

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

FABRICACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIO
FOTOCROMICO PARA USO OPTALMICO

T E S I S
MAESTRIA EN CIENCIAS

Heriberto Marquez Becerra

RESUMEN de la tesis de HERIBERTO MARQUEZ BECERRA,
presentada como requisito parcial para la obtención del grado
de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en
OPTICA. Ensenada, Baja California, México. Noviembre de
1985.

Fabricación y caracterización de vidrio fotocromico para
uso oftálmico.

Resumen aprobado por: _____


M.C. Enrique Rivera Garibaldi

Director de tesis.

Los vidrios fotocromicos para uso oftálmico se pueden
fabricar por diferentes métodos, dependiendo de la
composición de la matriz vítrea seleccionada y de los agentes
sensibilizantes utilizados. En el presente trabajo se
seleccionó el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ como matriz y haluros
de plata como sensibilizante.

La fase fotocromica del vidrio, fué caracterizada por
microscopía electrónica y difracción de rayos X, obteniéndose
policristales de haluros de plata (AgCl) con el tamaño y
distribución requeridos [Brown, 1971].

Las propiedades ópticas y dinámicas de las muestras se
caracterizaron utilizando diferentes arreglos ópticos. Los
resultados obtenidos muestran el efecto de la variación de
estas propiedades en función de la composición química y el

tiempo de tratamiento térmico. Así mismo se presentan resultados sobre contenido de estrias y burbujas que son importantes en el control de calidad de estos materiales.

CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA

DIVISION DE FISICA APLICADA
DEPARTAMENTO DE OPTICA

FABRICACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIO FOTOCROMICO
PARA USO OFTALMICO

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios
para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS presenta

HERIBERTO MARQUEZ BECERRA

Ensenada, B.C.N. , Noviembre de 1985

TESIS APROBADA PARA SU DEFENSA POR:



M.C. Jesús Enrique Rivera Garibaldi, Director del Comité



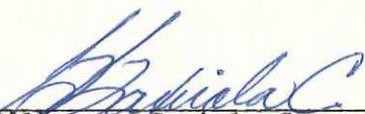
Dr. Luis Enrique Celaya Salcido, Co-Director del Comité



Dr. Leonel Susano Cota Araiza, Miembro del Comité



Dr. Héctor Escamilla Taylor, Miembro del Comité



M.C. Gilberto Gaxiola Castro, Miembro del Comité



Dr. Luis Enrique Celaya Salcido, Jefe del Departamento de Optica



M.C. Martín Luis Celaya Barragán, Director de la División de Física Aplicada

C. Nava B.

M.C. Cuauhtémoc Nava Button, Director Académico Interino

Tesis presentada en Diciembre 5, 1985

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos.

A los maestros del departamento de
óptica y al M. en C. Enrique Rivera
por la colaboración prestada.

AGRADECIMIENTOS.

A mi director y codirector de tesis M. en C. Enrique Rivera y Dr. Luis Enrique Celaya S. por los conocimientos y el apoyo que me brindaron en el desarrollo de este trabajo.

En forma especial a todo el personal de Física Aplicada del C.I.C.E.S.E que de una u otra forma contribuyó a la realización de mis estudios.

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A los miembros de mi comité de tesis Dr. Luis Enrique Celaya, Dr. Héctor Escamilla, Dr. Leonel Cota, y M. en C. Gilberto Gaxiola por la revisión y crítica de este trabajo

Al M. en C. Alejandro Clarck por su participación y crítica del trabajo.

A los Técnicos, Francisco Ruiz (I.F.U.N.A.M.), y Javier Dávalos (C.I.C.E.S.E.) por su colaboración y amistad durante la realización de este trabajo.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
I.- FOTOCROMISMO EN SISTEMAS INORGANICOS	1
I.1).- Fenómenos fotocromicos	3
I.2).- Defectos estructurales en sólidos inorgánicos	4
I.2.1).- Defectos FRENKEL y SCHOTTKY	4
I.2.2).- Defectos asociados con impurezas	5
I.2.3).- Pares de vacancia y complejos	6
I.2.4).- Defectos en cristales no estequiométricos	7
I.2.5).- Dislocaciones	9
I.3).- Descripción de centros de color	10
I.3.1).- Centros F	10
I.3.2).- Centros V	11
I.3.3).- Centros V_k	14
I.3.4).- Centros H	17
I.3.5).- Centros V_f	18
I.4).- Formación de centros de color	18
I.4.1).- Procesos de excitación	18
I.4.2).- Coloración causada por captura de electrones y huecos por defectos de red	21
I.4.3).- Proceso de blanqueado	23
I.4.4).- Blanqueado térmico	24
I.5).- Métodos experimentales	25
I.5.1).- Absorción óptica	25

	Página
I.5.2).- Absorción debida a centros de color	28
I.5.3).- Luminiscencia	29
II.- VIDRIOS FOTOCROMICOS DE HALUROS DE PLATA	31
II.1).- Introducción	31
II.2).- Efecto del cobre sobre las propiedades fotocrómicas	33
II.3).- Efecto de impurezas catiónicas divalentes	41
II.4).- Cinética del relajamiento	44
III.- PREPARACION DE MUESTRAS	47
III.1).- Procedimiento típico	47
IV.- METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES	56
IV.1).- Caracterización de precipitados cristalinos dentro de la matriz vítrea	57
IV.2).- Estudios de luminiscencia	67
IV.3).- Propiedades ópticas y dinámicas	71
IV.4).- Control de calidad	82
V.- CONCLUSIONES	88
BIBLIOGRAFIA	93

LISTA DE FIGURAS

1	Defectos de sólidos inorgánicos	5
2	Impurezas de cationes divalentes en un cristal	6
3	Vacancia par y complejo divalente ión-vacancia	7
4	Cristales no estequiométricos conteniendo excesos	9
5	Modelos de centros de color	12
6	Concentración de centros tipo V	13
7	Representación esquemática de varios procesos de excitación en sólidos	20
8	Un electrón en una vacancia	22
9	Representación esquemática de la formación y destrucción de un centro de color	23
10	Transiciones directas e indirectas en sólidos inorgánicos	27
11	Defecto Schottky equilibrado por un catión divalente	35
12	Espectro de la banda X	37
13	Absorción óptica inducida en fotogrey	38
14	Respuestas temporales de fotogrey	40
15	Efecto del CdO sobre las cantidades ΔD_{30} y K_{150}	44
16	Densidad de pares electrón hueco	46
17	Diagrama de flujo para la preparación de las muestras	48
18	Itinerario para vidrios fotocromicos	54

19	Microfotografía electrónica de la muestras	59
20	Determinación del diámetro y separación de las perlas	60
21	Diámetro vs. tratamiento térmico	61
22	Patrón de difracción	62
23	Morfología de las perlitas	64
24	Patrón de Moiré	65
25	Microfotografía electrónica de las muestras	67
26	Sistema de luminiscencia	68
27	Espectros de luminiscencia	70
28	Sistema óptico	72
29	Curvas de rapidez de oscurecimiento	78
30	Transmisión en el ultravioleta	79
31	Curvas espectrales de absorción	80
32	Sistema Schlieren	84
33	Frentes de onda	84
34	Inhomogeneidades en vidrios	86
35	Burbujas	87

LISTA DE TABLAS

1	Composición del vidrio y función de los compuestos utilizados	49
2	Composición de las muestras	57
3	Tratamientos térmicos	58
4	Diámetro y separación de las perlas	61
5	Propiedades dinámicas	75
6	Parámetros ópticos	82
7	Diámetro de la burbuja	87

FABRICACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIO FOTOCROMICO
PARA USO OPTALMICO

INTRODUCCION

La realización de este trabajo de tesis forma parte del proyecto de vidrio oftálmico que se realiza en el CICESE. Este proyecto tiene como finalidad establecer las condiciones que permitan desarrollar la industria de vidrio oftálmico en México, en todas sus variedades: blanco, color y fotocromico. Al momento de iniciar estos trabajos, existen importantes avances en la tecnología de vidrio oftálmico blanco, por lo cual el objetivo de esta tesis es empezar a desarrollar el vidrio fotocromico en el CICESE.

Los vidrios fotocromicos fueron desarrollados por la Corning Glass en 1964 y la Chance Pilkington en 1968. Estos materiales no se fabrican en México y el 70% del consumo total nacional de vidrio oftálmico es fotocromico. Dado el interés de industriales nacionales, de desarrollar estos materiales en el país, se iniciaron estos trabajos a nivel laboratorio, los cuales pretenden sentar las bases para en un futuro próximo estar en posibilidad de escalar este proceso a nivel planta piloto.

Por otro lado, la naturaleza de estos materiales vítreos permite el estudio de centros de color V que son escasos de encontrar. Lo anterior ha permitido establecer programas de colaboración con otros centros de investigación que están interesados en el particular. Además, la gran variedad de

aplicaciones en arquitectura, almacenamiento de información, dispositivos ópticos, etc., hacen a estos materiales fotosensibles sumamente importantes.

En el primer capítulo se hace una descripción del fenómeno fotocromico en materiales inorgánicos, incluyendo una explicación de los defectos estructurales en sólidos; así como también algunos de los métodos experimentales utilizados para su caracterización. En el capítulo dos, se describe la conducta fotocromica de estos vidrios, la cual es debida a los microcristales de haluros de plata, formados por precipitación durante un tratamiento térmico; además se analiza el efecto del cobre y las impurezas catiónicas divalentes sobre las propiedades fotosensibles. En el capítulo tres, se describe el proceso de fabricación de las muestras haciendo hincapié en los requisitos de las materias primas y la función de cada uno de los compuestos que forman el vidrio. En el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los policristales de AgCl , así como los métodos empleados para determinar las propiedades ópticas y dinámicas de estos materiales, mencionando además, las técnicas de control de calidad utilizadas para cuantificar el contenido de estrías y burbujas que son los requerimientos más críticos en vidrios ópticos. En el capítulo cinco, se discuten los resultados obtenidos y la metodología a seguir para la optimización de las propiedades fotocromicas de las muestras obtenidas.

FABRICACION Y CARACTERIZACION DE VIDRIO FOTOCROMICO PARA USO OPTALMICO

FOTOCROMISMO EN SISTEMAS INORGANICOS

I.1).- FOTOCROMISMO

Los sólidos inorgánicos que exhiben el fenómeno fotocromico siempre involucran a materiales que tienen una banda prohibida ancha (3-12 eV) sólo que, en el estado inactivado manifiestan absorción óptica despreciable en la región visible del espectro. La excitación óptica de estos materiales con fotones de energías correspondientes al ancho de las bandas prohibidas, conduce a la formación de centros metaestables que absorben luz en la región visible del espectro, dando inicio al color característico. El sistema puede regresar a su estado base (original) por excitación óptica con energías de la banda de absorción del centro de color o por calentamiento a temperaturas altas. El fenómeno fotocromico puede ser discutido en términos de tres procesos distintos [Brown, 1971]: a) proceso de excitación conduciendo a la formación de pares electrón-hueco, b) formación de centros de color por captura de portadores libres y c) blanqueado de centros de color por varios procesos de recombinación.

Una gran multiplicidad de bandas de absorción pueden ser producidas en relación al gran número de defectos o

combinaciones de defectos que pueden actuar como trampas de electrones o trampas de huecos [Schulman, 1962]. Así que una breve descripción de los tipos de imperfecciones frecuentemente encontrados en sólidos inorgánicos es necesaria antes de considerar los varios procesos responsables de este fenómeno.

