de la frecuencia se llevaron a cabo con un analizador de impedancias Hewlett-Packard, modelo 4192A.

Ambos equipos permiten obtener directamente los valores de la capacidad, tangente de pérdidas y conductancia de la muestra.

La constante dieléctrica ϵ' se calcula a partir de,

$$\epsilon' = \frac{C_m}{C_0} = \frac{C_p - C_{sm} - C_0}{C_0} \quad \text{y} \quad C_0 = \epsilon_0 \frac{s}{e} \quad \{4-26\}$$

donde C_m , C_p , C_{sm} y C_0 son respectivamente, las capacidades de la muestra, la capacidad medida, la capacidad en aire y la capacidad en vacío, ϵ_0 es la permitividad del vacío y e y s el espesor y superficie de la muestra.

Utilizando los valores de ϵ' , y $\text{tg } \delta$, la conductividad σ_t se

obtiene a través de,

$$\sigma_t = 2\pi \nu \cdot \operatorname{tg} \delta \quad \epsilon' \quad \epsilon_0 \quad \{4-27\}$$

donde ν es la frecuencia.

3.2. ESPECTROFOTOMETRÍA INFRARROJA

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 580B, a partir de muestras diluídas en BrK y prensadas en forma de pastillas.

3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los diagramas de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Phillips, modelo PW-1050/PW-1051, utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda_1=0.154051$ nm) y filtro de níquel, sobre muestra masiva.

3.4. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN (MOR)

El estudio microscópico de las muestras conmutadas se realizó con un fotomicroscopio II-Zeiss de luz reflejada, con cámara automática incorporada.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Las microfotografías de MET se tomaron con un microscopio Siemens 51, usando réplicas de carbón de superficies frescas de fractura atacadas con FH al 2% durante 30 segundos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

El estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios del sistema $(85-x)P_2O_5-15BaO-xCuO$, ($x=10-40\%$ molar), se ha realizado sobre tres series de vidrios, denominadas S1/i, SR/i y S2/i. Las dos primeras series se prepararon a partir de PO_4H_3 , CO_3Ba y CuO de calidad de reactivos; en la serie S2/i el fósforo

se incorporó como $\text{PO}_4\text{H}(\text{NH}_4)_2$.

Los vidrios se fundieron en crisoles de porcelana en horno eléctrico. En todos los casos se hizo reaccionar en primer lugar la materia prima fosfórica con el carbonato bórico, manteniendo la mezcla a $T \sim 350^\circ\text{C}$ hasta la pérdida casi total del agua y/o NH_3 ; se incorporó después el CuO , subiendo la temperatura hasta 950 a 1050°C y estabilizándola entre 0.5 y 1 hora, según la materia prima utilizada y la composición. En el caso de la serie S2/i se utilizaron tiempos más cortos debido a la fuerte volatilización de P_2O_5 por encima de 800°C , lo cual produjo en algunos casos vidrios con burbujas por falta de afinado.

Los fundidos se colaron sobre placas de latón precalentadas a 400°C y se recocieron entre 400 y 450°C . Este procedimiento se utilizó para minimizar las fracturas producidas por tensiones térmicas, debidas a altos coeficientes de dilatación de este tipo de vidrios.

Las tres series fueron fundidas en atmósfera de aire y constan de las mismas composiciones teóricas. Se han utilizado diferentes materias primas fosfóricas de partida y sustancias reductoras (1% de azúcar en la serie SR/i) para obtener vidrios con diferentes relaciones redox $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{\text{total}}$.

Las muestras en forma de discos de 1 cm de diámetro y de 1 a 2 mm de espesor, fueron cortadas y pulidas, evitando la hidratación superficial.

Después de limpiarse cuidadosamente, se prepararon los contactos de oro por deposición en vacío y se recocieron a 200°C para aumentar la estabilidad del depósito metálico.

Las densidades de todas las muestras se midieron por el método del empuje hidrostático, usando tetracloroetileno.

4.2. ANÁLISIS QUÍMICOS

Se han realizado los análisis químicos completos de los vidrios por métodos analíticos convencionales.

El P_2O_5 se ha determinado por gravimetría con mixtura magnésiana, pesándose como producto final el pirofosfato de magnesio. El BaO se analizó por gravimetría en medio sulfúrico con SO_4Ba .

La determinación analítica de los contenidos de cobre se realizó a través de dos caminos: espectrometría de absorción atómica, que permite conocer el porcentaje total de cobre, y un método volumétrico con Complexona III a partir del cual se puede conocer el porcentaje de Cu^{2+} y de cobre total. Ambos métodos fueron contrastados y los resultados coinciden dentro del 5%. El procedimiento detallado se describe en los apartados 3.1.2. y 3.2.3. del capítulo 5.

Las composiciones teóricas de todos los vidrios y los resultados analíticos de los contenidos de Cu total y de la relación Cu^+/Cu_t se muestran en la Tabla 4-1

TABLA 4-1

MUESTRA	Composición teórica (% mol)			Resultados analíticos	
	P_2O_5	BaO	CuO	CuO (% mol)	Cu^+/Cu_t
S 1/1	75	15	10	10.4	0.38
S 1/2	70	15	15	16.1	0.34
S 1/3	60	15	25	25.0	0.13
S 1/4	50	15	35	35.4	0.02
S 1/5	45	15	40	40.5	0.04
S R/1	75	15	10	12.3	0.39
S R/2	70	15	15	16.9	0.31
S R/3	60	15	25	25.0	0.08
S R/4	50	15	35	35.5	0.04
S R/5	45	15	40	40.0	0.04
S 2/1	75	15	10	12.6	0.21
S 2/2	70	15	15	19.6	0.06
S 2/3	60	15	25	29.5	0.09
S 2/4	50	15	35	36.5	0.03

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

El estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios con altos contenidos de cobre se ha planteado en el sistema P_2O_5 -BaO-CuO, elegido por las características inertes de la matriz de fosfato de bario, y la baja movilidad iónica de portadores en la misma.

Las propiedades eléctricas de vidrios conteniendo óxidos MT dependen estrechamente de la relación ión oxidado/ión reducido del elemento de transición. Para estudiar esta dependencia se prepararon tres series de vidrios de composiciones análogas, en condiciones diferentes, a fin de lograr un intervalo amplio de concentraciones de Cu^+ .

5.1. MEDIDAS EN CORRIENTE CONTINUA

A través de diferentes ensayos en corriente continua ha sido posible esclarecer una parte importante del proceso de conducción y del mecanismo que lo gobierna.

Las medidas de conductividad en función del tiempo a voltaje y temperatura constantes, junto a la determinación de las curvas de polarización y despolarización térmicamente estimuladas han permitido establecer el carácter electrónico-iónico de la conducción.

A través de medidas de la conductividad en función de la temperatura, se han determinado las energías de activación del proceso de conducción en los diferentes vidrios y la dependencia de estas conductividades y energías con la relación redox Cu^+/Cu_+ .

Las curvas intensidad-voltaje (I-V) se obtuvieron en condiciones isotérmicas y se han comprobado fenómenos de conmutación, con la aparición posterior de separación de fases y cristalizaciones.

5.1.1. CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DEL TIEMPO

La dependencia de la conductividad con el tiempo varía críticamente con el carácter de los portadores de carga.

La Fig. 4-5 muestra esquemáticamente el comportamiento de un vidrio electrónico y otro iónico en función del tiempo. Pueden dis

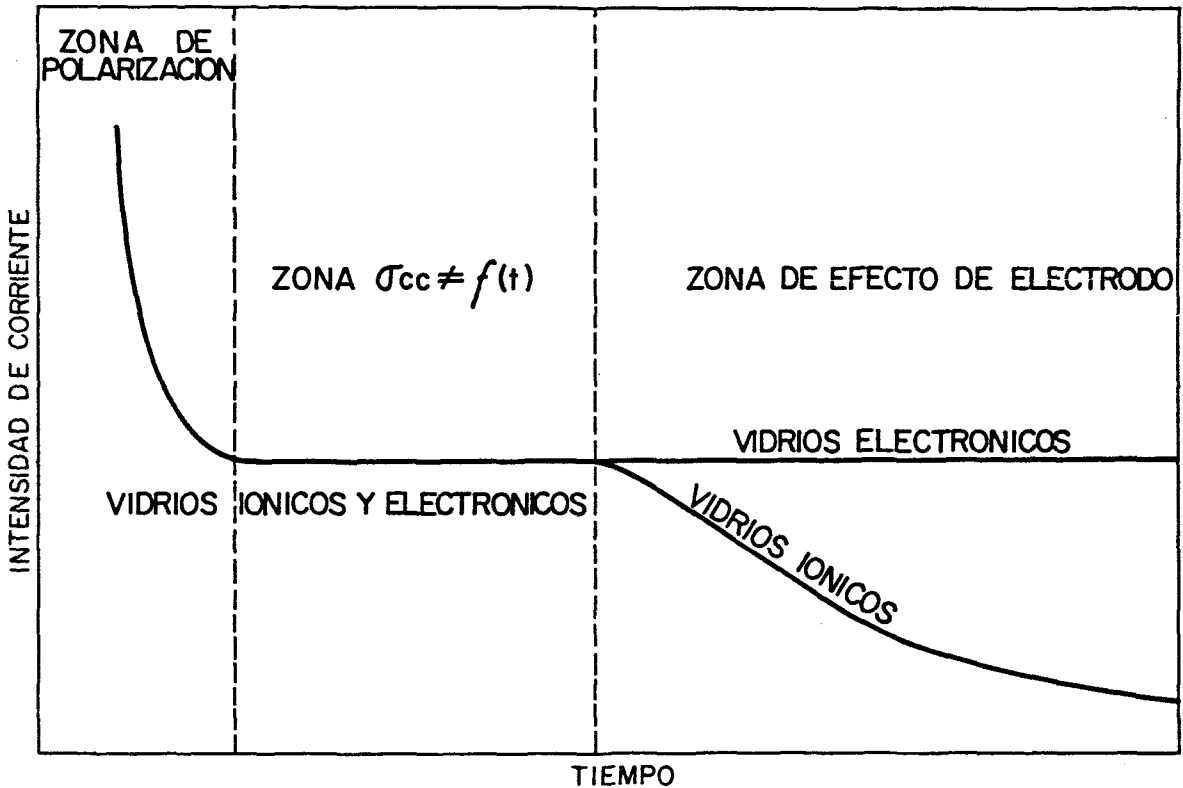


Fig. 4-5.- Esquema de comportamiento de vidrios electrónicos y iónicos en función del tiempo.

tinguirse tres regiones:

- a) Un fuerte decaimiento inicial producido por un proceso de relajación iónica en el caso de conducción iónica; en semiconductores electrónicos esta polarización se explica por un proceso de relajación dieléctrica.
- b) La segunda región corresponde a la verdadera conductividad en corriente continua, y en ella σ_{cc} es independiente del tiempo (4-57, 4-58). En la actualidad existen dos técnicas capaces de determinar esta conductividad real σ_{cc} : las curvas CPTe y CDTE por un lado, y las medidas de impedancias y su representación en el diagrama de Argan por otro.
- c) En la tercera región en los vidrios iónicos se observa una disminución de σ_{cc} con t , hasta hacerse asintótica, provocada por un efecto de bloqueo de electrodos. En los vidrios electrónicos, en cambio, la conductividad permanece independiente del

tiempo y no se observan efectos electrónicos.

Existen numerosos vidrios electrónicos que no presentan, a temperatura ambiente, polarización en el tramo inicial. La aparición de la misma depende de la naturaleza del vidrio y de la temperatura a la que se realiza el ensayo. En los vidrios semiconductores de óxidos MT tradicionales, con Fe y V, este efecto aparece alrededor de 250°K.

En la Fig. 4-6 se presenta el comportamiento del vidrio SR/2 en función del tiempo, en un ensayo realizado a una temperatura

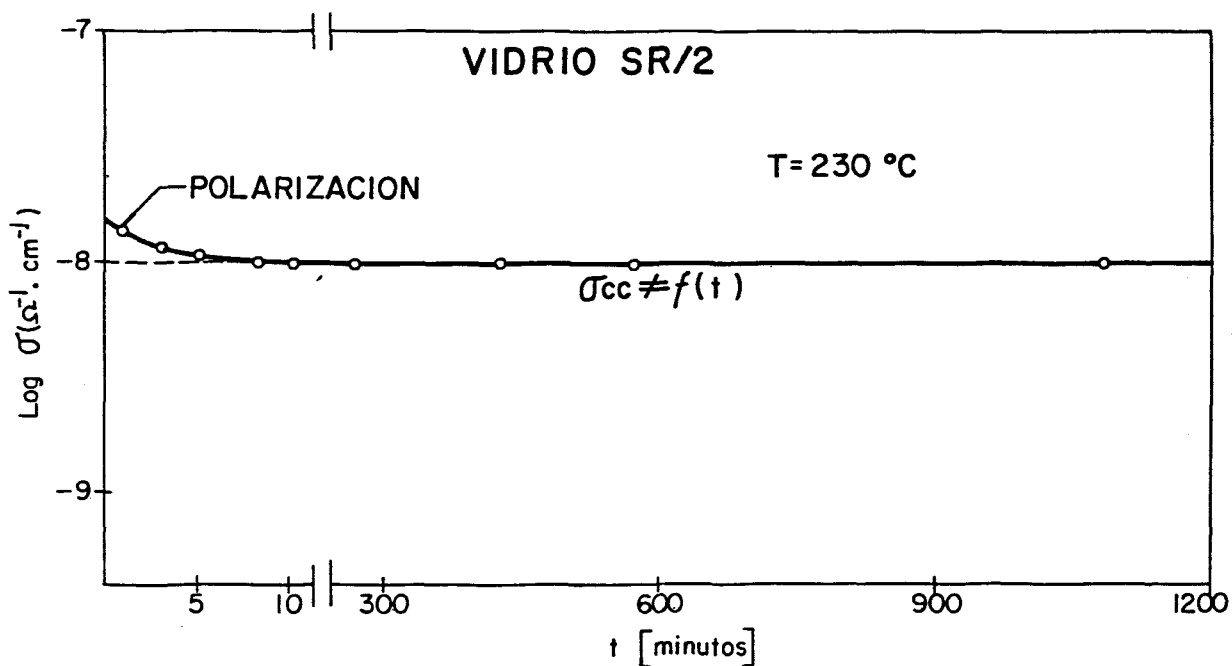


Fig. 4-6.- Conductividad del vidrio SR/2 en función del tiempo.

constante a 230°C y a una tensión constante de 1 V. Las curvas σ - t obtenidas para diferentes vidrios son totalmente equivalentes.

El análisis de la figura muestra una ligera polarización durante los primeros diez minutos. El decaimiento observado en la corriente es pequeño debido a que el método de medida es mucho más lento que la velocidad de polarización. A partir de los diez minutos, y durante las 18 horas del ensayo, la corriente permanece estable, indicando que el mecanismo de conducción es predominantemente electrónico. Es posible que la polarización inicial observa

da sea provocada por la presencia de niveles de atrapamiento, como sugieren también las curvas CPTE, aunque no se descarta una pequeña contribución iónica por migración de iones Cu^+ .

5.1.2. CORRIENTES DE POLARIZACION Y DESPOLARIZACION TERMICAMENTE ESTIMULADAS (CPTE/CDTE)

En la mayoría de los vidrios estudiados se observa una polarización inicial en las medidas efectuadas en corriente continua en un intervalo amplio de temperaturas. Este fenómeno sugiere la existencia de un proceso de relajación dieléctrica en corriente continua; las curvas CPTE y CDTE pueden aclarar diversos aspectos de este fenómeno.

En la Fig. 4-7 se presentan las curvas CPTE y CDTE del vidrio S2/1. Los ensayos se realizaron en las condiciones descritas en el apartado 3.1.1.2., entre 100 y 300 K, a velocidades de calentamiento de 1.08 y 1.11 K/min respectivamente.

El análisis de ambas curvas se realiza por separado.

3.1.2.1. Corriente de polarización térmicamente estimulada (CPTE).

Este fenómeno es explicado por Simmons y Taylor (4-59) como el producto de una transición desde un modo de conducción en estado no-estacionario a bajas temperaturas, que afecta a toda la masa del vidrio, a un proceso de estado estacionario limitado al electrodo. La temperatura a la cual se produce la transición que se detecta como un máximo en la corriente, corresponde a un tiempo de relajación dieléctrica (TRD) comparable con el tiempo experimental, determinado por la velocidad de calentamiento.

Las curvas CPTE pueden suministrar información sobre la naturaleza de los portadores de carga (iones o electrones/huecos) del vidrio y también sobre liberación térmica de electrones, huecos o iones atrapados y existencia de polarización orientacional dipolar o por carga espacial.

Los valores obtenidos para la temperatura del máximo, $T_m=280\text{K}$, indican que se trata de un proceso de liberación térmica de electrones atrapados, fenómeno que aparece frecuentemente en materiales electrónicos (4-60). A partir de T_m se puede obtener informa-

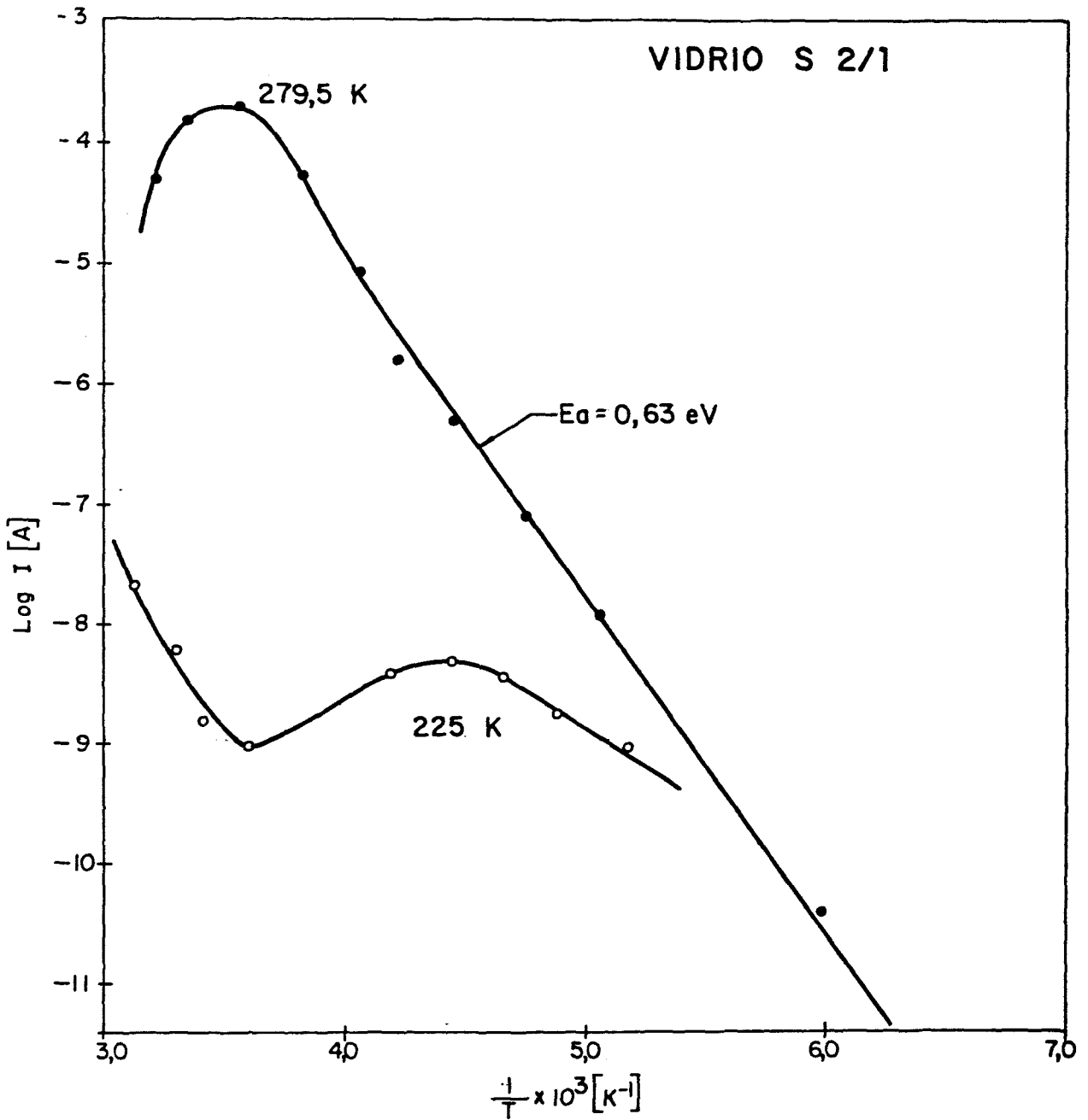


Fig. 4-7.- Corrientes de polarización y despolarización térmicamente estimuladas. ● CPTe, ○ CDTe.

ción acerca de los estados de atrapamiento en la banda de energías prohibidas del semiconductor.

El análisis de Simmons y Taylor (4-59) extendido a la teoría de las corrientes estimuladas térmicamente depende de tres suposiciones básicas: a) la corriente introducida desde los contactos

hacia el interior del semiconductor es despreciable, b) el nivel de Fermi coincide con el nivel de atrapamiento y c) el nivel de atrapamiento es discreto.

Gupta y Overstraeten (4-61) han ampliado este análisis al caso en que los niveles de Fermi y de atrapamiento son cercanos en energía pero no coincidentes. Estos autores deducen que T_m depende de la velocidad de calentamiento, de la densidad de estados de atrapamiento ocupados y de la energía efectiva de atrapamiento.

La energía de atrapamiento se obtiene a partir de la pendiente de la curva $\log I$ frente a $1/T$ en la región de $T < T_m$. Para el vidrio S2/1 la energía de atrapamiento resulta $E_a = 0.63$ eV.

A partir de los valores de la velocidad de calentamiento, del campo aplicado y de T_m es posible calcular la densidad de estados atrapados ocupados.

El análisis de los resultados de la curva CPTe indica el carácter predominantemente electrónico de los vidrios estudiados.

En la próxima etapa del trabajo se proyecta realizar un análisis detallado del fenómeno CPTe en función de la composición y de la velocidad de calentamiento con objeto de determinar la estructura de la densidad de estados de atrapamiento y la naturaleza de estos niveles de atrapamiento.

5.1.2.2. Corriente de despolarización térmicamente estimulada (CDTE).

Esta técnica se utiliza corrientemente para determinar la concentración dipolar en monocristales de haluros alcalinos y es capaz de detectar densidades de dipolos del orden de 1 p.p.m. Una de sus ventajas fundamentales consiste en que la detección de la corriente, en este caso negativa, se realiza a campo nulo, lo cual permite obtener niveles bajos de ruido y aumentar considerablemente la sensibilidad.

La aparición de un máximo en la curva CDTE indica la existencia de una contribución iónica o dipolar a la conducción. La diferencia entre ambas reside en la temperatura a la cual aparece este máximo. Para una contribución dipolar el pico se sitúa entre 200 y 300 K, mientras que para un proceso iónico el máximo aparece a mayores temperaturas (4-62).

En los vidrios semiconductores tradicionales (Fe, V) no se han detectado picos de CDTE, lo que confirma el carácter puramente electrónico de los mismos. Sin embargo, Dutta y Day (4-60) han observado la aparición de máximos de CDTE atribuidos a movilidad iónica en vidrios conteniendo antimonio.

La curva CDTE del vidrio S2/1, Fig. 4-7, muestra un pico situado a 225 K, lo cual indica una contribución dipolar al proceso de conducción.

El Cu^{2+} tiene una estructura electrónica $3d^9$, lo cual implica una fuerte asimetría, responsable del efecto Jahn-Teller. Esta falta de simetría puede favorecer la polarización del ión cúprico y podría justificar la aparición de la contribución dipolar observada.

Una serie de medidas exploratorias en diferentes condiciones, realizadas en una cámara climática en los vidrios S1/2, S2/2 y SR/2 permitió apreciar la existencia de otro pico de despolarización a temperaturas más altas, entre 320 y 375 K, lo cual indica una contribución iónica a la conducción.

En el sistema P_2O_5 -BaO-CuO el único ión que puede dar origen a conducción iónica es el Cu^+ , ya que el Cu^{2+} está más fuertemente ligado a la red debido a su mayor carga y poder polarizante y el Ba^{2+} , por su parte, tiene una movilidad bajísima en la red de fosfato y es muy improbable que actúe como portador de carga.

El estudio detallado y la identificación cierta de los dipolos y iones responsables de las contribuciones dipolar y iónica debe hacerse a partir de la determinación de las curvas CDTE en función de la composición y de la velocidad de calentamiento. Del análisis de los picos de estas curvas es posible obtener la concentración de dipolos y de portadores iónicos de carga del material (4-62).

Este comportamiento, unido a otros indicios que se discuten en los próximos apartados, como la dependencia de la conductividad y la resistencia hidrolítica con la relación Cu^+/Cu_t , puede indicar la existencia de dos sitios diferentes, con distintas energías de enlace para el ión Cu^+ . La confirmación de este extremo necesita, sin embargo, un estudio más detallado.

Los resultados obtenidos a partir de las curvas CPTe y CDTE indican que el carácter de la conducción en estos vidrios es predominantemente electrónico, con pequeñas contribuciones dipolares y iónicas.

5.1.3. CONDUCTIVIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Las medidas de conductividad en función de la temperatura se realizaron con una velocidad constante de calentamiento de 2,5K/min, entre temperatura ambiente y 320-380°C según la composición.

En todos los vidrios se observa una disminución inicial de la conductividad con la temperatura, resultado del efecto de polarización inducido por el proceso de relajación dieléctrica.

En la Fig. 4-8 se presentan las gráficas semilogarítmicas de la conductividad frente al inverso de T, correspondientes a los vidrios de la serie SR/i.

La limitación en el intervalo de temperaturas utilizado surge de la dificultad de medir intensidades de corriente menores que 10^{-12} A con el equipo disponible.

En la mayoría de los vidrios el comportamiento de $\log \sigma$ frente a $10^3/T$ se aparta de la linealidad a bajas temperaturas ($T < 400$ K), lo cual indica una dependencia térmica de la energía de activación del proceso de conducción.

Las energías de activación de alta temperatura han sido calculadas por el método de mínimos cuadrados, a partir de las pendientes de las gráficas en el intervalo más alto de temperaturas medidas, suponiendo una dependencia del tipo,

$$\sigma = a \exp (-W/kT)$$

acorde con la ecuación para la conductividad de Mott, {4-22}.

Los valores de W para las series S1/i y SR/i se recogen en la Tabla 4-2.

Las energías de activación de alta y baja temperatura han sido interpretadas en vidrios de vanadio (4-25) como las energías de salto del polarón W_H y la energía de desorden W_D propuestas por Austin y Mott (4-16) como componentes de la energía W,

$$W = \frac{1}{2} W_D + W_H$$

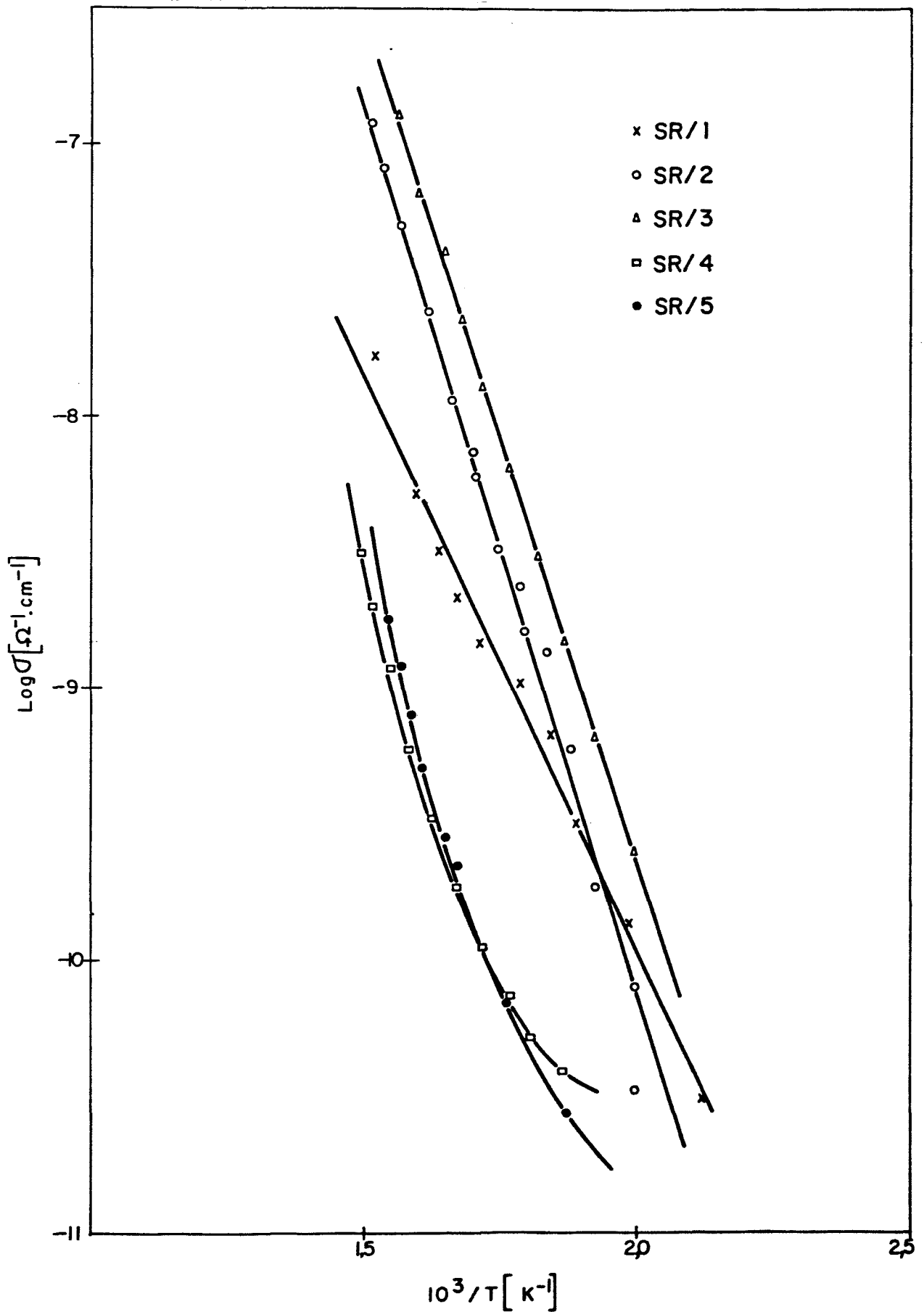


Fig. 4-8.- $\text{Log } \sigma$ en función de $1/T$; serie SR/i.

TABLA 4-2

MUESTRA	Densidad {g/cm ³ }	Distancia Cu-Cu {nm}	Radio del polarón r _p {nm}	W {eV}
S1/1	2.74	0.93	0.37	1
S1/2	2.87	0.78	0.32	1,30
S1/3	3.08	0.65	0.26	1.61
S1/4	3.33	0.56	0.22	1.48
S1/5	3.48	0.52	0.21	1.58
SR/1	3.00	0.85	0.34	0.85
SR/2	2.96	0.76	0.31	1.30
SR/3	3.07	0.64	0.26	1.23
SR/4	3.34	0.55	0.22	1.41
SR/5	3.45	0.52	0.21	1.41

Un hecho general observado es que la magnitud de la conductividad a cualquier temperatura tiende a ser más pequeña en los vidrios que tienen mayor energía de activación. Esto es consistente con la ecuación {4-22}, siempre que el factor preexponencial $e^{-2\alpha R}$ no varíe fuertemente con el espaciado R.

En la Fig. 4-9 se muestra el comportamiento lineal que resulta al representar el logaritmo de la conductividad medida a una temperatura arbitraria de 550 K, frente a la energía de activación de alta temperatura para los vidrios estudiados. El análisis de esta gráfica permite afirmar que el factor $e^{-2\alpha R}$ es virtualmente constante a través de todas las composiciones del sistema. La misma conclusión se ha obtenido para otras series de vidrios de diversos óxidos MT (4-25).

Por consiguiente, la energía térmica de activación, W, aparece como el factor dominante que determina la conductividad.

La dependencia térmica de la conductividad que aparece en la Fig. 4-8 es consistente con un mecanismo de conducción por polarones. Este modelo predice una separación apreciable de la lineali-

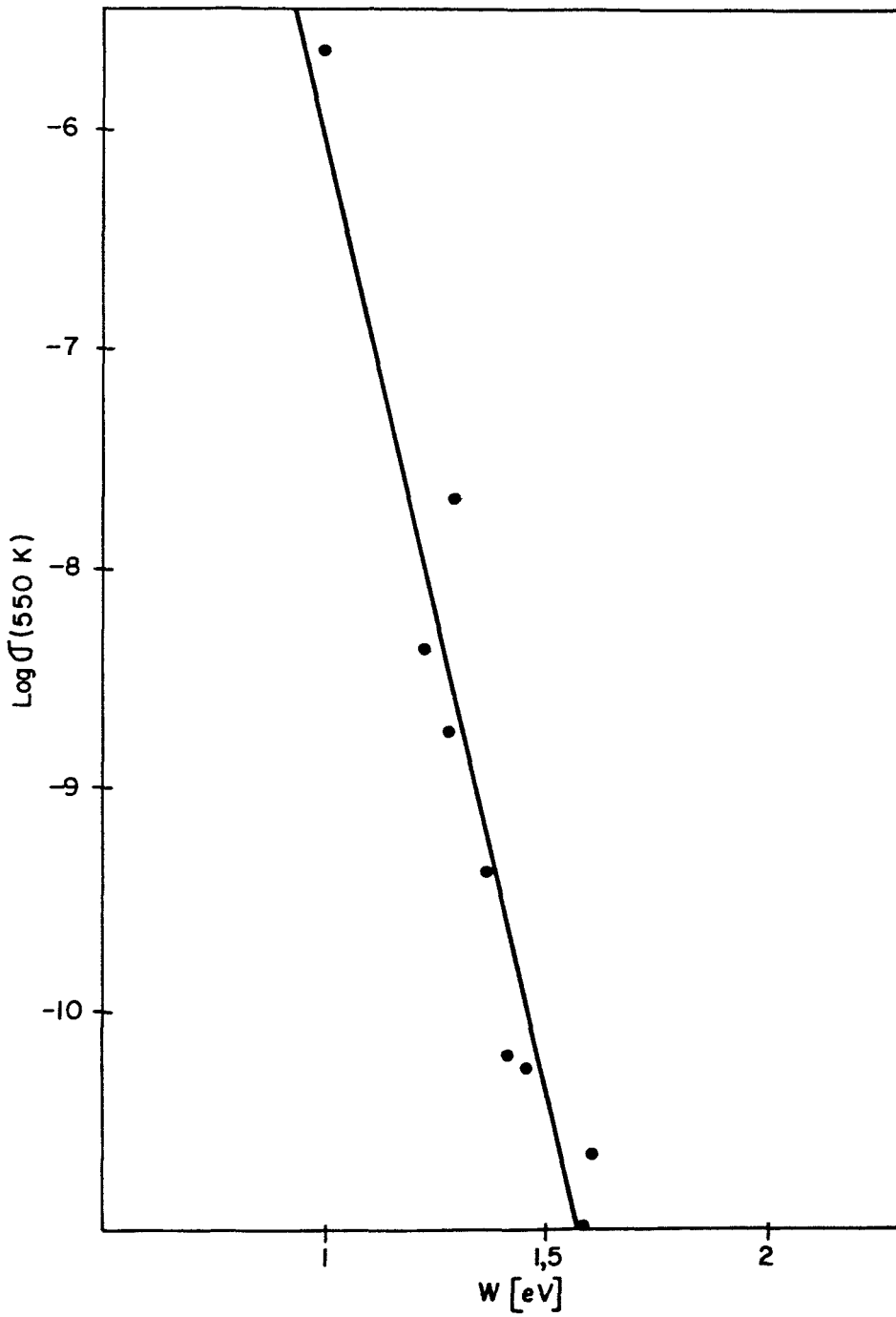


Fig. 4-9.- $\text{Log } \sigma$ medida a 550K en función de la energía de activación.

dad en las gráficas de $\log \sigma$ frente a $1/T$, por debajo de una temperatura $T < \frac{1}{2}\theta_D$, donde $k\theta_D = \hbar\omega$ y ω es la frecuencia media de los fonones longitudinales ópticos.

