

Espectroscopia fotoacústica de polvos y películas de Cu-SiO₂ preparado por sol-gel, oxidado y posteriormente reducido en atmósfera de CO

R. Bernal^{1(*)}, J. Manzaneres-Martínez², F. J. Espinoza-Beltrán^{2,3}, R. Ramírez-Bon², F. J. García-Rodríguez⁴, C. Cruz-Vázquez⁵, J. F. Pérez³, Y. V. Vorobiev³, y J. González-Hernández³

¹Programa de posgrado en Física de Materiales del CICESE.
Km 107, carretera Tijuana - Ensenada. Ensenada, B.C., MEXICO.

²Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.
Apdo. Postal 5-88, 83190. Hermosillo, Son., MEXICO.

³Laboratorio de Investigación en Materiales, CINVESTAV-IPN - Qro.
Apdo. Postal 1-1010, 76001, Querétaro, Qro., MEXICO.

⁴División de Estudios de Posgrado, Fac. de Ingeniería, UAQ.
Apdo. Postal 1-1010, 76001, Querétaro, Qro. MEXICO.

⁵Depto. de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.
Apdo. Postal 130. Hermosillo, Son., MEXICO.

(*) Dirección permanente: CIF-US. Apdo. Postal 5-88, 83190. Hermosillo, Son., MEXICO

Abstract

SiO₂ thin films and powders containing metallic Cu crystals were prepared by the sol-gel method. The optical absorption spectra of films were measured by transmission optical spectroscopy to follow their temporal evolution. The evolution of the absorption spectra of the powders was monitored via photoacoustic spectroscopy. Our experimental results shows that photoacoustic spectroscopy is able to detect absorption processes which are not distinguished by using transmission spectroscopy, although it does not give us information about other phenomena that domains in the optical technique. This suggest to use both techniques to get the possibility of obtain complementary data on evolutive processes in this kind of systems. From the results, the possible mechanisms for the observed behavior of the spectra are described.

Resumen

Utilizando la técnica de sol-gel se obtuvieron polvos y películas de SiO₂ con cristallitos de cobre metálico embebidos en la matriz de SiO₂. Por medio de espectroscopia de absorción óptica por transmisión se monitoreó la evolución en el tiempo de las películas sintetizadas. La evolución de la absorción óptica de las muestras en polvo al transcurrir el tiempo se estudió por medio de espectroscopia fotoacústica. Nuestros resultados experimentales muestran que la espectroscopia fotoacústica es capaz de detectar los óxidos de cobre, pero no la dispersión de Mie observada por la transmisión óptica. A partir de los resultados obtenidos, se describen los posibles mecanismos responsables de los cambios que ocurren en los espectros.

Introducción

En los últimos años la técnica fotoacústica ha mostrado ser una herramienta de gran valor para la caracterización de materiales y procesos [1]. La técnica fotoacústica se ha aplicado con éxito a varios problemas en física, química, biología, medicina e ingeniería [2-4]. El principio en que se basa la fotoacústica es el calentamiento producido en la muestra a estudiar debido a la absorción de un haz energético incidente a pulsos. El subsecuente proceso de desexcitación - relajación da lugar a una fuente periódica de calor en la muestra, lo cual produce fluctuaciones de temperatura y presión que son detectadas por dispositivos sensores térmicos o acústicos (la señal detectada se llama señal fotoacústica), o de ambos tipos. El calentamiento de la muestra depende del coeficiente de absorción óptica para la radiación incidente, así como de la eficiencia de conversión de luz a calor, y de como se difunde por la muestra este calor. Que la señal fotoacústica dependa del

coeficiente de absorción para la radiación incidente permite realizar estudios espectroscopios [5-7].

En este trabajo se estudia por medio de las espectroscopias fotoacústica y de transmisión óptica la evolución temporal de los espectros de absorción óptica de películas y polvos de SiO₂ con Cu ligado a la red como ion cuproso (Cu⁺), como ion cúprico (Cu²⁺), y formando cristales de cobre metálico embebidos en la matriz de SiO₂. La espectroscopia óptica por transmisión es capaz de medir espectros de absorción óptica de películas delgadas donde el mecanismo dominante es la dispersión de la luz [8]. Por otro lado, la espectroscopia fotoacústica aunque insensible a la dispersión de luz, es capaz de detectar la luz absorbida por el material y que por medio de transiciones no-radiativas se convierte en calor. De esta manera, utilizando ambas técnicas es posible obtener información tanto de la luz dispersada por el sistema coloidal metálico, como de la luz absorbida por cada uno de los componentes del material.

