

Preparación de monolitos de sílice con vanadio como modificador de red e incorporación de esferas nanométricas monodispersas para inducir el fenómeno de difracción en el rango de la luz visible

C. A. Cortés Escobedo

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, C. P. 02250, Azcapotzalco, D. F., México

J. O. Martínez Flores², J. Muñoz-Saldaña, J. M. Yáñez Limón

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro
Libramiento Norponiente 2000, Real de Juriquilla 76230 Querétaro, Méx.

(Recibido: 2 de octubre de 2006; Aceptado: 18 de noviembre de 2006)

On this work we propose a route to synthesize a silica system by using Sol Gel process in acidic and alkaline media - starting from TEOS as precursor in both cases- allowing visible light diffraction. Incorporation of nanometric silica spheres prepared by hydrolysis- condensation reactions with ammonium hydroxide as morphologic catalyst was made in a gel matrix with vanadium ions as network modifiers prepared by hydrolysis-condensation reactions but in acidic media. The size of monodisperse submicrometric spheres prepared is in the range of the visible light. A comparison between monoliths obtained by commercial nanospheres (OPTA) acidified and those obtained from TEOS/submicrometric spheres prepared is presented, both systems were dried at room temperature and with a temperature rate.

Keywords: Sol gel; Network modifier; Vanadium; Ppals; Photonic crystals

En este trabajo se propone una ruta para sintetizar un sistema consistente de sílice en el cual se pueda efectuar la difracción de la luz visible, haciendo uso del proceso Sol Gel, en medios ácido y básico, partiendo del TEOS como precursor, en ambos casos. La incorporación de esferas nanométricas de sílice preparadas por medio de reacciones de hidrólisis y condensación con hidróxido de amonio como catalizador morfológico se realizó en una matriz de gel con iones vanadio como modificadores de red preparado por medio de reacciones de hidrólisis y condensación en medio ácido. El tamaño de las nanoesferas monodispersas preparadas, está en el rango de la luz visible. Se presenta una comparación de los monolitos obtenidos a partir de nanoesferas comerciales OPTA acidificadas, con los monolitos obtenidos a partir de TEOS y con la incorporación de nanoesferas preparadas, secados a temperatura ambiente y con una rampa de temperatura.

Palabras clave: Sol Gel, modificador de red; Vanadio; Ópalos; Cristales fotónicos

1. Introducción

Cuando un haz monocromático de ondas electromagnéticas con longitud de onda del orden de magnitud del espaciamiento atómico incide sobre una red cristalina, ocurren diferentes fenómenos. Dentro de los fenómenos que ocurren se encuentran la reflexión y la refracción. Cuando la radiación incidente se dispersa al interactuar con la red cristalina, ocurren interferencias constructivas en direcciones determinadas. Este fenómeno se conoce como *difracción*.

Así, los fenómenos de interferencia constructiva y destructiva, pueden ocurrir a cualquier escala de longitudes de onda, esto es, si se obtienen partículas del orden de la longitud de onda de las microondas, las ondas de radio, ultravioleta, infrarrojo o de la luz visible, con acomodamiento periódico, se puede generar el mismo fenómeno de difracción. Éste fenómeno tiene aplicaciones importantes en optoelectrónica, para generar nuevos transistores ópticos y además, en la fabricación de ópalos sintéticos. [1, 2]

La condición de difracción es que la interferencia constructiva debida a la reflexión se de en mayor

proporción en ciertos ángulos de incidencia. Esto se logra cuando los índices de refracción del medio y de las partículas son muy diferentes, así, se induce la reflexión que da lugar a la difracción.

En la literatura, se han reportado muchos intentos de producir el fenómeno de difracción en el rango de la luz visible, construyendo estructuras periódicas con huecos de aire de diferentes materiales. En 1968 Stöber y colaboradores pudieron obtener partículas con diámetros mayores a $\sim 2\mu\text{m}$ usando tetrapentilortosilicato, [3] adicionando más alcóxido después de que las partículas se han formado, o realizando la reacción a baja temperatura [4], técnica conocida como SBF. A estas suspensiones coloidales Coenen *et. al.* introdujeron Ludox[®] como nucleador [3] en la mezcla de reacción para producir partículas pequeñas (de radio $\sim 20\text{-}35\text{ nm}$) con tamaño uniforme.