Suponiendo que la distribución de fonones ópticos no difiere apreciablemente entre los vidrios de fosfato, se ha calculado la temperatura de Debye en un sistema de vanadato, resultando $\frac{1}{2}\theta_D = 300$ K (4-24). Esta suposición está justificada por la similitud entre los espectros infrarrojos de diferentes composiciones en este sistema con V.

Sin embargo, en el caso del Cu esta hipótesis es difícil de sostener, debido a la mayor densidad de modos vibracionales que aparece en el intervalo de menores energías del espectro IR.

En vidrios binarios de fosfato y iones MT se observan dos grupos relativamente bien definidos (4-25). Los espectros de los vidrios conteniendo Mn, Co, Ni y Cu muestran dos fuertes bandas de absorción asociadas a las frecuencias fundamentales de los tetraedros $\{PO_4\}$. Los vidrios con Ti, V, Mo y W no acusan demasiado estos picos y mantienen, en cambio, las características de los espectros de los óxidos puros.

Se sugiere entonces que los tetraedros de fosfato determinan la estructura de los vidrios del primer grupo (Mn, Ni, Co, Cu), mientras que en los vidrios de Ti, V, Mo y W dominan los grupos estructurales de la forma $\{MO_n\}$, donde M es el ión MT. Esta diferencia es de interés ya que las energías de activación de los dos grupos son muy distintas, siendo menores las correspondientes al segundo grupo.

En los vidrios binarios de fosfato, al aumentar el contenido de catión modificador, la estructura de tetraedros del P_2O_5 puro se modifica con la aparición de cadenas que se cruzan y ramifican. Al aproximarse a la composición del metafosfato la longitud de las cadenas crece, apareciendo anillos de tetraedros $\{PO_4\}$.

Shih y Su (4-56) han analizado en un excelente artículo la estructura de vidrios de metafosfatos alcalinos y alcalinotérreos. Estos autores prueban que los espectros IR de todos estos vidrios son esencialmente iguales, teniendo los cationes modificadores muy poco efecto sobre las frecuencias vibracionales típicas de los grupos fosfato.

Obtienen además un excelente acuerdo entre las frecuencias vibracionales predichas y observadas usando el modelo de cadena en zig zag. En este modelo, que se muestra en la Fig. 4-10, todos

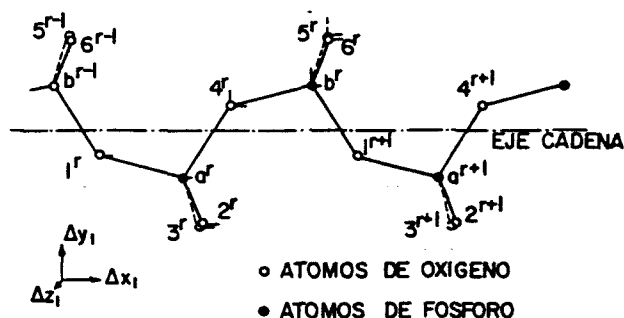


Fig. 4-10.- Modelo de cadena en zig-zag.

los átomos de fósforo y los oxígenos puente están sobre un plano atravesado por el eje de la cadena, con los tetraedros $\{PO_4\}$ distribuidos en forma de zig zag. Este ordenamiento tiene muy baja simetría y corresponde al grupo C_2 , dando lugar a veinte modos normales de vibración activos en los espectros IR y Raman.

Para estudiar la influencia del Cu sobre la estructura de los vidrios de fosfato de bario, se han obtenido los espectros IR de un vidrio de metafosfato de bario y del vidrio SR/4, de composición $50P_2O_5-15BaO-35CuO$, que se presentan en la Fig. 4-11.

Las características de los espectros son similares aunque pueden apreciarse diferencias significativas.

La banda situada a 980 cm^{-1} , (ν_1), correspondiente al desplazamiento en el sentido del eje de la cadena de los oxígenos puente 1 y 4, (Fig.4-10), no aparece en el espectro del vidrio con cobre, mientras que el máximo producido por la vibración análoga de los átomos de fósforo a y b, (ν_2), se observa a una frecuencia mayor, indicando un aumento de la energía vibracional.

Por otra parte, en la zona del espectro correspondiente a las vibraciones de los oxígenos no puente de la cadena de fosfato ($\nu=350-500\text{ cm}^{-1}$), puede apreciarse la desaparición casi total de estas bandas en el vidrio conteniendo cobre.

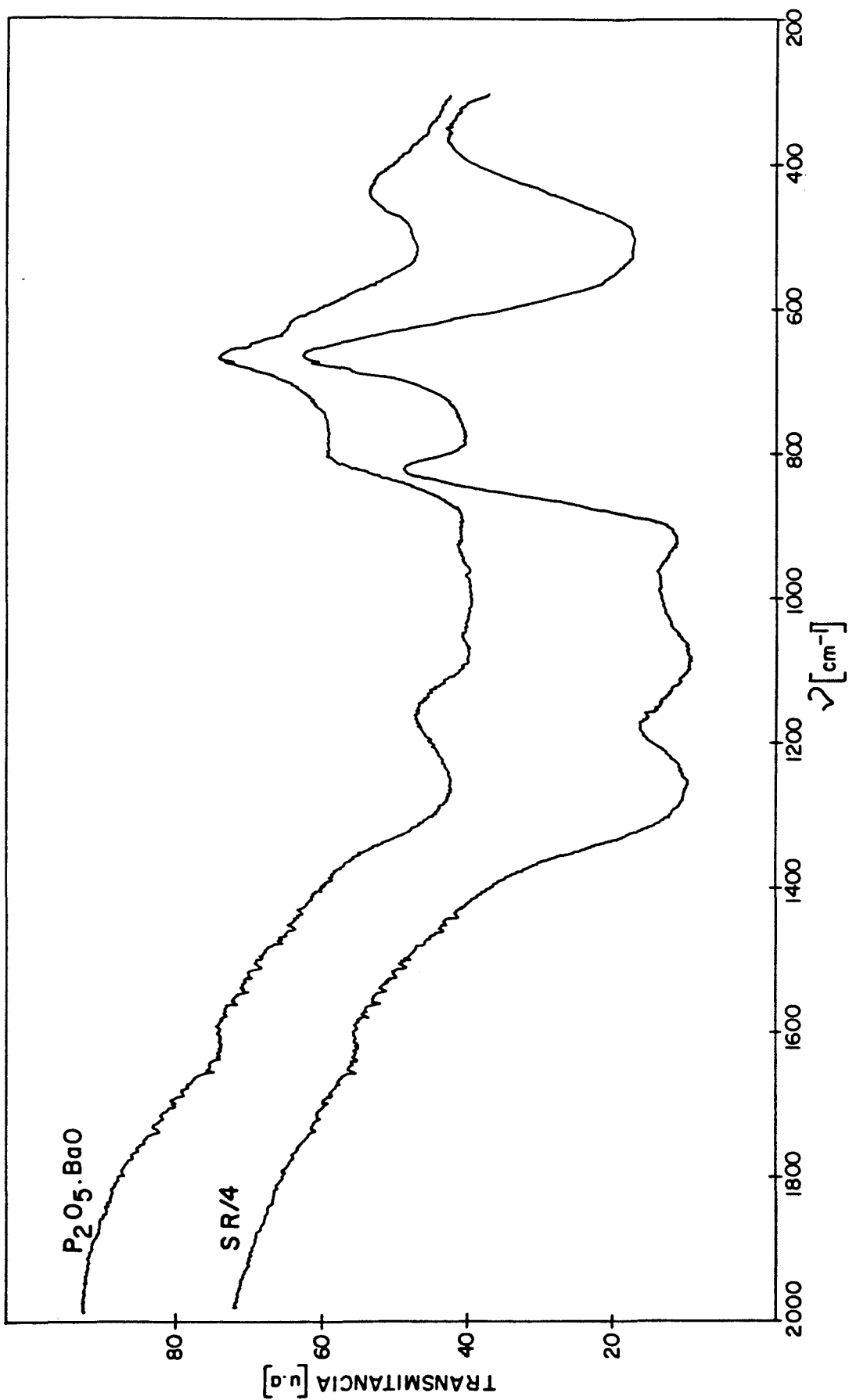


Fig. 4-11.- Espectros IR de un vidrio de P₂O₅.BaO y del vidrio SR/4-

La conservación de la forma y características generales del espectro indica que la estructura en ambos vidrios está determinada por los tetraedros $\{PO_4\}$. La no aparición de las bandas antes descritas podría ser causada por iones cobre ligados a la cadena de fosfato, situados entre los oxígenos no puente 2 y 3 o 5 y 6, bloqueando a los mismos por efecto de compensación de cargas. Este esquema justificaría la desaparición de las bandas a bajas energías, asignadas a vibraciones de oxígenos no puente; la mayor rigidez de la cadena impuesta por el bloqueo de estos oxígenos limitaría, por otra parte, los movimientos de los átomos en el sentido del eje de la cadena, explicando la no aparición o desplazamiento de las bandas ν_1 y ν_2 .

Por consiguiente, y al igual que en los vidrios binarios de fosfato de cobre (4-25), no es posible asignar una frecuencia media ω_0 de fonones ópticos, ya que no se observan modos vibratorios localizados asignables a unidades estructurales compuestas por cobre. Se trata, en cambio, de un sistema dispersivo.

En una teoría generalizada del modelo del pequeño polarón, la energía de activación es

$$W = W_H - J$$

donde J es el ancho de la banda del polarón y está relacionado con el solapamiento de las funciones de onda electrónicas de sitios adyacentes.

Se han propuesto teorías que describen los procesos de salto en condiciones adiabáticas y no adiabáticas. En ellas se derivan dos expresiones para la movilidad:

$$\mu = \frac{3}{2} \frac{eR^2 J^2}{kT} \left(\frac{\pi}{kT W_H} \right)^{1/2} \exp(-W_H/kT), \quad \{4-28a\} \text{ régimen no adiabático}$$

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{eR^2 \omega_0}{kT} \exp - \{(W_H - J)/kT\} \quad \{4-28b\} \text{ régimen adiabático}$$

La ecuación para la conductividad de Mott representa claramente un mecanismo de salto en condiciones no adiabáticas, ya que $J \approx e^{-\alpha R}$. Sin embargo, se comprueba experimentalmente, tanto en el sistema estudiado como en otros sistemas de fosfato con diferen-

tes óxidos metálicos de transición, que el comportamiento de la conductividad se ajusta más a la ecuación {4-28b}, con una energía de activación térmica que varía con la concentración del ión MT.

En vidrios de vanadato, con una frecuencia media de fonones ópticos que varía poco con la composición, ha sido posible calcular estimativamente el valor de J , suponiendo que la variación total entre las energías de activación es debido a variaciones de J (4-25). La teoría de saltos en régimen adiabático resulta ser la más apropiada para describir la conducción por polarones en estos vidrios.

En el caso de vidrios de fosfato de cobre, la dificultad en asignar una frecuencia media de vibración fonónica y las altas energías de activación de estos vidrios, imposibilitan una estimación similar de J .

A partir del cálculo de la distancia media R entre iones de cobre, supuesta una distribución regular de los mismos, y utilizando una fórmula sobresimplificada propuesta por Mott para sistemas no dispersivos, se puede obtener el radio r_p del polarón a través de la ecuación {4-19}:

$$r_p = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{6} \pi \right)^{1/3} R$$

Los valores obtenidos en muestran en la Tabla 4-2. Estos valores son sólo estimativos debido a la dificultad para definir R en un sistema no cúbico, por un lado, y a tratarse de un sistema dispersivo, por otro. Los pequeños valores de r_p obtenidos sugieren que el polarón está altamente localizado. Esta fuerte localización se puede analizar en términos de la estructura de los vidrios y del tipo de entorno en que se sitúan los iones MT.

Si la energía del polarón queda determinada en primer orden por las interacciones con los primeros vecinos, la existencia de grupos estructurales bien definidos implica que la forma del pozo de potencial para el electrón en un sitio de un ión MT debería ser similar dentro del mismo tipo de grupo, independientemente de su orientación con respecto al entorno, y la naturaleza de la red sólo contribuiría en segundo orden a la determinación de la energía. El valor constante encontrado para el radio del polarón en

vidrios de vanadato de diferentes composiciones (4-25), es consistente con esta suposición.

En los vidrios con cobre, sin embargo, se han obtenido valores de r_p que, aunque pequeños, cambian con la concentración de cobre. Este comportamiento, junto al análisis de los espectros IR indican que en la estructura de estos vidrios no existen grupos $\{Cu_nO_m\}$ que actúen como formadores de red como ocurre en los vidrios de vanadio.

Es probable que la existencia de estos grupos estructurales afecte la probabilidad de salto de varias maneras: manteniendo la energía de los sitios dentro de un estrecho intervalo, reduciendo la dispersión de las frecuencias fonónicas locales y también evitando las interacciones directas de los iones MT con los complejos más polarizables del fosfato.

Cualquier cálculo teórico de la energía de activación en este tipo de vidrios deberá tener en cuenta la naturaleza estructural detallada de los mismos.

5.1.4. CONDUCTIVIDAD Y EQUILIBRIO REDOX

La fórmula para la conductividad de Mott predice una dependencia de la conductividad con la concentración c del ión MT en su estado de baja valencia del tipo,

$$\sigma \propto c(1-c)$$

con la aparición de un máximo para $c=0.5$.

En la Fig. 4-12 se representa el logaritmo de la conductividad σ , medida a temperatura ambiente, frente a la relación Cu^+/Cu_2^+ ; se incluyen todas las composiciones estudiadas. Los valores de σ a 550 K siguen el mismo hábito.

El análisis de la figura muestra un aumento inicial de la conductividad con la relación Cu^+/Cu_2^+ , una posterior estabilización de la misma en el intervalo entre el 10 y el 30% molar de Cu^+ y una fuerte subida para concentraciones mayores de cobre cuproso.

Este comportamiento no se ajusta al predicho por la fórmula de Mott y para explicarlo ha sido necesario recurrir a argumentos de tipo estructural.

Tsuchiya y Moriya (4-47) han realizado una serie de experien-

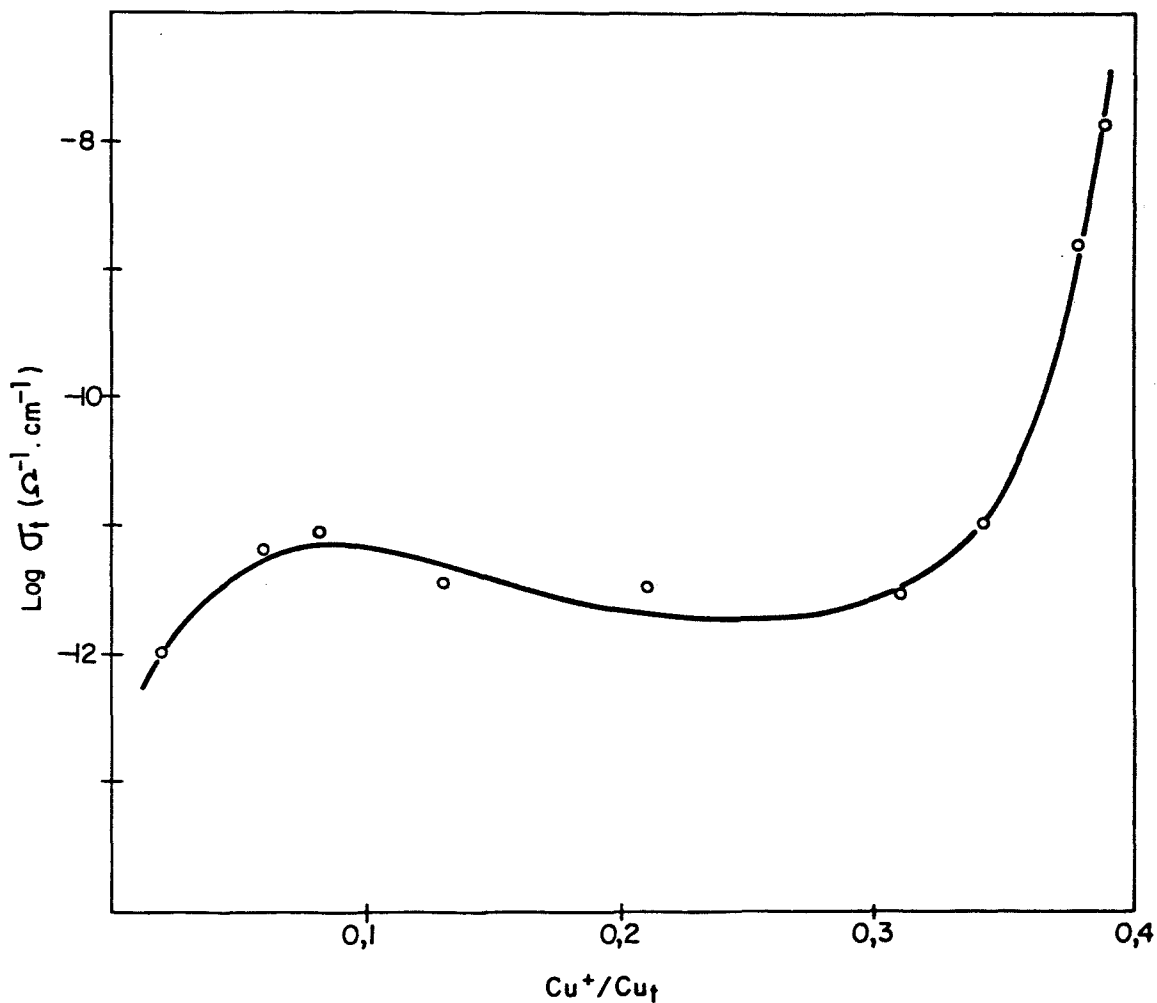


Fig. 4-12.- Log σ en función de la relación Cu^+/Cu_t .

cias sobre ataque hidrolítico de vidrios del sistema P_2O_5-CuO a temperaturas de 50, 60 y 70°C. La cantidad de cobre extraído por gramo de vidrio, en función de la relación Cu^+/Cu_t se muestra en la Fig. 4-13. Las curvas tienen un máximo cerca del 27% y se anulan alrededor de la relación $Cu^+/Cu_t=0.5$.

Si se comparan estas curvas con las de la Fig. 4-12 se puede observar que σ es menor en la región de máxima disolución de cobre, creciendo fuertemente cuando la extracción es menor.

Estas variaciones en el comportamiento de σ y de la resistencia al ataque hidrolítico con la concentración de Cu^+ , sugieren la

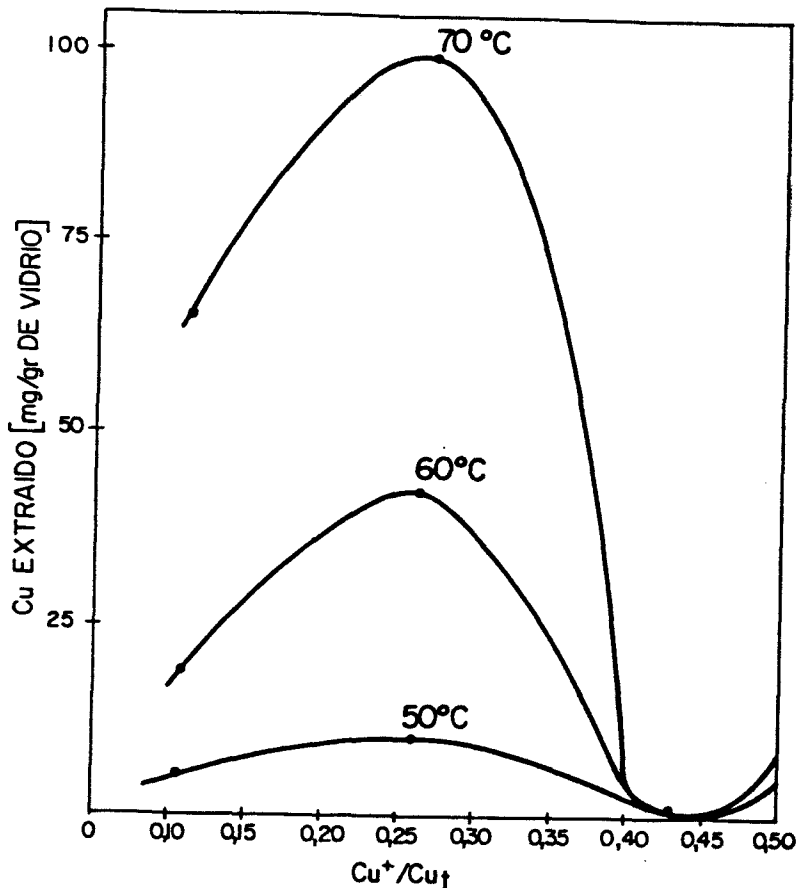
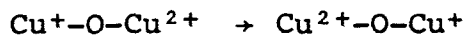


Fig. 4-13.- Cantidad de cobre extraído por gramo de vidrio a diferentes temperaturas, en función de la relación Cu^+/Cu_t . (4-47).

existencia de dos tipos diferentes de sitios para este ión: uno, formando uniones Cu^+-O-Cu^{2+} , responsables del modo electrónico de conducción por saltos, por transferencia de un electrón entre sitios localizados, del tipo



y otro formando enjambres, en cuyo caso los iones Cu^+ tendrían una mayor movilidad, pudiendo actuar incluso como portadores de carga en la contribución iónica a la conducción detectada por CDTE.

Por otro lado, Drake y Scanlan (4-39) han concluido a partir del comportamiento del volumen molar aparente de oxígeno en vidrios de fosfato de cobre, que los iones Cu^+ y Cu^{2+} se encuentran en sitios diferentes, lo cual coincide en principio con la interpretación anterior.

La existencia de coordinaciones diferentes para los iones Cu^+ y Cu^{2+} puede explicar las altas energías de activación encontradas en estos vidrios. Austin y Mott (4-16) sugieren que si el entorno de campo ligando de ambos iones es diferente, la energía de activación W puede constar de dos términos: uno, que corresponde a la energía de excitación de portadores entre sitios diferentes y el otro a la energía de salto del polarón entre sitios equivalentes.

Drake y Scanlan (4-39) han completado esta interpretación suponiendo que los iones Cu^+ y Cu^{2+} en sitios diferentes crean un conjunto de niveles de impurezas que posibilitan una conducción adicional por efecto de borde de banda.

Una discusión más profunda y detallada sobre el mecanismo de conducción en corrientes continua y alterna se desarrolla en el apartado 5.2.4.

5.1.5. MEDIDAS ISOTERMICAS DE LA CONDUCTIVIDAD

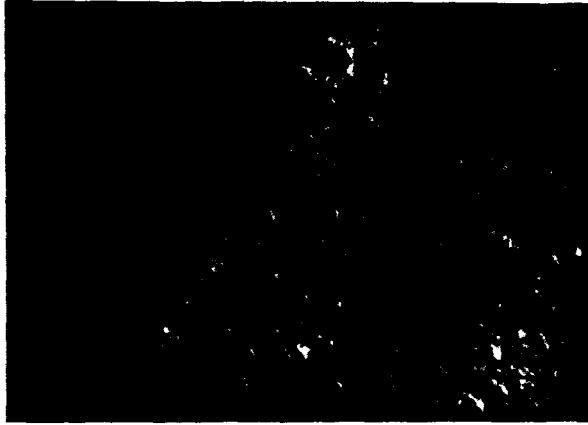
Se determinaron las curvas intensidad de corriente-voltaje (I-V), para todas las composiciones estudiadas, a temperatura ambiente.

El comportamiento de todos los vidrios es perfectamente óhmico hasta campos de 2000 V/cm. Asimismo, en la mayoría de los vidrios se observa una polarización inicial que ha sido interpretada como un proceso de relajación dieléctrica en corriente continua a partir de las curvas CPTe.

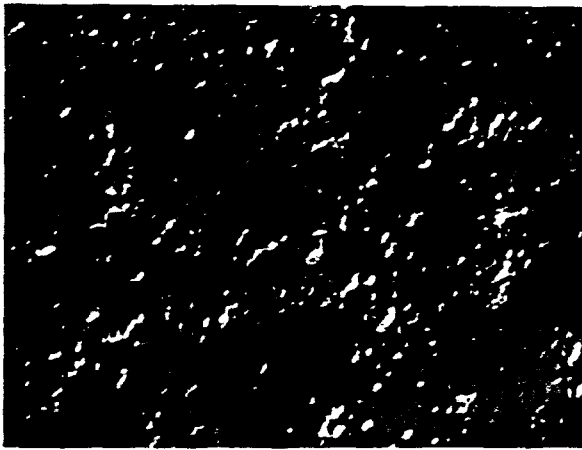
Los valores de la conductividad se obtienen a partir de las rectas I-V, que se determinan en estado estacionario, cuando la corriente de polarización ha desaparecido.

Otro fenómeno que se observa en todos los vidrios es que la conductividad crece si la muestra se somete a un tratamiento térmico hasta 350°C. Este aumento varía entre 1 y 4 órdenes de magnitud en las diferentes muestras y como causas posibles se apuntaron una relajación estructural, poco probable por haber sido todos los vidrios convenientemente recocidos, o una separación de fases, fenómeno que afecta profundamente a todas las propiedades de transporte.

Para aclarar este comportamiento de la conductividad se realizó el estudio por MET de las muestras S1/2 y S1/4 en su estado original y después de sufrir un tratamiento térmico hasta 350°C.



a)



b)



c)

Fig. 4-14.- Fotografías de MET. a) Vidrio S1/2 original, b) Vidrio S1/2 tratado térmicamente; c) Vidrio S1/4 tratado térmicamente.

Las variaciones observadas en la conductividad antes y después del tratamiento fueron de 3 órdenes de magnitud para el vidrio S1/2 y de sólo un orden de magnitud para el vidrio S1/4.

Las microfotografías obtenidas se muestran en la Fig. 4-14. La foto a) corresponde a la muestra S1/2 sin tratar; al igual que el vidrio S1/4 sin tratar, la muestra presenta un fondo liso típico de un material homogéneo. En la foto b) se puede observar la separación de fases producto del tratamiento térmico del vidrio S1/2. Aunque no se ha determinado la composición de la fase separada, la dependencia anómala de la conductividad en corriente alterna con la frecuencia y las cristalizaciones de Cu_2O observadas por rayos X tras la conmutación sugieren que esta fase está compuesta fundamentalmente por óxido cuproso.

En la foto c) se muestra el aspecto de la muestra S1/4 después del tratamiento térmico. No hay evidencias de separación de fases; los grupos de cristales perfectamente formados que aparecen dispersos en toda la muestra posiblemente correspondan a precipitaciones locales de óxido cúprico ya que este vidrio tiene un contenido muy alto de CuO (35% molar) y se halla casi todo en estado cúprico.

Aunque a temperatura ambiente no se ha detectado conmutación en este vidrio, sería interesante comprobar si pueden inducirse efectos de resistencia negativa a altas temperaturas.

5.1.6. EFECTOS DE CAMPO APLICADO, RESISTENCIA NEGATIVA Y CONMUTACION

Los fenómenos no óhmicos de conmutación y resistencia negativa controlada por la corriente en vidrios de calcogenuro y de óxidos MT han sido estudiados profusamente en los últimos 15 años.

En este trabajo se han estudiado los efectos no óhmicos en los vidrios que presentan mayor conductividad y se han utilizado los resultados obtenidos para interpretar el comportamiento eléctrico y dieléctrico de los mismos.

La Fig. 4-15 muestra los diferentes tipos de comportamiento I-V descritos en la literatura (4-11).

En a) y b) se presentan los dos casos del fenómeno de resis-

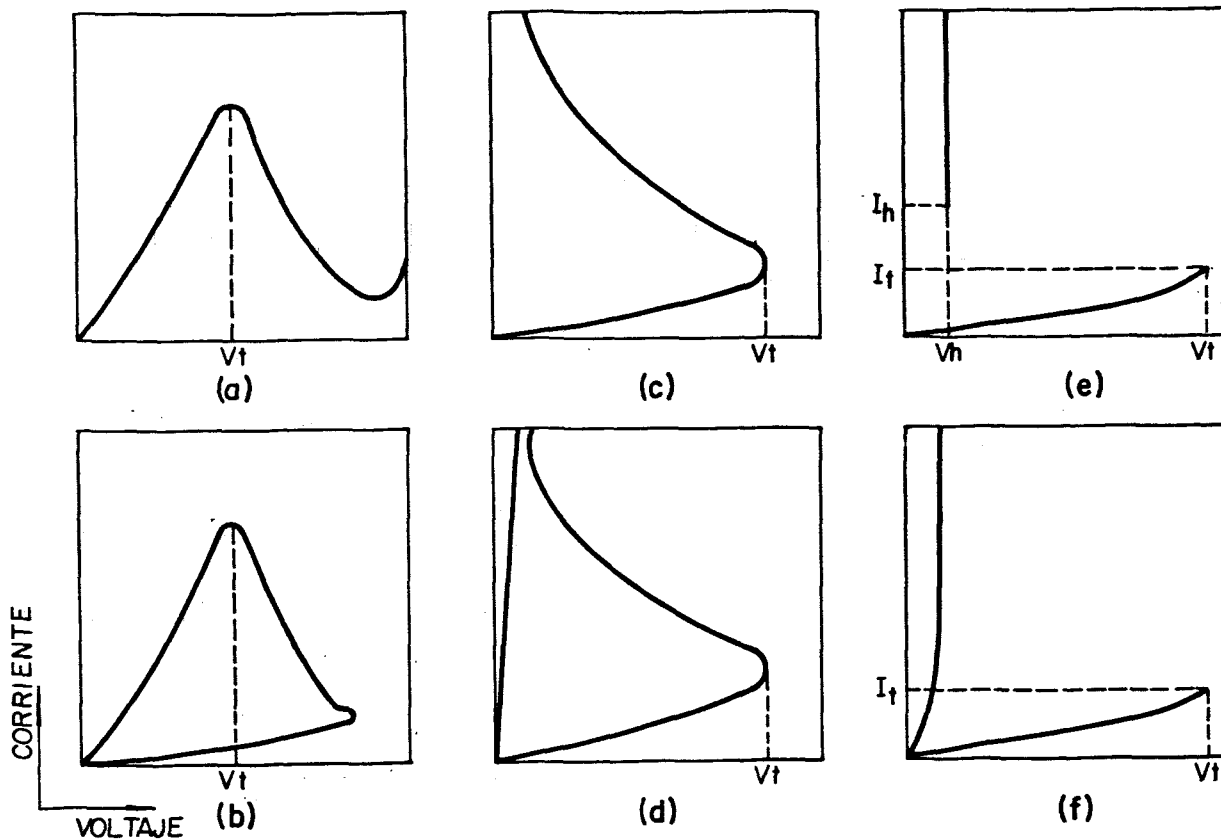


Fig. 4-15.- Modelos típicos de fenómenos no-ohmicos observados en materiales no cristalinos. (4-11).

tencia negativa controlado por la tensión. Este fenómeno se denomina también inestabilidad tipo N, debido a la forma de la curva I-V. El caso b) representa un efecto de memoria, que implica la existencia de dos estados de conducción diferentes. Este tipo de curvas es característico de los materiales RNCV (resistencia negativa controlada por voltaje); estos casos no han sido observados en vidrios electrónicos.

El caso c) ilustra las características de los materiales con resistencia negativa controlada por corriente (RNCC). Eligiendo adecuadamente la resistencia de carga colocada en serie con el material activo es posible alcanzar cualquier punto de la curva I-V. Es el caso típico de los materiales termistores.

La curva d) muestra el efecto de memoria en un material RNCC. Como se ha indicado antes este efecto implica dos estados: el estado de alta resistencia (estado OFF) indicado en c) y el estado

conductor (estado ON) que se obtiene para corrientes más elevadas y en el cual permanece sin decaimiento apreciable. El estado de alta resistencia se puede establecer aplicando un pulso de corriente de valor superior a un umbral determinado por el carácter del material.

El proceso e) representa un sistema de conmutación con una discontinuidad para una tensión V_t . El estado conductor sólo se puede mantener con una corriente superior a I_h . Cuando la intensidad disminuye hasta I_t el sistema vuelve a conmutar a su estado original de alta resistencia.

El caso f) refleja el comportamiento de conmutación con memoria, con dos estados estables y reversibles.

En los vidrios semiconductores de óxidos MT los fenómenos no óhmicos tienen un comportamiento simétrico al cambiarse la polaridad del voltaje aplicado, lo cual indica que no existen efectos rectificantes apreciables.

Otro aspecto peculiar en muestras bloque de vidrios semiconductores es que el estado ON es irreversible. La transformación estructural inducida por la conmutación, consistente en la cristalización parcial de la muestra, es prácticamente imposible de revertir para obtener el estado OFF del estado amorfo. Es posible que se puedan lograr estados reversibles trabajando con láminas delgadas o gruesas, ya que en estas condiciones el calor desarrollado por efecto Joule se disipa en tiempos muy cortos (10^{-6} - 10^{-9} segundos).

La Fig. 4-16 es una fotografía obtenida con un trazador de curvas I-V Phillips, modelo _____ en el vidrio S1/2 a $T=100^{\circ}\text{C}$. Se observa una región de alta resistencia de carácter óhmico hasta una tensión aplicada de 370 V. A partir de este voltaje se comienzan a apreciar efectos no óhmicos con una relación I-V no lineal. La baja temperatura del ensayo y las limitaciones de la tensión máxima impuestas por el equipo de medida impiden visualizar el tramo de resistencia negativa y la subsiguiente conmutación.