La introducción de altas concentraciones de elementos metálicos en matrices vítreas permite la formación de sistemas coloidales metálicos. Este tipo de sistemas coloidales exhibe un característico efecto de dispersión de luz. La dispersión coloidal de metales da lugar a bandas de absorción en el rango ultravioleta visible, lo que permite la obtención de materiales con atractivos colores [9]. Su origen se debe a la excitación de resonancias de plasma, y son una característica propia de la naturaleza metálica de las partículas. En particular, la introducción de cobre en una matriz vítrea es de interés debido a la posibilidad de obtener fuertes efectos ópticos no-lineales de tercer orden.

La técnica sol-gel [10] es una técnica que permite introducir metales o semiconductores en una matriz vítrea a partir de una solución alcohólica - metálica. Esta solución gela por medio de procesos de hidrólisis y condensación y se convierte por calentamiento en un óxido a temperatura relativamente baja. Luego se le permite reaccionar con gases reductores, para formar de esta forma cristallitos de Cu y Cu₂O inmersos en la matriz vítrea.

En este artículo, reportamos el monitoreo de la absorción óptica de películas y polvos de sol-gel con cristales de Cu embebidos. Se estudia la evolución temporal de los espectros de absorción y se propone una descripción de los procesos que lleva al cambio de los espectros de absorción.

Parte experimental

Las soluciones iniciales para la preparación de los vidrios se hicieron mezclando ortosilicato de tetraetilo (TEOS), agua, etanol y nitrato de cobre. La razón molar de etanol a TEOS fue 4:1, y de agua a TEOS 11.7:1. Se utilizó el nitrato Cu(NO₃)₂·3H₂O. Soluciones con concentraciones similares han sido reportadas [11]. Para dopar el vidrio, el nitrato se agrega a la solución en una cantidad calculada para obtener 60 % en peso del óxido metálico correspondiente, suponiendo oxidación total. El nitrato metálico se disuelve en agua con un agitador magnético durante 10 minutos, hasta homogeneizar, lo mismo que el TEOS. Las dos soluciones anteriores se mezclan y se homogeneizan durante 5 minutos. Para catalizar la reacción se utilizaron 0.034 moles de HNO₃ por mol de TEOS. La solución que se obtiene en esta forma tiene una viscosidad de 3 cp, la cual se coloca en un baño a temperatura de 35°C. Para obtener las películas, substratos de vidrio portaobjeto se sumergen en la solución cuando su viscosidad está en el rango de 5-10 cp (transcurren de 10 a 15 minutos antes de iniciar la inmersión), manteniéndose ahí por alrededor de 30 segundos, comenzando luego a ser removidos a una razón de 0.17 cm/s. Los recubrimientos que se obtienen son de aproximadamente 400 nm de espesor. Los polvos se obtienen a partir del resto de sol-gel con el que se

hicieron las películas. Las siguientes etapas se realizan tanto sobre las películas como sobre los polvos. Se aplica un tratamiento térmico de 350°C durante 30 minutos. Finalmente, después del tratamiento térmico las muestras se introducen en un horno de tubo, con la superficie del recubrimiento (en el caso de las películas) en la dirección del flujo de gas CO + CO₂. La mezcla de gas tiene una razón molar de CO/CO₂ de 49 y se genera con carbón vegetal a 700°C en presencia de un flujo de CO₂.