I.2).- DEFECTOS ESTRUCTURALES EN SOLIDOS INORGANICOS

I.2.1).- DEFECTOS FRENKEL Y SCHOTTKY

En cualquier cristal, se esperan defectos SCHOTTKY y FRENKEL (fig. 1) por causas puramente térmicas [Larios, 1980]. Sin embargo, a causa del mayor radio de los aniones, la energía requerida para colocar éstos en posiciones intersticiales es mucho más grande que para colocar cationes de la misma manera. Así que, generalmente se espera la formación de defectos FRENKEL catiónicos más fácilmente que los aniónicos. Similarmente, para cualquier cristal habría diferencia entre la energía requerida para formar un defecto FRENKEL y un SCHOTTKY. El tipo de defecto que predomine en el cristal, es el que requiere energía de formación mínima. Los cálculos de la energía de formación de estos defectos, indican que el tipo SCHOTTKY es favorecido si los cationes y aniones son aproximadamente iguales en tamaño, si la constante dieléctrica es baja y si la contribución de Van Der Waals a la energía de la red también es baja. Por su parte

los FRENKEL aparecen cuando hay una diferencia considerable en tamaños iónicos y cuando la constante dieléctrica y energía de Van Der Waals son altas (aprox. 5 % de la energía de cohesión); esta segunda condición se presenta en los haluros de plata [Schulman, 1962].

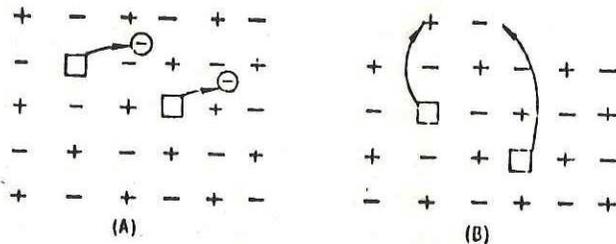


Fig. 1.- DEFECTOS DE SOLIDOS INORGANICOS [Kittel, 1972]

a) Defectos Schottky; b) Defectos Frenkel

I.2.2).- DEFECTOS ASOCIADOS CON IMPUREZAS [Schulman, 1962]

También puede producir vacancias o iones intersticiales, además de la aplicación de los principios térmicos mencionados anteriormente. La incorporación de otro tipo de imperfecciones, llamadas impurezas químicas. Un ejemplo de este caso se muestra en la figura 2, la cual muestra un cristal polar bidimensional compuesto de iones monovalentes con algunos cationes que han sido reemplazados aleatoriamente por impurezas de iones positivos divalentes. La sustitución de un catión divalente por uno monovalente, coloca una carga extra positiva en el cristal. Para conservar la neutralidad eléctrica en el cristal, un ión

negativo extra sería incorporado intersticialmente, o una vacancia iónica positiva sería formada en un punto de la red. Por razones previamente mencionadas, se piensa que el segundo tipo de conservación de carga ocurre en los haluros alcalinos.

En comparación a los defectos creados térmicamente, la concentración de defectos inducidos por impurezas son independientes de la temperatura, siendo determinados sólo por la concentración de los iones foráneos.

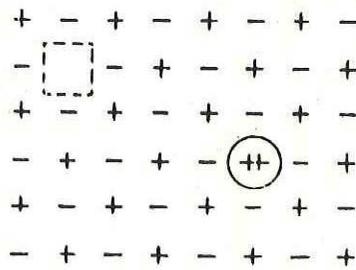


Fig. 2.- Impurezas de cationes divalentes en un cristal compuesto por iones univalentes.

I.2.3).- PARES DE VACANCIAS Y COMPLEJOS [Stonehman, 1975]

Resulta evidente que las vacancias o iones intersticiales constituyen regiones locales de carga desbalanceada en el cristal. Esto es, una vacancia catiónica, representa una carga efectiva negativa y una vacancia aniónica, una carga efectiva positiva. Esto causa una atracción electrostática entre los dos defectos, conduciendo a la formación de una vacancia doble o "par" con

las vacancias catión y anión residiendo en dos sitios adyacentes (fig. 3). Los pares de vacancias son entidades eléctricamente neutras y no manifiestan contribución alguna a la conductividad eléctrica. Dichos pares de vacancias pueden moverse a través del cristal, lo que contribuye a los procesos de difusión. Su posible existencia es, sin embargo, importante para los problemas de centros de color, ya que la creación y transformación de estos centros está estrechamente ligada a la movilidad de los defectos.

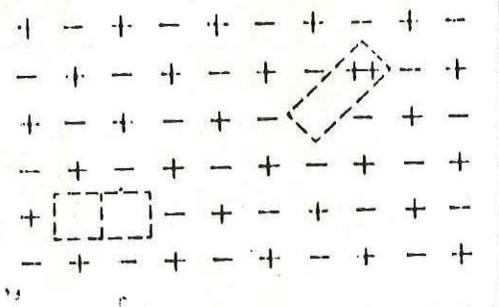


Fig. 3.- Par de vacancias y complejo divalente ion-vacancia en un haluro alcalino.

I.2.4).- DEFECTOS EN CRISTALES NO ESTEQUIOMETRICOS [Schulman, 1962]

Hasta este punto hemos discutido cristales estequiométricos, cristales puros e impuros en los cuales las proporciones de cationes y aniones son eléctricamente equivalentes. Estos mismos defectos juegan un papel importante en cristales no estequiométricos que están caracterizados por un exceso de constituyentes electronegativos o electropositivos. Tomaremos como

ilustración el caso de un cristal que contiene un exceso de constituyentes electropositivos. La introducción de un exceso de los iones requiere de la incorporación simultánea de un número correspondiente de electrones en algún lugar del cristal, si el sistema debe mantenerse neutro. Si, como se muestra en la fig. 4.a, el exceso de cationes se presenta intersticialmente, los electrones quizá sean atrapados en el campo de los iones positivos. Desde un punto de vista químico, pueden existir átomos neutros intersticiales dentro del cristal. Sin embargo, ésta no es la única forma en la cual el exceso de iones positivos puede ser acomodado en el cristal. Una segunda posibilidad, que se muestra en la figura 4.b, consiste en incorporar el exceso de cationes en sitios de la sub-red catiónica sustitucionalmente, con formación simultánea de vacancias iónicas negativas. Los electrones que acompañan el exceso estequiométrico de iones metálicos son ahora capturados en las vacancias aniónicas. Ciertas propiedades físicas de cristales no estequiométricos dependen de cuál de esas alternativas sea seguida. Por ejemplo, si funciona el primer mecanismo, la densidad de cristales no estequiométricos es mayor que la del compuesto estequiométrico, y sería menor la densidad del cristal estequiométrico si actúa el segundo mecanismo. Las figs. 4c y 4d muestran los casos correspondientes para cristales no estequiométricos conteniendo un exceso de iones electronegativos, donde los huecos necesarios para

compensación son capturados en vacancias catiónicas o en aniones intersticiales.

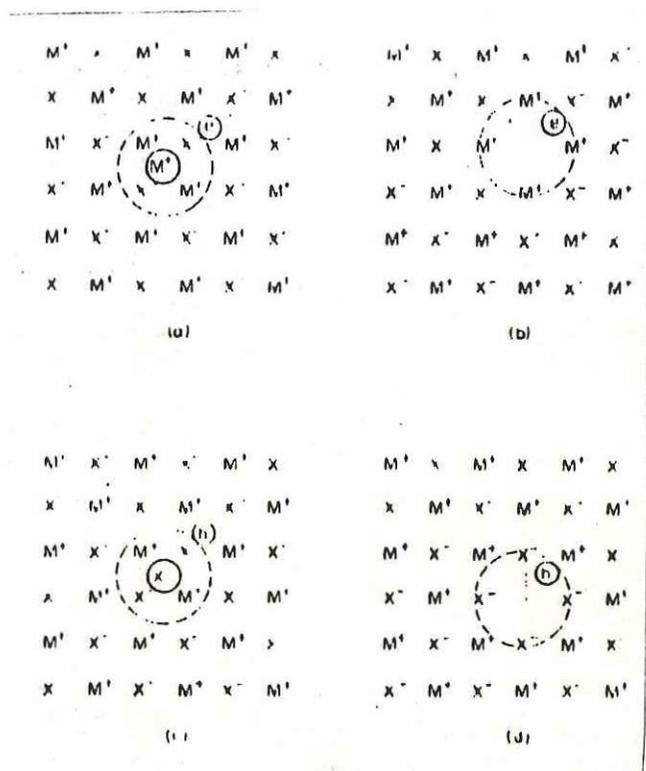


Fig. 4.- CRISTALES NO ESTEQUIOMETRICOS CONTENIENDO EXCESOS

- a).- Atomos-metálicos intersticiales.
- b).- Iones metálicos sustitucionales con electrones capturados en vacancias aniónicas.
- c).- Electrones capturados en vacancias aniónicas.
- d).- Iones no metálicos sustitucionales con huecos capturados en vacancias catiónicas.

I.2.5).- DISLOCACIONES [Crawford, 1972]

Otro tipo de imperfección que comúnmente aparece en la mayoría de los sólidos inorgánicos y tiene una relación considerable sobre la formación de defectos (y de aquí con el fenómeno de coloración) es la dislocación. Esta ocurre en muchos sólidos debido al acoplamiento de una sección con respecto a otra en una red cristalina. Los dos tipos

principales de dislocación son denominados dislocación de borde y dislocación de tornillo [Kittel, 1972]. Cuando un cristal está bajo la influencia de movimientos de cierto tipo, una dislocación puede producir defectos de red, los cuales en turno producen un centro de color.

I.3).- DESCRIPCION DE CENTROS DE COLOR

Se conoce que las coloraciones producidas por varios medios en cristales normalmente transparentes se deben a centros formados por la captura de electrones y huecos en los defectos de la red. La banda F se debe a la excitación del electrón atrapado en la vacancia del anión, del estado base (1s) al primer estado excitado (2p). En general, las bandas de absorción que están situadas a longitudes de onda más cortas que la banda F se deben a centro de atrapamiento de huecos y son denominados bandas V [Schulman, 1962].

I.3.1).- CENTROS F

La característica más pronunciada de los centros de color, que les da su nombre, es el color característico mostrado en los cristales haluros alcalinos al ser expuestos a rayos X. Este color se debe principalmente a una fuerte banda de absorción F de forma gaussiana situada en la región visible del espectro.

Existen varios modelos teóricos para describir al centro F de absorción. Describiremos uno de ellos: El modelo de la

partícula en un caja y la relación Mollwo-Ivey [Fowler, 1968].

Casi todos los modelos comparten una característica: En la región de la vacancia, la energía potencial se parece a la de una caja cuadrada tridimensional. Esto es, el potencial electrostático generado por los iones en el cristal, tratados como cargas puntuales. La energía potencial es constante (igual a la energía de Madelung, aproximadamente 5eV) en los alrededores de la distancia al vecino más cercano ($r \approx 3\text{\AA}$), donde ésta se incrementa rápidamente como $-e^2/r$, donde e es la carga del electrón.

Esto a su vez sugiere un modelo más simple, una pared cuadrada infinita; en este modelo, la energía entre el estado base y el primer estado excitado es:

$$E_{2p} - E_{1s} = 3\pi^2 \hbar^2 / 8ma^2, \quad (1)$$

donde $1s$ denota el estado basal, $2p$ el estado excitado, m la masa del electrón, a es la distancia del origen a la barrera de potencial y \hbar es $h/2\pi$ donde h es la constante de Plank.

I.3.2).- CENTROS V [Crawford, 1972]

Las funciones de onda electrónicas para centros de hueco en haluros simples están por lo general localizadas y confinadas a los aniones. El ión molecular de haluro diatómico fue propuesto para ser el elemento esencial en la

estructura de casi todos los centros de hueco que están al presente identificados.

Los huecos atrapados o centros V juegan un papel importante en el desarrollo de las propiedades de los centros de color. Los modelos de varios centros de hueco están bien determinados por medio de técnicas ópticas y resonancia electrónica de espín (ESR). Se han estudiado cuatro centros V: V_k , H, V_f y V_t . La figura 5 da una representación esquemática de la estructura de esos centros.