En 1998 Adachi y colaboradores [5] lograron obtener partículas de sílice monodispersas pero en el rango de 0.2 a 8 micrómetros con la adición de TEOS después de la hidrólisis y calor, para controlar el espesor de capas de cristales líquidos en substratos de vidrio.

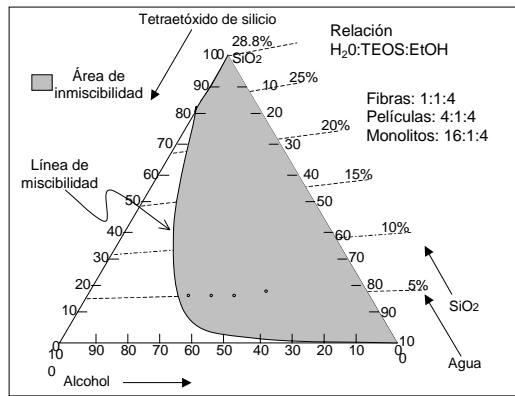


Figura 1. Diagrama de fases ternario TEOS, H₂O, Sinanol (95% EtOH, 5% H₂O) a 25°C. Para etanol puro, la línea de inmiscibilidad se desliza hacia la derecha. De Brinker. [26].

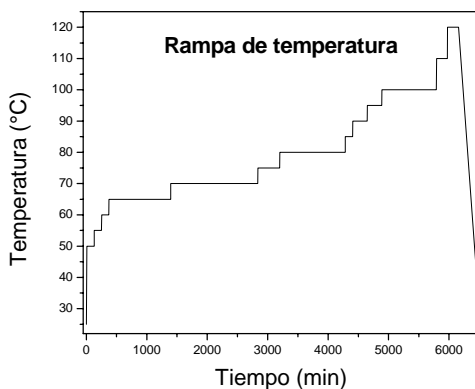


Figura 2. Ciclo de secado de alcogeles con iones de vanadio.

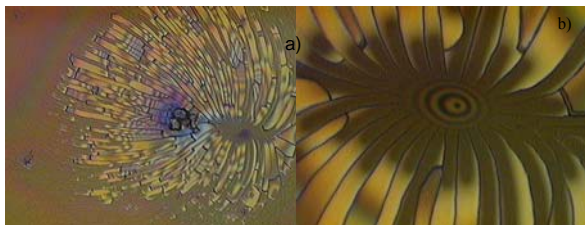


Figura 3. Micrografías de suspensiones OPTA-col desestabilizadas con ácido acético y depositadas sobre vidrios portaobjetos por inmersión-remoción obtenidas en un microscopio óptico a: a) 100x, b) 500x.

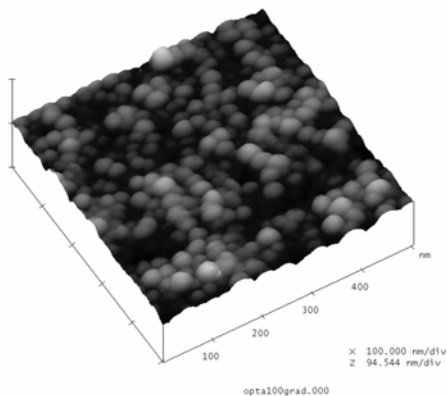


Figura 4. Imagen tomada en el microscopio de fuerza atómica de películas de OPTA desestabilizadas con ácido acético glacial.

En 2002, Bardosova y Tredgold [6] hicieron suspensiones coloidales orgánicas e inorgánicas con partículas de tamaños del orden de algunos cientos de nanómetros de diámetro, pero además, colocaron algunos metales en los intersticios formados por las esferas, obteniendo mejores acomodamientos. Luego, en 2003, [7] utilizaron la misma técnica de preparación de suspensiones coloidales en medios orgánicos, pero lograron hidrofobicidad con la adición de 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato, obteniendo tamaños de partícula y arreglos bidimensionales más uniformes (método Langmuir-Blodgett). Además, Li *et. al.* [8] desarrollaron una técnica para separar agregados (clusters), de las partículas monodispersas.