Se obtuvo el espectro de absorción óptica por transmisión de las películas sintetizadas usando un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 2. Se realizaron mediciones de espectroscopia fotoacústica de los polvos utilizando el arreglo típico [5-7,12]. El sistema fotoacústico consta de un monocromador SCIENTECH modelo 9050, con rejilla de difracción de 1200 líneas/mm con máxima eficiencia en 500 nm, un amplificador lock-in Stanford Research modelo SR850, un modulador óptico Stanford Research a 17 Hz, una lámpara de tungsteno halógeno de 650 W, y un micrófono de alta sensibilidad (ACO Pacific Inc., modelo MK224). Debido a la alta concentración de cobre en las muestras, éstas tienen una alta densidad óptica, lo que provoca el problema de la saturación fotoacústica [7]. Este fenómeno se presenta cuando la longitud de penetración de la luz en el material es menor que la longitud de difusión térmica del material, y provoca que la señal fotoacústica sea independiente del coeficiente de absorción óptica del material. Para evitar problema se mezclaron las muestras con KBr en polvo en una proporción de 1 (muestras) a 6 (KBr) en peso.

Resultados y Discusión

La figura 1 muestra la evolución temporal del espectro de absorción óptica de una película de sol-gel con 60 % de óxido de cobre medidos por transmisión. La curva superior (con un tiempo de 0 horas) corresponde al espectro de absorción para la muestra al momento de finalizar el proceso de reducción. Las siguientes curvas hacia abajo corresponden a los espectros a las 10 y 70 horas de exposición al ambiente, respectivamente. Se observa que la densidad óptica disminuye con el tiempo de exposición al ambiente hasta alcanzar un valor estable cerca de las setenta horas. La densidad óptica tiene la forma característica de los espectros de dispersión de coloides metálicos [8,9], mostrando una banda de absorción alrededor de los 600 nm. El ensanchamiento de la banda, de acuerdo al modelo de dispersión de Mie [8] indica que se tiene una distribución de diferentes tamaños de granos cristalinos de Cu. La evolución temporal de los espectros de absorción de las películas evidencia un proceso físico que modifica la estructura del material. Este proceso físico que lleva a la disminución de la densidad óptica de las películas tiene como característica

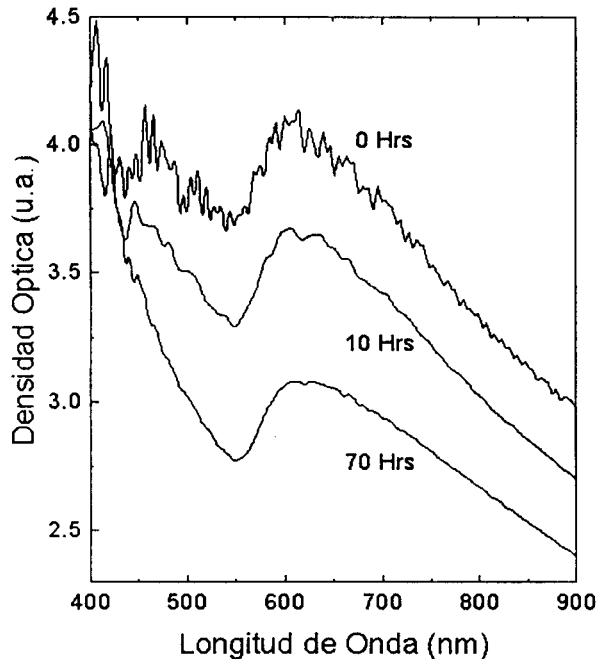


Fig. 1. Espectros de absorción óptica de una película de sol-gel con 60 % de cobre medidos por transmisión después de 0, 10 y 70 horas de exposición al ambiente.

que tiende a estabilizarse antes de las setenta horas. La forma de los espectros de absorción óptica en función de la longitud de onda, λ , de sistemas coloidales metálicos con partículas con diámetros menores a $\lambda/20$ es descrita por la teoría de dispersión de Mie en la aproximación de dipolo eléctrico [8, 13-16] es dado por

$$\alpha = \frac{18 \pi}{\lambda} \frac{p \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n^2) + \epsilon_2} \quad (1)$$

donde p es la fracción de volumen ocupado por partículas metálicas, ϵ_1 y ϵ_2 son, respectivamente, la parte real y la parte imaginaria de la constante dieléctrica del material metálico, y que n es el índice de refracción del medio donde están suspendidas las partículas de metálicas. De acuerdo a la ecuación (1), el proceso de disminución de densidad óptica del espectro de absorción de la película con el tiempo puede deberse a una reducción de la fracción volumétrica de partículas de cobre. Como se dijo antes, en la fabricación del material se introdujo una alta concentración de óxido de cobre (60 % en peso), de manera que después del proceso de reducción se esperará que los cristales de cobre ocupen más del 45 % del peso del material. Como el cambio de la densidad óptica en un 25 %, después de 70 horas de exposición al medio ambiente, podemos estimar que aproximadamente un 25 % del peso del total del cobre metálico se oxida. Sin embargo, los espectros del material obtenidos por la