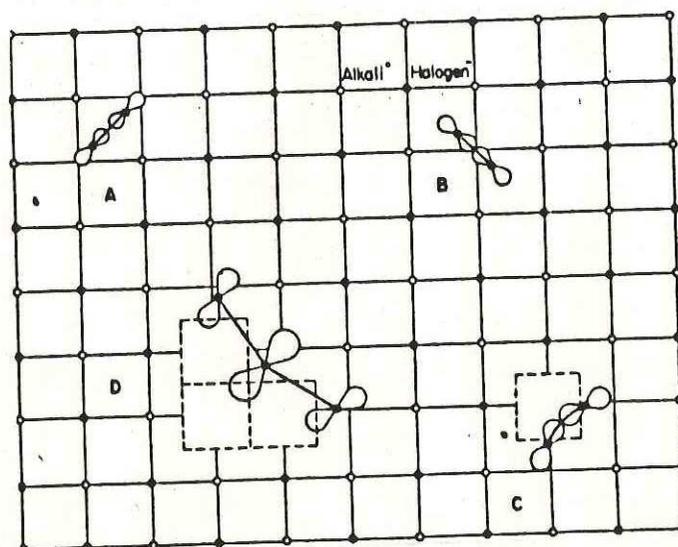


Fig. 5.- Modelos de los centros V_k (A), H(B), V_f (C) y V_t (D) en un haluro alcalino (Kanzing, 1960a).

Los centros son inestables a temperaturas altas y se recombinan con los centros más cercanos (figura 6). Los más importantes son los centros V_k , los cuales son el producto predominante de irradiación a temperaturas bajas y puede ser

considerados como el prototipo de los centros V, además del centro H que es complementario del centro F. Los centros F y H son producidos en pares por irradiación de rayos X a temperaturas muy bajas [Fowler, 1968].

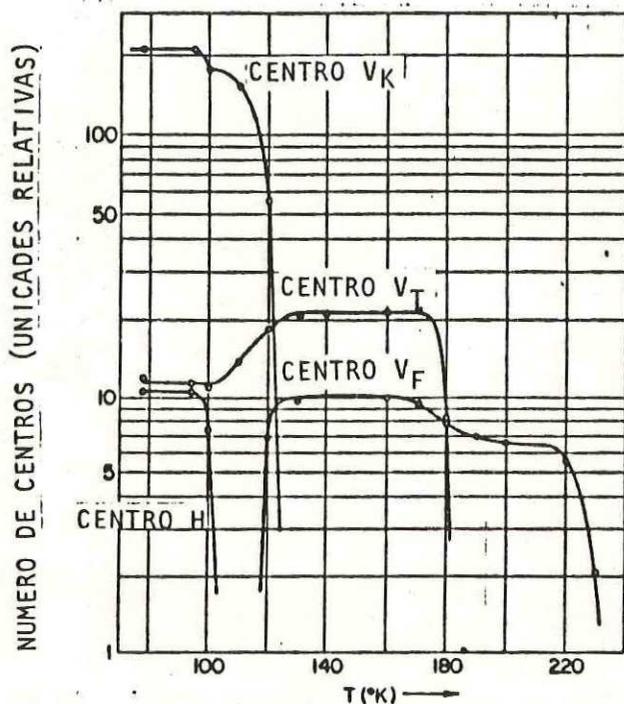


Fig 6.- Concentraciones de cuatro centros tipo V, medidos después del recocido a la temperatura indicada, cada 30 min. aproximadamente. Los cristales han sido irradiados a temperatura de nitrógeno líquido (Kanzing, 1960b).

Una pronunciada localización del hueco sobre unos pocos halógenos es común a todos los centros V. Una descripción apropiada es la de los iones moleculares en la red. Las

investigaciones han mostrado, en todos los casos, que dichos iones moleculares pueden formar complejos relativamente compactos, cuya estructura depende muy poco de la red.

I.3.3).- CENTRO V_k O HUECO AUTO-ATRAPADO

Este centro es intrínseco a la red simple de haluro en el sentido que ningún defecto intersticial o de vacancia están involucrados. El auto-atrapamiento es evidentemente espontáneo y resulta de la localización del hueco en un enlace covalente entre dos iones de haluros adyacentes [Stonham, 1975]. Este es simplemente un hueco en la banda de valencia, que causa distorsión local de la red. El centro estable formado, caracterizado como un ión molecular X_2^- , es mantenido relativamente inmóvil debido a esta distorsión, en orientaciones cristalográficas bien determinadas, dentro de la red. El hueco puede ser observado ópticamente y por ESR, como si fuera un defecto convencional [Fowler, 1968].

En virtud de su espín no apareado, el centro (X_2^-) es paramagnético. La radiación ionizante produciría el centro (X_2^-) si la temperatura se mantiene lo suficientemente baja para nulificar la movilidad esperada del hueco y si el cristal contiene trampas extrínsecas como impurezas y otros centros de color. Bajo las condiciones anteriores se estabilizan los huecos evitando su aniquilación por recombinación [Crawford, 1972].

Los huecos auto-atrapados han sido observados en los

haluros alcalinos [Crawford, 1972], en los fluoruros alcalino térreos (Benmont, Hayes, Kirk y Summers 1970), en cristales más complicados como KMgF_3 (Hall 1963) y en los haluros de plata (Ulrici 1970). En todos, excepto en los haluros de plata, la configuración básica puede ser considerada como una molécula X_2^- reemplazando dos aniones vecinos $(\text{X}^-)_2$ en la dirección de empaquetamiento ([110] para haluros alcalinos y [100] para fluoruros alcalino térreos). Esta descripción trabaja muy bien: muchas de las propiedades del centro Vk son parecidas a la de la molécula libre de X_2^- a distancia internuclear apropiada. Los haluros de plata son diferentes. Ulrici ha propuesto que el hueco queda capturado en la capa catiónica 4d. Obviamente las propiedades ópticas y ESR se modifican considerablemente [Stoneham, 1975].

La primer pregunta concerniente a los huecos auto-atrapados es, quedan auto-atrapados totalmente? Gilber (1966) ha realizado cálculos tendientes a explicar el auto-atrapamiento. El observó que el proceso puede describirse en tres etapas: desde una situación donde se tiene un hueco deslocalizado en una red sin distorsión, hasta la configuración de auto-atrapamiento. El auto-atrapamiento se favorece si la suma de los cambios de energía total en esas etapas es negativa.

En la primer etapa es posible localizar al hueco mediante construcción de un paquete de ondas a partir de los estados de la banda de una red no distorsionada. La energía

de localización requerida para lograrlo, es igual a la diferencia entre la energía media en la banda y el extremo de la banda y resulta aproximadamente la mitad del ancho de banda

$$\Delta E_1 = E_{loc} > 0 \quad , \quad (2)$$

La segunda etapa permite polarización de la red por el hueco localizado mientras la separación de los dos aniones V_k es mantenida fija. Esto conduce a una reducción en energía

$$\Delta E_2 = E_{pol} < 0 \quad , \quad (3)$$

Para huecos en haluros alcalinos la suma $(\Delta E_1 + \Delta E_2)$ es pequeña y su signo no puede ser fijado sin un cálculo detallado. La tercer etapa permite a la molécula X_2^- relajarse para optimizar su separación permitiendo cambios en las posiciones de átomos vecinos, ello involucraría términos pequeños en la energía, pero la principal contribución sería el cambio en la energía de enlace de la molécula X_2^-

$$\Delta E_3 \simeq E_{enlace} < 0 \quad , \quad (4)$$

Algunos cálculos aproximados de Gilbert indican que el hueco en haluros alcalinos estaría auto-atrapado, mientras que el e^- no lo estaría.

HUECO EN KCl

ELECTRON EN KCl

E_{loc}	0.3 eV (B.V.)	1.9 eV (B.C.)
E_{pol}	-0.5 eV	-0.3 eV
E_{enlace}	-1.5 eV (enlace Cl_2^-)	-0.3 eV (enlace K_2^+)
Total	-1.7 eV	1.3 eV

El hueco auto-atrapado es mucho más estable en los fluoruros alcalino-térreos (Norgett y Stoneham 1973), haciendo notar que la degeneración electrónica no ha sido tomada en cuenta.

I.3.4) CENTRO H

El centro H es químicamente equivalente a un átomo de halógeno intersticial por lo que resulta complementario al centro F. La estructura se presenta en la Figura 5b. Aquí nos interesa a nosotros con un ión $(HAL)_2$ (núcleo 1 y 2) en una orientación $\langle 110 \rangle$ sobre un sitio de una vacancia de halógeno, pero donde el hueco tiene, además, una interacción que es medible como estructura hiperfina, con los dos iones halógenos vecinos más cercanos. En la dirección $\langle 110 \rangle$ (núcleo 3 y 4), el hueco además pertenece a cuatro pares de iones halógenos que están situados en una línea recta. Esos iones están en dos pares, los dos iones en cada par son equivalentes [Fowler, 1968].

I.3.5) CENTRO Vf

Químicamente el centro Vf es el antimorfo del centro F: el hueco está localizado en el sitio de una vacancia catiónica. Sin embargo, la simetría del centro Vf difiere grandemente de la del centro F: el centro Vf tiene simetría cúbica en el estado base y su función de onda es substancialmente un orbital S. En el caso del centro Vf, el hueco (que es, la ausencia de un electrón en la última capa electrónica de un ión) está en un estado p y la simetría cúbica queda reducida (efecto Jahn-Teller). De acuerdo a sus propiedades y estructura. Sería mejor denotar al centro Vf un centro Vk asociado a una vacancia catiónica del vecino más cercano. El enlace molecular construido mediante las dos funciones P queda algo distorsionado por la vacancia vecina [Fowler, 1968].

I.3.6) CENTRO Vt

En el caso de centros Vt, que implican un hueco perteneciente a tres iones halógenos, de los cuales los dos más externos son equivalentes [Fowler, 1968].

I.4) FORMACION DE CENTROS DE COLOR

I.4.1) PROCESOS DE EXCITACION

El proceso primario del fenómeno fotocromico es la excitación óptica del material. Podemos distinguir varios procesos electrónicos relevantes al fotocromismo cuando las energías fotónicas son absorbidas por un sólido y éstos son [Brown, 1971; Kroger, 1971]:

- a).- Creación de un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia por excitación a través de la banda prohibida de energía: las transiciones ópticas responsables de esto pueden ser directas (permitidas) o indirectas (prohibidas), dependiendo de las configuraciones particulares de las bandas de energía.
- b).- La formación de pares ligados electrón-hueco, comúnmente conocidos como excitones, que pueden moverse a través del cristal y transportar energía: esos pares pueden producir portadores libres por interacción mutua o por interacción con fonones y varias imperfecciones de la red.
- c).- La excitación característica de los constituyentes del cristal como ocurre en compuestos de átomos con capas electrónicas parcialmente ocupadas: los ejemplos más comunes son materiales conteniendo tierras raras o iones metálicos de transición conteniendo capas incompletas d o f.
- d).- Excitaciones que involucran varias imperfecciones atómicas que producen estados localizados dentro de la banda prohibida: las excitaciones ópticas típicas que

pueden ocurrir en sólidos inorgánicos fotocromáticos se muestran en la figura 7, las energías fotónicas absorbidas por cualesquiera de esos procesos puede dar un incremento en el número de efectos secundarios, como fotoconductividad y luminiscencia, los cuales son útiles para obtener información sobre el mecanismo fotocromático.