Una de las propiedades características de los cristales fotónicos es la difracción de luz, la cual ocurre debido tanto a la periodicidad de su arreglo, como a la diferencia de índices de refracción entre las partículas y el medio. En referencia a la primera característica se han realizado algunos trabajos recientes, por ejemplo, en 2004, Dayang Wang y colaboradores [9] estudiaron el auto-ensamblaje a partir de patrones litográficos para diferentes soles. En 1997, Mayoral, *et. al.* [10] obtuvieron arreglos compactos de esferas de 200 a 500 nm. Las esferas las obtuvieron por hidrólisis de alcóxido de silicio (TEOS) y posterior polimerización de cadenas de Si-O en medio etanólico y el arreglo lo obtuvieron por sedimentación natural de dichas esferas.

En 2001, Einarsrud *et. al.* [11] prepararon geles monolíticos a partir de polietoxidisiloxano como precursor, utilizando HF como catalizador y luego recubrieron dichos monolitos con una solución de polietoxidisiloxano para aumentar su dureza. Observaron que no disminuía su permeabilidad, con lo que se facilitarían los procesos de secado supercrítico. En 2001, Schoonheydt y colaboradores [12] prepararon recubrimientos de esferas de sílice con dodecilsulfato de sodio, con alto ordenamiento, y como consecuencia, con la propiedad de difractar la luz. El parámetro reticular encontrado por MFA (microscopía de fuerza atómica) y por difracción óptica fue de 536 nm. En 2003, Wei Wang, Baohua Gu, Liyuan Liang y William Hamilton [13] realizaron ensamblaje de partículas de sílice con un agente acoplante: Octadecil trimetoxisilano.

En cuanto a la segunda característica, de modificar los índices de refracción para favorecer el fenómeno de reflexión, también se han encontrado trabajos recientes, como el de Qunyan Li and Peng Dong, quienes realizaron múltiples recubrimientos de titanía y sílice a las nanoesferas de sílice obtenidas por la técnica SFB [14], con el objeto de modificar el índice de refracción de las partículas, también en 2003, Bo Li y colaboradores [15] Sintetizaron cristales fotónicos con esferas de poliestireno, colocando PbO₃, LaO₃, ZrO₃ y TiO₃, en los intersticios de la base de ópalo (esferas de poliestireno), por condensación hidrolítica de los precursores y remoción de los ópalos de poliestireno, combinada con la cristalización de perovskita por calcinación a 750°C. Por este método, obtuvieron cristales fotónicos con una estructura periódica con



Figura 5. Xerogeles particulados de OPTA-col recubiertos con las suspensiones coloidales preparadas.

distancia de centro a centro de las esferas de aire de poliestireno de 280 nm.

Siguiendo la línea de la nanotecnología, de producir estructuras submicrométricas, Ying-Ling Liu y colaboradores [16] funcionalizaron químicamente las nanoesferas de sílice formando enlaces entre el grupo silanol de sílice con anillos oxiranos de compuestos epóxicos.

Se puede encontrar mayor información sobre síntesis de cristales fotónicos en las referencias 17-24.

En este trabajo se propone la introducción de esferas monodispersas de sílice, preparadas por el proceso sol gel en medio básico, en una matriz de xerogel con iones de vanadio como modificadores de red, con el objeto de inducir un empaquetamiento de las esferas nanométricas y generar el fenómeno de difracción en el rango de la luz visible.

2. Experimental

Se llevó a cabo la elaboración de monolitos de sílice con incorporación de iones de vanadio para obtener color, mediante el proceso sol gel en medio ácido, según Martínez Flores y colaboradores, [25] considerando los 4 puntos encontrados experimentalmente para la obtención de fibras, películas y monolitos, es decir, para la obtención de monolitos las soluciones se prepararon con una relación 16:1:4 moles/litro de etanol:TEOS:agua, de forma que el cálculo para las relaciones volumétricas se hizo de acuerdo con esta relación, manteniéndose en la región de miscibilidad de etanol-TEOS-agua.