A partir de esta curva se ha obtenido la gráfica $\log I$ frente a $V^{1/2}$, que se presenta en la Fig. 4-17, con el objeto de intentar aclarar si el mecanismo que opera en la preconmutación es térmico o electrónico.

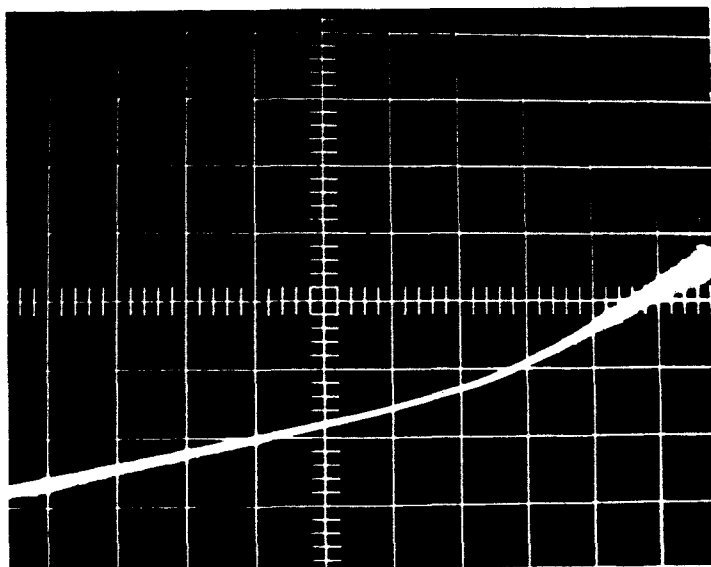


Fig. 4-16.- Curva I-V para el vidrio S1/2 a $T=100^{\circ}\text{C}$.

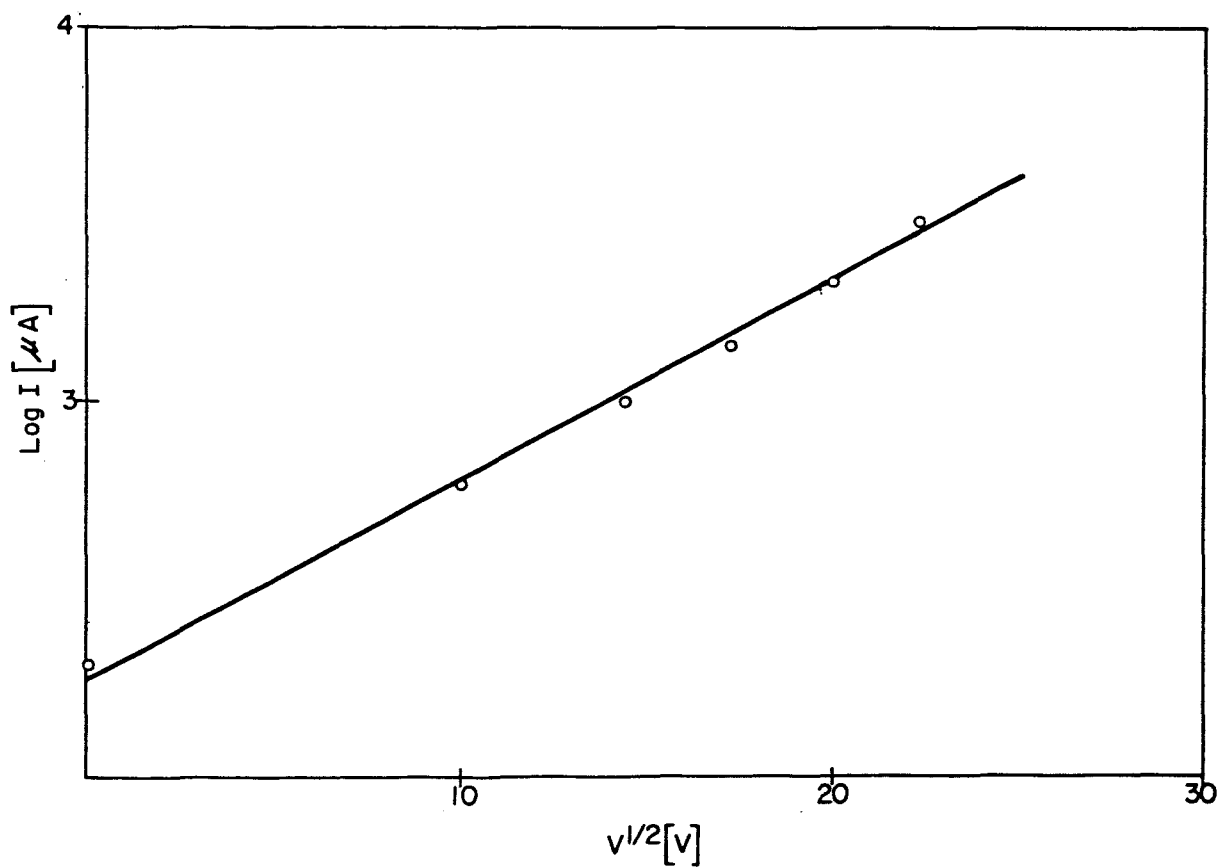


Fig. 4-17.- $\text{Log } I$ frente a $V^{1/2}$ para el vidrio S1/2 a $T=100^{\circ}\text{C}$.

De la figura se deduce una relación lineal del tipo,

$$\log I = \beta V^{1/2}$$

siendo β el coeficiente de disminución del campo eléctrico aplicado.

Los efectos de campo de tipo electrónico (Poole-Frenkel) o térmico (Schottky) son ambos gobernados por una relación lineal.

$$I = I_0 \exp\left\{-\frac{e(\beta V^{1/2} - V_G)}{kT}\right\} \quad \{4-29\}$$

donde $\beta = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon}\right)^{1/2}$, siendo ϵ_0 la permitividad del vacío y ϵ la constante dieléctrica de la muestra.

Ambos efectos al actuar sobre un electrodo planar producen la caída de una barrera de potencial alrededor de una carga localizada bajo la influencia de un campo eléctrico externo. El efecto Schottky es de emisión termiónica, mientras que el de Poole-Frenkel es debido a la existencia de un defecto puntual alrededor de un potencial coulombiano (por ej. un centro donante en una red cristalina). La relación entre los coeficientes suele ser

$$\beta_{PF} = 2\beta_S$$

Hay otras formas de diferenciar estos efectos. Por un lado, cuando se trabaja sobre muestras muy delgadas ($e \lesssim 6$ nm), el mecanismo Poole-Frenkel no aparece. Sin embargo, el factor diferencial más claro lo constituye la dirección de disminución de la barrera de potencial y por tanto de la corriente. En el mecanismo Schottky afecta uniformemente a todo el material; la probabilidad de liberación de portadores es la misma para todas las direcciones de escape. En el caso Poole-Frenkel, en cambio, la máxima disminución de la barrera ocurre en una dirección particular del espacio, induciendo la creación de caminos privilegiados de conducción.

Para interpretar los resultados obtenidos se deben tener en cuenta las limitaciones de los ensayos realizados. Usualmente los efectos de campo se estudian en película delgada o gruesa con campos aplicados superiores a 10^4 V/cm. En este trabajo se han utilizado placas masivas y los campos máximos no han sobrepasado los 5×10^3 V/cm.

Sin embargo, y aunque existen fuertes discrepancias en la bibliografía sobre la identificación del mecanismo de preconmutación, los resultados obtenidos permiten avanzar un modelo.

La transición estado resistivo-estado conductor en los vidrios de cobre estudiados ocurre a través de direcciones privilegiadas. El reordenamiento y las cristalizaciones filamentosarias detectadas, sugieren que el mecanismo que gobierna la preconmutación es electrónico y no térmico. Este modelo coincide además con la interpretación estructural que se propone para explicar el comportamiento de estos materiales en régimen de corriente continua o alterna.

El proceso de conmutación se ha estudiado a través de un ensayo punto a punto realizado a 168°C , variando la tensión aplicada entre 0 y 550 V, en el vidrio S1/2.

La Fig. 4-18 representa un estado típico de conmutación biestable con dos regiones claramente definidas, similar al caso d) de la Fig. 4-15. El estado resistivo es óhmico y la resistencia negativa aparece a un voltaje umbral de 240 V, con una resistencia de carga de 1 k Ω . En esta zona se observó una caída de la tensión y un fuerte incremento simultáneo de la corriente, tras el cual se produjo la conmutación a un estado conductor irreversible cuya curva característica I-V aparece también en la figura.

Una vez acabado el ensayo fué posible apreciar la transformación estructural interelectródica producida durante la transición y la cristalización. La muestra conmutada se observó por microscopía óptica de reflexión (MOR), Fig.4-19. En la foto a) se aprecia el color verde del vidrio en su estado original junto a la zona cristalizada, de color marrón-rojizo. Las altas temperaturas alcanzadas alrededor de los filamentos de conducción han producido la fusión local y cristalización, con aparición de burbujas (b) y zonas reblandecidas (c). Esta zona cristalizada atraviesa totalmente la muestra.

El estudio por rayos X de esta misma muestra conmutada presenta como única fase cristalina al óxido cuproso. En el difractograma de la Fig. 4-20 se pueden apreciar los picos fundamentales del Cu_2O , correspondientes a los planos (1, 1, 1), (2, 0, 0) y (2, 2, 0).

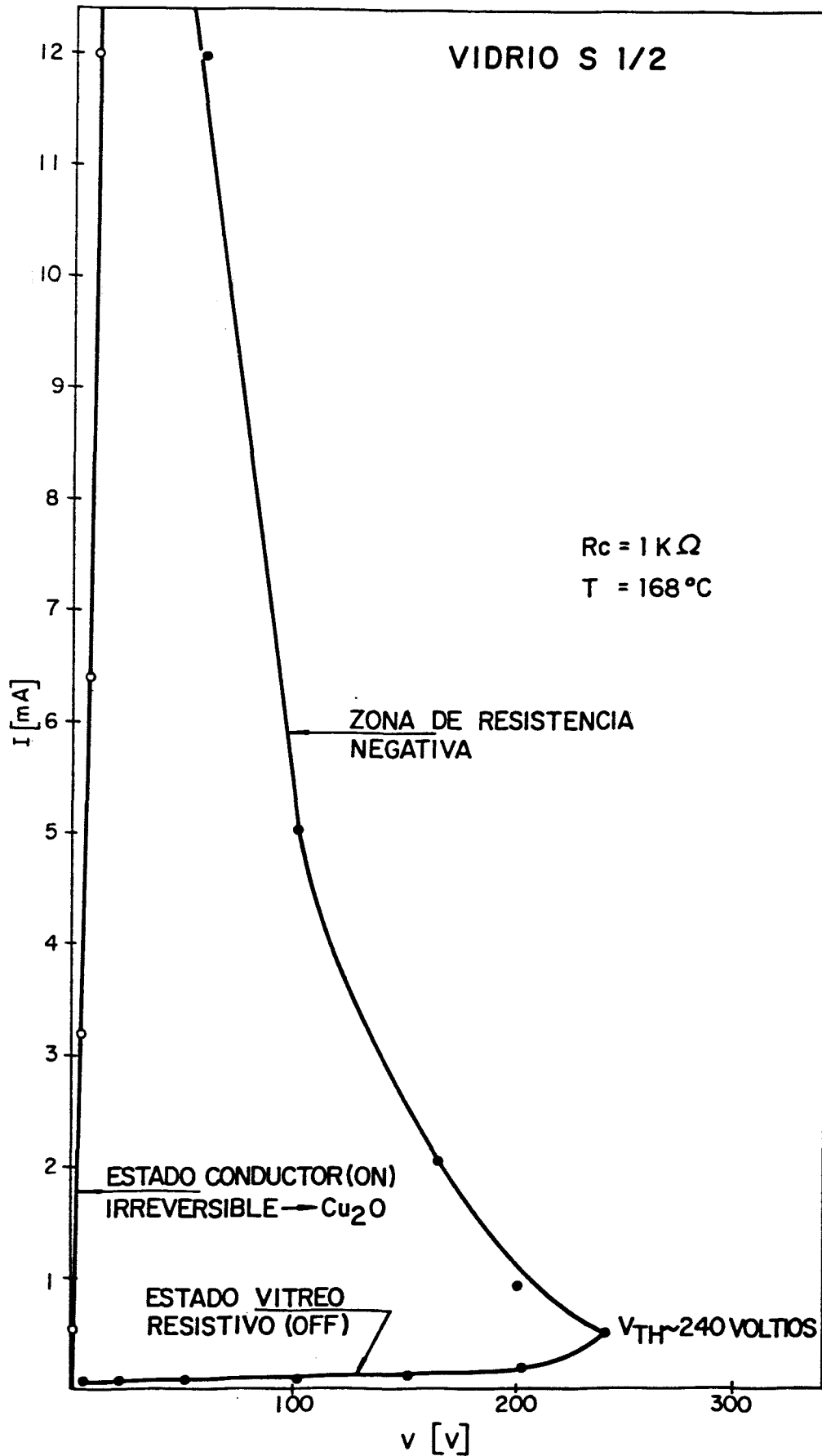


Fig. 4-18.- Curvas I-V mostrando el comportamiento no-ohmico del vidrio S1/2.

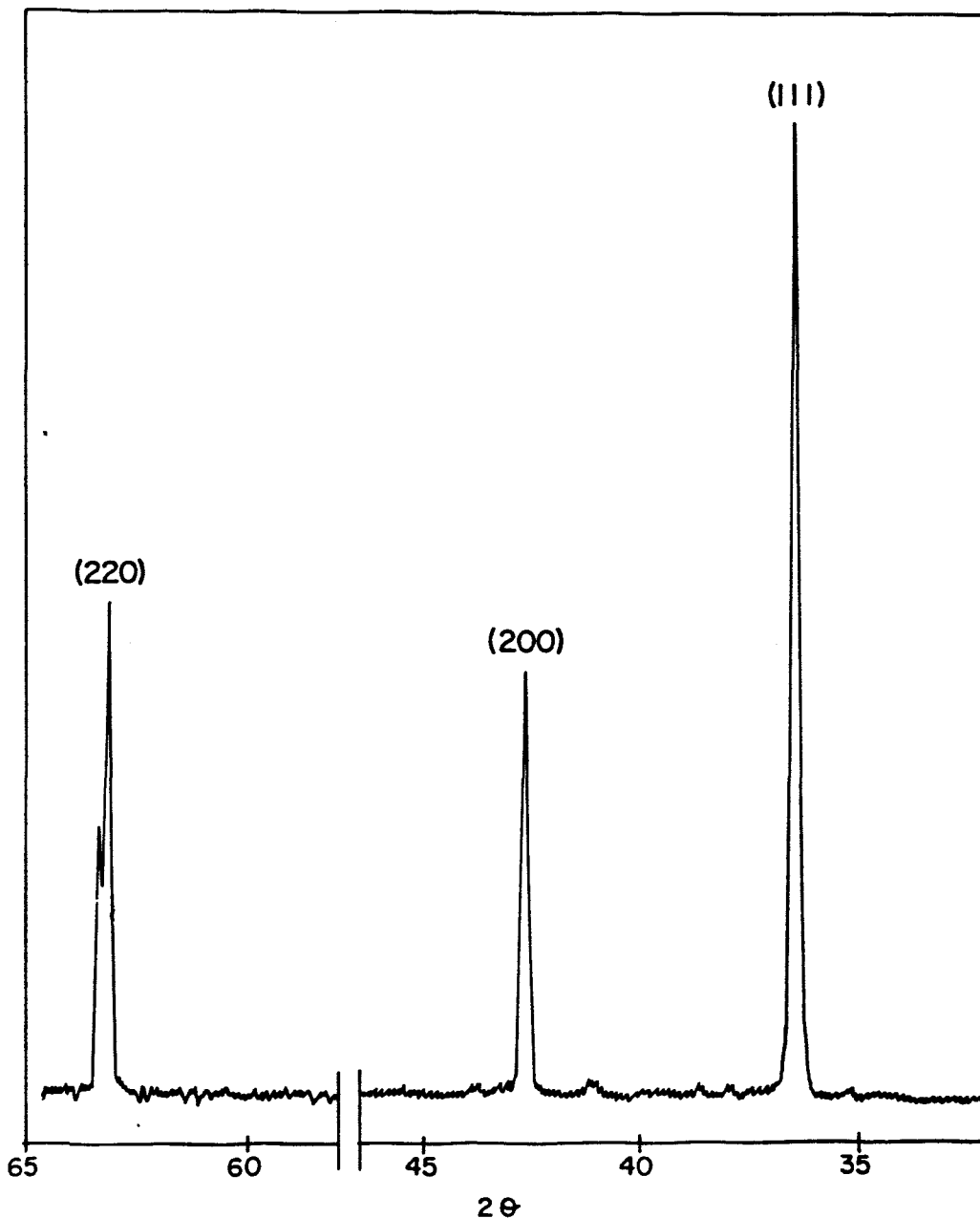


Fig. 4-20.- Difractograma de rayos X del vidrio S1/2 después de la conmutación.

Aunque no se ha determinado la dependencia de la tensión umbral con la temperatura, se puede analizar el fenómeno de resistencia negativa que aparece en estos vidrios. El calor desarrollado por efecto Joule provoca un sobrecalentamiento localizado, análogo a un tratamiento térmico, que induce una separación de fases

inicial y la posterior cristalización de los filamentos de conduc
ción, creando un estado conductor irreversible.

Este tipo de comportamiento ha sido ya observado en la mayo-
ría de los vidrios semiconductores tradicionales, donde se acepta
de forma casi unánime el carácter térmico de la conmutación, aso-
ciado a la formación de dos regiones de diferente estructura tras
el proceso de transición semiconductor-conductor.

5.2. MEDIDAS EN CORRIENTE ALTERNA

Como se ha reseñado en el apartado 1.4, existe una bibliogra-
fía bastante extensa en el capítulo dedicado a propiedades dieléct-
ricas de vidrios de óxidos de MT, en especial con Fe, V y Mn (4-
28, 4-34). Sin embargo, muy poco se ha publicado acerca del com-
portamiento dieléctrico de vidrios conteniendo cobre como único
ión MT (4-30, 4-47).

A través de medidas en corriente alterna, se han analizado
estas propiedades dieléctricas, estudiando su comportamiento en
función de la temperatura y de la frecuencia.

Se han obtenido la tangente de pérdidas, $\text{tg } \delta$, la constante
dieléctrica, ϵ' , y la conductividad total, σ_t , variando la tempe-
ratura entre 20 y 200°C y la frecuencia entre 10 y 10⁶ Hz.

5.2.1. CONSTANTE DIELECTRICA Y TANGENTE DE PERDIDAS

Si un conductor de placas plano-paralelas se llena con un
dieléctrico de constante dieléctrica estática ϵ_s , se cumple que,

$$\vec{D} = \epsilon_s \vec{E} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad \{4-30\}$$

donde \vec{D} es el vector desplazamiento eléctrico, \vec{E} el campo eléctri-
co y \vec{P} la polarización. En un medio isótropo \vec{D} y \vec{E} son paralelos.

En un campo alterno generalmente existe una diferencia de
fase entre \vec{D} y \vec{E} y, por lo tanto, entre \vec{E} y \vec{P} , siendo:

$$\vec{E}^* = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{y} \quad \vec{D}^* = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad \{4-31\}$$

donde δ representa la diferencia de fase y $\omega = 2\pi\nu$, es la frecuen-
cia angular del campo aplicado.

Partiendo de {4-30},

$$\vec{D}^* = \epsilon^* \vec{E}^* \quad \{4-32\}$$

$$y \quad \epsilon^* = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \epsilon_S e^{-i\delta} \quad \{4-33\}$$

de donde,

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad \{4-34\}$$

$$\text{con} \quad \epsilon' = \epsilon_S \cos\delta \quad \{4-35\}$$

$$y \quad \epsilon'' = \epsilon_S \sin\delta \quad \{4-36\}$$

Así,

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad \{4-37\}$$

ϵ' se denomina constante dieléctrica y ϵ'' factor de pérdida; la magnitud $\text{tg } \delta$ se llama tangente de pérdidas o factor de disipación.

En general, el desplazamiento de cargas conectado con la polarización de un dieléctrico presenta algo de inercia. Si se aplica un campo estático, la polarización no alcanzará su valor estático P_S inmediatamente. Como en otros fenómenos de relajación, se supone que la polarización a un tiempo t , P_t , es proporcional a la diferencia entre su valor final, $(P_S - P_\infty)$, y su valor real,

$$\frac{d P_t}{dt} = \frac{1}{\tau} \{ (P_S - P_\infty) - P_t \} \quad \{4-38\}$$

donde τ tiene dimensiones de tiempo y dado que es una medida del retardo, se denomina *tiempo de relajación*.

En un campo alterno, la ecuación {4-38} se transforma en,

$$\frac{d P_t^*}{dt} = \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} - P_t^* \right\} \quad \{4-39\}$$

La solución general de esta ecuación (4-53), conduce a,

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega\tau} \quad \{4-40\}$$

donde ϵ_∞ es la constante dieléctrica a frecuencias muy altas comparadas con $1/\tau$.

Dividiendo en parte real e imaginaria, según {4-34}, se obtienen las llamadas *ecuaciones de Debye*,

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \{4-41\}$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \{4-42\}$$

y
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \quad \{4-43\}$$

La Fig. 4-21 ilustra la dependencia de estos parámetros die-

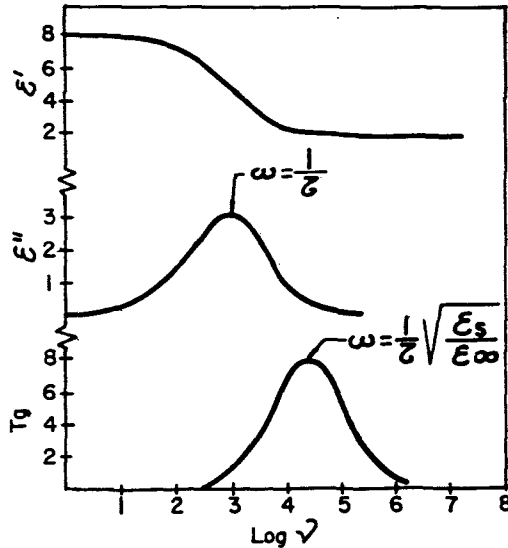


Fig. 4-21.- Variación de los parámetros dieléctricos con la frecuencia debida a un proceso de relajación de Debye. (4-54).

léctricos con la frecuencia; estas curvas son llamadas curvas de dispersión dieléctrica de Debye, y son simétricas. Cuando la frecuencia aplicada $\omega=2\pi\nu$ se aproxima al valor de $1/\tau$, ϵ' pasa por una inflexión y a frecuencias mayores se vuelve asintótica respecto a ϵ_∞ . El máximo de ϵ'' ocurre para $\omega\tau=1$, mientras que el pico de $\operatorname{tg} \delta$ está desplazado hacia una frecuencia más alta,

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty}}$$

Debe notarse que ϵ' , ϵ'' y $\operatorname{tg} \delta$ dependen de ω y de T . La dependencia con la frecuencia es explícita y la dependencia con la temperatura está implícita en $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$ y en τ .

La Fig. 4-22 muestra la variación de la tangente de pérdidas con el logaritmo de la frecuencia, a diferentes temperaturas, para el vidrio S1/2. En la misma puede observarse la aparición de los picos característicos de un fenómeno de dispersión dieléctrica, similares a los que tienen lugar en vidrios de hierro y de vanadio (4-28, 4-34). Los picos son anchos y asimétricos y sus máxi

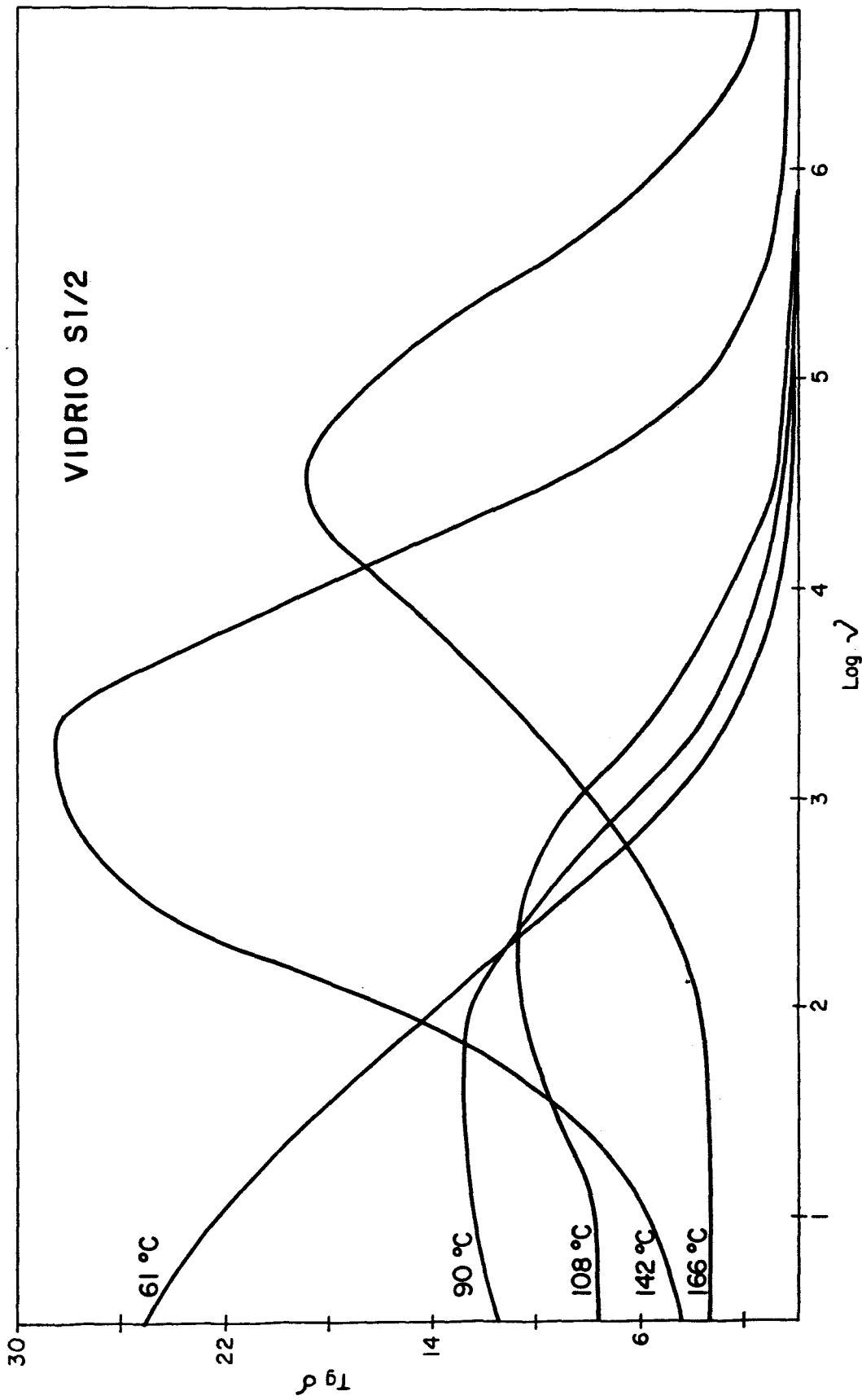


Fig. 4-22.- Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para el vidrio S1/2.

mos se desplazan hacia frecuencias mayores al aumentar la temperatura. Este comportamiento es indicativo de un proceso de relajación dieléctrica tipo Debye. El tamaño y forma de estos picos son de gran interés para interpretar las propiedades dieléctricas y el tipo de proceso que tiene lugar.

Como se ha apuntado antes, un proceso de relajación simple, con un τ único, está caracterizado por un pico estrecho y simétrico con una frecuencia bien definida para el máximo. Este modelo es, sin embargo, demasiado simple. En una fase condensada los entornos de las diferentes moléculas varían; por tanto, la magnitud de las fuerzas de interacción, de las fuerzas direccionales o de las fluctuaciones térmicas variarán en cada sitio y a cada tiempo. Es probable que cada dipolo o ión tenga en cualquier momento su propio tiempo de relajación intrínseco. En las medidas se obtendrá un promedio de todas las condiciones posibles, resultando una distribución de tiempos de relajación alrededor del valor más probable. Para una distribución $G(\tau)$ de tiempos de relajación la ecuación {4-40} resulta,

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad \{4-44\}$$

con $\int_0^\infty G(\tau) d\tau = 1$

Cuando se introduce una distribución de tiempos de relajación sin tener en cuenta su forma, la frecuencia correspondiente al máximo del pico de dispersión está dada por,

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{\tau_0} \quad \{4-45\}$$

donde τ_0 es ahora el tiempo de relajación más probable.

Los datos medidos de la constante dieléctrica como función de la frecuencia, Fig. 4-23, muestran que ϵ' varía muy rápidamente en el intervalo de frecuencias entre 10^2 y 10^5 Hz y después disminuye lentamente al aumentar ν . Se observa asimismo un desplazamiento de los puntos de inflexión hacia frecuencias mayores al aumentar la temperatura.

Este comportamiento de $\text{tg } \delta$ y de ϵ' frente a ν , con la aparición de picos anchos y asimétricos, es similar al descrito para semiconductores tradicionales de hierro y vanadio (4-28) y se interpreta como un proceso de relajación dieléctrica tipo Debye no

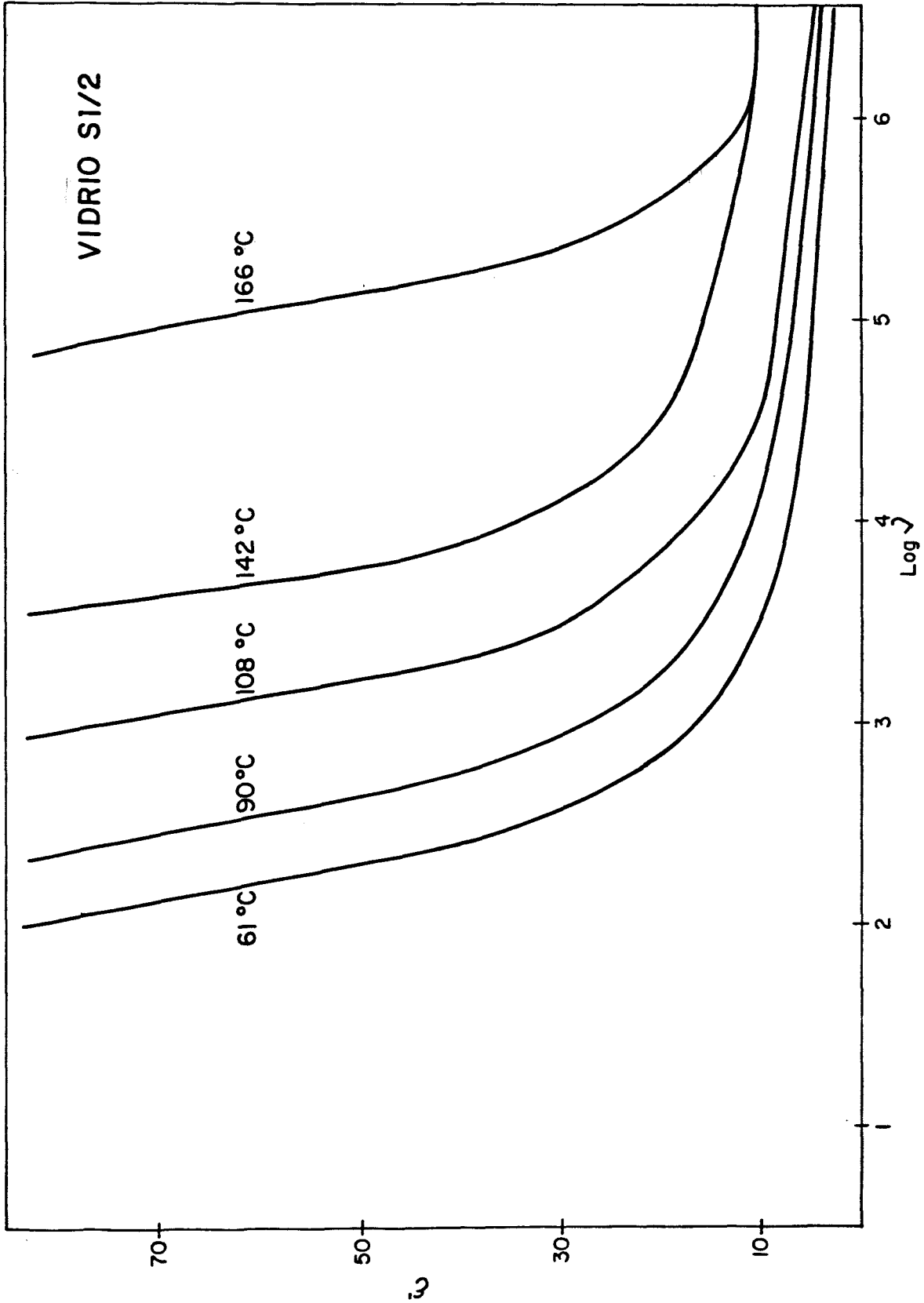


Fig. 4-23.- Constante dieléctrica ϵ' en función de la frecuencia para el vidrio S1/2.

simple, en una distribución $G(\tau)$ de tiempos de relajación.

La dependencia de las propiedades dieléctricas con la temperatura se puede analizar en términos del modelo dipolar biestable (4-54).

La probabilidad de transición de la carga oscilante según la estadística de Boltzmann es

$$\omega = A \exp \{-E_a/RT\} \quad \{4-46\}$$

Como $\tau=1/2\omega$, la relación entre τ y T resulta

$$\tau = \tau_0 \exp \{E_a/RT\} \quad \{4-47\}$$

donde E_a es la energía de activación para el proceso de relajación y τ_0 es un tiempo de relajación intrínseco.

Combinando la ecuación {4-47} con las ecuaciones de Debye es posible describir la variación del máximo del pico de $\text{tg } \delta$ con la temperatura. Este máximo aparece en

$$\omega_{\text{máx}} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \quad \text{con } \omega=2\pi\nu$$

entonces

$$\nu_{\text{máx}}(\text{tg } \delta) = \frac{(\epsilon_s/\epsilon_\infty)^{1/2}}{2\pi\tau_0 \exp\{E_a/RT\}} \quad \{4-48\}$$

o

$$\nu_{\text{máx}} = \nu_0 \left(\frac{\epsilon_s}{\epsilon_\infty} \right)^{1/2} \exp \{-E_a/RT\} \quad \{4-49\}$$

La Fig. 4-24 representa la $\nu_{\text{máx}}$ frente al inverso de T . Suponiendo un comportamiento acorde con la ecuación {4-49} se calculó el valor de E_a para el vidrio S1/2 mediante el método de mínimos cuadrados. La dependencia perfectamente lineal (coeficiente de correlación $r=0.996$), indica que el mecanismo de relajación es un proceso térmicamente activado; el valor de la energía $E_a=1.20$ eV, coincide con el obtenido a partir de medidas en corriente continua para este vidrio, lo cual sugiere que el mecanismo de conducción en ambos regímenes es el mismo.