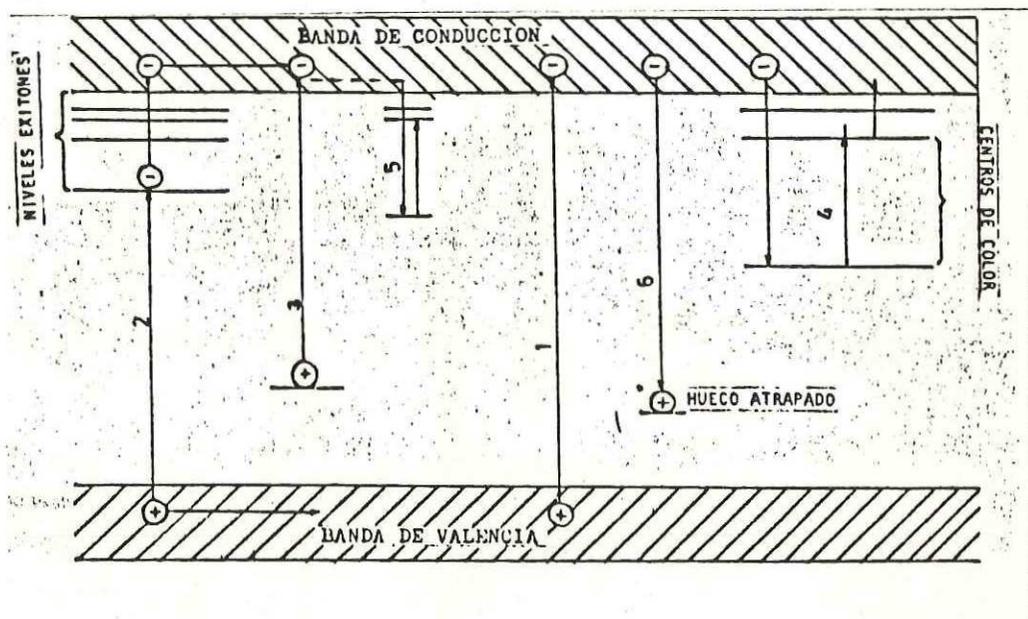


Fig. 7.- Representación esquemática de varios procesos de excitación en sólidos inorgánicos fotocromáticos:

- 1) Transición banda a banda
- 2) Transición excitónica
- 3) Absorción por impureza
- 4) Centros de color causado por defectos
- 5) Centro de color causado por impurezas
- 6) Recombinación electrón-hueco

I.4.2) COLORACION CAUSADA POR CAPTURA DE ELECTRONES Y HUECOS EN DEFECTOS DE LA RED [Brown, 1971].

En la presencia de impurezas o defectos de red, la periodicidad de la red es perturbada generando cambios localizados en la estructura de bandas. Aparecen niveles de energía permitidos adicionales dentro de la banda prohibida característica de una red perfecta, y su ocupación con electrones o huecos inducen el color fotocromico en el material. Una vez que los portadores son formados por los procesos de excitación, descritos anteriormente, se pueden esperar dos comportamientos: a) que los portadores regresen al estado libre (original) por recombinación radiativa o no radiativa de pares electrón-hueco. b) que sean atrapados por estados metaestables asociados con defectos localizados en la banda prohibida; las vacancias aniónicas, una carga positiva efectiva y las vacancias catiónicas, una carga negativa efectiva, pueden capturar electrones y huecos, respectivamente, por atracción electrostática.

Los electrones y huecos ligados a los diferentes centros de color forman un sistema análogo a la configuración del átomo de H ó He, dependiendo de la carga neta de la vacancia. Desde este punto de vista, el sistema tiene varios estados excitados en los cuales el electrón o el hueco pueden ser excitados óptica o térmicamente. Si la energía óptica

requerida para la transición al primer estado excitado se encuentra en el espectro visible, el material cambia su densidad óptica presentándose la coloración característica del efecto foto-crómico.

La figura 8, muestra diferentes formas de representar el centro F neutro formado por la captura de un electrón en una vacancia de ión negativo en un haluro alcalino.

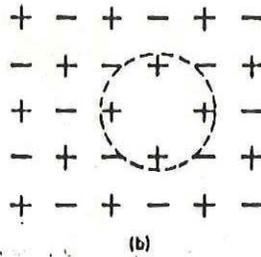


Fig. 8.- Un electrón compartido entre seis átomos vecinos de un punto de red vacante.

El electrón capturado puede ser excitado térmicamente o por absorción de luz con la energía requerida. Con la absorción de luz de suficiente energía, el electrón puede ser liberado completamente del defecto, semejando la ionización de un átomo de hidrógeno. Si el electrón libre encuentra un hueco capturado durante su migración a través del cristal éstos pueden recombinarse. La misma consideración se aplica a la ionización de un centro con un hueco capturado, por lo cual el hueco libre encuentra un electrón atrapado y es aniquilado, figura 9.

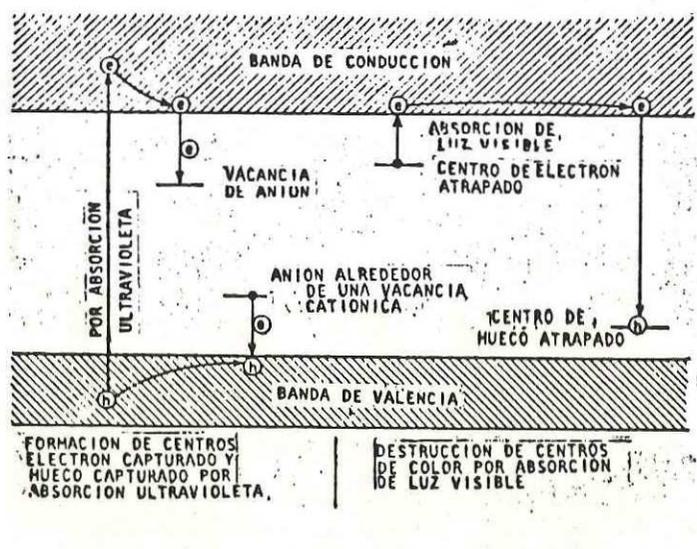


Fig. 9.- Representación esquemática de la formación y destrucción de un centro de color [Schulman, 1962]

I.4.3).- PROCESO DE BLANQUEADO

El centro de color formado en materiales fotocromicos por irradiación óptica puede ser blanqueado por iluminación con luz de longitud de onda dentro de la banda de absorción inducida o por calentamiento de la muestra a temperaturas elevadas [Brown, 1971].

A).- BLANQUEADO OPTICO

Dado que el electrón puede ser capturado por un defecto cargado positivamente, lo podemos visualizar como un sistema hidrogenoide; éste puede ser excitado a varios estados cuando el material es irradiado con fotones de energía correspondientes a la absorción máxima. Si los

estados excitados están situados dentro o cercanos a la banda de conducción, los electrones pueden ser liberados completamente del defecto. El electrón libre puede ser recapturado por el defecto o puede recombinarse con un hueco durante su migración a través del cristal.

Si los estados excitados quedan en el fondo de la banda de conducción, el centro excitado no puede disociarse, el electrón no llega a la banda de conducción. En este caso el electrón regresa al estado base radiativamente por emisión de un fotón o no radiativamente por emisión de fonones. En una situación de este tipo, el blanqueado óptico puede lograrse únicamente a altas temperaturas, cuando hay bastante energía vibracional alrededor del centro para permitir que este sea ionizado. La probabilidad de ionización térmica del centro después del proceso de excitación óptica está dado por la expresión:

$$P_{IT} = S \exp(-E_t/KT) \quad , \quad (5)$$

donde:

P_{IT} = probabilidad de ionización térmica
 S = factor de frecuencia
 T = temperatura
 E_t = energía térmica de activación
 K = constante de Boltzman

B).- BLANQUEADO TERMICO

En principio, cualquier tipo de centro que produce un estado ligado dentro de la banda prohibida puede ser excitado a la banda de conducción por calor solamente. Es

posible blanquear térmicamente cualquier tipo de centro de color. La distribución de electrones entre el estado base del centro y la banda de conducción está dado por la distribución de Boltzman donde el número de electrones ionizados térmicamente, N , en la banda de conducción (a cualquier temperatura t) es igual a $N=N_0 \exp(-E_t/KT)$, donde E_t es la energía térmica de activación para producir el portador libre. Si la energía de enlace del portador es alta, se tendrá que calentar la muestra a temperaturas elevadas para producir blanqueado.

I.5).- METODOS EXPERIMENTALES [Schulman, 1962]

Existe una gran variedad de mediciones físicas que pueden hacerse en sólidos fotocromicos que proporciona información de las características y el mecanismo de este fenómeno. En esta parte describiremos las técnicas usadas para caracterizar el vidrio.

I.5.1).- ABSORCION OPTICA [Brown, 1971]

Debido a que el fenómeno fotocromico implica transiciones electrónicas, óptica y térmicamente estimuladas, las mediciones más fundamentales involucran la absorción óptica de sólidos, antes y después del proceso de excitación. Para determinar experimentalmente la naturaleza de la transición, se mide la absorción de una placa del material en función de diferentes parámetros.

La cantidad más comúnmente determinada es el coeficiente de absorción α el cual está dado por la ecuación:

$$\alpha = 1/t \ln(I_0/I) , \quad (6)$$

donde, I_0 es la intensidad de la luz incidente normal, I es la intensidad de la luz, transmitida por la muestra, t es el espesor de el material.

En muchos materiales fotocromicos, la absorción fundamental tiene lugar cuando un electrón es excitado a través de la banda prohibida por la absorción de un fotón. Se pueden distinguir dos tipos de transiciones, directas e indirectas (figura 10): en las directas, solamente un fotón es absorbido mientras que en la indirecta, la absorción de fotones es asociada con la absorción o emisión de fonones. En el caso de una transición directa el coeficiente de absorción α está relacionado a la energía fotónica mediante la ecuación:

$$\alpha = K(h\nu - \Delta E)^{1/2} \text{ cm}^{-1} , \quad (7)$$

donde K es constante, $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y ΔE es la energía de la banda prohibida.

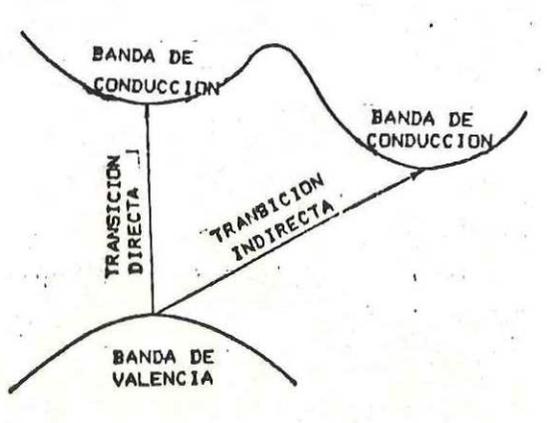


FIG. 10.- Transiciones directa e indirecta en sólidos inorgánicos

Para la transición indirecta, el coeficiente de absorción está dado por la ecuación:

$$\alpha = K(h\nu - \Delta E + E_p)^2 / [\exp(+E_p/KT) - 1] \quad (8)$$

donde E_p es la energía fotónica, K es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Además de la transición banda a banda, el umbral de absorción fundamental en muchos sólidos inorgánicos fotocromicos es dominado por transiciones debidas a excitones. Físicamente, un excitón es análogo al átomo de hidrógeno y su energía de enlace esta dada por:

$$E_m = (m_e/m)(E_H/V^2E^2) , \quad (9)$$

donde m_e es la masa efectiva del excitón, m es la masa del electrón, E_H es el estado de energía más bajo del átomo de hidrógeno (13.5 eV), V es un entero y E^2 es la constante dieléctrica del medio.

I.5.2).- ABSORCIÓN DEBIDO A CENTROS DE COLOR

La coloración fotoquímica en sólidos inorgánicos es causada fundamentalmente por la formación de una o más bandas de absorción en la región visible del espectro. De los valores medidos del coeficiente de absorción en el máximo de la banda, y el ancho medio de la misma podemos determinar el producto de la concentración de un centro de color y su frecuencia de oscilador (f) por aplicación de la ecuación de Smakula [Schulman, 1962]:

$$N f = c [n/(n^2+v^2)^2] \alpha_{max} \Delta H , \quad (10)$$

donde N es el número de centros de color/cm³, f es la frecuencia del oscilador, c es una constante, n es el índice de refracción del material, α_{max} es el coeficiente del pico de absorción en cm⁻¹ y ΔH es el ancho medio de la banda de absorción en eV.