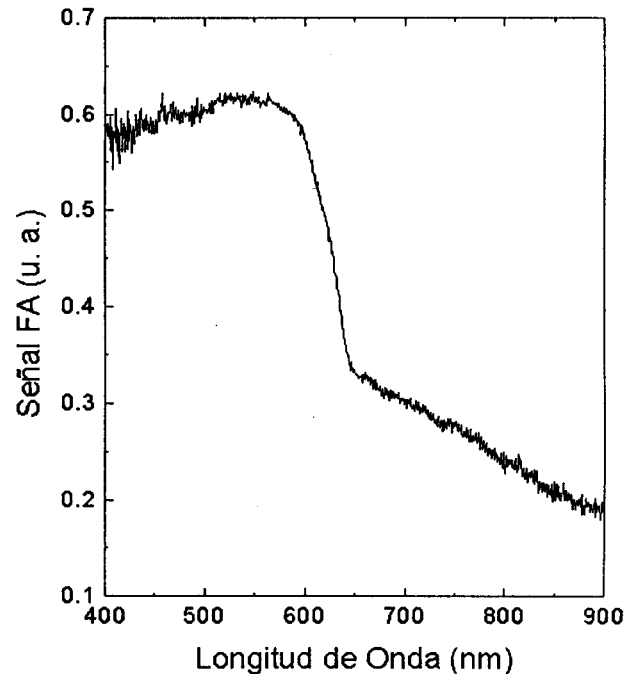


Fig. 2. Espectro de absorción óptica de polvo de óxido cuproso (Cu_2O) obtenido por espectroscopia fotoacústica.

técnica de absorción óptica por transmisión son dominados fuertemente por la dispersión coloidal, siendo prácticamente imposible definir la contribución de los óxidos al los espectros.

Las figuras 2 y 3 muestran, respectivamente, los espectros de absorción óptica de polvos de óxido cúprico (CuO) y óxido cuproso (Cu_2O) obtenidos por espectroscopia fotoacústica. Estos espectros serán utilizados como referencia para el análisis de los espectros de absorción óptica de los polvos de sol-gel con óxido de cobre.

En la figura 4 se muestra los espectros de absorción óptica obtenidos por espectroscopia fotoacústica del polvo de sol-gel del mismo material utilizado para la fabricación de las películas. Los espectros muestran como evoluciona el espectro de absorción fotoacústica con el tiempo al ser expuestos al ambiente, a partir de terminado el proceso de reducción. El espectro inferior corresponde al polvo medido dos horas después de finalizado el proceso de reducción. Este espectro muestra un hombro alrededor de los 600 nm de longitud de onda, el cual coincide con el borde de absorción del óxido cuproso que se muestra en la Fig. 2. Al aumentar el tiempo de exposición al ambiente aparece una amplia banda de absorción centrada alrededor de los 700 nm. Esta banda, de acuerdo con la Fig. 3, se debe a la formación de óxido cúprico. Después de 89 horas de exposición al ambiente, el espectro de absorción del

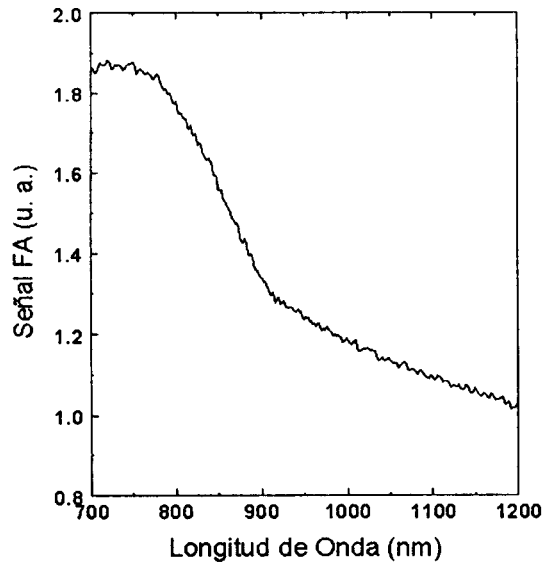


Fig. 3. Espectro de absorción óptica de polvo de óxido cúprico (CuO) obtenido por espectroscopia fotoacústica.

cobre alcanza una forma estable, donde la absorción del óxido cúprico domina el espectro.