Este comportamiento de $\text{tg } \delta$ y de ϵ' frente a la frecuencia y a la temperatura se repite en las tres serie de vidrios estudiadas y las consideraciones aplicadas al vidrio S1/2 pueden extenderse a la totalidad de vidrios de este trabajo.

Los valores anormalmente altos encontrados para ϵ' a baja frecuencia se interpretan como un efecto de electrodo, que indica la

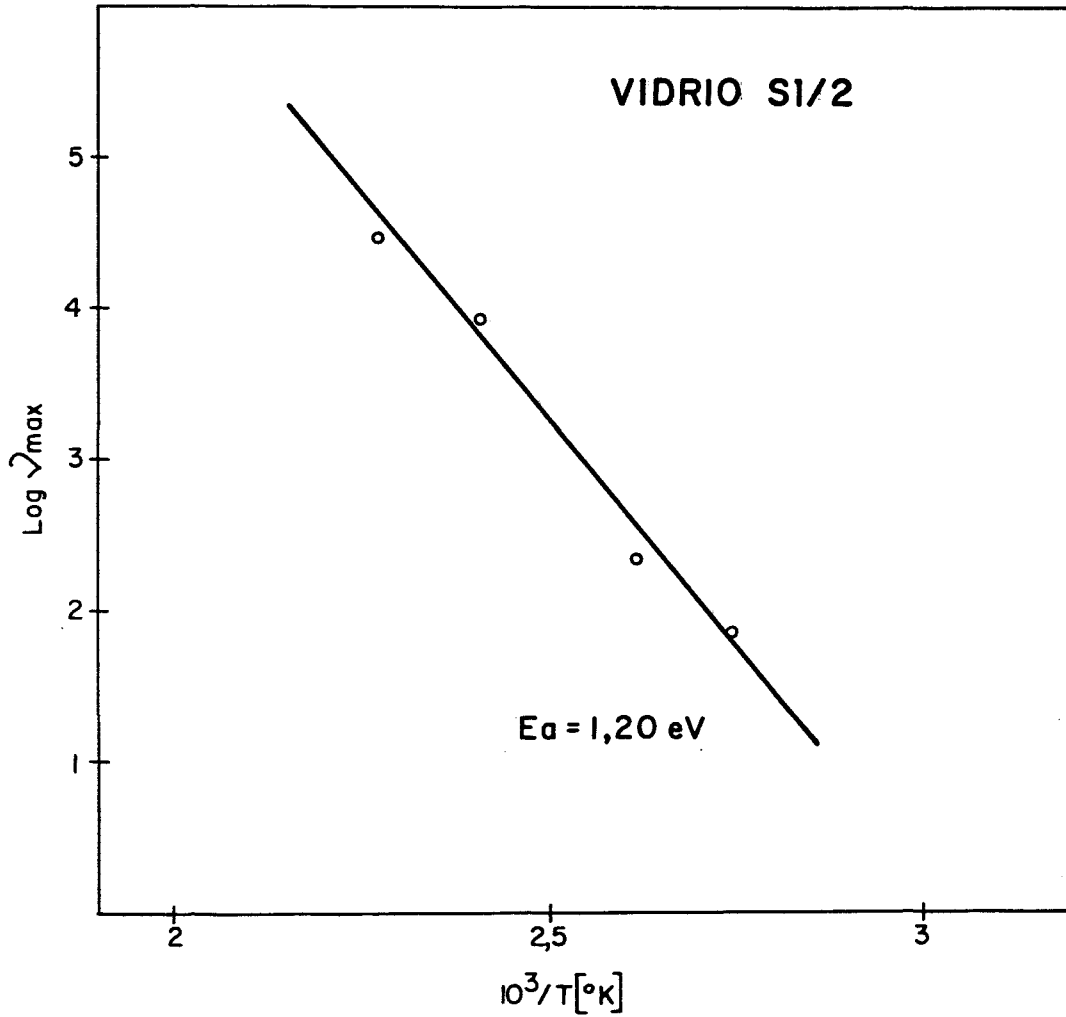


Fig. 4-24.- Frecuencia del máximo frente a $1/T$ para el vidrio S1/2.

presencia de barreras de potencial. Estas barreras producen capacidades muy elevadas y el cálculo de ϵ' a partir de las mismas da lugar a resultados erróneos. Estos efectos ya han sido descritos en la bibliografía (4-27) comparando diferentes tipos de electrodos. Los mejores resultados se han obtenido con contactos de oro depositados en vacío.

Aunque a bajas frecuencias el tipo y calidad de los electrodos influya mucho sobre los valores de la capacidad y de ϵ' , este efecto se minimiza a partir de $\nu \sim 10^3$ Hz, y para frecuencias mayores los resultados obtenidos con diferentes electrodos son totalmente comparables.

Las gráficas de la constante dieléctrica ϵ' frente a la temperatura, a la frecuencia fija de 1 kHz, muestran un comportamiento análogo en las tres series; en la Fig. 4-25 se presenta el sistema S2/i. La Fig. 4-26 muestra la dependencia de ϵ' con la frecuencia ν para los vidrios de la misma serie, a temperatura ambiente. El hábito que se observa en ambos casos es similar. Existe una fuerte dependencia de la constante dieléctrica con la temperatura y la frecuencia en los vidrios con contenidos altos de Cu^+ ; al disminuir la relación Cu^+/Cu_t esta dependencia también de crece y para contenido muy bajos de iones cuprosos, ϵ' se vuelve prácticamente independiente de T y de ν .

5.2.2. CONDUCTIVIDAD EN CORRIENTE ALTERNA

Como se ha descrito en el apartado 3.1.2, partiendo de los valores de la constante dieléctrica y de la tangente de pérdidas, se puede calcular la conductividad de la muestra a través de la ecuación

$$\sigma_t = 2\pi \cdot \nu \cdot \text{tg}\delta \cdot \epsilon' \epsilon_0 \quad \{4-50\}$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío y ν la frecuencia aplicada.

La conductividad así calculada es la conductividad total σ_t , que es la suma de la conductividad en corriente continua, σ_{cc} y la conductividad σ_{ca} en corriente alterna. Cuando la temperatura aumenta y/o la frecuencia disminuye, σ_{cc} se vuelve una parte cada vez mayor de σ_t .

En los vidrios estudiados es muy difícil determinar con pre

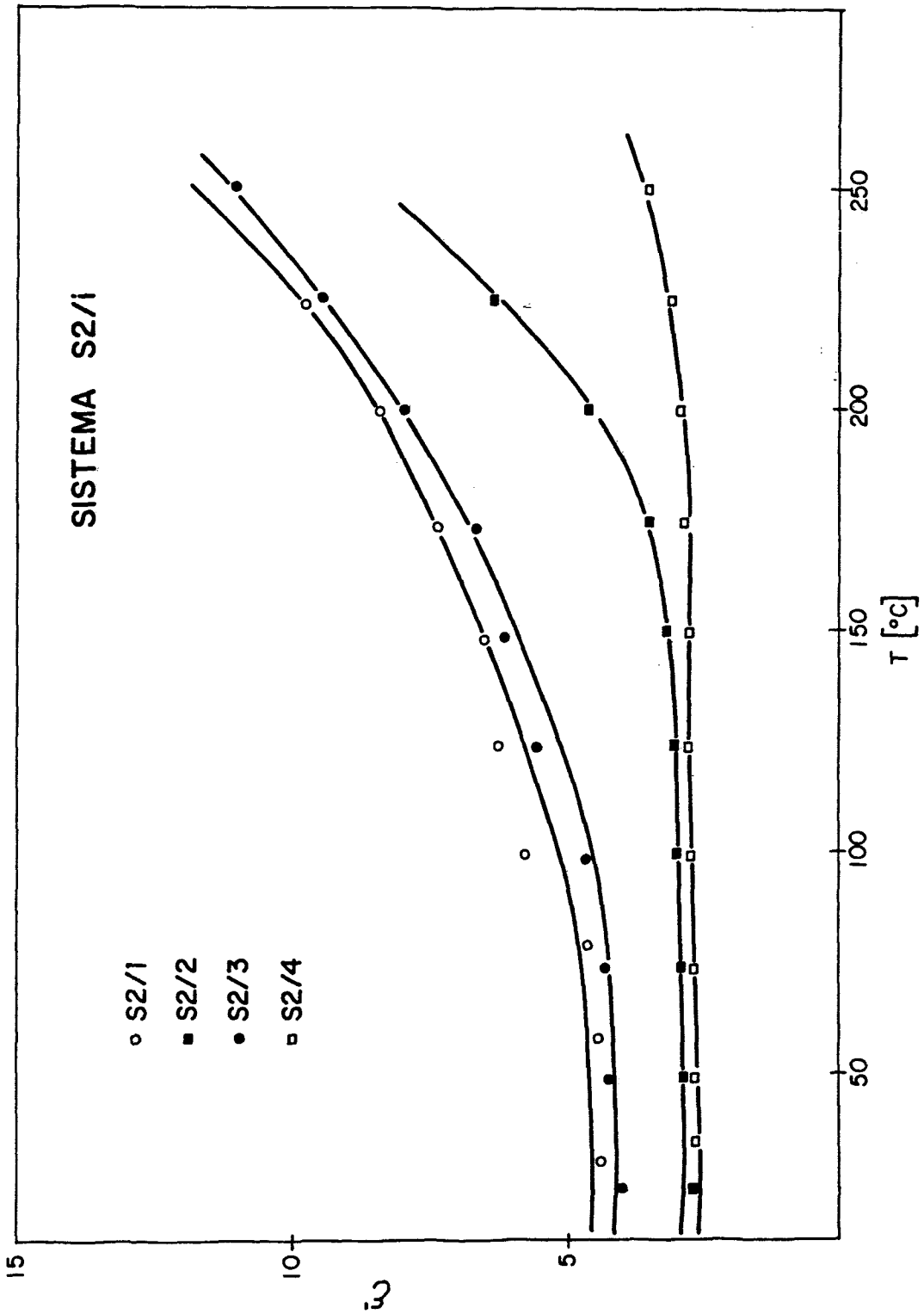


Fig. 4-25.- Constante dieléctrica ϵ' en función de la temperatura; serie S2/i.

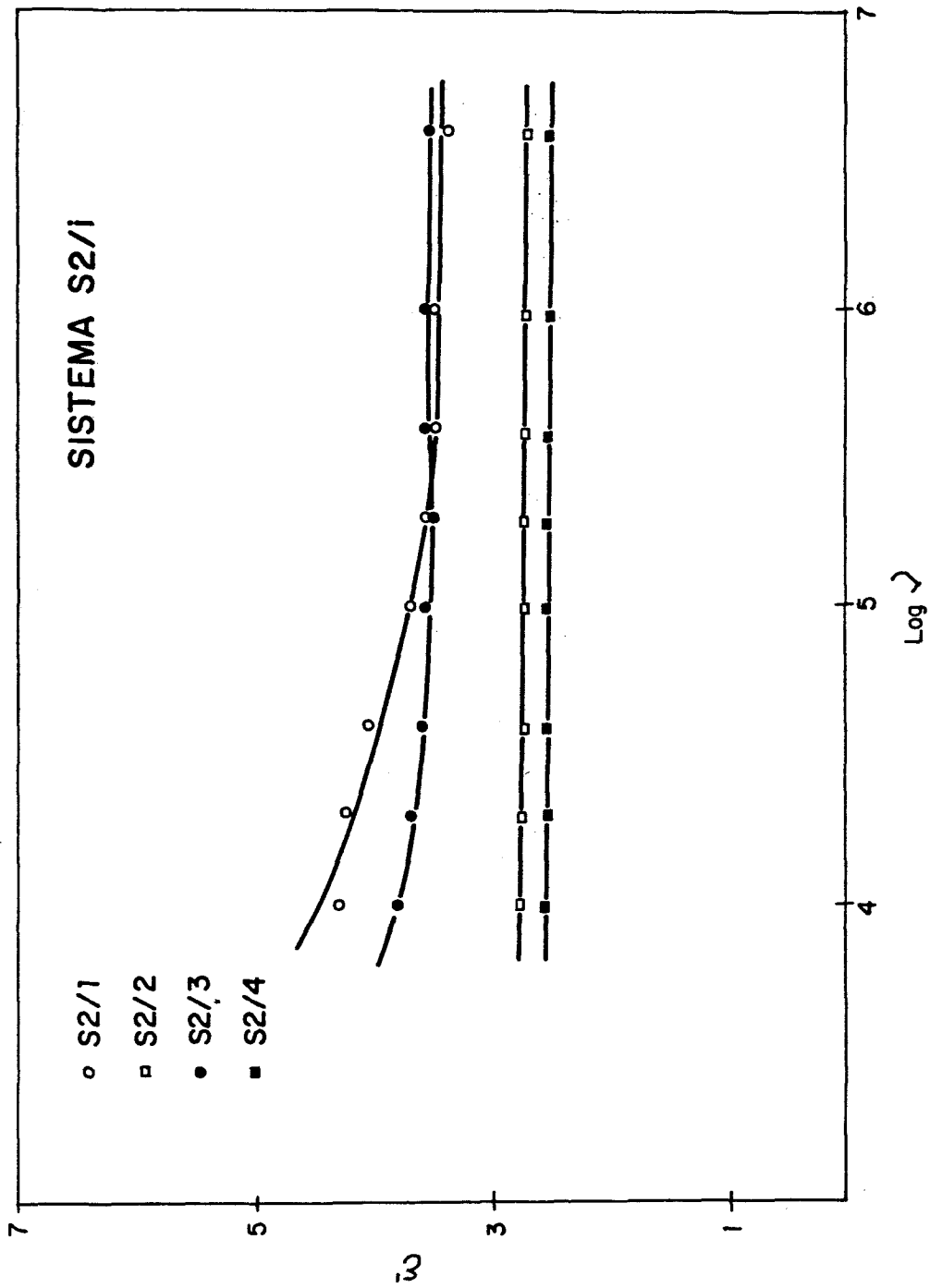


Fig. 4-26.- Constante dieléctrica ϵ' en función de la frecuencia; serie S2/i.

cisión la conductividad en corriente continua, debido al efecto de relajación dieléctrica en c.c que produce un pico de polarización que se extiende entre 270 y 400 K.

Por otro lado, el efecto de electrodos provoca la obtención de valores erróneos de ϵ' a baja frecuencia, impidiendo la determinación de ϵ_s .

Por estas razones, no ha sido posible obtener la conductividad σ_{ac} en corriente alterna, ni el factor de disipación ϵ'' .

El estudio de las propiedades dieléctricas se realiza entonces a través del comportamiento de σ_t , $\text{tg}\delta$ y ϵ' .

En la Fig. 4-27 se representó la dependencia de la conductividad σ_t con el inverso de la temperatura, para los vidrios de la serie S1/i. En todas las curvas se observan claramente dos tramos con distinta pendiente, con una temperatura de transición situada dentro de un estrecho intervalo para todas las composiciones. El mismo hábito se reproduce en las otras dos series, SR/i y S2/i.

Esta dependencia de σ_t con $1/T$ implica la existencia de dos energías de activación diferentes para el proceso de conducción. Los mecanismos de conducción asistidos por fonones, el de polarones pequeños y el de borde de banda, predicen un comportamiento similar (4-11, 4-30).

La Fig. 4-28 muestra la conductividad total en función de la temperatura para distintas frecuencias, tomando como ejemplo el vidrio S1/2. En esta gráfica se observa un comportamiento anómalo, ya que normalmente se espera un aumento monótono de σ_t al aumentar ν (4-25), resultando un haz de curvas de hábito similar que confluyen a alta temperatura.

En este caso, en cambio, todas las curvas se entrecruzan, notándose una leve disminución de la conductividad con la frecuencia. Esto puede interpretarse en dos sentidos. Por un lado, un comportamiento similar puede producirse si el vidrio está separado en fases y la fase precipitada tiene una conductividad mayor que la matriz. Si la fase dispersa se rodea de una barrera que pueden atravesar los portadores por efecto túnel, se predice una disminución de la conductividad con la frecuencia cuando $\nu > \nu_{\text{máx}}$ (4-54).

La observación por microscopía electrónica de transmisión

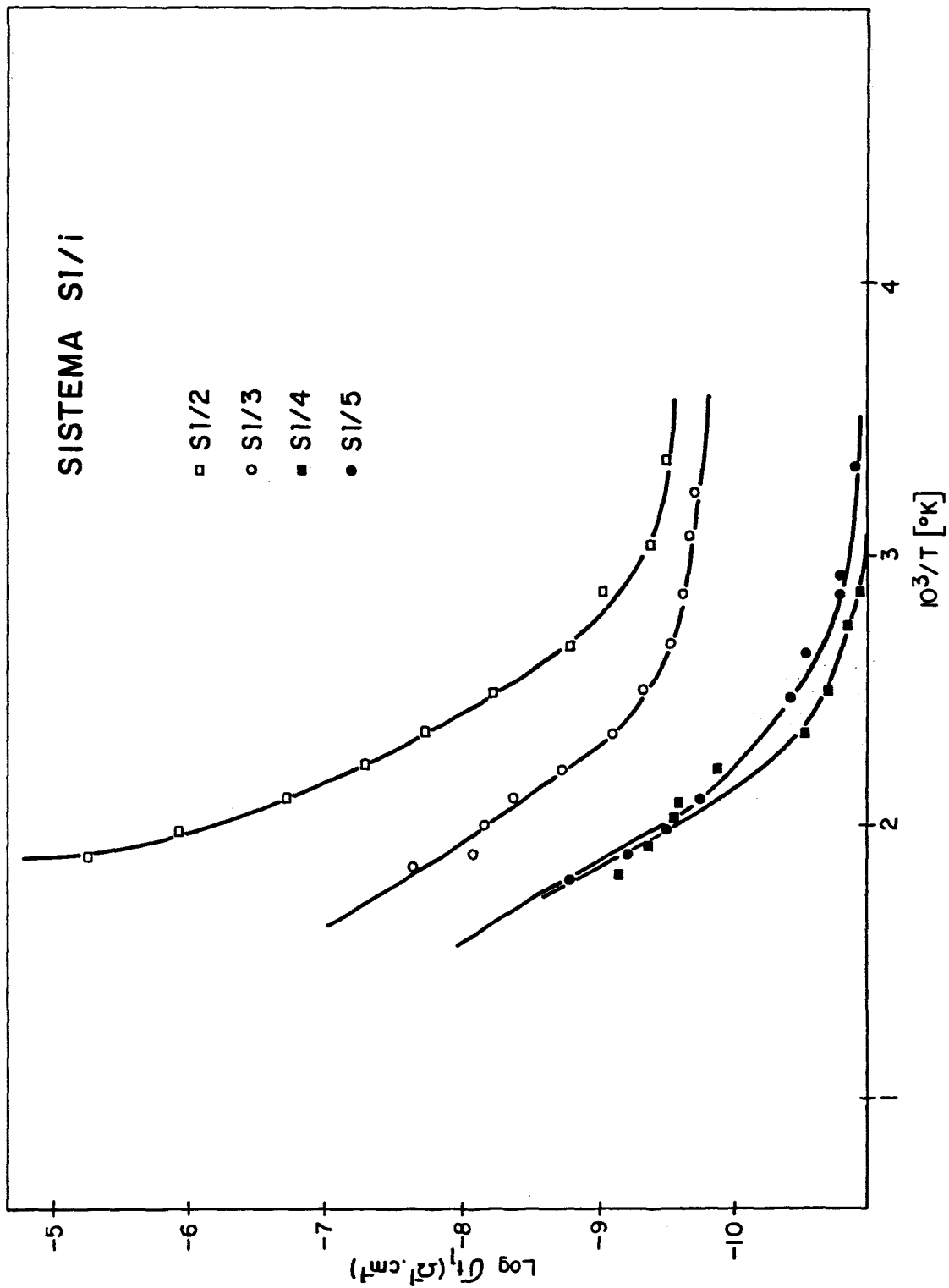


Fig. 4-27.- Log σt en función de $1/T$ a 1 kHz; serie SI/i.

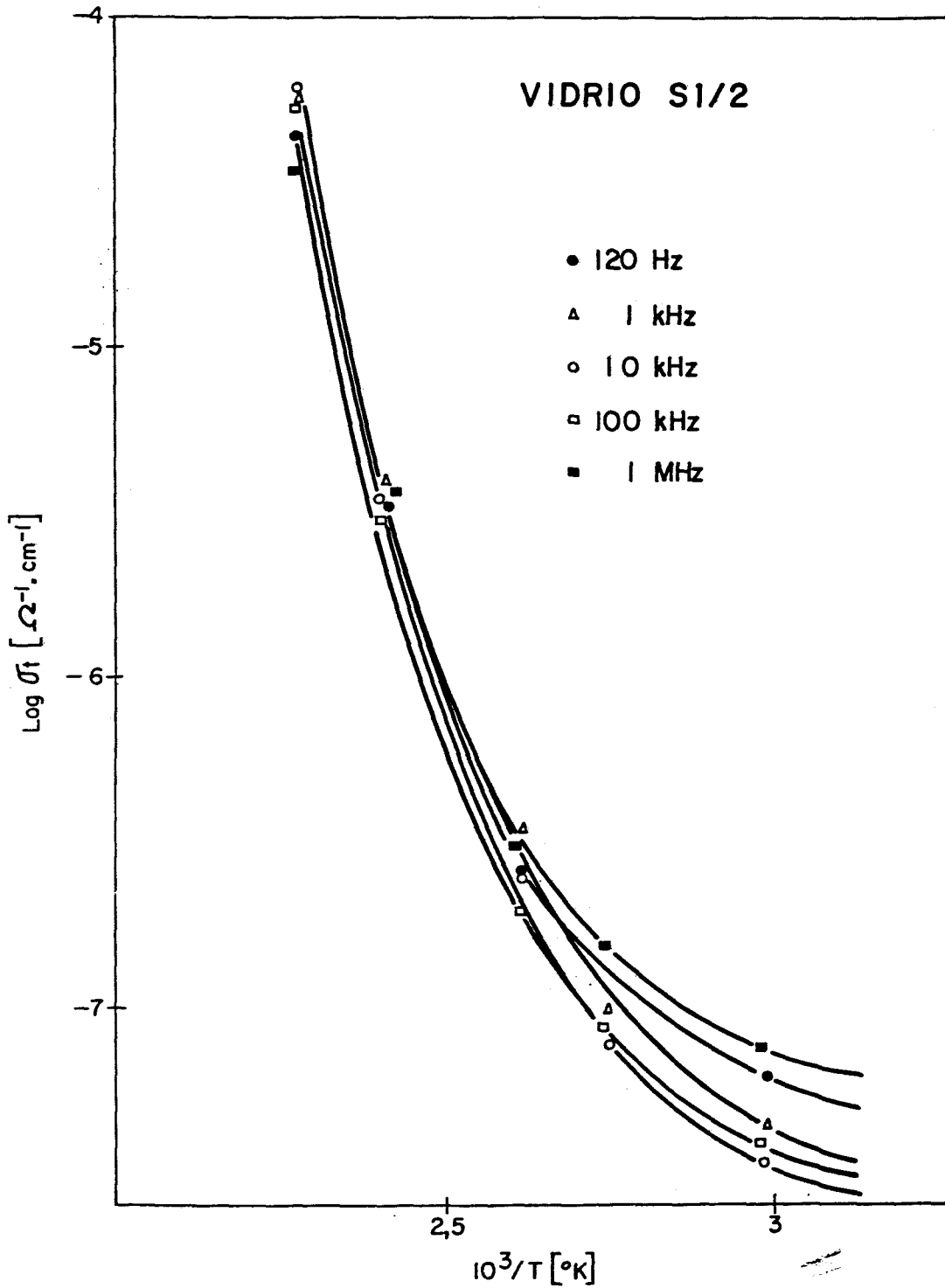


Fig. 4-28.- $\text{Log } \sigma_t$ frente a $1/T$ para distintas frecuencias.

(MET) del vidrio S1/2 puso en evidencia una separación de fases importante después de un tratamiento térmico, como ya ha sido se ñalado en el apartado 5.1.5. Si el tratamiento se prolonga o el vidrio se somete a campos altos, aparecen cristalizaciones de Cu₂O perfectamente detectables por rayos X. En consecuencia, aunque no se ha determinado la composición de la fase separada, es previsible que la misma esté enriquecida en óxido cuproso y tenga una conductividad mayor que la de la matriz, provocando un comportamiento de la conductividad como el antes descrito.

Por otra parte, se ha observado algún tipo de reacción entre la muestra y los electrodos; la aparición de interacciones electroquímicas puede también explicar en parte el hábito anormal ob servado.

También se ha estudiado la conductividad en función de la frecuencia. En la Fig. 4-29 se presentan los resultados para los vidrios de la serie S2/i. Las otras dos series muestran el mismo hábito.

La variación perfectamente lineal de $\log \sigma_t$ frente a $\log \nu$ indica una relación del tipo

$$\sigma_t \propto \nu^n$$

Un ajuste por mínimos cuadrados ha permitido calcular los va lores de n; en la Tabla 4-3 se presentan los correspondientes a los vidrios de las series S1/i y S2/i.

TABLA 4-3

VIDRIO	Cu ⁺ /Cu _t	n
S1/2	0.34	0.62
S1/3	0.13	0.87
S1/4	0.02	0.89
S1/5	0.04	0.99
S2/1	0.21	0.56
S2/2	0.06	0.75
S2/3	0.09	0.56
S2/4	0.03	0.80

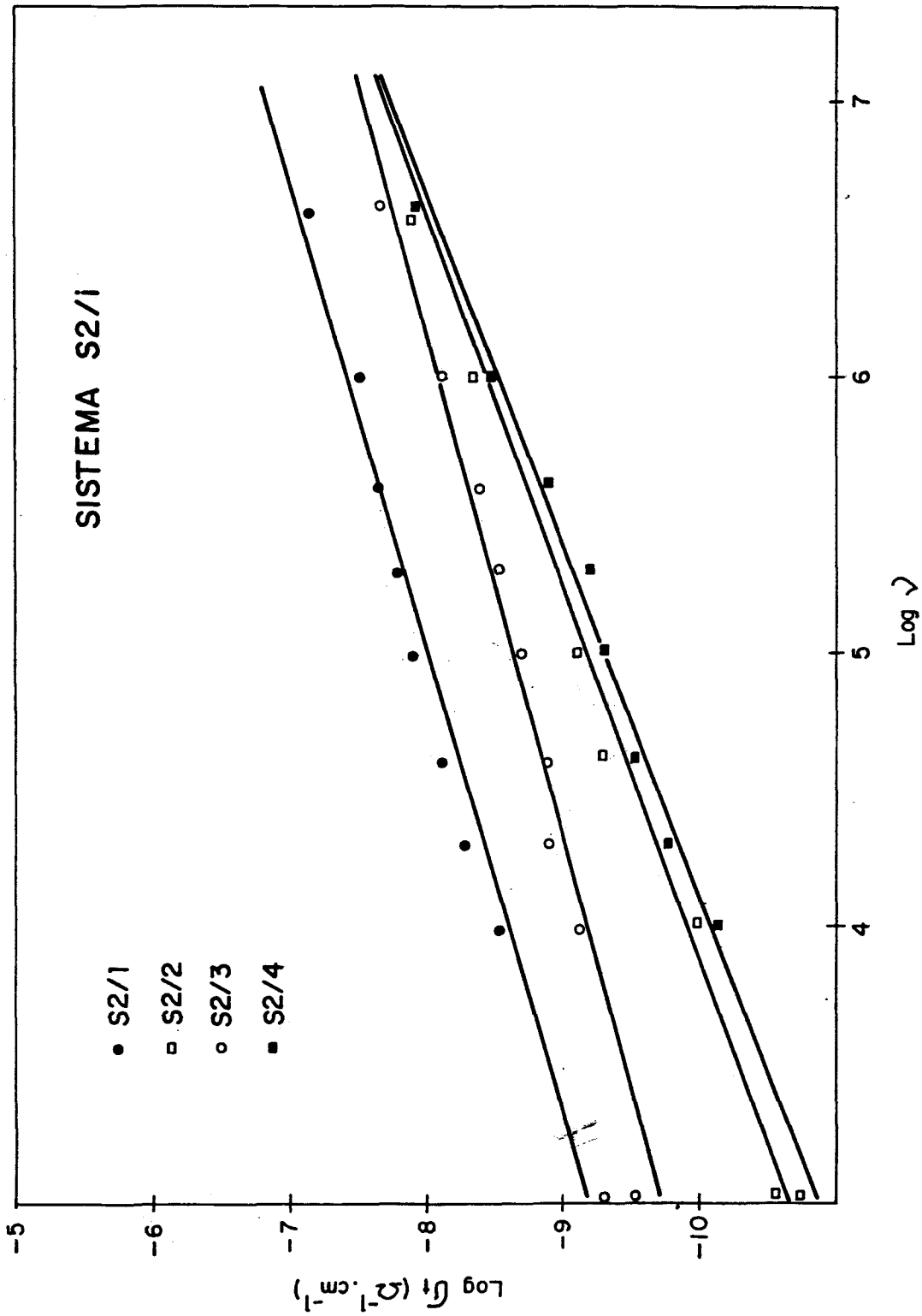


Fig. 4-29.- $\text{Log } \sigma_t$ en función de la frecuencia; serie S2/i.

Relacionando estos valores con el contenido de iones cuprosos en el vidrio, se observa que n varía entre 0.8 y 0.9 para cantidades bajas de Cu^+ ; al aumentar este contenido, n disminuye hasta valores ~ 0.6 .

En el mecanismo de conducción por polarones pequeños, la relación entre la conductividad y la frecuencia aplicada (4-54), se ajusta a la ecuación

$$\sigma_t \propto \nu^{0.8}$$

Este modelo podría entonces aplicarse a una parte de los vidrios. Los valores más bajos de n , en cambio, parecen indicar un proceso más complejo, en el que pueden existir otras contribuciones a la conducción por saltos polarónicos.

5.2.3. PROPIEDADES DIELECTRICAS Y EQUILIBRIO REDOX

Como se ha visto en el apartado 5.1.4., la conductividad en corriente continua depende en forma crítica de la relación Cu^+/Cu_t . Las propiedades dieléctricas y sus parámetros característicos son también función de esta relación. A continuación, se analiza la dependencia de la conductividad en corriente alterna y la constante dieléctrica con el contenido de cobre cuproso.

En la Fig. 4-30 se representa la conductividad total frente a la relación Cu^+/Cu_t . La curva muestra un aumento inicial de σ_t hasta un contenido de Cu^+ cercano al 10% molar, se mantiene luego más o menos constante en el intervalo entre el 10 y el 30% molar y crece a partir de este contenido de iones cuprosos.

La constante dieléctrica ϵ' , Fig. 4-31, presenta valores constantes en un primer tramo, hasta el 10% molar de Cu^+ , y crece monótonamente con la relación Cu^+/Cu_t a partir de este valor. Un hábito similar ha sido observado por Tsuchiya y Moriya (4-47) en vidrios binarios de fosfato de cobre.

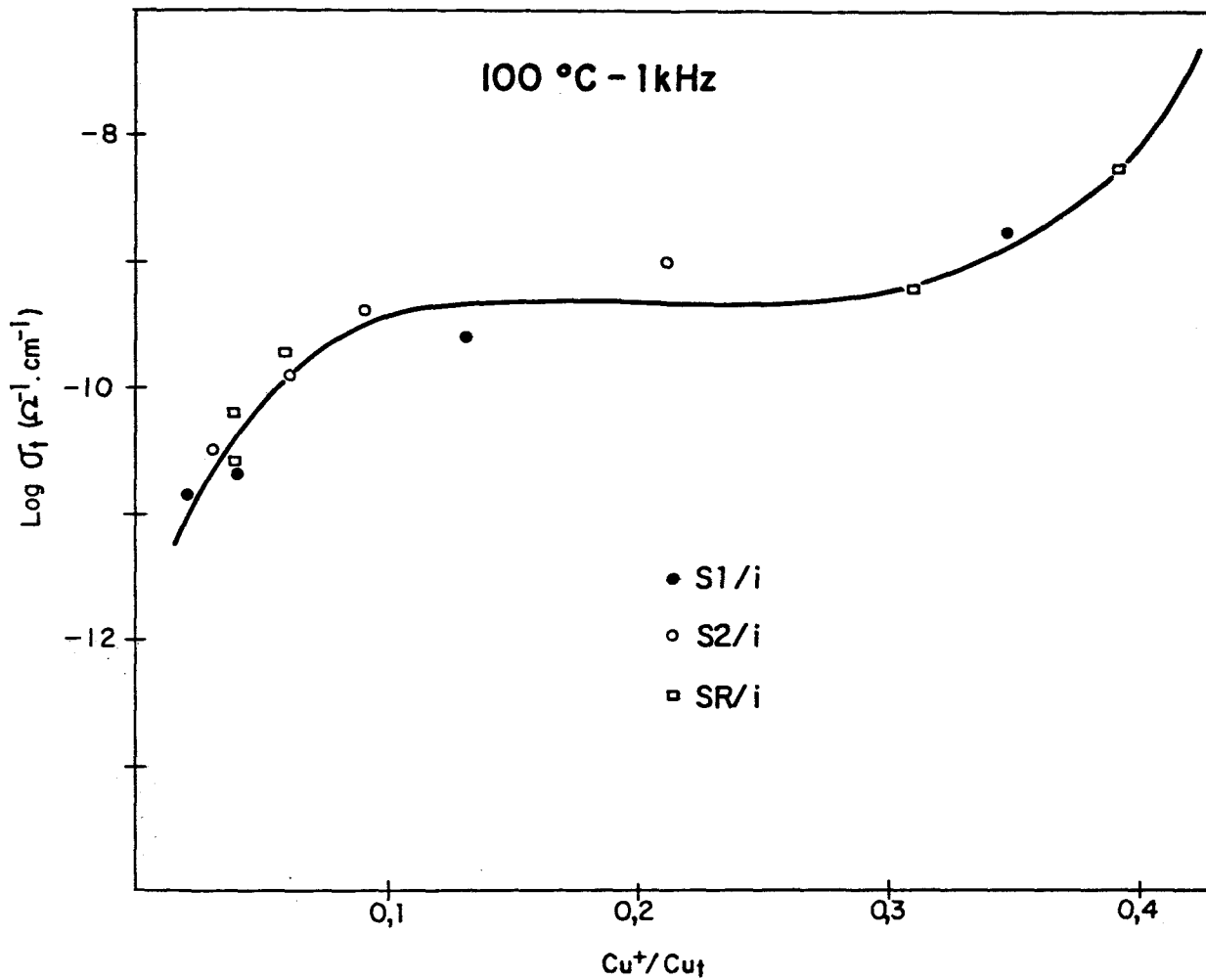


Fig. 4-30.-- Log σ_t en función de la relación Cu^+/Cu_t .