Las mediciones ópticas únicamente pueden dar el valor de $N f$. La determinación experimental de N es posible en

ciertas circunstancias: a) cuando la banda de absorción se debe sólo a un tipo de centros de color. b) cuando la naturaleza del centro permite a éste ser contado por otras técnicas; por ejemplo, absorción por resonancia paramagnética.

I.5.3).- LUMINISCENCIA

En las secciones precedentes indicamos los tipos de transiciones electrónicas que producen electrones y huecos en la bandas de conducción y valencia respectivamente. Los electrones y huecos son capturados por varios tipos de imperfecciones para producir el fenómeno de coloración. Sin embargo, los electrones en la banda de conducción algunas veces se recombinan con el hueco atrapado emitiendo radiación, la cual es llamada luminiscencia. Las mediciones de luminiscencia pueden, debido a esto, proporcionar información acerca de la posición y estado de ocupación de diferentes niveles de energía. Para lograr una visión completa y más profunda del mecanismo de luminiscencia, se requiere la determinación experimental del espectro de emisión y excitación, la eficiencia cuántica, el crecimiento y las características de decaimiento [Brown, 1971].

Los estudios de termoluminiscencia y fotoluminiscencia proporcionan información valiosa acerca de la coloración y blanqueado fotocromico.

En este método, el material fotocromico es coloreado a

baja temperatura y luego se calienta gradualmente. Durante el proceso de calentamiento el electrón se libera del estado base del centro de color, pasando hasta la banda de conducción y luego se recombina con huecos con emisión de radiación. La termoluminiscencia se asocia también con un incremento en la conductividad del material, un fenómeno bien conocido como brillo eléctrico. Mediante un análisis detallado del pico termoluminiscente y la curva del brillo eléctrico se puede obtener una medida directa de la distribución de energía de los electrones capturados [Schulman, 1962].

VIDRIOS FOTOCROMICOS DE HALUROS DE PLATA

II.1 INTRODUCCION

Investigadores de la compaa Corning Glass descubrieron un grupo de la familia de vidrios fotocromicos en 1964. La propiedad fotosensible de estos vidrios se debe a los microcristales de haluros de plata, suspendidos en la matriz vítrea, que se han formado por precipitación durante un tratamiento térmico dado en un intervalo de temperatura que oscila entre los puntos de recocición ($\approx 550^{\circ}\text{C}$) y el de reblandecimiento del vidrio ($\approx 700^{\circ}\text{C}$) [Horne, 1971].

El requisito que debe cumplir el vidrio para ser fotocromico, en lo que concierne al tamaño de la perlita (aglomerado de microcristales de haluro de plata AgCl), es que su diámetro sea mayor de 50 \AA y menor de 300 \AA , si el diámetro es menor que 50 \AA el material no es fotocromico y si éste es mayor de 300 \AA , el vidrio es opaco debido al espaciamiento producido por las perlitas. El espaciamiento promedio entre las partículas es del orden de 1000 \AA [Smith, 1970].

La composición e historia térmica son importantes en la determinación de las propiedades fotocromicas. Cuando el tiempo y/o temperatura de tratamiento térmico para cualquier vidrio se incrementa, el número promedio de partículas se reduce y su tamaño se incrementa como podría esperarse de la

teoría de nucleación clásica [Vargin, 1968].

Durante la fabricación del vidrio las impurezas son segregadas en micro-regiones de la matriz vítrea. Durante la fusión, las impurezas se acumulan en la fase líquida; todas las componentes del vidrio que no pueden entrar en la red sílica, se acumulan en las microfases durante la estratificación de dichos vidrios. Esta concentración de Ag, Cl, Cu, F, Cd ó Pb u otras componentes en las micro-regiones, por supuesto contribuyen al crecimiento de cristales de AgCl, pero por otro lado el crecimiento de dichos cristales está limitado por los recursos de una región [Vargin, 1968].

Basado en experimentos recientes [Marquardt, 1977] se puede suponer a partir de la hipótesis de que esta fase fotocromica consiste de tres regiones:

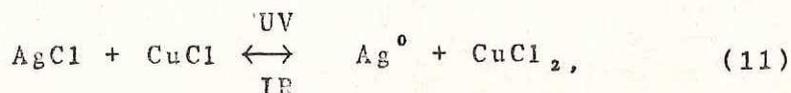
- 1.- Un policristal interior de Ag-HaL
- 2.- Una región de interfase no cristalina teniendo una composición de haluro de Plata enriquecida con cobre.
- 3.- Una envolvente vítrea agotada de iones metálicos con respecto a la matriz vítrea.

Los vidrios fotocromicos de haluros de plata son transparentes en el visible y absorben en la región de longitudes de onda corta (ultravioleta). Bajo la acción de luz de longitud de onda corta ocurre una disociación fotolítica de los Ag-HaL, sólo que aparece un ancho de banda adicional en el espectro de absorción, como consecuencia del efecto de la plata metálica. Esta absorción adicional puede

desaparecer espontáneamente bajo la acción de radiación de longitud de ondas largas ($\approx 6000 \text{ \AA}$), efecto conocido como blanqueado óptico.

II.2 EFECTO DEL COBRE SOBRE LAS PROPIEDADES FOTOCROMICAS

Es conocida la fuerte influencia que tiene el cobre sobre el grado de oscurecimiento y la rapidez de relajación [Datsenko, 1974]. Los iones de cobre sensibilizan la disociación fotoquímica de cristales de AgCl . Estos simultáneamente sirven como donadores de electrones y se combinan con el cloro para inhibir la recombinación. Se ha estudiado que los iones Cu^{++} , aumentan la eficiencia cuántica de formación de plata fotolítica, retardando la liberación de los halógenos de los cristales. Esto indica que la plata fotolítica formada en cristales de $\text{Ag}-(\text{NaL})-\text{Cu}^+$, es inestable y muy fácilmente se descompone por medio del calentamiento o iluminación con luz roja. La sensibilidad de los cristales blanqueados no es diferente a la de los cristales iniciales. Una característica de este vidrio es que es inmune a la fatiga y el ciclo de oscurecimiento-blanqueado puede ser repetido infinidad de veces. La fotólisis de cloruro de plata, sensibilizada con cobre, puede ser representada como sigue:



Evidentemente el cobre no solamente afecta el proceso fotocromico sino también afecta la estructura misma de los cristales de AgCl [Vargin, 1968].

Un ión de cobre, aceptando un hueco en el proceso de irradiación, evita la "rehalogenación".

Para estabilizar el ión Cu^{2+} fotoinducido sería necesario formar una vacancia catiónica asociada. Para demostrar que el ión Cu^+ es una trampa profunda de huecos [Marquardt, 1977; Sewaro, 1975], se han realizado una gran cantidad de pruebas experimentales, y que aparece un complejo del tipo $[\text{CuAg}]^+$ (un complejo de ión cobre divalente y vacancia catiónica) [Datsenko, 1974], al mismo tiempo que los centros de color estarían localizados en la vecindad inmediata de los iones de cobre divalentes. Un electrón que abandona un centro de color como resultado de una emisión térmica se recombinaría con los iones Cu^{2+} no estabilizados. En este caso la probabilidad de recaptura se reduce drásticamente y la probabilidad de decaimiento térmico, por otra parte, es aumentada. En la presencia de vacancias catiónicas, producidas en el cristal Ag-HaL durante el tratamiento térmico, la posibilidad de que aparezcan complejos $[\text{CuAg}]^+$ aumenta. La introducción de iones de impurezas divalentes, reemplazando isomórficamente Ag^+ en sitios de red, ocasionan la aparición de vacancias catiónicas (Fig. 11), además se conoce que esos complejos son

térmicamente inestables y decaen de acuerdo a la siguiente reacción:

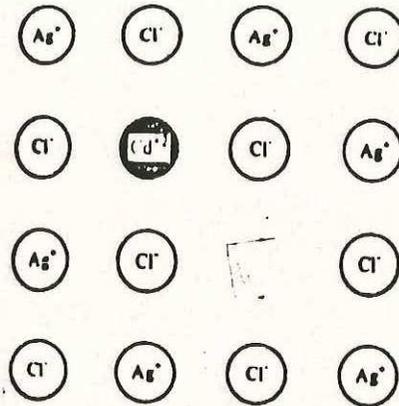
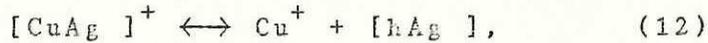


FIG. 11.- Defecto de Schottky (un catión faltante) inducido y equilibrado por la presencia de un catión de carga superior. En este caso no se presenta una carga neta. (N. B. Itannay, 1967).

Este proceso evidentemente juega un rol muy importante en el mecanismo de blanqueado y coloración de vidrios fotocromicos. Como un resultado de la reacción (12), por una parte se forma cobre monovalente, que es donador de electrones y aceptante de huecos y, por otra se forma un complejo neutro, el cual consiste de un hueco y una vacancia catiónica y no toma parte en la recombinación electrón-hueco.

En otros experimentos una señal ESR fotoinducida ha sido detectada en vidrios fotocromicos de haluros de plata. Lo cual indica que los iones Cu^{++} están distribuidos en sitios

de red del haluro de plata. La correlación con el espectro de absorción óptica indica que una fracción significativa del oscurecimiento fotocromico puede ser debido a transiciones ópticas de este Cu^{++} fotoinducidas.

El ión Cu^{++} se puede encontrar distribuido en tres sitios diferentes de la red del AgCl :

- 1.- Cu^{++} aislado en un sitio de la red.
- 2.- Pares de Cu^{++} -vacancia ocupando posiciones vecinas en la red.
- 3.- Pares de Cu^{++} -vacancia, donde la vacancia ocupa el vecino más cercano con relación al caso anterior.

Los estudios realizados del oscurecimiento y blanqueado de vidrios fotocromicos de Ag-HaL , irradiados con un láser de pulso gigante, junto con mediciones ópticas en estado estacionario y observaciones ESR de Cu^{++} fotolítico, indican que el oscurecimiento a temperatura ambiente se debe principalmente a tres causas: 1) Absorción rápida en el visible (< 20 nseg) debido a iones Cu^{++} en los cristales de Ag-HaL . 2) Absorción lenta en el visible ($\tau \approx 7$ μ seg) debido a la plata coloidal en los cristales. 3) Escasa absorción en la banda de el ultravioleta debido a iones en la matriz de vidrio [Marquardt, 1975]. La componente Cu^{++} hace una contribución significativa al oscurecimiento fotocromico en todas las intensidades de excitación.

La Fig. 12 muestra la absorción óptica inducida en vidrios fotocromico por oscurecimiento en equilibrio a

temperatura ambiente con luz de 400 nm, con dos descomposiciones empíricas de este espectro en componentes debido a Cu^{++} fotoinducido y plata coloidal. La descomposición indicada por las curvas sólidas está basada en la suposición de que el espectro de absorción óptica producido por el oscurecimiento a 77°K (Fig. 13) se debe completamente a Cu^{++} fotoinducido. Esta suposición está sugerida por el efecto que el ESR de Cu^{++} fotoinducido (Fig. 12) está realmente formado por oscurecimiento a 77°K . Las mediciones ópticas de resolución temporal indican que el oscurecimiento a 77°K es un proceso rápido para involucrar la formación de plata coloidal. Dajo esta consideración la contribución de Cu^{++} fotoinducido dada por la curva sólida fué estimada por multiplicación de la curva de absorción óptica inducida a 77°K por la razón de la concentración de Cu^{++} inducido por irradiación a temperatura ambiente a la inducida por irradiación idéntica a 77°K (9 en peso determinado por ESR). La contribución Ag-coloidal dada por la curva sólida fué obtenida después por sustracción de ésta contribución de Cu^{++} de la absorción óptica fotoinducida total.