La inestabilidad del material, tanto en películas como en polvos, esta asociada con la alta concentración de cobre. Después del proceso de reducción, los pequeños cristales de cobre ocupan más del 45 % del peso del material. Considerando la alta porosidad del sol-gel, es muy probable que una fracción importante de estas partículas de cobre quede expuesta al ambiente por medio del contacto con las cavidades del material. El contacto de los pequeños cristales de cobre con el oxígeno del ambiente da lugar a un proceso gradual de formación de óxidos de cobre. Después de setenta horas de exposición del material al ambiente, prácticamente todos los cristales de cobre expuestos (aproximadamente un 25 % en peso del total del cobre metálico) son oxidados, por lo que el proceso de oxidación se detiene.

Es necesario un estudio más completo que permita saber si realmente las dos bandas fotoacústicas crecen al pasar el tiempo, o si lo que ocurre es que la banda alrededor de 750 nm *apantalla* a la de alrededor de 550 nm. También es interesante aplicar los resultados de la teoría de Mie para dispersión por partículas coloidales, y ajustar la absorción obtenida para las películas a los coeficientes que se obtienen a partir de sus resultados. Una investigación tal daría completitud a este trabajo. Otra vertiente importante es analizar como dependen del tratamiento térmico los resultados que se obtienen.

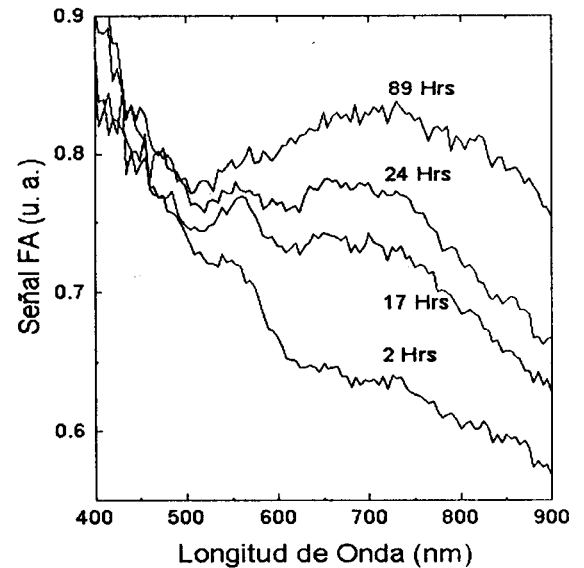


Fig. 4. Espectros de absorción óptica obtenidos por espectroscopia fotoacústica del polvo de sol-gel con 60 % de óxido de cobre, después de 2, 17, 24 y 89 horas de exposición al ambiente.

Conclusiones

En este trabajo se aplicaron las técnicas de transmisión óptica y espectroscopia fotoacústica para el estudio de películas y polvos de un sistema coloidal con partículas de cobre. Los espectros de absorción óptica obtenidos por transmisión de las películas permitieron medir la absorción óptica debida a la dispersión coloidal de las partículas de cobre. El cambio en el tiempo de la densidad óptica de los espectros permitió concluir que la fracción volumétrica de las partículas metálicas disminuye con el tiempo hasta alcanzar un valor fijo. Así mismo, las mediciones de espectroscopia fotoacústica de los polvos permitió concluir que una parte importante de los cristales de cobre se oxidan para formar óxidos cúprico y cuproso. La utilización de las técnicas espectroscópicas mencionadas permitió obtener una información más completa del material de estudio, a partir de sus resultados fue posible describir el proceso de evolución de las partículas de cobre en el coloide.

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México.