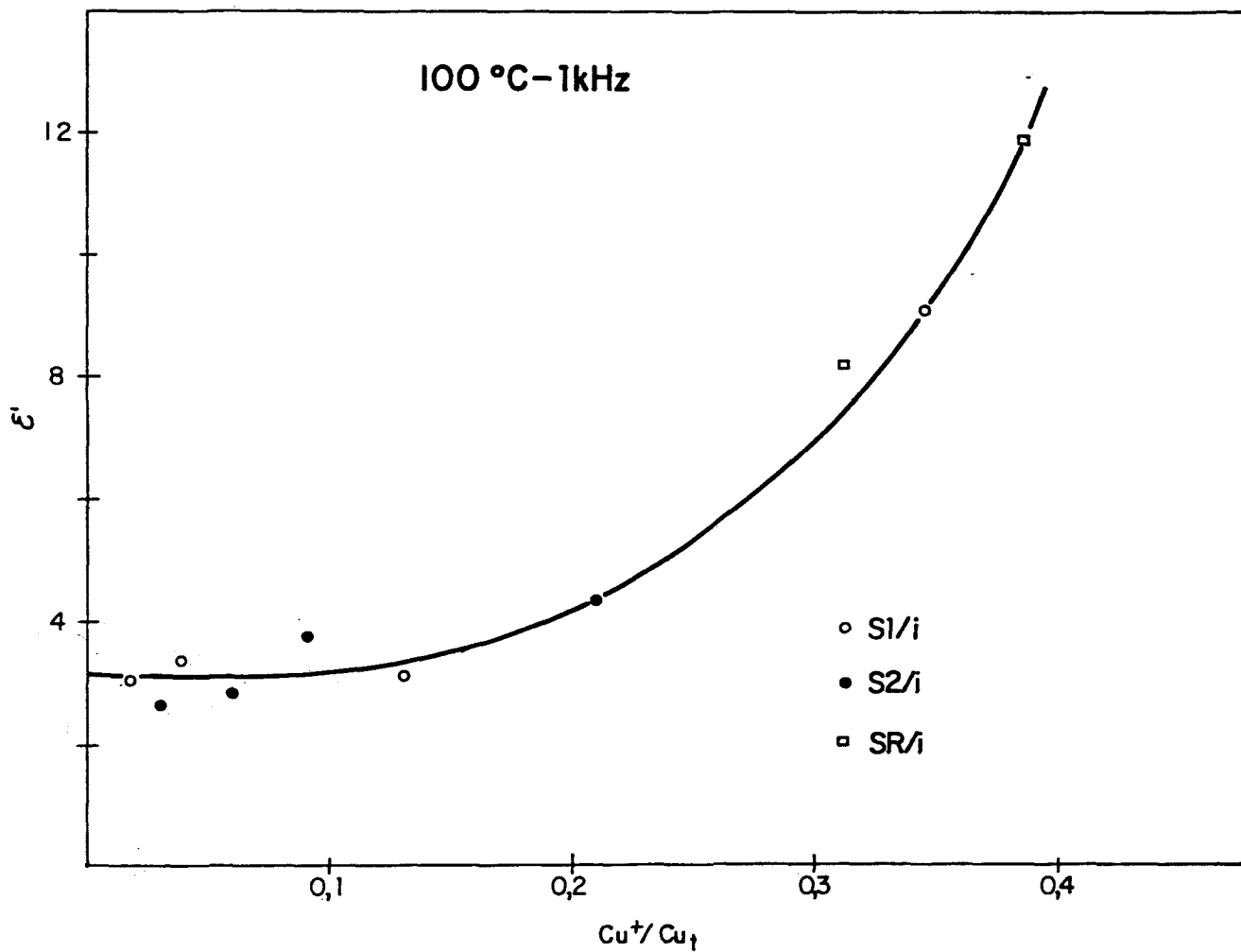


Fig. 4-31.- Constante dieléctrica ϵ' en función de la relación Cu^+/Cu_T .

El análisis conjunto del comportamiento de la constante dieléctrica con la temperatura y la frecuencia para vidrios con diferentes contenidos de cobre cuproso y de la dependencia de ϵ' y σ_t con la relación Cu^+/Cu_t , sugiere la existencia de sitios de coordinación diferente para los iones Cu^+ y Cu^{2+} .

Este mismo argumento ha sido utilizado por Drake y Scanlan (4-39) para explicar los resultados obtenidos en vidrios de fosfato conteniendo Cu^+ y Cu^{2+} . La Fig. 4-32 muestra el volumen molar aparente (VMA) de oxígeno en una serie de vidrios de fosfato con el mismo contenido total de cobre y diferentes relaciones Cu^+/Cu_t . El VMA se calculó a partir de la densidad, suponiendo que los átomos de oxígeno sólo determinan el volumen total. La mayoría de

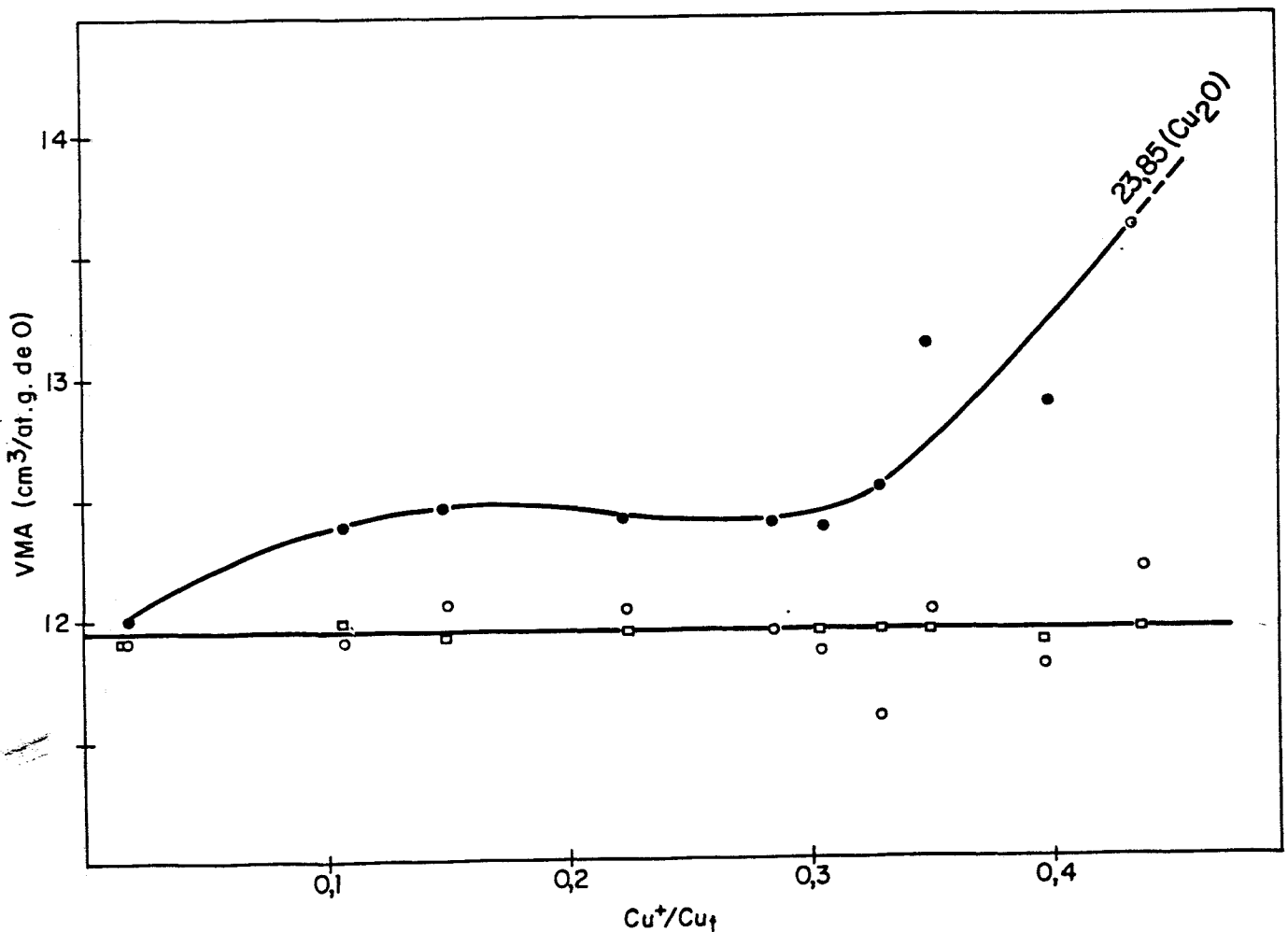


Fig. 4-32.- Volumen molar aparente de oxígeno en vidrios de fosfato de cobre. (4-39).

Los vidrios y óxidos metálicos tienen un VMA para el oxígeno de $\sim 12 \text{ cm}^3/\text{átomo gramo}$. Como se observa en la figura, los puntos, que representan a los vidrios conteniendo cobre, caen fuera de los valores habituales. Si en cambio se supone que el Cu^+ introduce un átomo de O por átomo de Cu^+ y no $1/2 \text{ O}$, comportándose como si fuera Cu^{2+} , entonces el VMA recalculado tiene un valor normal, independiente de la concentración de Cu^+ (círculos abiertos en la figura). Por lo tanto, se deduce que en las vecindades de los iones Cu^+ el arreglo estructural es diferente del que existe en el entorno del Cu^{2+} . Más aún, la similitud entre el VMA en el Cu_2O cristalino y el valor obtenido por extrapolación del VMA en el vidrio con Cu^+ sugiere que la coordinación del ión cuproso es similar en el Cu_2O y en los vidrios de fosfato.

El Cu_2O tiene una estructura cristalina singular, la cuprita, en la que el ión metálico está coordinado linealmente con dos oxígenos, mientras que hay claras evidencias de que los iones Cu^{2+} están presentes en los vidrios de fosfato en un entorno octaédrico distorsionado.

Si se comparan las gráficas de conductividad en corriente continua y en corriente alterna frente a la relación Cu^+/Cu_t (Fig. 4-12 y 4-30) se puede comprobar el paralelismo entre los hábitos de estas curvas y la del VMA. Resulta así lógico asociar el comportamiento de la conductividad frente al equilibrio redox con los sitios diferentes que adoptan las especies cuprosa y cúprica.

5.3. MECANISMOS DE CONDUCCIÓN ELECTRÓNICA

El estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios de fosfato de bario conteniendo cobre ha permitido avanzar en el conocimiento del proceso de conducción en los mismos.

A partir de las medidas en corriente continua se ha propuesto un mecanismo de conducción por saltos, acorde con la teoría del pequeño polarón. Las características principales del proceso se ajustan bastante bien a este modelo, si bien los valores de las energías de activación resultan altos. Estas elevadas energías pueden explicarse si la conducción se supone gobernada por un mecanismo de saltos polarónicos entre sitios no idénticos. Sin embargo, la dependencia de la conductividad con la relación redox

Cu^+/Cu_t no ha podido ser interpretada a partir de las medidas en corriente continua.

Los ensayos realizados en corriente alterna han aportado nuevos datos a partir de los cuales se puede intentar una interpretación más completa del mecanismo de conducción.

Las energías de activación involucradas en el proceso de relajación dieléctrica coinciden con las calculadas a partir de medidas en corriente continua, lo cual implica que existe un único mecanismo de conducción en ambos regímenes. Otra evidencia en este sentido es el paralelismo entre las curvas de conductividad en corrientes continua y alterna frente a la relación Cu^+/Cu_t .

La dependencia del volumen molar aparente de oxígeno con el contenido de cobre cuproso y las gráficas de extracción de cobre por ataque hidrolítico en función de este mismo contenido indican claramente que la coordinación local de los iones Cu^+ y Cu^{2+} es diferente, y a la vez sugieren la existencia de iones cuprosos en entornos estructurales diferentes.

Las medidas del efecto Seebeck han mostrado que el coeficiente S es independiente de la temperatura (4-39). La interpretación más simple de este fenómeno es la suposición de que algunos de los sitios iónicos del Cu^+ y Cu^{2+} ocupan niveles de energía extendidos que alcanzan justo a solaparse. Un número limitado de centros, correspondientes a este solapamiento, pueden intercambiar electrones, produciendo agujeros en los niveles del Cu^+ y electrones en los del Cu^{2+} ; estos niveles de impurezas resultan adecuados para el transporte por saltos asistidos por fonones. Los resultados del efecto termoeléctrico muestran que los agujeros en los niveles del Cu^+ deben tener una movilidad más alta.

Las medidas de conductividad en corriente alterna han mostrado que la relación entre σ_t y la frecuencia, $\sigma_t \omega^n$, dependen también de la relación redox. Para contenidos bajos de Cu^+ n varía entre 0.8 y 0.9, cerca del valor de 0.8 predicho para los mecanismos de conducción activados fonónicamente. Cuando la relación Cu^+/Cu_t aumenta, n adopta valores entre 0.5 y 0.6. Este comportamiento puede interpretarse teniendo en cuenta los sitios diferentes que puede ocupar el ión cuproso.

En la zona de bajos contenidos de Cu^+ , es probable que estos

iones se hallen dispersos y ligados a la red vítrea, formando acomplamientos $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. La conducción en esta región se producirá entonces por transferencia de un electrón entre sitios localizados, acorde con el modelo del pequeño polarón.

Al aumentar el contenido de Cu^+ , y de acuerdo con el hábito observado en el VMA de oxígeno, los iones cuprosos tenderán a agruparse en un entorno similar al que adoptan en el Cu_2O cristalino. En esta región de concentraciones de Cu^+ , n disminuye de valor indicando que el proceso de conducción ya no es puramente fonónico.

La aparición de niveles de impurezas sugerida por Drake y Scanlan (4-39) provoca una conducción adicional por efecto de borde de banda. Sin embargo, como este mecanismo es también activado por fonones, la dependencia de la conductividad con la frecuencia es la misma que en la conducción por saltos polarónicos, y por lo tanto $n \approx 0.8$.

El óxido cuproso cristalino es un semiconductor intrínseco de tipo p, cuya banda prohibida es de ~ 1.5 eV. Los niveles de impurezas, que son aceptores, se sitúan a una distancia de 0.3-0.6 eV del borde de la banda de valencia.

A temperatura ambiente y por debajo de 300°C , el Cu_2O es generalmente inestable, y muestra una fuerte tendencia a captar oxígeno. Esto refuerza su carácter de conductor de tipo p (por huecos) y explica la aparición del fenómeno de fotoconductividad (4-45).

Los entornos estructurales semejantes al Cu_2O en que se sitúan los iones Cu^+ en los vidrios con altos contenidos de cobre cuproso, posiblemente muestren un comportamiento eléctrico parecido al del estado cristalino. Los niveles de impurezas en la banda de energías prohibidas darán lugar, por tratarse de un material amorfo, a un solapamiento de las bandas de conducción y de valencia similar al de la Fig. 4-2c). En estas circunstancias sería posible un mecanismo de conducción por bandas de estados deslocalizados.

Este tipo de conducción por bandas de estados extendidos es, para $\nu < 10^{10}$ Hz, independiente de la frecuencia. La disminución de n en los vidrios con altos contenidos de Cu^+ , podría así interpretarse como el resultado de un proceso de conducción por saltos po

larónicos con una contribución de conducción por bandas. Esta suposición se apoya además en el hecho de que todos los vidrios con valores bajos de n conmutan a temperatura ambiente cuando se someten a campos elevados.

El reordenamiento cooperativo inherente al fenómeno de conmutación implica un reajuste de las posiciones de los oxígenos coordinados, de modo que los entornos de los iones Cu^+ y Cu^{2+} se vuelvan muy semejantes. Esto significa que los dos conjuntos de bandas de impurezas efecto del solapamiento de niveles antes descrito, tenderán a entremezclarse, incrementando el número de portadores libres y la movilidad como resultado de la transición de Mott semiconductor-conductor. El desplazamiento de los aniones coordinantes, realizado sin romper ninguna banda de valencia, lleva a la forma conductora en la cual los entornos locales de cada uno de los centros son efectivamente idénticos.

Por su parte, del reordenamiento de los agrupamientos moleculares de Cu_2O resultaría una estructura local precristalina. La interacción entre los sitios iónicos y el campo se facilita, bajo campos altos, por la matriz altamente polarizable.

La elevación local de la temperatura en el proceso previo a la conmutación puede producir una separación de fases similar a la que resulta después de un tratamiento térmico. Durante la conmutación, las altas temperaturas que se alcanzan localmente actúan sobre los núcleos segregados, provocando la cristalización de los caminos de conducción.

Los cristales que aparecen después de la conmutación corresponden exclusivamente a Cu_2O , lo cual apoya la hipótesis estructural expuesta.

Por lo tanto, la conducción en vidrios de fosfato de bario conteniendo cobre como único ión MT puede ser interpretada como un mecanismo combinado de saltos polarónicos con contribuciones de conducción por efecto de borde de banda y de conducción por bandas de estados deslocalizados cuando la relación Cu^+/Cu_t es suficientemente alta.

Existen otras técnicas que pueden aportar información valiosa respecto al proceso de conducción. Por un lado, la medida del efecto Seebeck en función de la temperatura y de la concentración

de Cu^+ , pueden informar sobre la naturaleza de los portadores electrónicos de carga.

Por otra parte, sería interesante realizar medidas de conductividad en vidrios tratados térmicamente o conmutados. Este efecto no ha podido ser detectado en vidrios semiconductores de óxidos MT tradicionales. Sin embargo, la conducción tanto en los óxidos puros como en los vidrios que contienen estos MT (V, Fe, Mn) está gobernada por un mecanismo de tipo n. Si en el estado conductor de los vidrios semiconductores de cobre la conducción se realiza por migración de huecos, análogamente a lo que ocurre en el Cu_2O cristalino, es posible que pueda aparecer este efecto.

Este tipo de ensayos forman parte del trabajo programado para proseguir y completar el estudio del comportamiento eléctrico de estos vidrios y sus posibles aplicaciones.

6. CONCLUSIONES

A partir de las medidas y del estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios del sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-CuO}$, es posible extraer una serie de conclusiones acerca del comportamiento de estos materiales y del carácter de la conducción, así como del mecanismo que rige este proceso.

-Las medidas de conductividad σ_{CC} en función del tiempo indican que la conducción es predominantemente electrónica para temperaturas mayores que la correspondiente al máximo de la curva CPTe. La polarización inicial se interpreta como un proceso de relajación dieléctrico. No se observa polarización de electrodos.

-La existencia de un pico de polarización en la curva CPTe pone de manifiesto un proceso de relajación probablemente producido por una densidad de niveles de atrapamiento.

El pico de despolarización detectado por CDTE supone una pequeña contribución dipolar a la conducción, que se atribuye a iones Cu^{2+} .

-El comportamiento de σ_{CC} con la temperatura es indicativo de que el proceso electrónico de conducción está gobernado por la ener-

gía de activación W . Los resultados se ajustan al modelo del pequeño polarón en régimen no adiabático. Los altos valores de W se explican por la existencia de distintas esferas de coordinación para los iones Cu^+ y Cu^{2+} , lo cual agrega un término de excitación de portadores entre sitios diferentes a la energía de saltos del polarón.

-La linealidad de $\log I$ frente a $V^{1/2}$ durante el proceso de precomutación implica un mecanismo termoiónico (Shottky) o electrónico (Poole-Frenkel).

Para campos del orden de 5×10^3 V aparecen fenómenos de resistencia negativa y de conmutación irreversible. El carácter filamentoario de las cristalizaciones inducidas en este proceso apuntan a un mecanismo de precomutación de tipo Poole-Frenkel.

-La aparición del Cu_2O como única fase cristalina en el proceso de conmutación, unido a datos bibliográficos de medidas de efecto Seebeck son indicios de que, en el estado conductor, el mecanismo de conducción es del tipo p.

-El comportamiento de los parámetros dieléctricos $\text{tg} \delta$ y ϵ' con la temperatura y la frecuencia se interpreta en términos de un proceso de relajación dieléctrica tipo Debye no simple, con una distribución $G(\tau)$ de tiempos de relajación.

Las energías de activación de este proceso coinciden con las obtenidas en corriente continua, lo cual sugiere que el mecanismo de conducción en ambos regímenes es el mismo.

-La dependencia de σ_t con la frecuencia ν se ajusta a una relación $\sigma_t \propto \nu^n$, donde el exponente n es función de la relación redox Cu^+/Cu_t .

Para contenidos bajos de Cu^+ n concuerda con las predicciones teóricas para mecanismos de conducción asistidos por fonones ($n=0,8-0,9$). Los valores de n obtenidos para mayores concentraciones de cobre cuproso ($n=0,5-0,6$) pueden explicarse por la aparición de estados deslocalizados que originan una contribución de conducción por bandas.

-La comparación del hábito de las curvas de conductividad en corrientes continua y alterna frente a la relación Cu^+/Cu_t con el de la curva de volumen molar aparente de oxígeno, pone de mani-

fiesto que los iones Cu^+ y Cu^{2+} se encuentran en entornos de coor
dinación diferentes.

-El conjunto de resultados obtenidos permite avanzar un esquema es
tructural para estos vidrios y un modelo del mecanismo de conduc
ción acorde con el mismo. Una parte de los iones cuprosos, disper
sos y ligados a la red formando acoplamientos $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ serían
responsables de la conducción por polarones y por borde de banda,
ambas asistidas por fonones. Los iones Cu^+ situados en el otro
tipo de entorno, similar al que adoptan en el Cu_2O cristalino,
darían origen a la conducción por bandas de estados deslocaliza-
dos por una parte y a la pequeña contribución iónica por otra.

CAPITULO 5

DETERMINACION ANALITICA DEL COBRE EN SUS DIFERENTES
ESTADOS DE OXIDACION

1.- INTRODUCCION

1.1. ANTECEDENTES

La influencia que ejercen los metales de transición sobre diversas propiedades de los vidrios es bien conocida. Por una parte, la existencia de orbitales d incompletos es responsable de su color y de su comportamiento paramagnético, y, por otra, su capacidad para incorporarse a la estructura vítrea en dos o más estados de valencia, ha posibilitado la preparación de vidrios semiconductores, cuando estos iones de transición se incorporan en cantidades importantes.

El cobre, elemento final de la primera serie de transición, es un metal cuyas propiedades colorantes son conocidas desde la antigüedad. Como ya se ha descrito en los primeros capítulos de este trabajo, el cobre puede utilizarse para obtener una amplia gama de colores, variando el equilibrio redox y el estado de agregación de sus iones.

Si el vidrio se funde en atmósfera oxidante, el cobre se incorporará al mismo principalmente como Cu^{2+} , rodeado del entorno de ligandos que determinan sus exigencias de coordinación. Este ión así incorporado provoca una absorción selectiva de la luz que produce vidrios verdes y azules, cuya tonalidad final depende de la concentración de Cu^{2+} , de su coordinación específica, de la composición y basicidad del vidrio y de las condiciones de fusión del mismo.

Si el vidrio, en cambio, se funde en atmósfera reductora, el equilibrio redox se desplazará hacia los estados más bajos de oxidación, Cu^+ y Cu^0 , que cuando se hallan disueltos no producen coloración. Sin embargo, cuando mediante un proceso de termorrevelado los átomos de cobre y los iones Cu^+ se agregan, los cristales y coloides resultantes producen diversos tipos de vidrios rojos: he \underline{m} atinonas, aventurin \underline{a} s y vidrios rubí.

Dentro de los vidrios con propiedades eléctricas de semiconducción, ocupan un lugar importante los vidrios de óxidos de metales de transición. Los óxidos de hierro y manganeso son particularmente eficaces en vidrios de silicato y de borato, mientras que el vanadio, en sus diversos estados de valencia, se incorpora bien a la estructura de vidrios de fosfato.

El óxido de cobre, si bien no tiene la relevancia de los óxidos antes mencionados, produce también cambios importantes en las propiedades eléctricas, fundamentalmente en los vidrios de fosfato.

Tanto en el estudio de las diversas coloraciones producidas por el cobre, como en la investigación de las propiedades eléctricas de vidrios conteniendo cantidades importantes de CuO , surge un problema común: la necesidad de determinar cuantitativamente los diferentes estados de oxidación en que se halla este elemento.

La gama de colores de absorción depende fundamentalmente de la coordinación del ión Cu^{2+} en cada red vítrea. Para determinar esta coordinación específica se utilizan diversas técnicas. En todos los casos la evaluación de los resultados obtenidos requiere imprescindiblemente conocer la concentración de iones Cu^{2+} . En este estudio, llevado a cabo sobre cuatro sistemas vítreos diferentes: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, con $\text{R}=\text{Li}$, Na , K , y con concentraciones de cobre entre 0,2 y 5% molar, las técnicas experimentales empleadas han sido la espectrofotometría visible y la susceptibilidad magnética.

En los vidrios rubí de cobre, el problema se complica. La antigua polémica sobre si el agente cromóforo está constituido por Cu_2O o por Cu^0 sigue sin resolverse por la imposibilidad concreta de determinar las concentraciones de cobre en sus distintos nileves de oxidación, tanto en el estado inicial incoloro del vi-

drio como después de la aparición de su coloración rubí. A este problema se añade la complicación que supone la necesaria presencia en este tipo de vidrios de otro sistema redox, el $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, que interfiere íntimamente con el del $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en todos los procedimientos analíticos. La composición base, habitual de los vidrios rubí, es la de un vidrio de silicato conteniendo óxido de plomo, y óxidos alcalinos de sodio y potasio, con adiciones entre un 0,5 y un 2% de CuO , y entre un 1 y un 4% de SnO_2 .

El estudio de las propiedades eléctricas de vidrios de fosfato conteniendo entre el 5 y el 40% de CuO molar, ha sido el objeto de la última parte de este trabajo. La interpretación del proceso de conducción es difícil, ya que la conductividad está afectada por numerosos factores que incluyen, entre otros, la concentración del ión metálico de transición y la proporción del mismo en su estado de baja valencia, y por consiguiente las condiciones de fusión y preparación del vidrio.

Considerado desde una óptica puramente analítica, el problema global planteado es ciertamente complejo, tanto por la diversidad de sistemas como por las dificultades propias inherentes a cada uno de los mismos.

Muchos autores han trabajado en este campo, y en la bibliografía se describen diversas técnicas que consideran aspectos parciales del problema; sin embargo, no existe una solución integral del mismo por dos causas fundamentales:

- a) la diversidad de sistemas estudiados, que incluyen vidrios con diferentes óxidos formadores (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5) y con una gama muy variable de composiciones.
- b) el amplio intervalo de concentraciones en que se encuentra el cobre en estos vidrios (del 0,2 al 40% molar).

Entre todos los métodos analíticos propuestos no es posible encontrar un procedimiento único que sea válido para analizar todas las composiciones estudiadas.

Comenzando con la puesta en solución de la muestra, los tipos de ácidos, sus concentraciones y las temperaturas a utilizar dependen de la clase de vidrio. Así, los de fosfato se solubilizan en ClH , mientras que los de silicato necesitan una mezcla de

SO₄H₂ y FH; los vidrios de boroaluminato se disuelven en frío pero algunos de fosfato deben llevarse a ebullición para asegurar su disolución total. Por otra parte, es muy importante el tipo de atmósfera bajo la cual se lleva a cabo la disolución; su control, junto con el poder óxido-reductor de los ácidos empleados, tendrá una influencia decisiva, sobre los equilibrios redox de los elementos metálicos que posteriormente se quieran determinar.

No se debe olvidar tampoco la capacidad de formación de complejos de algunos aniones provenientes de los propios ácidos, y su influencia sustrayendo a la solución parte del elemento que se pretende valorar.

Continuando, el amplio margen de concentraciones de cobre en los vidrios estudiados, plantea otras dificultades. Los métodos volumétricos clásicos no deben emplearse por su falta de sensibilidad para determinar concentraciones muy bajas. La utilización, en estos casos de reactivos diluidos conduce a valoraciones que resultan imprecisas, debido a virajes dudosos o a puntos de equivalencia difusos; como consecuencia, los errores relativos son grandes.

Para finalizar, los métodos instrumentales como la espectrometría de absorción atómica, muy sensibles para la detección de pequeñas concentraciones de cobre, presentan un margen de error apreciable para contenidos mayores del 10%. Para concentraciones superiores debe realizarse un mayor número de tomas de muestras y medidas sobre las mismas para obtener resultados suficientemente precisos.

1.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. METODOS DE DETERMINACION DEL CONTENIDO DE COBRE TOTAL

La determinación de cobre total en un vidrio, puede abordarse por diferentes procedimientos: métodos volumétricos, gravimétricos, espectrográficos, electrolíticos, polarográficos, espectrofotométricos, etc.

La iodometría es quizás el método volumétrico clásico más ampliamente utilizado para la determinación de cobre. En todas sus variantes, el procedimiento exige partir de una solución en la

que el cobre se halla totalmente oxidado a su estado cúprico. Se trata de una valoración extraordinariamente precisa que se utiliza incluso para contrastar soluciones de iodo y de trisulfato sódico cuando se parte de un patrón de cobre metálico electrolítico muy puro, (5-1).

La posibilidad de que el ioduro cuproso, I_2Cu_2 , formado en la valoración reste indicador en el momento del viraje, se evita con la modificación introducida al método por Foote (5-2). La misma consiste en añadir una pequeña cantidad de tiocianato potásico antes del punto de equivalencia que da lugar con los iones Cu^+ a la formación de tiocianato cuproso, compuesto muy insoluble que no absorbe indicador.

Las interferencias producidas por otros pares redox presentes en el vidrio, pueden ser evitadas en algunas ocasiones. La del Fe^{3+}/Fe^{2+} , acomplejando el Fe^{3+} en forma de hexafluoruro, FeF_6^{3-} . En el caso de los pares As^{5+}/As^{3+} y Sb^{5+}/Sb^{3+} , la interferencia se evita llevando a cabo la valoración en un margen de pH comprendido entre 3,5 y 5,5. En este intervalo el Cu^{2+} oxida al ioduro, pero no ocurre lo mismo con el As^{5+} y Sb^{5+} que exigen una acidez mayor (5-3).

El método iodométrico ha sido empleado en análisis de vidrios por Minko y col (5-4).

La utilización de sales céricas como reactivo valorante (5-5) ha sido aplicada a la determinación de cobre en vidrios por Banerjee (5-19), Close (5-22) y Johnston (5-23).

Otros métodos volumétricos usados para la cuantificación de cobre total en diversos materiales, son los que parten de sales de Cr^{6+} (5-6), Cr^{2+} y Hg^+ (5-5), como agentes valorantes.

Por último, también se utiliza el método complexométrico para el análisis de cobre en distintos tipos de vidrio. Se parte de una solución con todo el elemento en forma cúprica y se valora con la sal disódica dihidratada del ácido etilendiamino tetracético, empleando distintos indicadores metálicos según la composición del vidrio base (5-7).

Dentro de los métodos gravimétricos, da buenos resultados la determinación de cobre como sulfocianuro cuproso, $SCNCu$. Este procedimiento requiere que el cobre se encuentre reducido, lo cual

se consigue con bisulfito amónico, y que la solución no contenga aniones oxidantes, como los procedentes de los ácidos nítrico o perclórico. El único elemento metálico que produce interferencia es el plomo; su presencia debe ser eliminada mediante separación previa en forma de SO_4Pb .

Una cantidad excesiva de reactivo es perjudicial, dado que pueden formarse otros complejos de tiocianatos de cobre de distinta estequiometría. El producto precipitado se calcina y se pesa como CuO . El método debe ser aplicado a muestras con contenidos superiores al 0,5% de CuO (5-8).

Este elemento puede también determinarse gravimétricamente con diferentes reactivos orgánicos, tales como el ácido antranílico cuprón, cupferrón, piridina, 2-mercaptobenzotiazol, etc. (5-9).

Los métodos espectrográficos de emisión, que parten de muestras sólidas pulverizadas, permiten detectar concentraciones de cobre de hasta p.p.m. Sin embargo, no son muy precisos cuando se trata de determinar concentraciones medias y altas de este elemento.

La técnica de plasma inducido por alta frecuencia (ICP), por el contrario, y debido al amplio margen de respuesta lineal para casi todos los elementos, permite cuantificar con gran exactitud y precisión porcentajes muy diferentes de cobre. El inconveniente de esta técnica estriba en la necesidad de disponer de la muestra en solución.

El método electrolítico es, sin duda, uno de los más exactos para la determinación del contenido de cobre, no sólo por la precisión del mismo, sino también porque permite separar a este elemento de otros metales tales como plomo, zinc, cadmio, etc. La separación, sin embargo, no puede hacerse si existen elementos cuyo potencial normal sea más positivo que el del cobre como son plata, mercurio y estaño. Si la solución contiene mucho hierro, éste impide el depósito de las últimas trazas de cobre, debido a que los iones Fe^{2+} reducen al ácido nítrico a nitroso, el cual disuelve algo de cobre depositado en el cátodo. El depósito se realiza en condiciones óptimas en una solución que, por cada 100 ml, contenga 2 ml de SO_4H_2 y 1 ml de NO_3H .

La determinación de cobre por este método de electrodeposi-

ción puede aplicarse en un intervalo muy amplio de concentraciones (5-10, 5-11).

La técnica polarográfica ha sido utilizada por Prasad (5-12) para la determinación de cobre en óxidos con resultados comparables en exactitud y precisión a los obtenidos por métodos espectrofotométricos.

La espectrometría de absorción atómica es una técnica rápida y sencilla, que permite determinar el contenido de cobre en presencia del resto de los constituyentes del vidrio; las posibles interferencias de otros metales son, en general fácilmente corregibles (5-13, 5-14).

También se aplican métodos fotocolorimétricos, utilizando distintos reactivos muy sensibles que forman complejos coloreados con el ión Cu^{2+} . Entre ellos cabe citar:

- Cuprizona: reactivo utilizado para cantidades muy pequeñas de cobre (5-15, 5-16).
- Dietilditiocarbonato: empleado para la determinación rápida de cobre en vidrios sin pesada de la muestra, por Ganako (5-17).
- p-anisidina: utilizado por Podchainova y col (5-18) para medir cobre en vidrios coloreados y en aleaciones.

1.2.2. DETERMINACION ANALITICA DE LOS DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACION DEL COBRE

Cuando es preciso conocer los porcentajes que corresponden a cada uno de los estados de oxidación del cobre presentes en el vidrio, aumenta la dificultad del problema y hay que recurrir a métodos más complicados.

En general se acostumbra a determinar en una muestra el contenido total de cobre y en otras muestras paralelas, tratadas adecuadamente para evitar procesos redox que alteren las valencias del elemento, dos de sus estados de oxidación, dándose el tercero por diferencia respecto al cobre total.