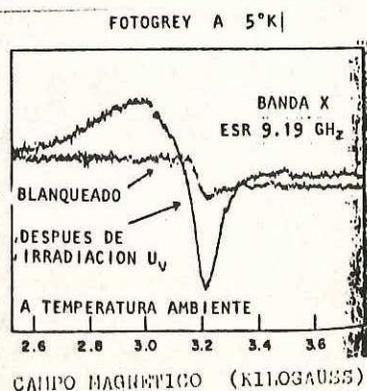


FIG. 12.- Espectro de la banda X (región $g=2$) de una muestra fotogrey antes (blanqueado) y después del oscurecimiento con luz de 400 nm y temperatura ambiente. Ambos espectros son medidos a 5°K [Marquardt, 1975].

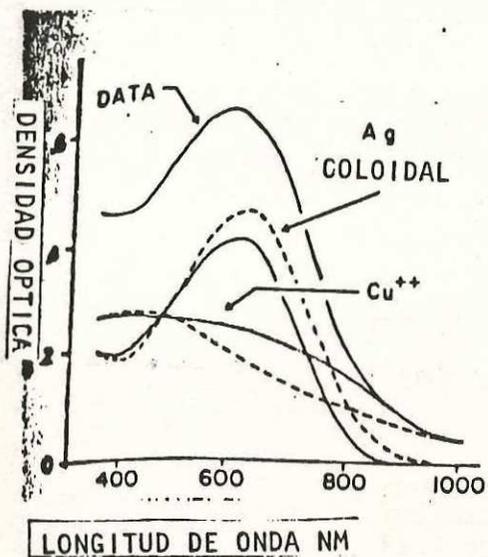


FIG. 13.- Absorción óptica inducida en fotogrey después del oscurecimiento en equilibrio con luz de 400 nm y 300° K. Descomposición del oscurecimiento a 300° K en las componentes Cu^{++} , Ag^0 , bajo las dos consideraciones [Marquardt, 1975].

La descomposición mostrada por las curvas segmentadas se basa en la suposición de que las transiciones que contribuyen a la absorción óptica del Cu^{++} fotoinducido son iguales a las transiciones ópticas de Cu^{++} en cristales de AgCl . Del análisis del espectro ESR de Cu^{++} fotoinducido es posible fundamentar que la distribución de sitios que contribuyen a la distribución de niveles de Cu^{++} podrían ser representados por la siguiente ecuación:

$$f(\Delta E - \Delta E_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(0.3)\Delta E_i} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{f(\Delta E - \Delta E_i)}{(0.3)\Delta E_i}\right)^2, \quad (13)$$

donde $f(\Delta E - \Delta E_i)$ es la probabilidad de una transición de energía entre un par de partículas en niveles energéticos

separados ΔE_i , cuando el ión Cu^{++} está en el sitio más probable. Se obtuvieron bandas de absorción óptica para Cu^{++} en cristales AgCl y corresponden a una separación de energía de $\Delta E_1 = 3.27 \pm 0.05$ eV y $\Delta E_2 = 2.41 \pm 0.02$ eV. La contribución Cu^{++} dada por la curva segmentada más baja fue obtenida al convolucionar ambas con la función de distribución mostrada en la Ec. 14

$$\alpha(h\nu) = N \sum_{i=1,2} \sigma_i \int f(\Delta E - \Delta E_i) g_i(h\nu - \Delta E) d\Delta E, \quad (14)$$

donde $\alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción óptica a energía fotónica $h\nu$, σ_i y g_i son las secciones transversales de absorción y forma de cuerpo de la banda normalizadas obtenidas para Cu^{++} en un cristal AgCl y N es la concentración del Cu^{++} fotoinducido en el vidrio fotocromico. En el caso que se muestra en la Fig. 13, N fue determinado por el ESR para ser $\approx 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, como la descomposición previa, la contribución de plata coloidal fue obtenida por sustracción de la contribución de Cu^{++} estimada de la absorción óptica fotoinducida total [Marquardt, 1975].

Los datos de absorción óptica fotoinducida muestran una componente rápida del oscurecimiento fotocromico, pero en además se observa una componente más lenta (Fig. 14) que tiene un tiempo de crecimiento característico de 5-10 μs . Esos datos son consistentes con otras observaciones sobre estos materiales, bajo la suposición de que la componente

rápida se debe a la formación de Cu^{++} fotoinducido, mientras que la componente lenta se debe a la formación de plata coloidal. Los procesos de formación involucran solamente procesos electrónicos y éstos pueden ocurrir en tiempos de nseg a 77°K y 300°K . La formación de plata coloidal, por otro lado, involucra migración de iones, así como también atrapamiento de electrones, por lo que esta rapidez de crecimiento está determinada por una característica iónica, la frecuencia de salto a 300°K , que a 77°K está esencialmente congelada.

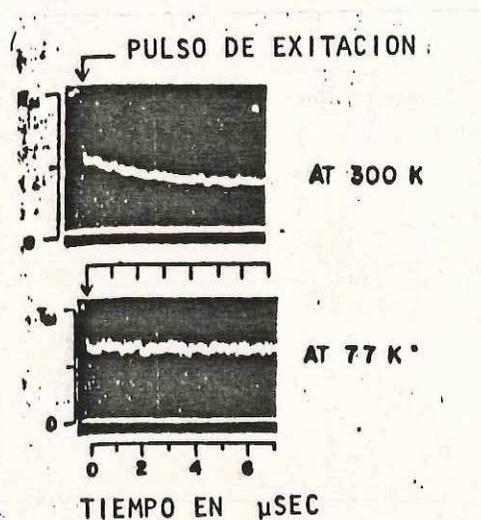


FIG. 14.- Respuestas temporales de fotogrey a $77-300^\circ\text{K}$, excitación hecha con un láser de pulso gigante a $t=0$.

Las mediciones de absorción óptica, cinética, ESR, fotólisis por flash, fluorescencia de rayos X y análisis químico, se aplicaron a una serie de vidrios fotocromicos de haluros de plata controlando las diferentes concentraciones

de plata y cobre, así como también del tamaño de los microcristales de Ag-HaL. Estos datos experimentales combinados clarifican la manera en la cual el cobre entra en las microfases y los mecanismos donde éste afecta sus propiedades fotocromicas. Se demostró que el cobre entra en la fase Ag-HaL solamente como ión cuproso, el cual luego actúa como atrapador de huecos dominante en el proceso fotocromico [Sewaro, 1979].

II.3 EL EFECTO DE IMPUREZAS CATIONICAS DIVALENTES SOBRE LAS PROPIEDADES FOTOCROMICAS DE VIDRIOS ACTIVADOS CON CRISTALES DE HALUROS DE PLATA.

Se ha estudiado el efecto de impurezas catiónicas divalentes como Zn^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} en las propiedades fotocromicas de vidrios activados por cristales Ag-HaL [Dabkina, 1976].

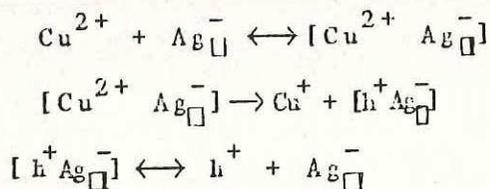
En el orden $Zn^{2+}-Pb^{2+}-Cd^{2+}$ el primero es el menos efectivo, sin embargo el Cd ejerce el efecto más fuerte sobre el cambio de esos parámetros. Esto es evidente debido al hecho que el ión Cd es el más cercano en tamaño al ión Plata ($Ag^+ = 1.13\text{Å}$, $Cd^{2+} = 1.03\text{Å}$, $Pb^{2+} = 1.32\text{Å}$ y $Zn^{2+} = 0.82\text{Å}$) y por lo tanto más solubles en los cristales Ag-HaL.

Como se muestra en estudios de luminiscencia [Beolus, 1974], un incremento en la cantidad de cationes divalentes en el vidrio ocasiona un aumento en la concentración de

vacancias catiónicas en los cristales Ag-HaL. Los iones de metal divalente forman complejos del tipo $[Me^{2+}Ag^{-}]$ con las vacancias catiónicas. Por ejemplo la existencia del complejo $[Cd^{2+}Ag^{-}]$ fue confirmado por el método de resonancia magnética nuclear.

Con un incremento de la temperatura los complejos se descomponen, sólo que un número adicional de vacancias catiónicas aparecen en el cristal. Solamente vacancias catiónicas libres no involucradas en complejos pueden ejercer un efecto apreciable sobre las propiedades fotoocrómicas. La energía de enlace de este complejo está determinada por el radio de ión del metal divalente: El ión con el radio más pequeño presenta la energía de enlace más alta, es decir, uno puede suponer que los complejos $[Zn^{2+}Ag^{-}]$ a temperatura ambiente son más estables que los complejos $[Cd^{2+}Ag^{-}]$ y $[Pb^{2+}Ag^{-}]$. Esta es obviamente una razón más que explica el efecto de tan pequeño óxido de zinc sobre las propiedades fotoocrómicas.

Incrementando la concentración de vacancias catiónicas en los microcristales Ag-HaL se se obtiene un aumento en la sensibilidad de los vidrios fotoocrómicos. Esto se debe a que las vacancias catiónicas tienen un efecto estabilizador sobre iones de cobre divalentes que aparecen en el vidrio durante el proceso de activación.



El complejo $[\text{Cu}^{2+} \text{Ag}_{\square}^{-}]$ es inestable a temperatura ambiente y se descompone en iones Cu^{+} y el complejo $[\text{h}^{+} \text{Ag}_{\square}^{-}]$. Es decir, la presencia de vacancias catiónicas en el cristal ocasiona un incremento en la concentración de los iones de cobre monovalentes, que juegan un papel muy importante en la formación de plata fotolítica.

Babkina y Tunimánova [Babkin, 1976], realizaron una investigación detallada del efecto del CdO sobre las propiedades fotocromáticas del vidrio dentro de un amplio intervalo de concentraciones (0-14%) y mostraron que la densidad óptica pasa a través de un máximo al variar el contenido de este óxido. El máximo se localiza $\approx 3.7\%$ de CdO y en esa concentración (Fig. 15) se obtiene la solubilidad máxima de Cd^{2+} en la fase Ag-HaL. Un incremento en la concentración del CdO agregado a la mezcla causa un aumento en su concentración en la matriz vítrea. El consiguiente decremento en la densidad óptica del vidrio fotocromático se debe probablemente al efecto del Cd, que teniendo una carga localmente no compensada forma compuestos con los haluros y esto reduce su cantidad de la fase Ag-HaL. Los cationes divalentes no solamente ejercen un efecto considerable sobre el incremento en la sensibilidad fotocromática de los vidrios, sino que también disminuyen su rapidez de blanqueado térmico,

como se aprecia en la Fig. 15. Incrementando la concentración de CdO en el vidrio se obtiene un decremento monoatómico en el valor de K_d (parámetro que caracteriza el número de centros de color destruidos dentro de un intervalo finito de tiempo), el cual se aproxima a cero con 4% en peso de CdO

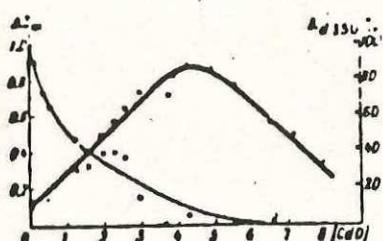


FIG. 15.- Efecto del CdO sobre las cantidades AD_{30} y K_{150} [Labbkina, 1976]

II.4.- CINÉTICA DEL RELAJAMIENTO

Se ha dado una considerable atención a la cinética de enclarecimiento de vidrios fotocromicos conteniendo haluros de plata, con la finalidad de determinar el mecanismo por el cual huecos y electrones atrapados pueden recombinarse.