Se adicionaron 30.4 ml de TEOS a 31.2 ml. de etanol grado reactivo y se dejaron agitando por 10 min., se pesaron 0.0957 g de VCl_3 , para una mezcla y 0.111g para otra y se disolvieron en 38.4 ml de agua destilada (color verde) y se agregaron 0.25 ml de HF (ácido fluorhídrico, grado reactivo) y 0.1 ml de HNO_3 (ácido nítrico grado reactivo). Posteriormente se incorporó la solución acuosa a la alcohólica. La hidrólisis se verificó con el cambio de coloración de verde a azul de la mezcla de reacción. Esta mezcla se depositó en recipientes de plástico de aproximadamente 5 y 20 ml. y se dejaron reposar por 72 h, donde se efectuó el proceso de gelación (que es un proceso similar a la polimerización). Las características del tratamiento para cada uno de los geles se muestra en la tabla 1.

El tratamiento térmico de secado se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se colocaron los geles obtenidos en recipientes de plástico cerrados y sellados en un horno y se sometieron al tratamiento térmico que se muestra en la figura 2.

Por otra parte, los geles a los que no se les dio tratamiento térmico de secado, se dejaron secar en recipientes cerrados a temperatura ambiente.

Además, se obtuvieron monolitos a partir de una suspensión coloidal de sílice comercial OPTA-col, por medio del siguiente procedimiento:

Se efectuó un análisis previo del comportamiento de las suspensiones coloidales opta-col, desestabilizando la suspensión de la siguiente manera:

A 40 ml de suspensión coloidal OPTA, se le agregó 5ml de una solución de NH_4OH al 10% vol y a otra, también de 40 ml, se le agregó 5 ml de KOH 0.5 N. Se agitaron las mezclas por 5 hrs. y se almacenaron en frascos de plástico.

La suspensión coloidal disponible comercialmente, contaba con esferas de sílice coloidal de 300 nm, según especificaciones. Soluciones básicas se adicionaron con el objeto de aumentar la carga superficial y con ello, las fuerzas interpartícula con el propósito de disminuir su tamaño.






A una porción de las mezclas anteriores, se les agregó gota a gota ácido acético 10% vol (0.5 ml) y 5 ml de acetato de etilo, hasta observar la precipitación de las partículas (opacidad de la suspensión).

Posteriormente, se realizaron recubrimientos a portaobjetos, con la utilización de un dispositivo de inmersión para la formación de películas, el cual consta de un regulador de velocidad para controlar el espesor óptimo de las películas. Los recubrimientos a vidrios portaobjetos, se llevaron a cabo con la velocidad máxima, luego se secaron en un horno a 100 °C y se observaron tanto en el microscopio óptico a 100, 500 y 1000 aumentos, como en un microscopio de fuerza atómica Digital Instrument Nanoscope, después de darles un tratamiento térmico a las películas sobre vidrios portaobjetos a 500°C.

Los geles obtenidos de las suspensiones, de las que se realizaron los recubrimientos, se dejaron gelar (aproximadamente 2 semanas) y se almacenaron en bolsas de plástico semicerradas y expuestas al sol.

Por otro lado, a 70 ml de suspensión coloidal OPTA de aproximadamente $pH=10.5$ se agregaron 0.7 ml de ácido acético glacial, obteniéndose un pH final de 5. Después de 3 días, con las suspensiones en gel, se depositó una película de las esferas preparadas en las suspensiones coloidales, manteniendo 3 de ellas cerradas herméticamente y las otras 3 abiertas.

Tabla 1. Xerogeles obtenidos por el proceso Sol-Gel en medio ácido y sus condiciones de síntesis.

Gel	% peso de V	Volumen aproximado del recipiente (ml)	Deposición de esferas nanométricas	Xerogeles obtenidos
1	0.435	45	Si	
2	0.435	5	Si	
3	0.375	45	Si	
4	0.375	5	No	
5	0.435	5	Si	

3. Resultados y Discusión

En la tabla 1, se muestran los geles monolíticos obtenidos, con el proceso de secado indicado, y se observa que a diferentes concentraciones de ión Vanadio agregadas, el color obtenido es diferente, por ejemplo, para el gel 1 con 0.435% en peso de vanadio, el color es verde, mientras que para el gel 4 con 0.375% en peso de vanadio el color es ámbar. Esto indica que la dispersión de luz provocada por el fenómeno de campo ligante es dependiente de la concentración de iones presente.