Son pocos los trabajos consignados en la bibliografía que propongan métodos para llevar a cabo con éxito este tipo de análisis. Normalmente estos procedimientos combinan determinaciones espectrofotométricas y volumétricas.

El método empleado por Banerjee y Paul (5-19), para vidrios de borato y boroaluminato constituye un ejemplo de la utilización mixta de ambas técnicas.

La determinación del cobre total se lleva a cabo fotocolorimétricamente, aprovechando el intenso color azul que el Cu^{2+} produce con la cuprizona en medio débilmente amoniacal (5-15).

El cobre cuproso se analiza por valoración indirecta, determinando cerimétricamente el Fe^{2+} producido al reaccionar el Cu^+ presente en el vidrio con una sal férrica. Para ello se agrega un exceso de iones Fe^{3+} en forma de solución de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ antes de la disolución de la muestra. Durante el ataque se produce una cantidad estequiométrica de Fe^{2+} , que se valora con $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$, usando ferroína como indicador.

La disolución del vidrio para la determinación del Cu^+ se realiza con SO_4H_2 0,75 M. En estas condiciones el Cu^0 no se solubiliza en frío. Sin embargo, puede disolverse con una pequeña cantidad de SO_4Ag_2 en presencia de un exceso conocido de solución de Ce^{4+} . Se pueden determinar así conjuntamente el Cu^0 y el Cu^+ , obteniéndose el Cu^0 como diferencia entre este valor y el correspondiente al Cu^+ .

Los resultados de los dos análisis de Cu^+ y $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$ se contrastan con patrones del vidrio base sin cobre y con adiciones de cantidades conocidas de Cu^0 y Cu_2O .

El porcentaje de Cu^{2+} se calcula como diferencia entre el contenido de cobre total y la suma de Cu^0 y Cu^+ .

Paul (5-20) desarrolla otro método para vidrios de borato alcalino. La determinación de cobre total se realiza fotocolorimétricamente y la de Cu^+ por volumetría con ICI, la concentración de Cu^{2+} se obtiene por diferencia. Este método tiene un error grande cuando los contenidos de cobre son muy pequeños o cuando el vidrio ha sido fundido en condiciones fuertemente oxidantes.

A pequeñas concentraciones los métodos volumétricos son menos sensibles que los instrumentales. Sobre esta base, Prasad y col (5-21) desarrollan un procedimiento para la determinación de los contenidos de cobre total, Cu^+ y Cu^{2+} de un vidrio, utilizando únicamente métodos espectrofotométricos. La concentración de Cu^{2+} se obtiene empleando como reactivo dietildiocarbamato sódico.

El mismo procedimiento se aplica para analizar el cobre total, después de oxidar todo el Cu^+ a Cu^{2+} con NO_3H concentrado; el Cu^+ se calcula por diferencia.

Un problema diferente plantean los vidrios de silicato. Para disolver la red silícica es necesario recurrir al empleo de FH acompañado de otro ácido mineral, como el SO_4H_2 , los cuales pueden ejercer un efecto apreciable sobre la relación redox en que se encuentra el cobre.

Close y Tillmann (5-22) proponen una combinación de métodos volumétricos.

El cobre total se analiza por iodometría, después de oxidar todo el cobre presente mediante un tratamiento con FH , ClO_4H y NO_3H .

El Cu^+ se determina adicionando Fe^{3+} , como en el método de Banerjee; el Fe^{2+} producido se valora potenciométricamente por cecrimetría, usando fenatrolina ferrosa como indicador, para obtener un potencial de equilibrio nítido. Esta determinación se hace en un recipiente estanco y en atmósfera de CO_2 para evitar una posible oxidación de parte del Cu^+ a Cu^{2+} .

La concentración de Cu^{2+} se obtiene por diferencia entre los valores de cobre total y Cu^+ .

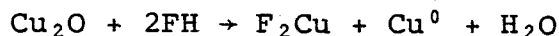
Johnston y Chelko (5-23) han propuesto un método semejante, disolviendo la muestra en presencia de Fe^{3+} para evitar la dismutación del Cu^+ . El Fe^{2+} así formado se valora volumétricamente en esta ocasión con una solución patrón de Ce^{4+} .

Otro análisis aplicable a vidrios de silicato es el desarrollado por Min'ko y col (5-4), utilizando procedimientos volumétricos. Los materiales investigados en este caso son fritas con contenidos entre el 9 y el 25% de cobre.

La determinación de Cu metálico se basa en la diferencia de potenciales entre los sistemas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ y Ag^+/Ag^0 , que determina que el Cu^0 desplace a la plata de las soluciones de sus sales. Agregando una solución de NO_3Ag a una muestra de vidrio pulverizado, se produce por agitación el intercambio de Cu^0 por Ag^+ , cuyo exceso se precipita como ClAg . La cantidad de Cu^0 , en forma de sal cúprica, se valora iodométricamente con tiosulfato sódico.

La determinación de Cu^+ y Cu^{2+} se realiza en paralelo, disol

viendo el vidrio en FH, lo que provoca una reacción de dismutación del óxido cuproso con formación de cobre divalente y cobre metálico:



El fluoruro cúprico en solución y el cobre precipitado se se paran por filtración.

En la solución, el Cu^{2+} se valora iodométricamente con $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. El Cu^0 , insoluble, se disuelve y oxida con NO_3H caliente, valorán dose como en el caso anterior.

Las concentraciones de Cu^0 , Cu^+ y Cu^{2+} iniciales de la muestra se calculan a partir de los datos obtenidos en las anteriores valoraciones.

En vidrios de borato y de fosfato con cantidades relativamente grandes de cobre, se puede utilizar con éxito la complexometría (5-7).

La disolución de la muestra se consigue con ClH , en atmósfera inerte. Sobre una parte de la solución se realiza la determinación de Cu^{2+} , valorando con Complexona III. El resto de la solución se trata con NO_3H concentrado, para llevar todo el cobre presente a la forma cúprica, y se repite la valoración. Los indicadores metálicos utilizados dependen de la composición del vidrio base. El contenido de Cu^+ se calcula como diferencia entre los valores de cobre total y de cobre cúprico.

2. SISTEMAS VITREOS ESTUDIADOS

El estudio de la influencia de la incorporación de cobre a vidrios, objeto de este trabajo, se ha extendido a una variedad de sistemas vítreos que se incluyen en la siguiente clasificación:

2.1. VIDRIOS DE BORATO

2.1.1. VIDRIOS DE BORATOS ALCALINOS

Vidrios del sistema $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{R}_2\text{O}$, con $x=0-30\%$ molar y $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$. Se incluyen también vidrios de álcalis mixtos con li

tio y potasio. La Tabla 2-2 del capítulo 2, recoge todas las composiciones estudiadas. Las concentraciones de cobre varían entre el 0,2 y el 5% molar.

2.1.2. VIDRIOS DE BOROALUMINARO

Vidrios del sistema $B_2O_3-Al_2O_3-Na_2O$. La Tabla 2-3 del capítulo 2 muestra las composiciones estudiadas.

Cada composición fue fundida con tres concentraciones diferentes de cobre: 0,2, 1 y 5% molar.

2.2. VIDRIOS DE SILICATO

2.2.1. VIDRIOS DE SILICATOS ALCALINOS

Se analiza el sistema $(100-x)SiO_2-xR_2O$, con $x=20-30\%$ molar y $R=Li, Na, K$. Se incluyen asimismo silicatos de álcalis mixtos con litio y potasio, Las composiciones se presentan en la Tabla 2-1 del capítulo 2.

La concentración de cobre en todas las composiciones es del 1% molar.

2.2.2. VIDRIOS CALCOSODÍCOS

Se trabaja sobre un silicato calcosódico industrial típico de composición $74SiO_2-16Na_2O-10CaO$ (% en peso), con diversas adiciones de CuO , entre el 0,1 y el 5% en peso y fundido en diferentes atmósferas.

2.2.3. VIDRIOS AL PLOMO

Se estudia una composición clásica en la fabricación de vidrios rubí, $72SiO_2-8PbO-10Na_2O-10K_2O$ (% molar). A esta composición base se le hicieron adiciones entre el 0,25 y el 1% molar de CuO y de SnO_2 . Las fusiones se realizaron en diversas atmósferas.

2.3. VIDRIOS DE BOROSILICATO

Las composiciones objeto de análisis pertenecen al sistema $B_2O_3-SiO_2-Na_2O$ y se recogen en la Tabla 2-4 del capítulo 2.

La concentración de cobre se mantiene fija e igual al 1% molar para todas las composiciones.

2.4. VIDRIOS DE FOSFATO

El sistema estudiado es el $(85-x)P_2O_5-15BaO-xCuO$, con $x=5-40$ % molar.

La totalidad de composiciones aparecen en la Tabla 4-1 del Capítulo 4.

3. METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE COBRE TOTAL

Del estudio bibliográfico concerniente a la determinación de cobre total y partiendo de los niveles en que este elemento se encuentra presente en todas las muestras objeto del trabajo, se ha elegido la espectrometría de absorción atómica como procedimiento general de análisis, y la complexometría como técnica complementaria en el caso de vidrios de fosfato.

3.1.1. ABSORCION ATOMICA

La espectrometría de absorción atómica está basada en la capacidad de los átomos de un elemento en estado fundamental, de absorber energía procedente de una fuente que emite radiación del propio átomo excitado.

Los diferentes elementos presentes en una muestra pueden ser determinados por esta técnica cuando se encuentran en solución y se hacen incidir sobre la misma, sucesivamente, las radiaciones características de cada uno de ellos.

La fuente de excitación es, normalmente, una lámpara de cátodo hueco, donde el anticátodo está constituido por el elemento que produce la radiación. Los átomos en estado fundamental se consiguen a partir de la muestra en solución a través de un proceso de nebulización y posterior excitación con llamas de diferente poder calorífico según la refractariedad del compuesto de que se trate.

-Preparación de la muestra.-

Como se ha visto en el apartado anterior, la aplicación de la técnica hace necesario la puesta en solución de la muestra.

Esto se consiguió en todas las muestras estudiadas, mediante disgregación con CO_3Na_2 y posterior disolución del fundido en ácido clorhídrico diluido.

Las tomas de muestra, aforado de las soluciones y posteriores diluciones de las mismas, se realizaron de forma que la concentración del elemento en las soluciones a medir en el quipo estuviera comprendida entre 1 y 24 p.p.m. de Cu, intervalo óptimo para la determinación de este elemento por absorción atómica.

-Condiciones experimentales.-

El análisis de cobre se ha realizado en un equipo Perkin-Elmer modelo 305, utilizando como fuente emisora una lámpara Intensitrón, que trabaja a una intensidad de 15 mA. La línea elegida, exenta de interferencias, fue la situada a 324.7 nm y la rendija del aparato se colocó en la posición 4, que corresponde con una apertura de 0,7 nm.

La excitación del cobre se consiguió con llama de aire-acetileno en los vidrios de borato y silicato. En los vidrios de fosfato, y debido a la formación de complejos difícilmente disociables del fosfato con el cobre, fue necesario recurrir a la llama de óxido nitroso-acetileno. Su mayor poder calorífico permitió la ruptura de los enlaces moleculares con la consiguiente puesta en libertad de los átomos de cobre.

-Resultados.-

En los vidrios de los sistemas de borato, boroaluminato, silicato y borosilicato, el contenido total de cobre está comprendido entre 0,2 y 5% molar. En este margen de concentraciones la técnica de absorción atómica da resultados de gran precisión. El error del método, comprobado sobre muestras triplicadas, es del orden del 1%, muy aceptable para este intervalo de concentraciones.

En los vidrios de fosfato, los contenidos de cobre son apreciablemente más elevados, del 5 al 40% molar. Este motivo, unido a la refractariedad de los complejos de fosfato de cobre, ha sido

la razón de abordar su determinación paralelamente, mediante las técnicas complexométricas y de absorción atómica con llama de óxido nitroso-acetileno. Los resultados obtenidos a partir de los dos procedimientos concuerdan dentro de un margen del 5%.

En la Tabla 5-1 se recogen los contenidos teóricos y los resultados experimentales correspondientes a la determinación de cobre en la totalidad de los sistemas estudiados.

Dado el gran número de datos experimentales y con el fin de visualizarlos más fácilmente, en la Fig. 5-1 se representa la desviación de estos resultados con respecto a los valores teóricos de cobre.

3.1.2. COMPLEXOMETRIA

La complexometría, preconizada y descrita extensamente por G. Schwarzenbach (5-7), se fundamenta en la propiedad de ciertos compuestos amino-policarboxílicos, de formar complejos internos solubles con gran parte de los elementos metálicos. Su selectividad radica en la diferencia de las constantes de disociación de estos complejos en función del pH. De esta forma, controlando la acidez del medio se pueden conseguir valoraciones cuantitativas de muchos elementos empleando este grupo de compuestos.

Entre estos reactivos, el de uso más generalizado es la Complexona III, consistente en la sal disódica dihidratada del ácido etilendiaminotetracético. En el caso concreto del cobre, forma con los iones Cu^{2+} un complejo azul de intensidad variable con la concentración de éstos.

-Preparación de la muestra.-

En el caso de vidrios de fosfato con altos contenidos de cobre se ha realizado la valoración complexométrica del cobre complementariamente a su determinación por absorción atómica.

Las muestras fueron disueltas en ácido clorhídrico diluído 1:1 a temperaturas diferentes según el contenido de CuO :

-Temperatura ambiente para % molar $CuO > 25$

-Temperatura de ebullición para % molar $CuO < 25$.

Posteriormente, se procedió a la oxidación total del cobre

TABLA 5-1

Sistema vítreo			B ₂ O ₃ - R ₂ O			B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - Na ₂ O			
VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	
D 1/1	0,18	0,14	D 6/3	4,66	4,17	E 2/1	0,18	0,17	
D 2/1	0,19	0,19	D 7/2	0,86	0,56	E 2/2	0,88	0,87	
D 2/2	0,97	0,71	D 10/1	0,19	0,29	E 2/3	4,41	4,38	
D 2/3	4,72	2,86	D 10/2	0,95	0,91	E 3/1	0,18	0,18	
D 3/1	0,18	0,16	D 10/3	4,72	4,31	E 3/2	0,91	0,89	
D 3/2	0,93	0,79	D 11/2	0,83	0,72	E 3/3	4,53	4,50	
D 3/3	4,61	3,80	D 12/2	0,87	0,83	E 5/1	0,17	0,18	
D 4/2	0,89	0,52	D 13/2	0,95	0,86	E 5/2	0,87	0,87	
D 5/1	0,20	0,22	D 14/2	1,00	0,83	E 5/3	4,33	4,31	
D 5/2	1,03	1,05	D 15/2	0,91	0,78	E 6/1	0,18	0,17	
D 6/1	0,19	0,20	D 16/2	0,94	0,78	E 6/2	0,90	0,89	
D 6/2	0,94	0,88	D 17/2	0,93	0,92	E 6/3	4,45	4,41	
Sistema vítreo			SiO ₂ - R ₂ O				P ₂ O ₅ - BaO - CuO		
VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	Cu exp. Compl.			
A 1/2	1,17	1,11	S 1/1	5,69	6,00	6,40			
A 2/2	1,03	0,96	S 1/2	8,88	9,52	9,90			
A 3/2	0,96	1,03	S 1/3	15,53	15,52	16,00			
A 4/2	1,23	1,30	S 1/4	22,86	23,10	22,90			
A 5/2	1,05	1,00	S 1/5	26,81	27,20	26,60			
A 6/2	0,91	0,80	S 2/1	5,79	8,02	7,45			
A 7/2	0,95	0,90	S 2/2	8,88	11,71	12,20			
A 8/2	1,05	1,00	S 2/3	15,53	20,74	19,30			
A 9/2	1,17	1,22	S 2/4	22,86	24,13	23,80			
A 10/2	1,08	1,11							
Sistema vítreo			SiO ₂ - B ₂ O ₃ - Na ₂ O						
VIDRIO	Cu (% p) teórico	Cu exp. Abs.at.	SR /1	5,79	7,14	7,30			
B 1/2	1,02	0,97	SR /2	8,88	9,52	9,00			
B 2/2	1,03	1,00	SR /3	15,53	16,28	15,80			
B 3/2	1,03	1,02	SR /4	22,86	22,21	21,50			
			SR /5	26,81	26,80	26,00			

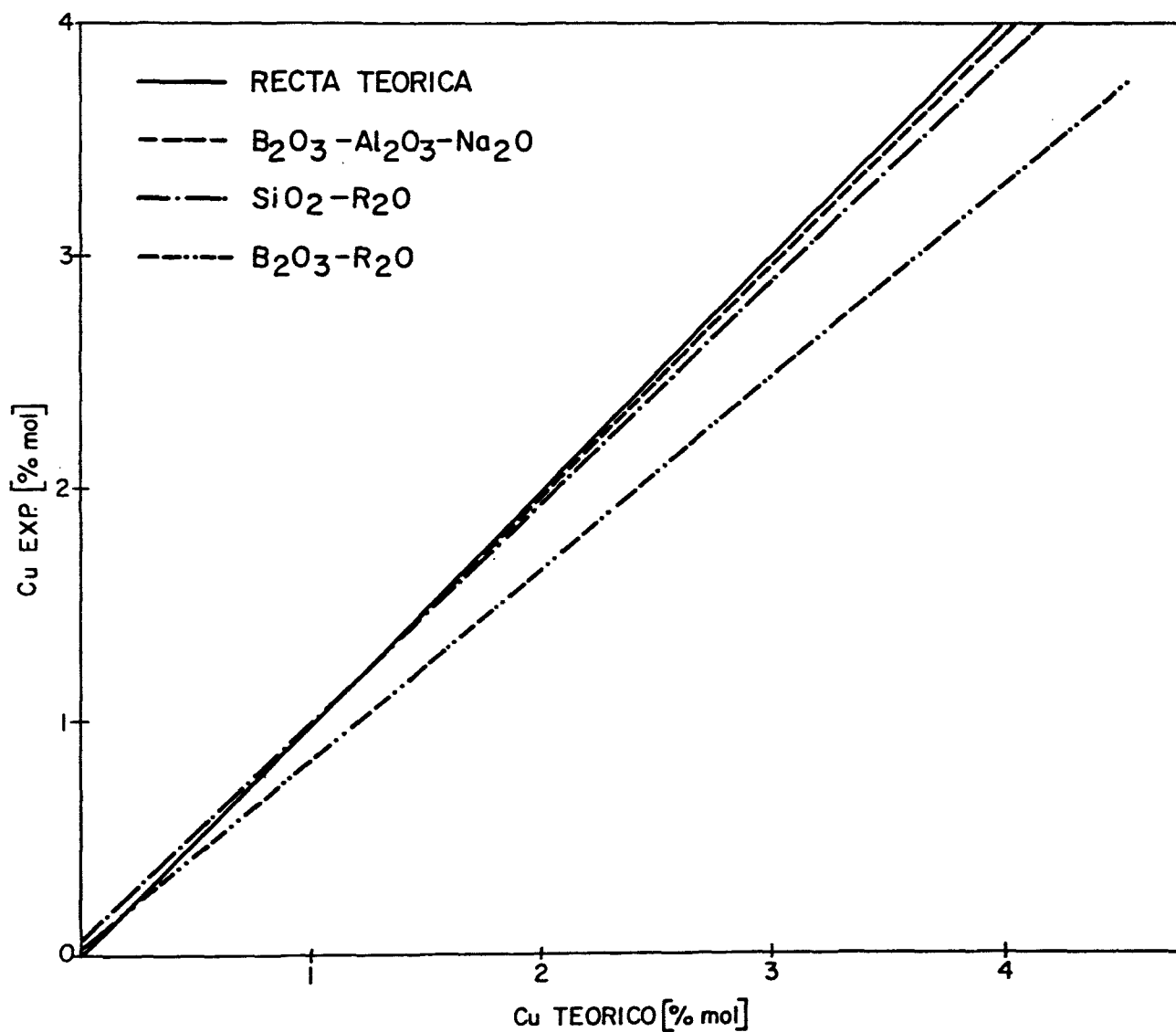
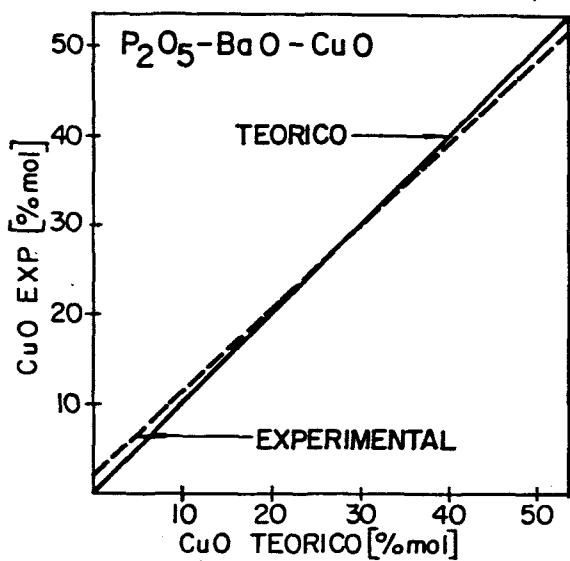


Fig.5.1.- Contenido experimental frente a contenido teórico de CuO en distintos sistemas vítreos.

presente en la solución, mediante la adición de unas gotas de ácido nítrico concentrado y posterior ebullición.

-Procedimiento de valoración.-

La solución que se pretende valorar debe ser ligeramente ácida para lo cual con posterioridad al ataque y oxidación del cobre, se neutralizó la misma con NH_4OH hasta un pH próximo a 5, tamponando el medio con 2g de acetato amónico. A continuación se agregaron 0,5 ml de solución del indicador sal monosódica de 4-(Piridil-2'-azo)resorcina (PAR), específico del cobre, y se valoró con solución 0,1 M de Complexona hasta que el color rojo amarillento inicial pasó a violeta y finalmente a verde. En estas condiciones experimentales no interfiere el bario.

El contenido de cobre óptimo en solución para esta volumetría es el comprendido entre 5 y 50 mg. La equivalencia en cobre de la solución de complexona es la siguiente:

1 ml de C.III 0,1 M \leftrightarrow 6,354 mg de Cu

-Resultados.-

Los porcentajes de CuO correspondientes a los vidrios de fosfato analizados por esta técnica se presentan en la Tabla 5-1, comparados con los obtenidos por absorción atómica con llama de óxido nitroso-acetileno.

La precisión de los resultados con un error del orden del 2% es similar a la conseguida con dicha técnica instrumental para este tipo de vidrios.

Las diferencias entre los valores teóricos y experimentales de CuO en los vidrios con mayor contenido de fósforo, deben atribuirse a la apreciable volatilización de P_2O_5 durante el proceso de fusión.

3.2. ESTUDIO ANALÍTICO DE LOS DIFERENTES ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL COBRE

3.2.1. VIDRIOS DE BORATO Y BOROALUMINATO

Los estados de valencia del cobre que cabe esperar en estos vidrios en las condiciones en que han sido fundidos son Cu^+ y Cu^{2+} .

para bajas concentraciones, y además Cu^0 en las que contienen porcentajes más elevados de este elemento.

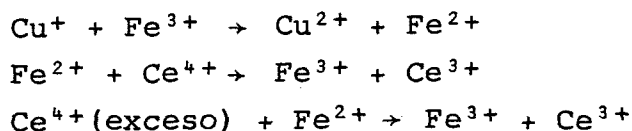
El método utilizado para analizar los estados de oxidación del cobre presente en cada vidrio se basa en una modificación del procedimiento desarrollado por Banerjee y Paul (5-19).

-Determinación de cobre total.-

Como se ha indicado en el apartado 3.1, la cuantificación del cobre total se ha realizado por espectrometría de absorción atómica.

-Determinación de Cu^+ .-

El cobre cuproso se determina por valoración indirecta de un exceso de sulfato de cerio con sulfato ferroso amónico, según el siguiente esquema:



De estas expresiones se deduce una equivalencia 1:1 entre el sulfato ferroso amónico y el contenido de cobre cuproso presente en la muestra.

-Método operatorio.-

Se parte de muestra pulverizada por debajo de 50 μm y seca, operando de la siguiente manera:

En un matraz Erlenmeyer se añaden 2 ml de solución de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$ 0,01 M (en SO_4H_2 0,75 M), 20 ml de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ 0,02 M (en SO_4H_2 0,75 M) y 0,2500 g de muestra. A continuación se añaden 25 ml de SO_4H_2 0,75 M y se agita hasta la disolución total de las partículas de vidrio. Se añaden dos gotas de solución de ferroína concentrada como indicador y se valora con sulfato ferroso amónico 0,005 M (en SO_4H_2 0,75 M) hasta el viraje del indicador de rojo a azul.

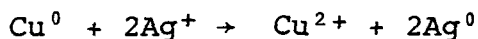
La diferencia entre el sulfato ferroso amónico gastado en la valoración de 20 ml de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ y el empleado en la muestra, se corresponde con el contenido de cobre cuproso presente.

La equivalencia es:

1 ml de sal ferrosa 0,005 M \leftrightarrow 0,318 mg de Cu^+ .

-Determinación de cobre metálico.-

Este análisis se fundamenta en el hecho de que el Cu^0 es insoluble en ácido sulfúrico diluido, pero es posible solubilizarlo en el mismo ácido en presencia de una sal de plata, según el siguiente proceso:



-Método operatorio.-

La determinación se realiza sobre vidrio pulverizado por debajo de 100 μm y seco, por el siguiente procedimiento:

Se pesan dos muestras de 1g y se colocan en vasos de precipitado de 200 ml. Se añade a uno de ellos 25 ml de SO_4H_2 0,75 M, y al otro el mismo volumen de SO_4H_2 más 1 ml de solución acuosa al 25% de SO_4Ag_2 . Se colocan en un baño-maría a 60°C durante 30 minutos, tiempo suficiente para que se complete el ataque. Se filtran las soluciones y se aforan a 200 ml, determinándose el contenido de cobre total por espectrometría de absorción atómica. La diferencia entre los valores medios corresponde al contenido de cobre elemental en la muestra.

Para todos los vidrios estudiados, cada una de las determinaciones se realizó al menos por duplicado.

-Determinación de Cu^{2+} .-

El contenido de Cu^{2+} se obtiene por diferencia entre los valores de cobre total y la suma de $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0$.

-Resultados.-

Los contenidos de cobre cuproso y cúprico en los vidrios de los sistemas $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ y $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ se muestran en las Tablas 5-2 y 5-3.

El error asignado al método es del 10%.

-Discusión.-

El método de Banerjee y Paul, en el que el Fe^{2+} procedente de la reducción del Fe^{3+} por el Cu^+ se analiza mediante valoración cerimétrica, no tiene en cuenta el error que cabe esperar por la oxidación rápida de las soluciones ferrosas en contacto con el

TABLA 5-2

Sistema	B ₂ O ₃ - R ₂ O				
VIDRIO	Cu total (%p) (Abs.atómica)	Cu ⁺ (%p)	Cu ⁰ (%p)	Cu ²⁺ =Cu _T -Cu ⁺ +Cu ⁰	Cu ²⁺ /Cu _T
D 2/1	0,19	0,03	-	0,16	0,84
D 2/2	0,71	0,20	-	0,51	0,72
D 2/3	2,86	0,73	0,29	1,84	0,64
D 3/1	0,16	-	-	0,16	1
D 3/2	0,79	0,24	-	0,55	0,70
D 3/3	3,80	1,13	0,17	2,50	0,66
D 4/2	0,52	0,20	-	0,32	0,62
D 5/1	0,22	-	-	0,22	1
D 5/2	1,05	0,34	0,08	0,63	0,60
D 6/1	0,20	-	-	0,20	1
D 6/2	0,88	0,02	-	0,86	0,98
D 6/3	4,17	0,26	0,14	3,77	0,90
D 7/2	0,56	0,11	-	0,45	0,80
D 10/1	0,20	0,02	-	0,27	0,93
D 10/2	0,91	0,09	-	0,82	0,75
D 10/3	4,31	0,50	-	3,71	0,16
D 11/2	0,72	0,26	-	0,46	0,64
D 12/2	0,83	0,29	-	0,54	0,65
D 13/2	0,86	0,24	0,06	0,56	0,65
D 14/2	0,83	0,16	-	0,67	0,80
D 15/2	0,78	0,19	-	0,59	0,75
D 16/2	0,78	0,17	-	0,61	0,79
D 17/2	0,92	0,07	-	0,86	0,92

TABLA 5-3

Sistema	B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - Na ₂ O				
VIDRIO	Cu total (%p) (Abs.atómica)	Cu ⁺ (%p)	Cu ⁰ (%p)	Cu ²⁺ =Cu _T -Cu ⁺ -Cu ⁰	Cu ²⁺ /Cu _T
E 2/1	0,17	-	-	0,17	1
E 2/2	0,92	0,27	-	0,65	0,70
E 2/3	4,39	1,78	0,13	2,61	0,59
E 3/1	0,18	-	-	0,18	1
E 3/2	0,89	0,22	-	0,67	0,74
E 3/3	4,66	1,60	0,06	3	0,64
E 5/1	0,18	-	-	0,18	1
E 5/2	0,87	0,28	-	0,59	0,67
E 5/3	4,11	1,97	0,24	1,90	0,46
E 6/1	0,17	-	-	0,17	1
E 6/2	1,00	0,09	-	0,80	0,80
E 6/3	4,16	1,90	0,09	2,17	0,52

aire. La valoración debe hacerse muy rápidamente y, dependiendo del tiempo empleado, se obtendrá un abanico de resultados, como se ha podido comprobar al aplicar este procedimiento.

En lo que respecta a la determinación del cobre elemental, la sistemática de puesta en solución es correcta. Sin embargo, en la reacción de desplazamiento del Cu⁰ por Ag⁺, y debido al potencial del sistema Ag⁺/Ag⁰, el Cu⁰ pasa a su estado de máxima oxidación y no se estabiliza en Cu⁺ como indican los autores. Por lo tanto, en esta reacción el volumen gastado de reactivo valorante debe ser el mismo que el utilizado en la valoración del Cu⁺. Las ligeras variaciones apreciables entre las valoraciones deben ser atribuidas a la presencia de una nueva sal, el SO₄Ag₂, que pueden consumir como blanco una pequeña cantidad de reactivo que de ninguna manera puede asociarse al Cu⁰.

Las modificaciones introducidas a este método en el presen-

te trabajo tratan de obviar los dos problemas expuestos. Respecto a la posible oxidación del hierro ferroso, se agrega junto con la sal férrica, un exceso conocido de sal cérica que reacciona con la totalidad del Fe^{2+} . Tanto el Ce^{3+} que se produce en el proceso anterior como el exceso de Ce^{4+} , son estables y no hay peligro de óxido-reducción en la atmósfera de aire.

El cobre elemental, dado que la reacción de desplazamiento produce Cu^{2+} , sólo puede determinarse por un procedimiento que permita diferenciar los porcentajes de cobre total entre las muestras tratadas y sin tratar con SO_4Ag_2 . En esta última, el Cu^0 insoluble se separa mediante filtración.

La absorción atómica, por su precisión a estos niveles de concentración, permite detectar diferencias de hasta 0,05%.

3.2.2. VIDRIOS DE SILICATO Y SILICOBORATO

La totalidad de los vidrios estudiados en estos sistemas tienen un contenido teórico de cobre comprendido entre el 0,1 y el 2% molar. Dado que su fusión se ha llevado a cabo en horno eléctrico, en atmósfera oxidante, sólo cabe esperar que el cobre se encuentre presente en sus estados de oxidación más altos, Cu^+ y Cu^{2+} .

El procedimiento seguido para analizar estos estados de oxidación se basa en modificaciones de los métodos propuestos por Close y Tillmann (5-22) y Johnston y Chelko (5-23), que no presentan las dificultades que el desarrollado por Min'ko y col (5-4).

-Determinación de cobre total.-

Al igual que en los vidrios de borato, el contenido de cobre total fue determinado por espectrometría de absorción atómica.

-Determinación de Cu^+ .-

El cobre cuproso se mide por valoración indirecta, determinando cerimétricamente el Fe^{2+} producido al reaccionar el Cu^+ presente en el vidrio con una sal férrica.

Todo el proceso, desde la puesta en solución hasta la valoración se realiza dentro de una cámara estanca en atmósfera de N_2 .

-Método operatorio.-

Se pesan 0,5g de vidrio molido, tamizado por debajo de 50 μm y seco, se colocan en un vaso de precipitado de 200 ml, de vidrio Pyrex y se añaden 0,1g de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pulverizado. A continuación se ataca con 20 ml de una solución ácida preparada con 100 ml de FH concentrado y 28 ml de SO_4H_2 (1:1) aforado a 500 ml, agitándose hasta la disolución total de la muestra. Si los vidrios contienen calcio en su composición es necesario elevar la temperatura hasta cerca de ebullición para disolverlos. Posteriormente, sobre las soluciones en frío, se agregan 2g de ácido bórico y una gota de ferroína concentrada (disolución color rosa). Se valora con sulfato de cerio 0,05N hasta viraje a gris azulado del indicador.

La equivalencia es:

1 ml de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce} < > 3,18$ mg de Cu^+ .

Los buenos resultados de esta valoración dependen de que se tomen varias precauciones.

Como el SO_4H_2 contiene algunos componentes reductores, debe diluirse con igual volumen de agua y añadirse un ligero exceso de MnO_4K . Después se calienta hasta que todo el permanganato se reduzca, quedando así preparado para su uso una vez frío.

Se debe utilizar agua destilada recientemente hervida para evitar la presencia de materia orgánica.

Sin embargo, el éxito del proceso radica principalmente en evitar la oxidación, tanto del Cu^+ como del Fe^{2+} , por lo cual se debe trabajar en atmósfera exenta de oxígeno. Para ello se construyó una cámara estanca cuyo esquema se muestra en la Fig. 5-2. La base y las paredes laterales son metálicas y la parte superior de vidrio. Tiene aberturas para entrada y salida de gases y una toma para conectar la bomba de vacío. Está equipada de guantes de látex ajustados perfectamente a dos bocas, que permiten el fácil movimiento de manos y brazos del operador dentro de la cámara. Está provista además de una toma de corriente para conectar una placa calefactora con agitación magnética.