Araujo [Brown, 1971], considerando que la exposición de vidrios fotocromicos a luz ultravioleta induce una fotólisis de los cristales de Ag-HaL la cual produce pares de electrón-hueco que absorben luz en el visible, sugirió un modelo, en el cual durante el proceso de blanqueado, electrones (o huecos) se difunden hacia el portador de carga

opuesta. Cuando la separación entre portadores de carga opuesta sea menor que algún valor crítico r_0 , ocurre la recombinación.

Existen alrededor de 5×10^{18} centros de color por cm^3 en la fase Ag-HaL en la mayoría de los vidrios fotocromicos. Esto es equivalente, aproximadamente, a un hueco por 3000 pares Ag-HaL. Se sabe que r_0 , el radio de la esfera conteniendo los huecos, puede aproximarse al radio iónico de un ión Cu^{++} . Se ha demostrado experimentalmente que el atrapamiento de huecos se presenta principalmente como Cu^{++} [Marquardt, 1975, 1977, 1979].

El blanqueado óptico se considera un proceso de primer orden, superpuesto al enclarecimiento térmico. Con esta consideración acerca del bloqueo óptico y con la ecuación de difusión, la rapidez de cambio de densidad de pares electrón-hueco a cualquier separación V está dada por [Araujo, 1968]:

$$D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{\partial p}{\partial t} + K_0 I p, \quad (15)$$

donde: D es el coeficiente de difusión, p es la densidad de pares electrón-hueco a una separación r y tiempo t y K_0 es la constante de blanqueado óptico.

En este caso general, no se tienen condiciones a la frontera suficiente para permitir una solución más completa de la ec. (15). En el caso de enclarecimiento térmico

únicamente, el gradiente de densidad electrónica en r_0 puede relacionarse a la rapidez de cambio de la absorción. Esta condición permite la evaluación de los coeficientes de Fourier en la solución para la densidad electrónica ρ . La solución está dada por la ecuación [Araujo, 1968]:

$$\rho(r, t) = \frac{K r_0}{D_0(t+t_0)^m \Gamma(m)} \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{\Gamma(m+j)}{r} \left(\frac{1}{D(t+t_0)} \right)^j \frac{(r-r_0)^{2j+1}}{(2j+1)!} \dots (16)$$

dónde: $0 = (4\pi/3) V_0^3$; $\Gamma(m) = \int_0^{\infty} x^m e^{-x} dx$

La integración de ρ sobre todos los valores de V da el valor de la absorción total a cualesquier tiempo t . La Fig. 16 muestra las distribuciones para el tiempo más corto calculado. La existencia de un máximo en ρ a valores de V cercanos a V_0 indica que los pares electrón-hueco no se forman uniformemente a todas las separaciones sino principalmente a separaciones pequeñas. (Fig. 16)

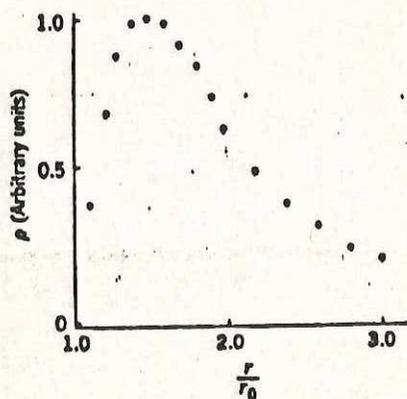


FIG. 16.- Densidad de pares electrón-hueco como función

de la separación obtenida de graficar la solución de la ecuación de difusión, con datos de enclarecimiento térmico.

PREPARACION DE MUESTRAS

El vidrio es un líquido subenfriado y sus propiedades dependen de su historia térmica, por lo que deben de controlarse todos los pasos en la preparación de muestras y sobre todo en la medición de propiedades. En la fabricación de vidrio experimental debe tenerse sumo cuidado en los procedimientos analíticos para el cálculo de las composiciones de la mezcla de materias primas. Aunque todos los óxidos formadores de vidrio tienen características de líquidos subenfriados como los silicatos, se ha mostrado experimentalmente que es necesario modificar los procedimientos de fabricación de un tipo de vidrio a otro. Por ejemplo, los vidrios que contienen óxido de boro (B_2O_3) no deben fundirse en crisoles cerámicos por su acción corrosiva.

El proceso de fabricación de vidrio fotocromico consiste en una serie de operaciones las cuales se realizan una tras otra en un itinerario predeterminado. El diagrama de flujo de la figura 17 nos muestra el procedimiento típico para la fabricación de este tipo de vidrio y es explicado a continuación.

III.1).- PROCEDIMIENTO TIPICO

Las materias primas para la fabricación de vidrio

fotocrómico pueden venir de dos manantiales: 1) Minerales no metálicos naturales que son purificados y beneficiados. 2) Materias primas manufacturadas químicamente.

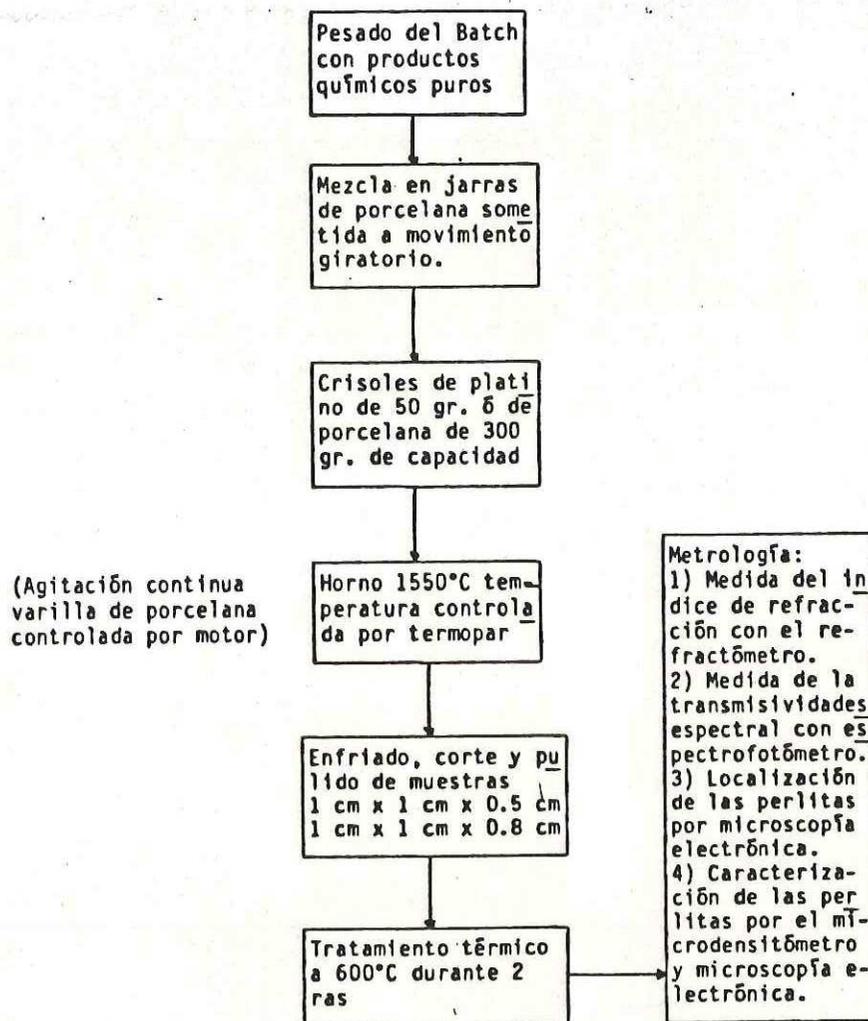


Fig. 17.- Diagrama de flujo para la preparación de muestras de vidrio fotocromico a escala laboratorio.

El control de las impurezas se debe a que éstas pueden causar problemas en el proceso de fundición. El uso de crisoles refractarios de alta alúmina en fundición asegura

un mínimo de impurezas por contribución de las paredes del crisol, pero las impurezas adicionales de los refractarios del horno y otros materiales indeseables están presentes en la fundición. Todas las materias primas usadas para la fabricación de vidrio fotocromico requieren un diámetro uniforme de partícula y un mezclado perfecto. Los diámetros requeridos oscilan en un rango de 150 - 300 micrones o sea de 50 - 100 mallas y el tiempo de homogenización mínimo es de 30 minutos. La incorporación de carbonatos en las materias primas, generan gases durante la fundición que son importantes porque ayudan con la liberación de CO_2 a las reacciones químicas y descomposiciones involucrados en la fundición de vidrio óptico, facilitando además el enfriamiento.

COMPUESTO	% EN PESO	FUNCION
SiO_2	45.22	Oxido formador de la matriz
NaCO_3	1.66	Oxido formador de la matriz
BaCO_3	9.549	Oxido formador de la matriz
ZrSiO_4	6.343	Oxido formador de la matriz
Al_2O_3	6.30	Transparencia
B_2O_3	18.08	Resistencia química
Li_2CO_3	5.79	Agente devitrificante
PbO	4.35	Influyente en el índice de refracción y en la fotosensibilidad
AgNO_3	0.438	Formador del cristal
NaCl	1.055	Formador del cristal
NaBr	0.131	Agente de nucleación
As_2O_3	0.272	Agente sensibilizador y refinante
Sn_2O_3	0.755	Agente refinante
Cu_2O	0.014	Agente sensibilizador

TABLA I.- Composición del vidrio y función de los compuestos utilizados.

Las cantidades de cada uno de los óxidos que forman la mezcla de materias primas, son pesadas en una balanza de torsión de 400 gr. con una precisión de 0.01 gr. cuando sus pesos son mayores de 50 gr.. Si se emplean cantidades menores, se pesan en una balanza analítica con capacidad de 100 gr. y una precisión de 0.0001 gr. Una vez pesadas todas las materias primas, se mezclan en un homogenizador de bolas por el tiempo anteriormente mencionado con la finalidad de evitar gradientes de concentración que se traducen en estrías o cordones en el producto final. La mezcla homogenizada se calcina en depósitos refractarios, manteniendo la temperatura en la mufla a 600°C durante una hora, con esto, se logra eliminar humedad y residuos orgánicos que ahorran energía en el proceso de fundición. Para las corridas experimentales el peso total de la mezcla de materias primas es de aproximadamente 260 gr. y fundidas en crisoles refractarios de alta alúmina, los cuales se colocan dentro del horno, cubiertos por un crisol refractario de cerámica hecho en CICESE que sirve para mantener más uniforme el calor del fundido durante el vaciado y fundición de las materias primas en el horno.

El horno de fundición tiene un espacio aproximadamente de 1.5 ft³ y una capacidad de temperatura máxima de 1500°C con resistencias como elementos de calentamiento. Los óxidos son vaciados en intervalos por la puerta superior del horno, ayudándose con un embudo de vidrio para evitar el

derramamiento de materias primas. Esta operación se debe realizar de tal manera que los óxidos se alimenten en cantidades pequeñas para que no se enfríe el fundido en el crisol y la disminución de temperatura en el horno no sea apreciable ya que para alimentar toda la mezcla de óxidos al mismo tiempo se necesita mantener abierto por mucho tiempo el orificio de la puerta del horno, lo que provocaría un descenso de temperatura que afectaría el fundido. Durante el período de alimentación la temperatura del horno debe mantenerse aproximadamente en un rango de $1300 - 1350^{\circ}\text{C}$, para que las reacciones en el fundido sean normales, ya que a temperaturas más bajas éstas son muy lentas ó viceversa a temperaturas muy elevadas. Una vez terminada la alimentación de materias primas la temperatura debe elevarse a la "temperatura de acabado" que para este tipo de vidrios en estudio fluctúa de 1400 a 1450°C .