Otra observación que debe hacerse, es que al agregar las suspensiones coloidales no se aprecian fenómenos de disolución de las partículas en la interfase ácido-básica, ya que, al igual que para los monolitos preparados con suspensiones OPTA-col, las partículas permanecen en la superficie en forma de polvos. Esto puede deberse a que al agregar las suspensiones en el punto de gelación, no se permitió la incorporación de las partículas en la matriz del gel debido al secado rápido. Para ello, se realizaron pruebas dejando secar los geles 6, 7 y 8 a temperatura ambiente y con los recipientes cerrados, para permitir la incorporación de las esferas en la matriz del gel por sedimentación. Después de dos meses de secado, se observa la incorporación de las esferas en la matriz, pero aún no se evapora completamente el disolvente. Lo que se puede esperar de los monolitos obtenidos de esta manera es que presenten opacidad, pero si se logran acomodar las partículas esféricas en planos específicos, se logrará un fenómeno de opalescencia.

En el caso de la incorporación de iones a la matriz de SiO_2 , se espera que éstos iones modifiquen el índice de refracción del gel en el que estén suspendidas las partículas, esto, para propiciar el fenómeno de reflexión de la luz visible, en competencia con el fenómeno de refracción, ya que si la relación de índices de refracción de las esferas y el medio es lo suficientemente grande, se favorecen los fenómenos de reflexión, donde la interferencia de las ondas reflejadas en diferentes planos de esferas acomodadas periódicamente, solo resultará

constructiva para ciertos ángulos y destructiva para otros. Lo anterior, es el principio de la difracción, similar al de los rayos X a nivel atómico y que en escalas del rango de la longitud de onda de la luz visible, generan el fenómeno de opalescencia.

Las suspensiones preparadas de OPTA con bases: NH_4OH y KOH presentaron reflejos opalescentes después de unos cuantos minutos de agitación magnética, lo cual se puede atribuir a la disminución del tamaño de las esferas y la formación de una suspensión polidispersa. Al realizar una prueba para la formación de películas, en el dispositivo mostrado, se observó mayor tensión superficial en la muestra básica con KOH , es decir, se formaba la película más homogéneamente. Cuando se permitió secar en un horno a temperatura aproximada de 100°C , se presentó la formación de hojuelas iridiscentes, las cuales se observaron en el microscopio óptico y se obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 3. Las soluciones de KOH y NH_4OH se agregaron con el objeto de aumentar las fuerzas interpartícula y modificar el tamaño de las partículas en la suspensión.

Las gotas de la solución de ácido acético, se agregaron para protonar los sitios O^- activos en la superficie de las partículas, así como promover la formación de enlaces Si-OH y “romper” las partículas, es decir, dividir las en más pequeñas. Como resultado se obtuvo, primero un gel, con color mucho más opaco, esto es, se coaguló. La adición posterior de acetato de etilo se hizo para disminuir la polaridad del medio y de esa forma cambiar las condiciones de operación para observar el comportamiento de las partículas. Sin embargo, se observó que las fases obtenidas son inmiscibles (agua-acetato de etilo) y además, se disolvió el recipiente polimérico utilizado para efectuar la deposición de películas, pero, también se observó que la adición de acetato de etilo inhibe la coagulación que se presentó al agregar ácido acético.

Las películas observadas en el microscopio óptico (hojuelas), por otro lado, se observaron también en el MFA, y se ven esferas de aproximadamente 30-40nm, pero sin un acomodamiento específico, con lo cual, se puede

concluir que para este experimento, si se disminuyó el tamaño de partícula.

Los geles obtenidos de esta forma, se dejaron secar al sol en bolsas de plástico parcialmente cerradas, para que la evaporación de la mezcla de disolventes y productos volátiles se llevara a cabo lentamente y con una presión un poco mayor a la atmosférica, con el fin de que el proceso sea tan lento que permita el acomodamiento de partículas hasta una menor energía.