-Proceso de análisis dentro de la cámara:

Una vez introducido todo el material necesario, incluida la muestra, se cierra herméticamente. Se hace vacío durante 10 minu-

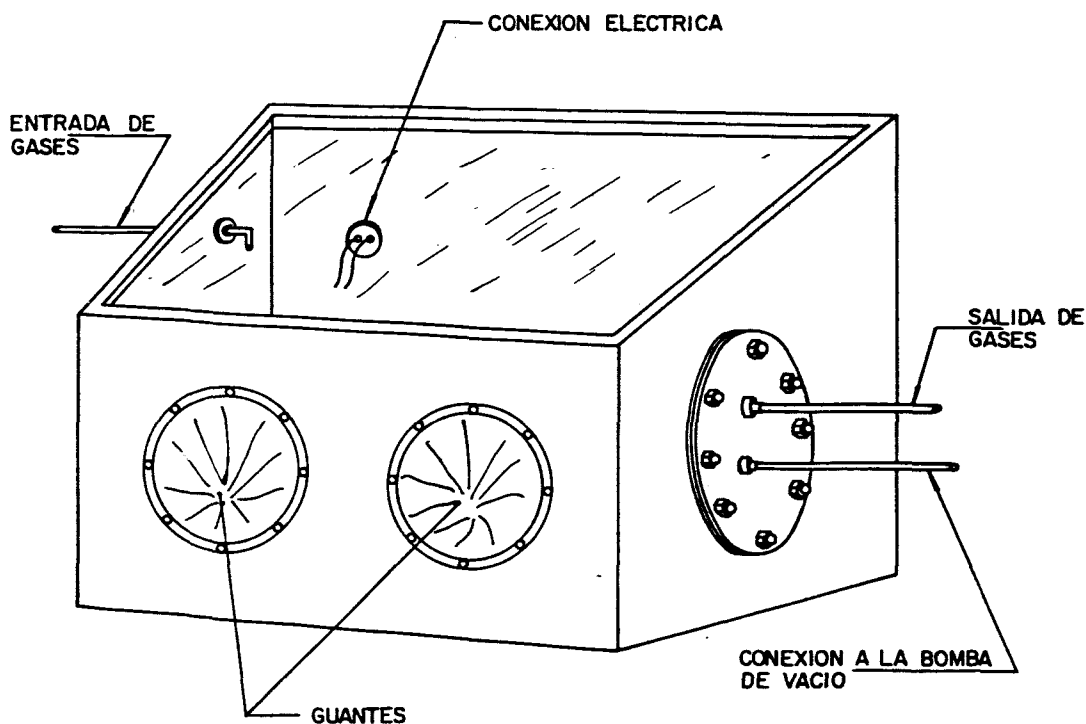


Fig. 5-2.- Cámara estanca para análisis en atmósfera controlada.

tos y a continuación se hace pasar una corriente abundante de N_2 , previamente desecado en Cl_2Ca , durante 15 minutos. Esta operación se repite tres veces. Se reduce el flujo de N_2 hasta mantener dentro de la cámara una leve sobrepresión de gas, y en esta atmósfera se lleva a cabo todo el proceso de ataque y valoración de la muestra. Los volúmenes medios de reactivo valorante deben corregirse del error de paralaje.

-Determinación de Cu^{2+} .-

El contenido de Cu^{2+} se obtiene por diferencia entre los valores de cobre total y de cobre cuproso.

-Resultados.-

Los contenidos de cobre cuproso y cúprico en los vidrios de los sistemas SiO_2-R_2O y $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ se presentan en las Tablas 5-4 y 5-5.

-Error del método.-

Para determinar el error de este método se partió de una se-

TABLA 5-4

Sistema	SiO ₂ - R ₂ O			
VIDRIO	Cu total (%p) (Abs.atómica)	Cu ⁺ (% p)	Cu ²⁺ = Cu _T -Cu ⁺	Cu ²⁺ /Cu _T
A 1/2	1,11	0,33	0,78	0,71
A 2/2	0,96	0,36	0,60	0,62
A 3/2	1,03	0,42	0,61	0,59
A 4/2	1,30	0,40	0,40	0,69
A 5/2	1,00	0,38	0,62	0,62
A 6/2	0,80	0,50	0,30	0,38
A 7/2	0,90	0,53	0,37	0,41
A 8/2	1,00	0,35	0,65	0,65
A 9/2	1,22	0,43	0,79	0,65
A 10/2	1,11	0,35	0,76	0,68

TABLA 5-5

Sistema	SiO ₂ - B ₂ O ₃ - Na ₂ O			
VIDRIO	Cu total (%p) (Abs.atómica)	Cu ⁺ (% p)	Cu ²⁺ = Cu _T -Cu ⁺	Cu ²⁺ /Cu _T
B 4/2	0,97	0,31	0,66	0,68
B 5/2	1,00	0,44	0,56	0,56
B 6/2	1,02	0,47	0,55	0,55

rie de vidrios de composición $74\text{SiO}_2-16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}$ (% peso) con adiciones de 0,75, 1, 1,5 y 2% en peso de CuO .

Los contenidos totales de cobre se determinaron por espectrometría de absorción atómica, realizando los análisis por triplicado. El error de esta técnica es menor del 1% para este entorno de concentraciones de CuO .

El porcentaje de iones Cu^{2+} se determinó por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE), frente a un patrón en el que todo el cobre se hallaba en forma de iones cúpricos. Este patrón se preparó a partir de un vidrio de la misma composición con 0,5% en peso de CuO , introduciendo el Na_2O como NO_3Na para favorecer la oxidación y fundiendo en atmósfera fuertemente oxidante. En estas condiciones y de acuerdo con los diagramas de Ellingham de equilibrio redox, se supone que todo el cobre estará en forma cúprica; su concentración total se midió por absorción atómica. El porcentaje de iones cúpricos en los demás vidrios se obtuvo por comparación de las áreas de los espectros de RPE con la del vidrio patrón, según la metodología descrita en el Capítulo 3.

La comparación entre los métodos analíticos se realizó cotejando el valor de cobre total resultante de la suma de iones Cu^{2+} y Cu^+ , (suponiendo que no hay Cu^0), con el valor de cobre total obtenido por absorción atómica.

Los resultados experimentales se muestran en la Tabla 5-6.

TABLA 5-6

VIDRIO	$74\text{SiO}_2 - 16\text{Na}_2\text{O} - 10\text{CaO}$ (% p)			
	Cu^{2+} (%p) (RPE)	Cu^+ (%p) (anál. químico)	$(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+)$ exp	Cu total (%p) (Abs. Atómica)
Cu 0,75	0,43	0,12	0,55	0,59
Cu 1,00	0,30	0,50	0,80	0,85
Cu 1,50	0,47	0,76	1,23	1,24
Cu 2,00	0,67	0,88	1,55	1,70

Los análisis de Cu^+ se hicieron al menos por triplicado, repitiendo los ensayos hasta cuatro veces en los casos de mayor dispersión.

La desviación estandar del método se obtiene suponiendo los datos de absorción atómica como valores reales y aplicando la fórmula:

$$\sigma = \frac{\sum_i \left(\frac{\Delta Y}{\bar{Y}}\right)^2}{n} = \frac{\sum_i (Y_i - \bar{Y}_i)^2}{n}$$

donde:

$$Y_i = (\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+)_i$$

$$\bar{Y}_i = (\text{Cu}_t \text{ abs. at.})_i$$

En la anterior expresión resulta para σ un valor de 0,07, de modo que se puede asignar al método un error del 7%. Este error es la suma de los errores resultantes de la determinación del Cu^{2+} por RPE y del Cu^+ por vía química. Para tener un margen de seguridad en el método se asigna todo el error como debido al mismo.

Los valores son en todos los casos menores que los de absorción atómica lo que indica un error sistemático del método.

-Discusión.-

Las modificaciones introducidas en el presente trabajo a la determinación de Cu^+ por el método propuesto por Close y Tillmann y Johnston y Chelko, han consistido fundamentalmente en llevar a cabo el proceso en una cámara estanca ideada en nuestros laboratorios, en lugar del reactor cerrado utilizado por estos autores. Esta innovación permite desarrollar la totalidad del proceso (puesta en solución, calentamiento, agitación y valoración) en el interior de la cámara, la cual por sus dimensiones permite realizar varios análisis simultáneamente.

La valoración se hace por un procedimiento volumétrico en lugar de potenciométrico, al haberse observado que los virajes son suficientemente nítidos con el indicador utilizado.

Este método, como se puede observar, ha dado resultados satisfactorios en vidrios de silicato y borosilicato.

Un caso particular dentro de este sistema lo constituyen los vidrios rubí. Este tipo de vidrios presenta una problemática par-

ticular, debido a la presencia de elevadas concentraciones de plomo por una parte, y por otra a la coexistencia de dos sistemas redox, correspondientes al cobre y al estaño.

La existencia de plomo dificulta la percepción de los virajes en las valoraciones, por la formación de SO_4Pb insoluble. Ello obliga en las proximidades del punto de equivalencia, a dejar reposar la solución antes de proceder a añadir un nuevo volumen de reactivo. El SO_4Pb por su alta densidad se decanta con facilidad, permitiendo observar bien el viraje, si se opera cuidadosamente en este sentido.

La interferencia del sistema redox del estaño no ha podido ser eliminada en la determinación de los estados de oxidación del cobre. Los resultados obtenidos engloban la suma de los estados reducidos de ambos elementos, Cu^+ y Sn^{2+} .

Antes de elegir esta técnica analítica, se intentó poner a punto el método propuesto por Min'ko, pero se obtuvieron resultados afectados de una enorme dispersión debida a diferentes causas.

En principio, en la determinación de Cu^+ es dudoso que el ataque con FH (2:1) discurra exclusivamente por el camino de la dismutación. Es probable que simultáneamente ocurra una reacción de ataque con formación de F_2Cu_2 y posterior oxidación a F_2Cu .

Por otra parte, el Cu^0 producido en la desproporción del Cu^+ no queda protegido por el FH como indican los autores. En realidad, tiene lugar un ataque de este ácido sobre el cobre metálico, tanto más profundo cuanto más largo es el período de tiempo entre el ataque y la filtración.

También se plantean serias dudas sobre el procedimiento que se propone para la determinación de cobre metálico. Se ha comprobado que el porcentaje de Cu^0 medido en la correspondiente reacción de desplazamiento por los iones Ag^+ , está influenciado por la granulometría de la muestra. Este hecho es previsible si se tiene en cuenta que no media ningún proceso de ataque, y por lo tanto, el único cobre con posibilidad de intercambiarse es el que se encuentra sobre la superficie de las partículas. Así, cuanto menor es el tamaño de las mismas, mayores son los porcentajes de Cu^0 obtenidos. Sin embargo, es conocido que el proceso de molienda puede producir fenómenos de oxidación; por ello no es conveniente moler

por debajo de 25 μm , para evitar este efecto. En estas condiciones quedará parte del cobre metálico en el interior de las partículas sin posibilidad de ser desplazado por los iones Ag^+ , detrajéndose del valor final.

3.2.3. VIDRIOS DE FOSFATO

Todos los vidrios del sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-CuO}$ fueron fundidos en hornos eléctricos en atmósfera de aire. Los estados de oxidación del cobre previstos en los mismos son Cu^+ y Cu^{2+} . Estos vidrios disuelven cantidades muy pequeñas de cobre metálico (<1%); de estar presente, estos porcentajes serían despreciables frente a los contenidos de Cu^+ y Cu^{2+} en los vidrios de este sistema.

El método analítico de determinación de los estados de oxidación del cobre, en este caso, ha sido complexométrico (5-7).

La determinación de Cu^{2+} se realiza en atmósfera inerte sobre la mitad de la muestra en solución. Posteriormente, en la otra mitad y en atmósfera de aire, se oxida el Cu^+ con ácido nítrico y se procede a una nueva valoración con complexona, para obtener el cobre total.

El contenido de Cu^+ se calcula por diferencia.

-Modo operatorio.-

En un vaso de precipitado de 200 ml se pesan 0,2500 g de muestra tamizada por 50 μm y seca. Se coloca en el interior de la cámara estanca junto al resto del material necesario; se extrae el aire y se hace circular una corriente de N_2 . El ataque se realiza con 5 ml de ClH concentrado y 5 ml de agua destilada, calentando en placa calefactora, cuando sea necesario, hasta conseguir la completa disolución de la muestra. Se afora esta solución a 100 ml. Este volumen se divide en dos alícuotas de 50 ml. En una de ellas se determina la concentración de Cu^{2+} de la siguiente manera: Se lleva la solución a un pH levemente ácido (6-7) neutralizando la elevada acidez inicial con NH_4OH . Conseguido este entorno de pH, se tampona el medio con acetato amónico o acetato sódico, y se procede a la valoración con Complexona III 0,1 M agregando previamente 5 gotas del indicador 4 (Piridil-2'azo)-resorcina.

A la otra mitad de la solución, y ya fuera de la cámara, se le añaden 5 gotas de NO_3H concentrado, llevándola a ebullición para conseguir la completa oxidación del Cu^+ a Cu^{2+} . A continuación se repite el proceso anterior de valoración, determinándose de esta forma el porcentaje de cobre total.

-Resultados.-

Los porcentajes de cobre presentes en sus diferentes estados de oxidación se indican en la Tabla 5-7 y en la Fig. 5-3.

El error que se atribuye al método es del 10%.

TABLA 5-7

Sistema	$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{BaO} - \text{CuO}$			
	Cu total (%p) (Complexom.)	Cu^{2+} (%p)	$\text{Cu}^+ = \text{Cu}_T - \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_T$
S 1/1	6,40	3,97	2,43	0,62
S 1/2	9,90	6,48	3,42	0,66
S 1/3	16,00	13,92	2,08	0,87
S 1/4	22,90	22,44	0,46	0,98
S 1/5	26,60	25,54	1,06	0,96
SR/1	7,30	4,45	2,85	0,61
SR/2	9,00	6,21	2,79	0,69
SR/3	15,80	14,85	0,95	0,94
SR/4	21,50	20,64	0,86	0,96
SR/5	26,00	24,96	1,04	0,96
S 2/1	7,45	5,98	1,56	0,79
S 2/2	12,20	11,17	0,73	0,94
S 2/3	19,30	17,47	1,83	0,91
S 2/4	23,80	22,97	0,83	0,97

-Discusión.-

El sistema $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{BaO} - \text{CuO}$ se ha estudiado, como se indica en el Capítulo 4 a través de tres series de composiciones homólogas, obtenidas con diferentes compuestos de fósforo y reductores.

Los vidrios de la serie S1, fueron fundidos a partir de PO_4H_3 sin reductores; los de la serie SR se obtuvieron de forma similar agregando azúcar a la composición base. Por último la serie S2 se

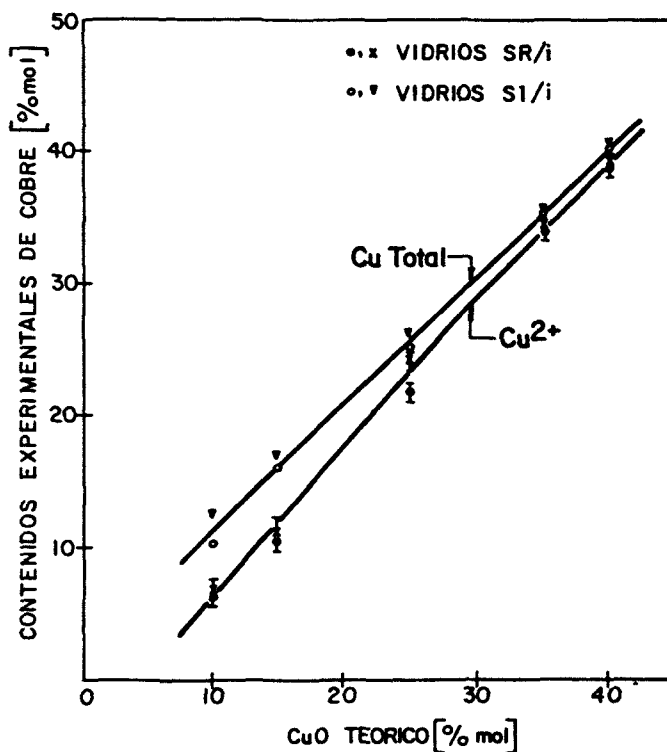


Fig. 5-3.- Contenidos de Cu total y Cu²⁺ frente al contenido teórico de CuO en vidrio del sistema P₂O₅-BaO-CuO.

preparó utilizando PO₄H(NH₄)₂ como materia prima.

Los contenidos de CuO en todas las series varían entre el 5% y 25% en peso. Estos elevados porcentajes han determinado la elección de la complexometría como técnica analítica adecuada y suficientemente precisa para poder evaluar los distintos estados de oxidación en que se encuentra este elemento.

En los vidrios de la serie S2 no ha sido posible tamponar el medio con acetato amónico. Al alcanzar el pH \approx 7 y agregar el tampón, la solución se colorea de un azul intenso, que interfiere con el indicador, dificultando la percepción del viraje. Este color es producido por el complejo {Cu(NH₃)₄}²⁺, muy estable, que se forma con la aportación del NH₃ ocluido en el vidrio y del agregado como iones NH₄⁺ para neutralizar el medio y para tamponarlo posteriormente.

Ha sido entonces necesario sustituir el tampón, utilizando acetato sódico, pese a que sus efectos sobre la estabilización del pH son mucho menores, lo cual exigió un control más estricto del mismo.

Así, los vidrios de las series S1 y SR se valoraron dentro

de un margen de pH entre 5,5 y 7, mientras que en los de la serie S2 fue necesario estrechar este entorno, manteniendo el pH entre 6,5 y 7 para obtener virajes nítidos.

4. CONSIDERACIONES SOBRE EL EQUILIBRIO REDOX

4.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE

Varios autores han estudiado los fenómenos de óxido-reducción en vidrios usando diferentes pares redox. Los datos termodinámicos del equilibrio cuproso-cúprico fueron calculados por Banerjee y Paul (3-12) en vidrios de borato y por Johnston y Chelko (3-33) en vidrios de disilicato de sodio; S.Prasad y col (5-24) siguieron la cinética de este equilibrio redox en vidrios de boroaluminato.

En estos trabajos se considera la influencia de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno en el horno de fusión, sobre la evolución del equilibrio redox. No se tiene en cuenta, sin embargo, la influencia de la concentración total de cobre sobre este equilibrio. Tress (5-25) afirma que la relación oxidado/reducido no depende de los contenidos de material redox disueltos en el mismo vidrio base. Sin embargo, Baak y Hornyak (5-26) estudiaron el sistema ferroso-férrico y encontraron que la constante de equilibrio K , calculada a 1000°C varía entre 1.5×10^{-3} y 42.8×10^{-3} , dependiendo de la concentración total de hierro presente en el vidrio.

Por nuestra parte, aunque no se ha realizado un estudio sistemático y riguroso del equilibrio redox del cobre, se pueden apuntar algunas tendencias observadas en diferentes sistemas vítreos.

4.1.1. SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$

Se ha estudiado la composición $74\text{SiO}_2\text{-10CaO-16Na}_2\text{O}$ (% en peso) con diferentes adiciones de CuO .

Una serie de cuatro vidrios fue fundida simultáneamente en atmósfera oxidante, en horno eléctrico, asegurando condiciones idénticas de temperatura y presión parcial de oxígeno durante la fusión. Las concentraciones de CuO agregadas a la mezcla vitrifi-

cable fueron 0.1, 0.25, 0.5 y 1.0 (% en peso).

Una segunda serie de cuatro vidrios se preparó en condiciones similares, pero utilizando atmósfera reductora ($p_{O_2} \approx 0.4\%$) en un horno de gas. Las cantidades de CuO añadidas fueron de 0.5, 1, 1.5 y 2.0 (% en peso).

En ambos casos la fusión se realizó a $1550^{\circ}C$, durante 3 horas.

Las concentraciones de Cu^+ y Cu^{2+} se obtuvieron por métodos volumétricos (cerimetría) e instrumentales (RPE). Los valores coinciden dentro de un 7%. El contenido total de cobre fue analizado por espectrometría de absorción atómica. Los resultados se presentan en la Tabla 5-8.

TABLA 5-8

VIDRIO	74SiO ₂ - 10CaO - 16Na ₂ O (%p)			
CuO (%p) teórico	Cu Total (%p) (exp)	Cu ²⁺ (%p) (exp)	Cu ²⁺ /Cu _T	Atmósfera de fusión
0,10	0,075	0,064	0,85	Oxidante
0,25	0,215	0,20	0,93	
0,50	0,46	0,40	0,87	
1,00	0,59	0,43	0,73	
0,50	0,41	0,007	0,016	Reductora
1,00	0,85	0,30	0,35	
1,50	1,24	0,47	0,38	
2,00	1,70	0,67	0,40	

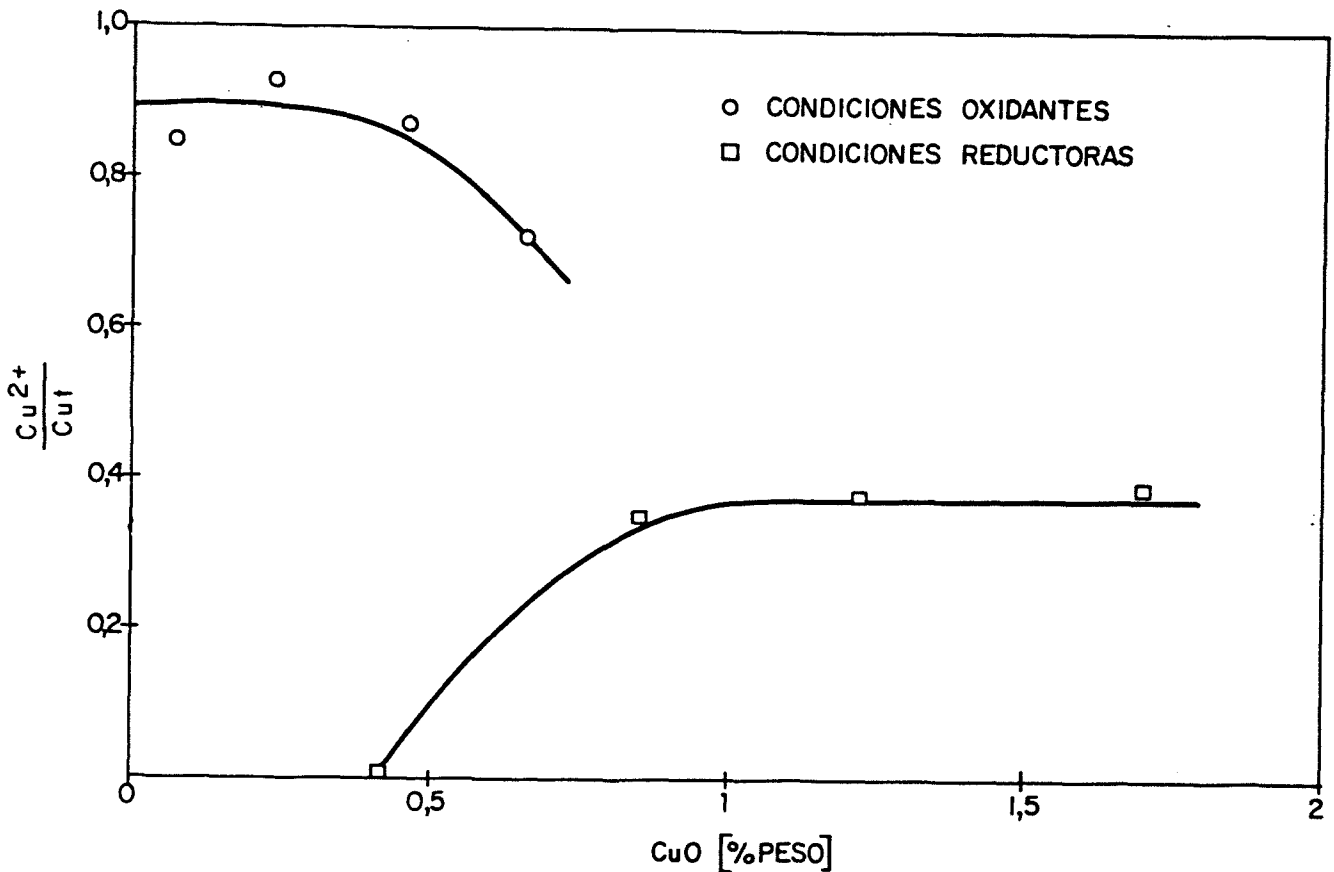


Fig. 5-4.- Relación Cu^{2+}/Cu_t frente al contenido total de cobre en vidrios de $74SiO_2-16Na_2O-10CaO$ fundidos en distintas condiciones.

En la Fig. 5-4 se muestra la variación de la relación Cu^{2+}/Cu_t con la concentración de cobre, en ambas series.

4.1.2. SISTEMA $P_2O_5-BaO-CuO$

En este sistema vítreo se estudiaron las propiedades eléctricas en función del contenido de cobre total y de la concentración de este elemento en su estado de baja valencia, Cu^+ . Las cantidades de cobre son en este caso importantes, variando entre el 10 y el 40% molar.

Todos los vidrios se fundieron en horno eléctrico en atmósfera oxidante. Las condiciones de preparación de los mismos no se controlaron en forma tan crítica como en el sistema anterior y los resultados sólo pueden ser analizados cualitativamente debido a

varios factores:

-El vidrio base no es el mismo dado que la suma de P_2O_5 y CuO se mantiene constante, de acuerdo con la fórmula $(85-x)P_2O_5-15BaO-xCuO$ (%molar).

-Los vidrios se prepararon a partir de distintos compuestos de fosfato (PO_4H_3 y $PO_4H(NH_4)_2$) y utilizando reductores en una de las series. Los tiempos de fusión en el caso de la serie fundida a partir de fosfato amónico, fueron mayores debido a la dificultad para eliminar todo el NH_3 y afinar el vidrio.

Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 5-7 y en la Fig. 5-3. Las máximas concentraciones de Cu^+ se producen para contenidos bajos de CuO , en contradicción con algunos datos de la literatura (5-28).

4.2. INFLUENCIA DE LA BASICIDAD DEL VIDRIO

En un trabajo reciente, Lee y Brückner (5-27) han estudiado el equilibrio redox cuproso-cúprico como función de la alcalinidad del vidrio y de la temperatura de fusión en vidrios de borato, germanato y silicato alcalino. La relación Cu^{2+}/Cu_t disminuye en el orden $Li > Na > K > Cs$, al aumentar la basicidad del vidrio, y con la concentración de alcalino. Este comportamiento es anómalo respecto al de otros iones polivalentes para los cuales un aumento de la basicidad favorece los estados de valencia más alta.

Las series de vidrios de borato y silicato alcalinos del presente trabajo se pueden analizar desde esta perspectiva. Todos estos vidrios han sido fundidos en hornos eléctricos en atmósfera de aire, y dentro de cada serie se han mantenido las temperaturas y tiempos de fusión entre márgenes razonables. Sin embargo, y dado que no han sido preparados en condiciones idénticas, sólo puede hacerse una descripción cualitativa de las tendencias de comportamiento observadas.

4.2.1. VIDRIOS DE BORATO ALCALINO

La Fig. 5-5 muestra la dependencia de la relación Cu^{2+}/Cu_t

con el contenido molar de óxido alcalino (Na_2O y K_2O).

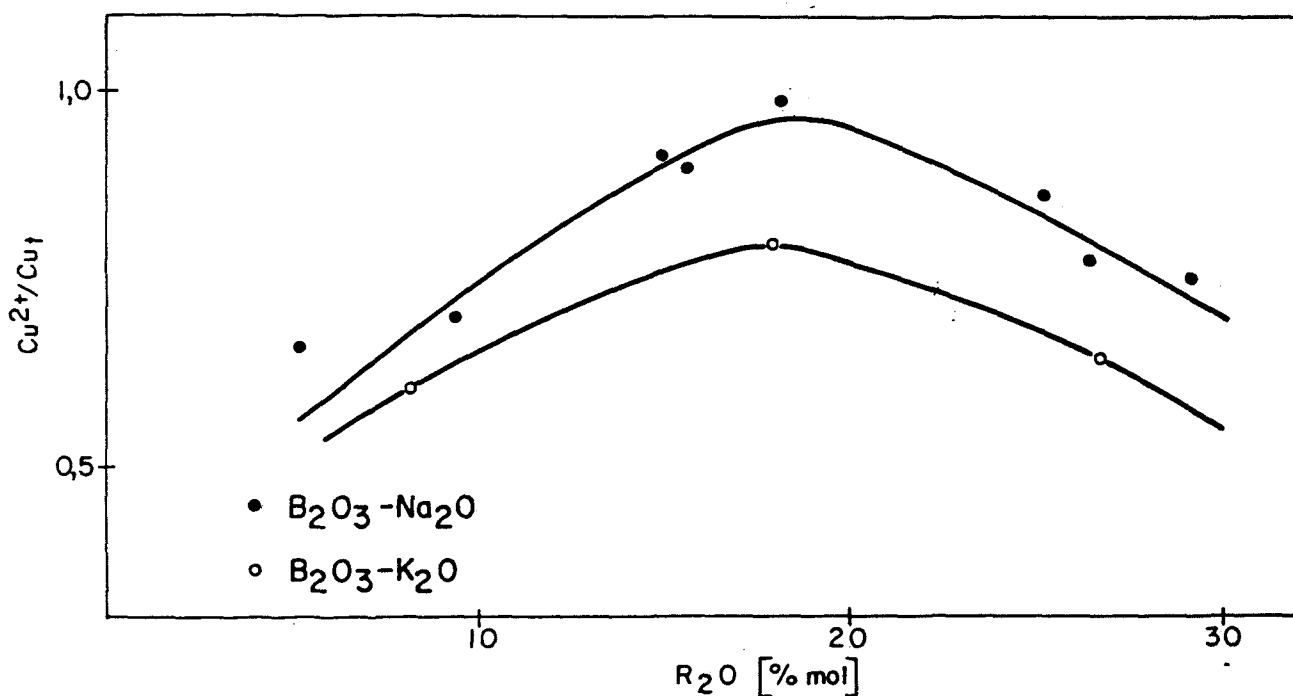


Fig. 5.5.- Relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_t$ frente al porcentaje molar de alcalino en vidrios de $\text{B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$.

En ambos casos se observa un máximo cerca del 18% molar de R_2O , coincidiendo con la "anomalía bórica". Este comportamiento coincide con el encontrado por Lee y Brückner en este tipo de vidrios.

Estos autores explican este fenómeno basándose en el cambio de coordinación de los átomos de boro al introducirse óxidos alcalinos en la red.

El retículo resultante, con mayor cohesión y fortaleza, sólo contiene oxígenos puente y el aumento de la polarizabilidad de los mismos se presenta como causa del comportamiento apreciado a estos vidrios.

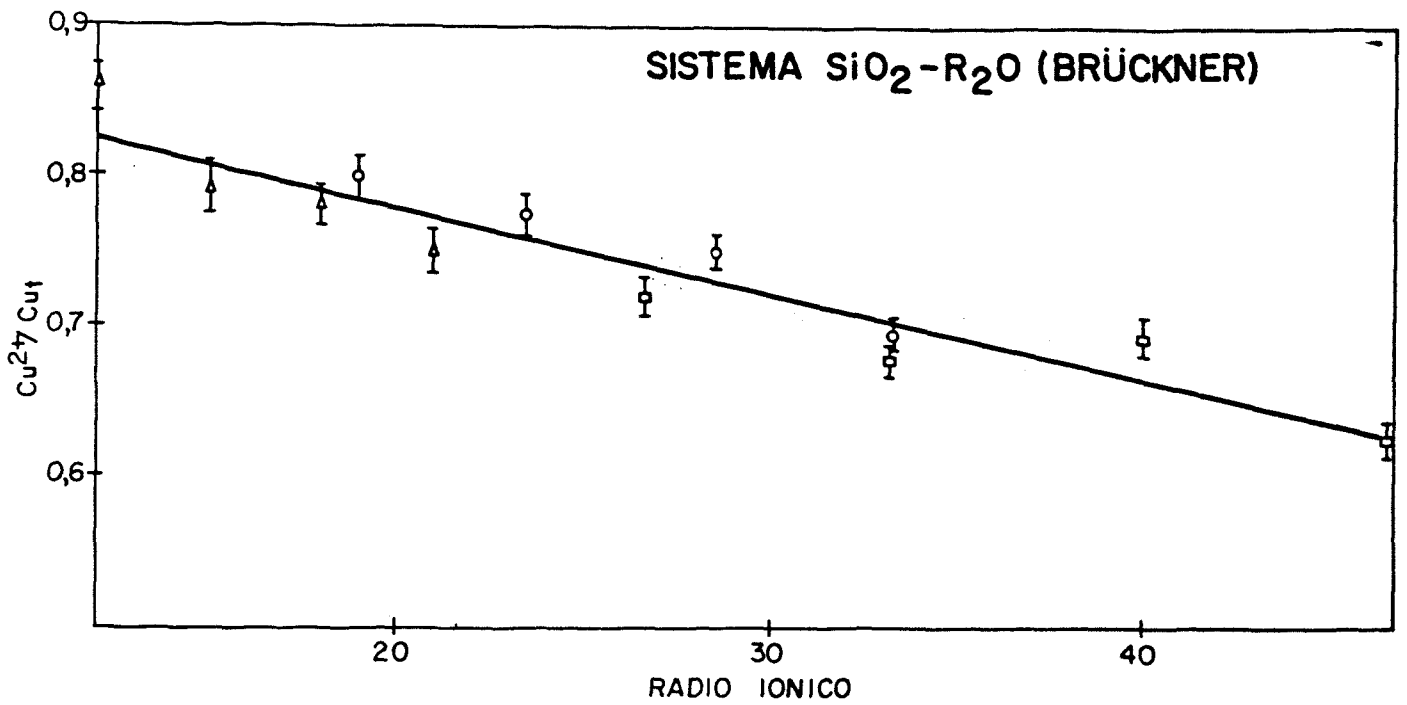


Fig. 5-6.- Relación Cu^{2+}/Cu_t frente al radio iónico del alcalino en vidrios del sistema SiO_2-R_2O (5-27).