El motivo de que las suspensiones coloidales OPTA-col, comercialmente disponibles, tengan mayor estabilidad como soles, puede ser debido a que presentan una doble capa más gruesa que las obtenidas experimentalmente en este trabajo. Se llega a la conclusión anterior, de acuerdo con la observación de que después de determinado tiempo, las suspensiones OPTA permanecen como coloide, mientras que algunas de las obtenidas aquí se sedimentan y presentan modificación en el tamaño de partícula y forman agregados después de determinado tiempo. El hecho de que solo algunas suspensiones se agreguen y sedimenten y otras no, de la misma manera que las suspensiones OPTA, es atribuido al pH de trabajo, y como en la preparación de las suspensiones una de las variables es la cantidad de NH_3 que es el catalizador morfológico modificador del pH, algunas suspensiones se encuentran en un punto donde la barrera de energía es grande y se favorece el movimiento browniano y otras no. Aunque de las suspensiones OPTA no se tiene información de la forma de preparación, se obtuvo el pH de éstas y fue de alrededor de 10.

En la figura 3 se muestran algunas micrografías tomadas a 100 y 500 aumentos de las películas obtenidas por inmersión-remoción de las suspensiones OPTA desestabilizadas con ácido acético. En éstas, se puede observar fenómeno que podría ser birrefringencia, con dispersión de luz. Sin embargo, las películas obtenidas, además de no tener buena adherencia, presentan la formación de hojuelas. Además, éstas películas fueron observadas también con el microscopio de fuerza atómica y las fotografías tomadas se muestran en la figura 4. Aquí se observa la agregación y “sinterización química” de las partículas, formando agregados, pero también se observa la dispersión de tamaños, así como su deficiente esfericidad, lo que impide el empaquetamiento, para promover los fenómenos de difracción de luz (opalescencia).

Con lo anterior, se desecha la posibilidad de poder recubrir a los ópalos naturales con este tipo de suspensiones coloidales, debido a que no tienen adherencia y además no pueden inducir el fenómeno de opalescencia. Sin embargo, por el mismo método, se prepararon geles monolíticos particulados, agregando ácido acético para desestabilizar, lo cual se observó en la suspensión con una opacificación e inicio de la gelación. Los geles obtenidos por éste método, se muestran en la figura 5, recubiertos con las suspensiones de esferas obtenidas. En éstos geles monolíticos se aprecia que las suspensiones no lograron introducirse a la matriz del gel, se quedaron en la superficie en forma de polvos y no se adhieren. Por otra parte, los

xerogeles obtenidos resultan muy opacos, lo cual puede deberse a la diferencia de tamaños de partícula y distribución multimodal, lo que genera una dispersión de luz al azar, que a nivel macroscópico, se traduce como la observación de todos los colores del espectro, o sea, el color blanco.

Pero, a pesar de que no se obtuvieron geles transparentes, ni con opalescencia, los geles monolíticos obtenidos solo presentaron fracturas en el caso de los que se dejaron secar con la tapa abierta y en cuyos recipientes había protuberancias que interrumpieron la continuidad del gel durante el encogimiento o sinéresis. Esto, contrario a lo que se esperaba, resulta ser de gran utilidad, ya que, hasta el momento no se han encontrado referencias de literatura en la que se hayan obtenido monolitos particulados por éste método. Lo anterior, sin contar que no se necesita un proceso de secado complicado para la obtención de los mismos, ya que se secaron a temperatura ambiente.

Al modificar el pH, en el caso de las suspensiones de OPTA-col, si se presenta el fenómeno de opacidad, debido a las características superficiales de las partículas en suspensión.

4. Conclusiones

Cuando se utiliza suspensión OPTA-col sin desestabilización básica, solo ácida y con secado a temperatura ambiente y presión atmosférica, se obtienen monolitos opacos pero con propiedades mecánicas aparentemente similares a las de los ópalos naturales. La desventaja encontrada por éste método, es que se altera el tamaño de las partículas y por lo tanto su monodispersión, con lo que no se logra la formación de planos de esferas empacadas. Las nanoesferas preparadas que se colocaron en el gel, no se lograron incorporar en la matriz de gel y quedaron en la superficie en forma de polvos.

Por otra parte, se obtuvieron monolitos según la técnica descrita por Martínez Flores [25] y con la incorporación de iones de vanadio y las nanoesferas preparadas de tamaño promedio de 250nm. Para los alcogeles secados mediante el proceso descrito, no se obtuvo la incorporación de las esferas, éstas permanecieron en la superficie de los xerogeles. Por el contrario, para los alcogeles que se secaron a temperatura ambiente, sí se obtuvo la incorporación de las esferas y a 3 meses de secado aún no se elimina todo el disolvente.

Referencias

- [1] Sajeev John, *Phys. Rev. Letters*, **58**, 2486, (1987).
- [2] Eli Yablonovitch, *Phys. Rev. Letters*, **58**, 2059, (1987).
- [3] Coenen, S., De Kruif, C. G., *J. of Colloid and Interface Sci.*, **124**, 104 (1988).
- [4] C. G. Tan, B. D. Bowen, N. Epstein, *J. of Colloid and Interface Sci.*, **118**, 290 (1987).
- [5] T. Adachi, J. Kawashima, M. Shoshi, M. Matsubara, K. Sakai y T. Nakasone, *Key Engineering Materials*, **150**, 1 (1998).

- [6] Bardosova, Tredgold, J. Mater. Chem., **12**, 2835, (2002).
- [7] Bardosova, Hodge, Pach, Pemble, Smatkko, Tredgold, Whitehead, Thin Solid Films, **437**, 276, (2003).
- [8] Li QY, Dong P, Guo XC, Cheng BY, Ni PG, Zhang DZ, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **216** (1-3), 123 (2003).
- [9] Dayang Wang, Helmuth Möhwald, J. Mater. Chem, **14**, Advance Article (2004).
- [10] Mayoral, Requena, Moya, López, Cintas, Míguez, Meseguer, Vázquez, Holgado, Blanco, Adv. Matter.,**9**, 257, (1997).
- [11] Einarsrud, Nilsen, Rigacci, Pajonk, Buathier, Valette, Durant, Chevalier, Nitz, Ehrburger-Dolle, J. of Non-Crystalline Solids, **285**, 1 (2001).
- [12] van Duffel, Ras, De Schryver, Schoonheydt, J. Mater. Chem., **11**, 3333, (2001).
- [13] Wei Wang, Baohua Gu, Liyuan Liang and William Hamilton, J. of Phys. Chem. B., **107**, 3400 (2003).
- [14] Qunyan Li and Peng Dong, J. of Colloid and Interface Sci. **261**, 325 (2003).
- [15] Bo Li, Zhou, Qi Li, Longtu Li, Zhilun Gui, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 867 (2003).
- [16] Ying-Ling Liu, Chih-Yuan Hsu, Mei-Ling Wang, Hsueh-Shih Chen, Nanotechnology, **14**, 813 (2003).
- [17] Yong-Hong Ye, François LeBlanc, Alain Haché, and Vo-Van Truong, Appl. Phys. Lett. **78**, 52 (2001).
- [18] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, V. Fornés, and A. Mifsud. Appl. Phys. Lett. **71** 1148 (1997).
- [19] J. Valenta, J. Linnros, R. Juhasz, J.-L. Rehspringer, F. Huber, C. Hirlimann, S. Cheylan, and R. G. Elliman. J. Appl. Phys. **93** 4471 (2003).
- [20] Feigel, M. Veinger, B. Sfez, A. Arsh, M. Klebanov, and V. Lyubin. Appl. Phys. Lett. **83** 4480 (2003).
- [21] Gerberich WW; Mook WM; Perrey CR; Carter CB; Baskes MI; Mukherjee R; Gidwani A; Heberlein J; McMurphy PH; Girshick, J. Of the Mec. And Phys. Of S. **51**, 979 (2003).
- [22] Wang W; Gu BH; Liang LY; Hamilton W., J. of Phys. And Chem. B., **107**, 3400 (2003).
- [23] Rui M. Almeida and Sabine Portal, Solid State and Mat. Sci., **7**, 151 (2003).
- [24] E. Palacios-Lidón, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, and C. López J. Sánchez-Dehesa, Appl. Phys. Lett., **81**, 4925 (2002).
- [25] Martínez Flores, "Síntesis y caracterización de monolitos de sílice con incorporación de vanadio y molibdeno con propiedades de memoria óptica obtenidos por la técnica sol gel", 2005, CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro.
- [26] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, USA, 1990.