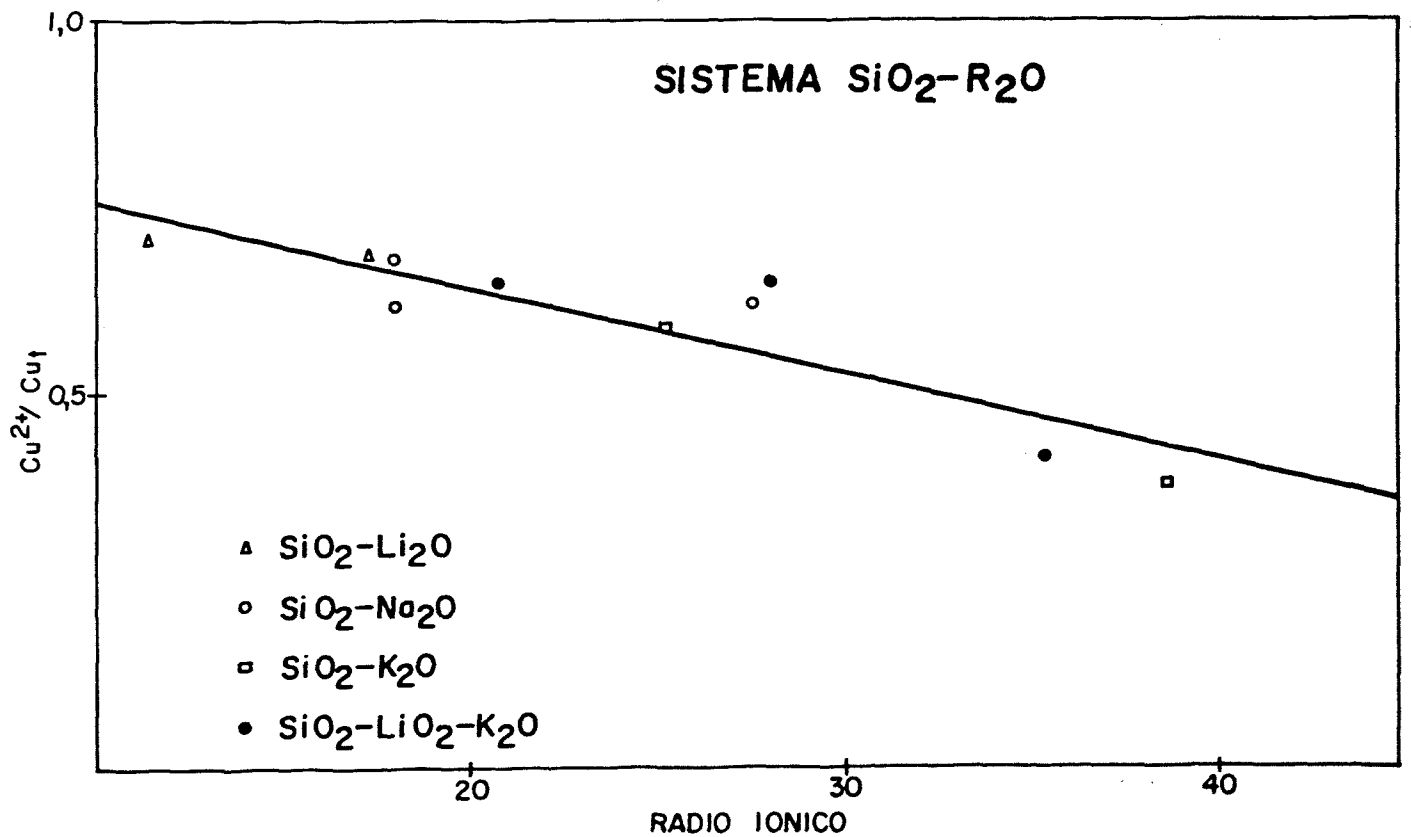


Fig. 5-7.- Relación Cu^{2+}/Cu_t frente al radio iónico del alcalino en vidrios del sistema SiO_2-R_2O .

4.2.2. VIDRIOS DE SILICATO ALCALINO

Dentro de los vidrios de silicato alcalino estudiados en este trabajo, no existen series con número suficiente de vidrios de cada óxido alcalino.

Por este motivo se ha utilizado una representación diferente, que permite integrar todos los vidrios en una sola gráfica, a la vez que ilustra sobre el sentido en que aumenta la basicidad de los mismos. Así, se ha graficado la relación Cu^{2+}/Cu_t en función del radio iónico, calculado como el producto del radio correspondiente a cada ión alcalino por la fracción molar del mismo presente en cada vidrio.

En el artículo de Lee y Brückner, se analizan por separado los vidrios con alcalino diferente. La gráfica de la relación Cu^{2+}/Cu_t frente al contenido molar de óxido alcalino presente corresponde a un haz de rectas cuya pendiente disminuye en valor absoluto en el sentido $Li > Na > K > Ca$. Estos mismos valores, representados en función del radio iónico del catión modificador, ajustan una única recta, como se ve en la Fig. 5-6.

La Fig. 5-7 muestra la dependencia del porcentaje de cobre cúprico en los vidrios de silicato alcalino de la serie A, en esta misma representación. La dispersión de valores es considerable, pero se observa una tendencia clara de disminución del contenido de Cu^{2+} con la basicidad del vidrio base.

5. CONCLUSIONES

El logro principal de esta parte del trabajo ha consistido en la puesta a punto de una serie de métodos de análisis de los diferentes estados de oxidación del cobre en sistemas vítreos, cuyos resultados han sido aplicados al estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de vidrios de composiciones muy diversas y con un intervalo muy amplio de concentraciones de este elemento.

-La determinación de cobre total llevada a cabo por espectrometría de absorción atómica y por complexometría está afectada por un error del orden del 1% para contenidos menores del 5% de cobre y del 2% para concentraciones mayores.

-La cuantificación de los diferentes estados de oxidación en que se encuentra este elemento está afectada por una incertidumbre mayor, del orden del 10%, a pesar de las mejoras introducidas en los procedimientos analíticos.

-Las causas de estos errores son, por un lado, la dificultad de mantener relaciones redox iniciales al poner la muestra en una solución. Aunque el ataque se realice en atmósfera inerte, existe a veces una acción óxido-reductora por parte de los óxidos atacantes, difícil de controlar o eliminar.

Por otra parte, la presencia de otros pares redox como en el caso de los vidrios rubí, origina, independientemente de la atmósfera y de los reactivos de ataque, una interacción entre los distintos pares que tiende a establecer el equilibrio redox entre los mismos para las condiciones particulares de la solución.

Por último, la presencia de precipitados, producidos por incompatibilidad de ciertos componentes (calcio, plomo, etc.) con los reactivos de ataque (SO_4H_2), aunque no tiene en principio efecto sobre la relación redox, puede influir en la apreciación de los virajes y en la absorción del propio elemento a determinar o del reactivo colorante.

-Estas causas no afectan por igual a todos los sistemas estudiados, variando apreciablemente los niveles de error desde el 7% en vidrios de silicato, analizados por valoración cerimétrica, hasta el 10% en vidrios de boratos y fosfatos, donde se realizaron determinaciones volumétricas y complexométricas.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONES GENERALES

El estudio de vidrios de diversas composiciones conteniendo cobre ha permitido relacionar la coordinación de los iones Cu^{2+} y el color con los cambios composicionales del vidrio.

-Todos los espectros de transmisión presentan una banda ancha y asimétrica, con un máximo situado alrededor de 800 nm, lo cual indica que el ión Cu^{2+} se encuentra en coordinación octaédrica, con una fuerte deformación tetragonal.

Las frecuencias de las bandas componentes, obtenidas a partir de la deconvolución gaussiana de los espectros de absorbancia se ajustan al diagrama de niveles de energía del ión cúprico en un entorno tetragonal bipiramidal de simetría D_{4h} .

-La influencia del porcentaje y tipo de alcalinos sobre la distorsión de los octaedros de coordinación del Cu^{2+} depende del formador de red. Los resultados de los diferentes sistemas se interpretan en términos estructurales, teniendo en cuenta la concentración de oxígenos no puente, el radio del catión modificador y los posibles cambios de coordinación de los iones formadores.

-El coeficiente de extinción molecular ϵ es una medida del poder absorbente del ión colorante y depende de la estructura del vidrio base, aumentando con el orden, fortaleza y estabilidad del retículo vítreo.

Acorde con esta interpretación, en los vidrios de silica ϵ disminuye al aumentar el radio del catión alcalino y consecuentemente la distorsión y debilidad del retículo. En los vidrios de borato, en cambio, donde la adición de óxidos R_2O implica una densificación y estabilización de la red, ϵ aumenta con el contenido de alcalino, alcanzando un máximo que se corresponde con la aparición de oxígenos no puente. Un comportamiento similar se observa en vidrios de boro aluminato y borosilicato.

-El momento magnético efectivo del ión cúprico es función de la rigidez, cohesión y estabilidad de la red y su variación

con la composición es paralela a los cambios producidos en la estructura vítrea. La distorsión y relajación del retículo producen un aumento de la contribución orbital al momento magnético efectivo del ión Cu^{2+} .

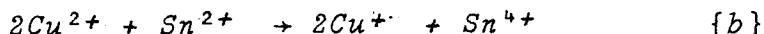
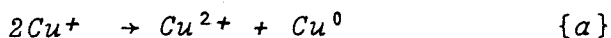
Las técnicas espectroscópicas de luminiscencia y EPR han permitido resolver las discrepancias existentes sobre el proceso de obtención de los vidrios rubí de cobre y establecer el mecanismo de su coloración y la naturaleza de los grupos cromóforos.

-El desarrollo del color rubí es esencialmente un problema de termodinámica química y como tal depende en forma crítica de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera de fusión, así como de las condiciones durante el revelado térmico.

-En los vidrios rubí de cobre existen microcristales de Cu^0 y partículas coloidales de Cu_2O . Ambos producen dispersión y absorción selectiva de la luz.

-Los agregados coloidales de óxido cuproso son los responsables específicos de la coloración rubí. El cobre metálico degrada el color virándolo a tonos púrpuras.

-El proceso de revelado del color rubí se ajusta a un mecanismo redox representado por dos reacciones simultáneas:



El modelo explica los aspectos principales del proceso de coloración y acuerda con los datos experimentales obtenidos durante el desarrollo del mismo.

-El óxido de estaño actúa como tampón redox en el proceso de coloración, ampliando los límites de tiempo y temperatura en que puede fundirse y revelarse el vidrio rubí.

El estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de vidrios del sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-BaO-CuO}$ ha aportado elementos sobre el carácter de la conducción en estos vidrios y el mecanismo que la gobierna.

- Las medidas de conductividad en corrientes continua y alterna y las curvas CPTe/CDTE indican que la conducción es predominantemente electrónica, con pequeñas contribuciones dipolares e iónicas.
- El proceso electrónico de conducción está regido por la energía de activación y los resultados se ajustan al modelo del pequeño polarón en régimen adiabático.
- Se observan efectos de campo aplicado, de resistencia negativa y conmutación. El proceso de preconmutación parece ajustarse a un mecanismo electrónico tipo Poole-Frenkel.
- La aparición de Cu_2O como única fase cristalina durante la conmutación, unida a datos bibliográficos sobre efecto Su \underline{b} beck, parece indicar que en el estado conductor el mecanismo de conducción es de tipo p.
- El comportamiento de las propiedades dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia se interpreta en términos de un proceso de relajación dieléctrica tipo Debye no simple con una distribución de tiempos de relajación.
Las energías de activación de este proceso coinciden con las obtenidas en corriente continua, lo cual sugiere que el mecanismo de conducción en régimen continuo y alterno es el mismo.
- La comparación del hábito de las curvas de conductividad en corrientes continua y alterna frente a la relación Cu^+/Cu_t con el del V.M.A. de oxígeno pone de manifiesto que los iones Cu^+ y Cu^{2+} se encuentran en entornos de coordinación diferentes.
- La dependencia de σ_t con la frecuencia se ajusta a una relación $\sigma_t \propto \omega^n$, donde n es función de la relación redox Cu^+/Cu_t .
- El conjunto de resultados obtenidos permite avanzar un modelo para el mecanismo de conducción en estos vidrios.

Una parte de los iones cuprosos, dispersos y ligados a la red formando acoplamientos $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ serían responsables de la conducción por polarones y por borde de banda, ambas asistidas por fonones. Los iones Cu^+ situados en un

entorno diferente, similar al que adoptan en el Cu_2O cristalino, darían origen a la conducción por bandas de estados deslocalizados por una parte y a una pequeña contribución iónica por otra.

La determinación analítica de los estados de oxidación del cobre en los sistemas vítreos estudiados ha sido imprescindible para el estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de los mismos, exigiendo la puesta a punto de una serie de métodos de análisis en vidrios de composiciones muy diversas y con un intervalo muy amplio de concentraciones de este elemento.

- La determinación de cobre total está afectada por un error del orden del 1% para contenidos menores del 5% de cobre y del 2% para contenidos mayores.
- La cuantificación de los diferentes estados de oxidación en que se encuentra este elemento tiene una incertidumbre mayor, del orden del 10%.
- Las causas de estos errores son,
 - La dificultad de mantener las relaciones redox iniciales al poner la muestra en solución,
 - la presencia de otros pares redox que interactúan con el par investigado y
 - la presencia de precipitados.
- Estas causas no afectan por igual a todos los sistemas y los niveles de error resultan menores en vidrios de silicato que en vidrios de borato y fosfato.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 2-1 .- Comm. Int. de l'Eclairage. Compte Rendu (1931).
- 2-2 .- B. Neumann y G. Kotyga. Z. Angew. Chem. 38 (1925), 857-864.
- 2-3 .- T. Bates. "Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition-Metal Ions in Glasses", Capítulo 5 en Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 2, pág. 195-254. Ed. J. D. Mackenzie, Butterworths, Washington, (1962).
- 2-4 .- L.E. Orgel, J. Chem. Phys., 23 (1955), 1004, 1819 y 1824.
- 2-5 .- L.E. Orgel, J. Chem. Soc. (1952), 4756.
- 2-6 .- Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9(1954), 753 y 766.
- 2-7 .- F.L. Harding, "The development of Colors in Glass", en Introduction to Glass Science, pág. 391-431. Ed. L.D. Pye, H.J. Stevens, W.C. La Course. Plenum Press. New York-(1972).
- 2-8 .- H.A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc., A161 (1957), 220.
- 2-9 .- L.E. Orgel, Introducción a la química de los metales de transición. Teoría del campo ligando. Ed. Reverté-Barcelona. (1964).
- 2-10.- C.R. Bamford, Phys. Chem. Glasses, 3(1962)6, 189-202.
- 2-11.- T. Yamamoto, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ, 47(1969)6, 644.
- 2-12.- D.J. Williams, J. Am. Ceram. Soc., 53(1970)8, 448-450.
- 2-13.- J.C. Haddar, E.A. Rogers, D.J. Williams, J. Am. Ceram. Soc, 52(1969)1, 52.

- 2-14.- S. Kumar, Cent. Glass. Ceram. Res. Inst. 6(1959)3, 99-129.
- 2-15.- C.K. Jorgensen, Acta Chwm. Scand., 11(1957), 73.
- 2-16.- J. Bjerrum, C.J. Ballhausen, C.K. Jorgensen, Acta Chem. Scand, 8(1954), 1275.
- 2-17.- O.G. Holmes, D.S. Mc Clure, J. Chem. Phys., 26(1957), 1686.
- 2-18.- S. Banerjee, Ph. D. Thesis, Univ. of Sheffield, (1968).
- 2-19.- R. Juza, H. Seidel, J. Tiedemann, Angew. Chem. Int. Edit., 5(1966)1, 85-94.
- 2-20.- S.P. Burley, Aust. J. Phys., 17(1964), 543.
- 2-21.- H.G. Hecht, Phys. Chem. Glasses, 9(1968), 179-183.
- 2-22.- A.K. Bandyopadhyay, Ph. D. Thesis, Univ. Sheffield (1976).
- 2-23.- A. Paul, Phys. Chem. Glasses, 11(1970), 159-167.
- 2-24.- Papunashvili, Tsekhomskyi, Sov. J. Opt. Technol., 40(1973) 10, 657-658.
- 2-25.- A. Paul y col., Phys. Chem. Glasses, 15(1974)4, 86-90.
- 2-26.- J.A. Duffy, R.J. Grant, Phys. Chem. Glasses, 16(1975), 124.
- 2-27.- A.A. Ahmed, G.M. Ashour, T.M. El-Shamy, J. Non-Cryst. Solids, (1977), 330-335.
- 2-28.- Idem, XII Intern. Congress on Glass. Praga (1977). Secc A-8.
- 2-29.- A.A. Ahmed, XIII Intern. Congress on Glass. Hamburgo (1983) Secc. III.5, 1005-1010.
- 2-30.- S. Sakka, K. Kamiya, H. Yoshikawa, J. Non-Cryst. Solids, 27(1978), 289-293.
- 2-31.- M.M. Morsi, A.N. Nassar, J. Non-Cryst. Solids, 27(1978), 181-192.
- 2-32.- W.H. Zachariasen, J. Am. Chem. Soc., 54(1932), 3841-3851.
- 2-33.- B.E. Warren, J. Am. Ceram. Soc., 21(1938), 259-265.
- 2-34.- R.H. Doremus, Glass Science, pág. 31, John Wiley, New York (1973).
- 2-35.- H. Rawson, Inorganic Glass Forming Systems, Academic Press. London (1967).
- 2-36.- P.J. Bray, J.G. O'Keefe, Phys. Chem. Glasses, 4(1963), 37-46.
- 2-37.- A.A.G. Tomlinson, B.J. Hathaway, D.E. Billing, P. Nichols, J. Chem. Soc. (A), (1969), 65-71.
- 2-38.- B.J. Hathaway, P.G. Hodgson, J. Inorg. Nucl. Chem., 35(1973), 4071-4081.

- 2-39.- J. Tortajada, F. Acción, M.A. Rodríguez, J.L. Oteo, a publicar.
- 2-40.- Y.H. Yun, P.J. Bray, J. Non-Cryst. Solids, 27(1978), 363-380.
- 2-41.- W. Ostertag, Magnetic susceptibility of iron-group and rare-earth ions in glass. Corning Glass Works, (1969).
- 2-42.- B.N. Figgis, J. Lewis, Progre.Inorg. Chem., 6(1964), 34-
- 2-43.- P.W. Selwood, Magnetochemistry, (1964), 185-187.
- 2-44.- N. Figgis, Nature (London), 182(1958), 1568.
- 2-45.- M.I. Nieto, H. Arribart, P. Sapoval, J.L. Oteo, XIII Intern. Congress on Glass. Hamburgo(1983). Secc. II-2, 468-473.
- 3-1 .- J.M. Fernández Navarro, Rev. Ciencia Aplicada, (1960), nº77.
- 3-2 .- M. von Pettenkoffer. Abhandlungen der naturw. techn. Kommission der Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss., vol. 1, p. 123.
- 3-3 .- Fr. Wöhler, Ann. de Chimie et de Pharmacie, 45(1843), 134.
- 3-4 .- P. Ebell, Dinglers Polyt. J, 213(1874), 53-59, 131-145, 212-220, 321-326, 401-410, 497-506.
- 3-5 .- V. Auger. Compt. rend. 144(1907), 422-424.
- 3-6 .- G. Mie, Ann. Phys., 25(1908), 377-345.
- 3-7 .- H.C. Van de Hulst, Light scattering by small particles, Chapman (1957).
- 3-8 .- H. Rawson, Phys. Chem. Glasses, 6(1965), 81.
- 3-9 .- C.R. Bamford. Colour generation and control in glass. Elsevier (1977).
- 3-10.- A.S. Robinson, Education in Chemistry 7(1970), 144.
- 3-11.- L.G. Shulz, J. Opt. Soc. Am., 44(1954), 357-362.
- 3-12.- S. Banerjee, A. Paul, J. Am. Ceram. Soc. 57(1974)7, 286-290.
- 3-13.- L. Jatschewsky, Trans. Russian Mineralogical Soc., 37(1899) 57.
- 3-14.- R. Zsigmondy, Kollord Cheme, Otto Spamer, (1920), 3ª ed., 198.
- 3-15.- L. Riedel y E. Zchimmer, Keram. Rundschau, 37(1929), nºs. 12, 14, 16, 32, 34, 37.
- 3-16.- W.A. Weyl, Coloured Glass. Soc. of Glass Tech. (1954), 348.

- 3-17.- W. Eitel, *The Physical Chemistry of the Silicates*, Un. Chi
icago Press, (1954), 398.
- 3-18.- A. Dietzel, *Z. Elektrochem.* 51(1945), 32.
- 3-19.- Atma Ram, S.N. Prasad y V.K. Vaish, *Central Glass Cer. Res.*
Bull., 5(1958), 11, 4-10.
- 3-20.- idem, 5(1958)2, 55-58.
- 3-21.- idem, 7(1960)2, 49-53.
- 3-22.- idem, 8(1961)3, 99-108.
- 3-23.- idem, 15(1968)3, 1-7.
- 3-24.- idem, 17(1970)2, 1-5.
- 3-25.- Atma Ram, S.N. Prasad, VI Congreso Internacional del Vi-
drio, Washington, USA (1962), *Advances in Glass Technology*
(1962), 256-269.
- 3-26.- Atma Ram, S.N. Prasad, K.P. Srivastava, *Central Glass Cer.*
Res. Bull., 21(1974)1, Parte I: 1-8, Parte II: 8-16, Par-
te III: 16-20, Parte IV: 21-23.
- 3-27.- idem, X Congreso Internacional del Vidrio, Kyoto, (1974)-
The Ceramic Society of Japan. 3-39, 3-46.
- 3-28.- idem, *Steklo i Keramika*, (1973)2, 36.
- 3-29.- idem, *Glass Technology*, 9(1968)1, 1-4.
- 3-30.- Atma Ram, S.N. Prasad, V.G. Upadhyaya, V.K. Vaish, S.S. Ver-
ma, *Central Glass Cer. Res. Bull.*, 6(1959)1, 34-35.
- 3-31.- S.F. Brown, F.H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(1959), 499.
- 3-33.- W.D. Johnston, A. Chelko, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(1966)10,
562-564.
- 3-34.- G. Tammann, *Der Glaszustand*, Leipzig, (1933).
- 3-35.- P.P. von Weirmarn, *Chem Rev.*, 2(1926), 217-242.
- 3-36.- I.M. Lifshitz, V.V. Slyosov, *J. Phys. Chem. Solids*, 19
(1961)35.
- 3-37.- J. Sawai, J. Kubo, *J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl.*, 40
(1937)3, 89B-90B.
- 3-38.- A. Spengel, *Kolloid-Z*, 7(1910), 243.
- 3-39.- T.N. Sharma, T. Sakaino, T. Moriya, *Bull. Tokyo Inst. Tech*
nol., Serie B, (1956)3, 155.
- 3-40.- E. Kuroda, *Repts. Govt. Ind. Res. Inst. Nagoya*, 8(1959)12,
872.
- 3-41.- S.F. Brown, F.H. Norton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(1959), 499.

- 3-42.- H.P. Rooksby, comunicación privada con Atma Ram (3-26).
- 3-43.- K. Beyersdorfer, *Silikattechn.*, 3(1952)3, 119-125.
- 3-44.- J.M. Fernández Navarro, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 15 (1976)5, 323-326.
- 3-45.- W.B. Harsell, R. Levine, Reporte interno, Dto. Cerámica Un. Rutgers, (1970).
- 3-46.- W. Müller, *Dinglers Polyt. J.* 201(1871), 117-145.
- 3-47.- G.E. Rindone. "Luminiscence in the glassy state" in *Luminiscence of Inorganic Solids*, ed. P. Goldberg, 419-464, Academic Press, New York (1966).
- 3-48.- *Ibid* 3-16, pág. 453.
- 3-49.- R.H. Sands, *Phys. Rev.* 99(1955)4, 1222-1226.
- 3-50.- A. Paul, *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall (1982), pág. 166.
- 3-51.- P. Gilard, L. Dubrul, D. Crespín, *Verre & Silicates Ind.* 9(1938)22, 153-157.
- 3-52.- A.R. Rodríguez, C.W. Parmelee, A.E. Badger. *J. Am. Ceram. Soc.*, 26(1943)5, 137-150.
- 3-53.- G.O. Karapetyan. *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* 25(1961)4, 539-541.
- 3-54.- J.M. Brownlow, I.F. Chang, *J. Electr. Soc.: So. St. Sc. Technol.* 128(1981)5, 1157-58.
- 3-55.- O. Gzowski, A. Klonkowski, W. Lizak, I. Gryczynski. *Acta Physica Polonica*, A52(1977)1, 167-170.
- 3-56.- G.F. Kirkbright, C.G. Saw, T.S. West. *Analyst*, 94(1969), 538-542.
- 3-57.- S. Parke, R.S. Webb, *Physics Chem. Glasses*, 13(1972)6, 157-160.
- 3-58.- H. Imagawa- *Phys. Status Solidi*, 30(1968), 469-478.
- 3-59.- J. Wong, C.A. Angel, *Glass structure by spectroscopy*. Marcel Dekker Inc. New York (1976).
- 3-60.- A.A. Amhed, G.M. Ashour, *Glass Technology*, 22(1981)1, 24-33.
- 3-61.- H.J. Tress. *Glass Technology*, 3(1962)3, 95-106.
- 4-1 .- E. Warburg, *Ann. Physik*, 21(1884), 622.
- 4-2 .- A.E. Owen, en *Progress in Ceramic Science*, Vol.3, pág. 77, Ed. J.Burke, Pergamon Press, N.Y. (1963).

- 4-3 .- J.D. Mackenzie, en Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 3, Ed. J.D. Mackenzie, Butterworths, Washington, pág. 126 (1964).
- 4-4 .- A.D. Pearson, Idem, 4-3, pág. 29.
- 4-5 .- W. Doremus, J. Non-Cryst. Solids, 2(1970).
- 4-6 .- Electrical Properties of Glass and Glass-Ceramics: Una recopilación bibliográfica que cubre el período 1957-1968- I.C.G., Charleroi-Bélgica.
- 4-7 .- N.F. Mott y E.A. Davis. Electronic Processes in non crystalline Materials. Academic Press. Oxford (1971).
- 4-8 .- P.H. Gaskell y J.D. Mackenzie, editores. "Electronic properties and structure of amorphous solids", en J. Non Cryst Solids, 32(1979), nº 1-3.
- 4-9 .- N. Mott, editor. "Amorphous and liquid semiconductors". J. Non Cryst Solids, 4(1970).
- 4-10.- M.H. Cohen, G. Lucovsky, editores. "Amorphous and liquid semiconductors". J. Non Cryst Solids, 8-10(1972).
- 4-11.- D. Adler, Amorphous Semiconductors. CRC Press. The Chemical Rubber Co. Cleveland (1971).
- 4-12.- P.W. Anderson, Phys. Rev., 109(1958), 1492.
- 4-13.- A.F. Ioffe, A.R. Regel, Progr. Semicond. 4(1960), 237.
- 4-14.- M.H. Cohen, H. Fritzche, S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Letters 22(1969), 1065.
- 4-15.- E.A. Davies, N.F. Mott, Phil. Mag., 22(1970), 903.
- 4-16.- I.G. Austin, N.F. Mott, Adv. Phys., 18(1969), 41-102.
- 4-17.- T. Holstein, Ann. Phys., 8(1959), 343.
- 4-18.- N.F. Mott, Adv. Phys., 16(1967), 49.
- 4-19.- J.D. Mackenzie, J. Am. Ceram. Soc. 47(1964)5, 211-214.
- 4-20.- P.L. Baynton y col., J. Electrochem, Soc., 104(1957), 237.
- 4-21.- H.H. Nester, W.D. Kingery, Proc. Int. Cong. Glass 7th, Bruselas (1965), 106.
- 4-23.- A.P. Schmid, J. Appl. Phys., 40(1969), 4128.
- 4-24.- M. Sayer y col., J. Appl, Phys., 42(1971), 2857.
- 4-25.- M. Sayer, A. Mansingh, Phys. Rev., B6, (1972), 4629-4643.
- 4-26.- I.G. Austin, J. Non-Cryst. Solids, 2(1970), 474.
- 4-27.- J.R. Jurado, Tesis doctoral. Instituto de Cerámica y Vidrio (1978).

- 4-28.- A. Mansingh, J.M. Reyes, M. Sayer, J. Non-Cryst. Solids, 7(1972), 12-22.
- 4-29.- T.N. Kennedy, J.D. Mackenzie, Phys. Chem. Glasses, 8(1967), 169.
- 4-30.- A.K. Bandyopadhyay, Ph. D. Thesis, Univ. Sheffield (1976).
- 4-31.- M. Munakata, Solid State Electron, 1(1960), 159.
- 4-32.- G.S. Linsley y col., J. Non Cryst. Solids, 4(1970), 208.
- 4-33.- K.W. Hansen, J. Electrochem. Soc., 112(1965), 994.
- 4-34.- K.W. Hansen, M.T. Splann, J. Electrochem. Soc., 113(1966), 895.
- 4-35.- L. Murawski, O. Gzowski, Phys. Stat. Solidi (a), (1974), K115.
- 4-36.- J.G. Vaughan, D.L. Kinser, J. Am. Ceram. Soc., 58(1975), 326.
- 4-37.- R.A. Anderson, R.K. Mac Crone, J. Non-Cryst. Solids, 14(1974), 112-
- 4-38.- C.F. Drake, I.F. Scanlan, A. Engel, Phys. Status Solidi, 32(1969), 193-208.
- 4-39.- C.F. Drake, I.F. Scanlan, J. Non-Cryst. Solids, 4(1970), 234.247.
- 4-40.- I.G. Austin, M. Sayer, J. Phys. C: Solid State Phys, 7(1972), 905-924.
- 4-41.- M. Regan, C.I. Drake, Mat. Res. Bull., 6(1971), 487-490.
- 4-42.- O.S. Ershov, I.V. Dimakov, T.P. Markova, M.M. Shultz, Inorg. Mater. Consult. Bur. Transl., 8(1972), 1606-1608.
- 4-43.- M. Sayer, G.F. Lynch, J. Phys, C.: Solid State Phys., 6(1973), 3674.
- 4-44.- G.R. Moridi, C.A. Hogarth, 7th Int. Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors. Edinburgh University (1977), 688-692.
- 4-45.- G.R. Moridi, C.A. Hogarth, 2nd European Conference on Condensed Matter. Budapest, (1974).
- 4-46.- G.R. Moridi, C.A. Hogarth, J. Non-Cryst. Solids, (1977), 254-259.
- 4-47.- T. Tsuchiya, T. Moriya, Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull, 22(1975) 2-3, 55-65.
- 4-48.- H. Hirashima, T. Yoshida, XI Int. Congress on Glass. Vol. II, 365-374. Praga (1977).

- 4-49.- C.A. Elyard, P.L. Baynton, H. Rawson. *Glastech. Ber*, 32K (1959), V, 36-43.
- 4-50.- M. Imakoa. *En Advances in Glass Technology. Part 1*, pág. 149-164 Plenum Press-New York-(1962).
- 4-51.- J. Bischoe, A.G. Pincus, C.S. Smith, B.E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24(1941), 116-119.
- 4-52.- G.W. Brady, *J. Chem. Phys.*, 28(1958), 48.
- 4-53.- A.E. Owen, *Electric Conduction and Dielectric Relaxation in Glass*.
- 4-54.- L.L. Hench, H.F. Schaake, "Electrical Properties of Glass", en *Introduction to Glass Science*. Ed. L.D. Pye, H.J. Stevens, W.C. La Course, pág. 583-659. Plenum Press-New York (1972).
- 4-55.- A.F. Ioffe, *Physics of Semiconductors*, pág. 386.
- 4-56.- C.K. Shih, G.J. Su, 7th Int. Congress on Glass, Secc I-3-3 Art. 48, Bruselas (1965).
- 4-57.- A.F. Ioffe, *Physics of Crystals*, Mc Graw-Hill Book Co. New York, (1928).
- 4-58.- O.V. Mazurin, V.B. Brailovski, pág. 93-95, *Structure of Glass*, Vol. 7. Ed. Poci Kashits. Consultant Bureau, New York (1966).
- 4-59.- G.J. Simmons, G.W. Taylor, *Phys. Rev. B*, 6(1972), 4793-4804.
- 4-60.- B. Dutta, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 48(1982), 345-357.
- 4-61.- H.M. Gupta, R.J. Overstraeten, *J. Phys. C.*, 7(1974), 3560-3572.
- 4-62.- F. Cusso Pérez, Tesis doctoral, Univ. Autónoma de Madrid, (1980).
- 5-1 .- B.O. Sulleg, *J. Chem. Soc.* (1946), 366.
- 5-2 .- H.W. Foote, *J. Am. Chem. Soc.*, 57(1948), 845.
- 5-3 .- H.H. Willard, N.H. Furman, *Análisis químico cuantitativo*, Ed. Murin (1963).
- 5-4 .- N.I. Min'ko, L.I. Zudilova, N.A. Zhimela, M. Gladisheva, *Steklo Keram.*, 1(1978), 37-38.
- 5-5 .- F. Bermajo Martínez, *Química Analítica General Cuantitativa e Instrumental*. Santiago de Compostela (1976).

- 5-6 .- F. Burriel, F. Lucena, Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím. 44B(1948), 107.
- 5-7 .- G. Schwarzenbach. Die Komplexometrische Titration, F. Enke, Stuttgart (1957).
- 5-8 .- G. Edgar, J. Am. Chem. Soc. 38(1938), 884.
- 5-9 .- J. Fries, H. Getrost, Organic Reagents for Trace Analysis. Ed. Merck. Darmstadt (1977).
- 5-10.- J.A. Scherrer, J. Res. Natl. Ur. Standards, 22697 (1949).
- 5-11.- V.N. Alexeiev. Análisis cuantitativo. Ed. Mir (1976).
- 5-12.- R. Prasad, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 73(1974)1, 5-6.
- 5-13.- A.H. Jones, Anal. Chem., 37(1965), 1761.
- 5-14.- W.O. Passmore, P.B. Adams, At. Absorption Newsletter, 5 (1966), 77-83.
- 5-15.- A.I. Vogel, Quantitative Inorganic Analysis. Ed. Longman (1961).
- 5-16.- Standar Methods of Chemical Analysis. Vol II B: Industrial and natural products and non instrumental methods. Van Nostrand Reinhold Comp. Ed. F.J. Welcher (1963).
- 5-17.- C.I. Ganako, Hzv. Vys. Ucheb. Zadev, Khim. i Khim. Teknol 4(1961), 865-866.
- 5-18.- V.N. Podchainova, G.G. Loseva, idem 5-17, 2(1959)3, 316-321.
- 5-19.- S. Banerjee, A. Paul. Anal. Chim. Acta. 68(1974), 226-230.
- 5-20.- A. Paul. Phys. Chem. Glasses, 3(1970), 160-163.
- 5-21.- S. Prasad, G. Prasad, P. Nath, Cent. Glass. Ceram. Res. Bull. 15(1978)2, 38-42.
- 5-22.- W.P. Close, F.J. Tillman. Glass Technol., 10(1969)5, 134-146.
- 5-23.- W.D. Johnston, A. Chelko, J. Am. Ceram. Soc., 49(1966)10, 562-564.
- 5-24.- S. Prasad, G. Prasad, P. Nath J. Am. Ceram. Soc., 61(1978) 9-10, 377-379.
- 5-25.- H.J. Tress, Glass Technology, 3(1962)3, 95-106.
- 5-26.- T. Baak, E.J. Hornyak, J. Am. Ceram. Soc. 44(1961), 11, 541-544.

- 5-27.- J.H. Lee, R. Brückner, *Glastechn. Ber.*, 55(1982), 11, 219-227.
- 5-28.- G.R. Moridi, C.A. Hogarth, 7th Int. Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors. Edinburgh University (1977), 688-692.

Reunido el Tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acuerdo calificar la presente Tesis
Doctoral con la censura de ~~OPORTUNA Y CONVENIENTE~~

Madrid, 24 - Enero 1984

F. Aguiló

J. V. V. V.
A. V. V.

F. de S. S.

L. S. P.

S. S.

A. S. S.

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID



5408307240