A esta temperatura se llevan a cabo las reacciones de substitución de carbonatos y nitratos por óxidos, requiriendo algunas horas para completarse y llevarse a cabo la liberación de los gases del fundido; en la mayor parte de este período el vidrio fundido se llena de burbujas ($\text{CO}_2, \text{N}_2\text{O}_5$) por lo que en la preparación de la mezcla de materias primas se incluye As_2O_3 que se ha demostrado ayuda a eliminar las pequeñas burbujas que quedan incrustadas en la masa de vidrio antes del período de acabado.

Los vidrios fundidos son líquidos viscosos y pueden ser

homogenizados por agitación o por aglomerado y apagado. Para las corridas experimentales se utilizó el sistema de homogenización por agitación que empieza cuando el fundido aún está activo. La agitación en esta etapa del proceso acelera las reacciones químicas y ayuda a obtener la homogeneidad deseada. Empíricamente se ha encontrado que si la agitación al inicio es manual, permite un mayor escape de burbujas de la masa del vidrio. La agitación se realiza por un tiempo de aproximadamente cuatro horas con un agitador eléctrico y las revoluciones por minuto del tubo agitador de alúmina, van disminuyendo a medida que el tiempo de agitación aumenta. Cuando se homogeniza el fundido se procede a realizar el enfriamiento del mismo.

La temperatura en el fundido es medianamente uniforme excepto para el fondo que está en contacto con la base del crisol la cual sólo se enfría por radiación al fundido, lo que provoca gradientes de temperatura en la masa del vidrio que ocasionan corrientes convectivas al centro del fundido, siendo las etapas más críticas entre los 500 - 700°C. Lo anterior obliga a tomar precauciones en los descensos de la temperatura para evitar la formación de estrías y cordones en el fundido que afectan la calidad del vidrio. Por otro lado la superficie del fundido se enfría más rápidamente al contacto directo con el aire que los lados y el fondo, existiendo una tendencia del material más frío y denso a bajar al fondo del crisol y ocasionar estrías. Otra de las

razones por la que se debe cuidar la historia térmica de la muestra es por los fenómenos de cristalización u otras precipitaciones indeseables en la fabricación de vidrio. Como se estableció anteriormente, el vidrio se comporta como una solución de óxidos que a medida que aumenta su temperatura, aumenta su solubilidad; por lo que una solución de una composición dada puede estar sobresaturada a una temperatura determinada, entonces la solución no estará en equilibrio y buscará equilibrarse mediante la precipitación de una cantidad de la fase que está en exceso [Rivera, 1984].

Observando el itinerario de la figura 18 se comprenderá mejor el tratamiento térmico para lograr el enfriamiento de la masa de vidrio y se entenderá cómo se realiza el descenso de las revoluciones por minuto a medida que aumenta el tiempo de agitación.

Una vez enfriada la masa de vidrio hasta 500°C , el horno se apaga y se deja enfriar a la velocidad, que las paredes del horno pierden el calor por conducción principalmente, siendo aproximadamente de 24 horas para que se enfríe completamente y se pueda sacar el crisol, quebrarse y obtener la muestra de vidrio óptico. Esta muestra se manda a los talleres de vidrio, donde es cortada, esmerilada y pulida obteniéndose tres probetas de medición una de 2 cm. de largo por 1.5 cm. de alto que se utiliza para medir el índice de

HORA	TEMP. (°C)	COMENTARIOS
5:30 A.M.		Se prende horno.
9:34 A.M.	1235	
10:15 A.M.	1320	
10:30 A.M.	1325	1ra. alimentación de materias primas
10:40 A.M.	1340	2da. alimentación de materias primas
10:50 A.M.	1364	3ra. alimentación de materias primas
11:05 A.M.	1364	4ta. alimentación de materias primas
11:15 A.M.	1364	5ta. alimentación de materias primas
11:30 A.M.	1400	Empieza agitación 48 r.p.m.
12:30 P.M.	1450	28 r.p.m.
1:30 P.M.	1450	20 r.p.m.
2:30 P.M.	1450	16 r.p.m.
4:00 P.M.	1400	15 r.p.m.
4:30 P.M.	1400	9 r.p.m., término agitación.
5:00 P.M.	1300	
5:10 P.M.	1000	Empieza a bajar a dicha temperatura
5:30 P.M.	1000	
6:30 P.M.	750	Empieza a bajar a dicha temperatura
9:05 P.M.	750	
10:05 P.M.	700	Empieza a bajar a dicha temperatura
11:05 P.M.	637	Cuando llegue se mantiene 5 minutos
11:40 P.M.	605	Empieza a bajar a dicha temperatura
12:15 A.M.	605	Mantiene 5 minutos
12:20 A.M.	598	Empieza a bajar a dicha temperatura
12:25 A.M.	598	Se mantiene 5 minutos
12:30 A.M.	573	Empieza a bajar a dicha temperatura
12:55 A.M.	573	Se mantiene 5 minutos
2:00 A.M.	500	Se apagó el horno.

Fig. 13.- Itinerario para vidrios fotocromicos.

refracción, dispersión media y el número de Abbe, y otra de aproximadamente 2 cm. de diámetro por 0.5 cm. de espesor que se utiliza para realizar los estudios espectrales, estudios de luminiscencia y analizar las propiedades dinámicas y otra que se utiliza para realizar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para lograr la obtención de cristales de haluro de plata en la matriz del vidrio, permitiendo realizar estudios de microscopía electrónica y

espectroscopia Auger.

CAPITULO IV

METODOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras y se presentan los resultados obtenidos. Lo que inicialmente se requiere para poder hablar de efecto fotocromico en vidrios, es hacer crecer por tratamiento térmico cristales de haluros de plata, dentro de la matriz vítrea, los cuales se obtienen por precipitación de regiones no vítreas ricas en agentes sensibilizantes (Ag, Cl, Br, Cu, F, Cd, Pb y Ce) distribuídas aleatoriamente en la matriz. Para estudiar distribución, tamaño, tipo de red y morfología de los cristales obtenidos así como propiedades ópticas y dinámicas de estos materiales, se realizaron doce corridas experimentales (ver tabla 2). Estos trabajos se iniciaron con vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (se realizaron cuatro muestras con la composición 1 de la tabla 2) el cual presentó alta corrosión a los crisoles y varilla de agitación (cerámica de alta alúmina), que hacía difícil la homogenización y eliminación de burbujas, además de la alta contaminación de partículas cerámicas en la matriz vítrea, razón por la cual se decidió trabajar con vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ cuyo sistema es utilizado en la fabricación de vidrio oftálmico blanco en el proyecto de vidrio óptico que se viene desarrollando en el centro.

A continuación se presentan los métodos y resultados obtenidos en la caracterización de las muestras experimentales en sus diferentes etapas del proceso de fabricación.

Composición % en peso	Número de Corrida							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	51.0	67.8	65.43	66.36	64.85	65.00	64.81	63.70
Na ₂ O	1.70	14.20	13.76	12.81	13.62	13.67	13.64	13.40
Al ₂ O ₃	6.80	1.01	0.97	0.97	0.96	0.96	0.96	0.95
B ₂ O ₃	19.50	2.50	2.49	2.49	2.47	2.47	2.46	2.42
CaO		8.75	8.43	8.43	8.35	8.38	8.36	8.22
K ₂ O		2.43	2.34	2.34	2.31	2.33	2.32	2.28
Li ₂ O	2.5							
BaO	8.0							
ZrO ₂	4.6							
PbO	4.7						4.49	4.40
CdO			3.57	3.50	3.82	3.54		
Ag	0.30	0.30	0.29	0.47	0.43	0.47	0.38	0.65
Cl	0.69	0.69	0.66	0.65	1.146	1.437	0.81	1.88
Br	0.11	0.11	0.10	0.104	0.334			0.33
F					0.334	0.335	0.36	0.33
CuO	0.016	0.016	0.015	0.056	0.019	0.0191		
Cu ₂ O							0.028	0.028
As ₂ O ₃	0.192	0.192	0.185	0.185	0.183	0.19	0.19	0.19
Sb ₂ O ₃	1.162	1.162	1.12	1.12	1.10	1.11	1.11	1.10

TABLA 2

IV.1).- CARACTERIZACION DE PRECIPITADOS CRISTALINOS DENTRO DE LA MATRIZ VITREA.

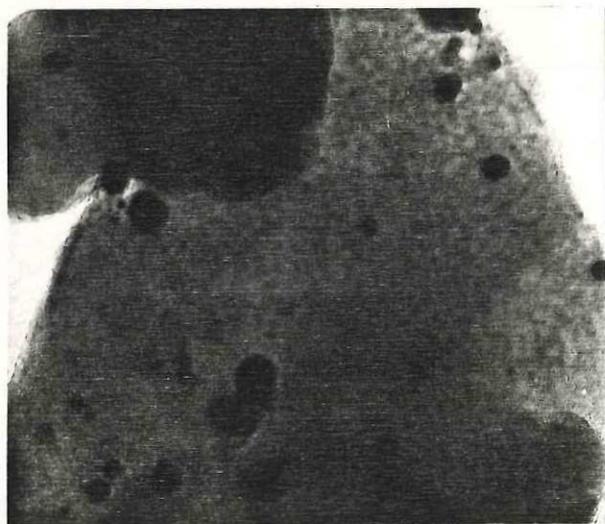
El requisito que deben cumplir los precipitados cristalinos para que el vidrio sea fotocromico es que estos oscilen en un rango de 50 a 300 Å de diámetro, así como una separación del orden de 1000 Å. La distribución y diámetro de los precipitados cristalinos depende de la concentración

de los agentes sensibilizantes, temperatura y duración del tratamiento térmico. En la tabla 3 se muestran los tratamientos térmicos dados a las diferentes muestras.

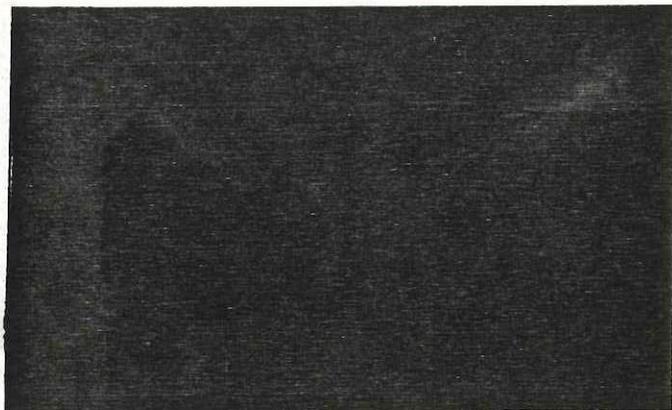
Tiempo de tratamiento térmico	Número de Corrida							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1 Hora		600		650	650		650	650
2	600	600	650	650	650	650	650	
3		650			650	650		600
4			650		650	650		
5				650	650		650	
6				650				
7		650			650	650		
8			600	650		650		

TABLA 3

Posteriormente por microscopía electrónica, se obtuvo la distribución típica de las perlitas; los resultados se muestran en la figura 19.



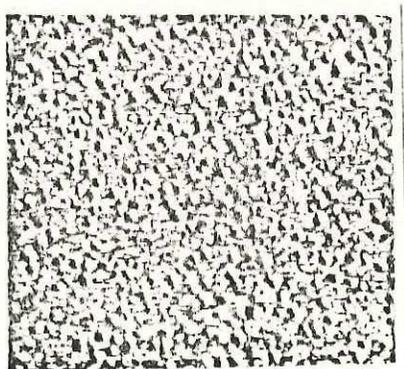
a) Muestra pulverizada (230 mesh) de vidrio fotocromico, corrida 1 con un tratamiento térmico de dos horas a 600° C (140000 X).



b) Muestra pulverizada (230 mesh) de vidrio fotocromico, corrida 4, con un tratamiento térmico de una hora a 650°C (70000 X).



c) Muestra pulverizada (230 mesh) de vidrio fotocromico, corrida 4, con un tratamiento térmico de dos horas a 650°C (10000 X).

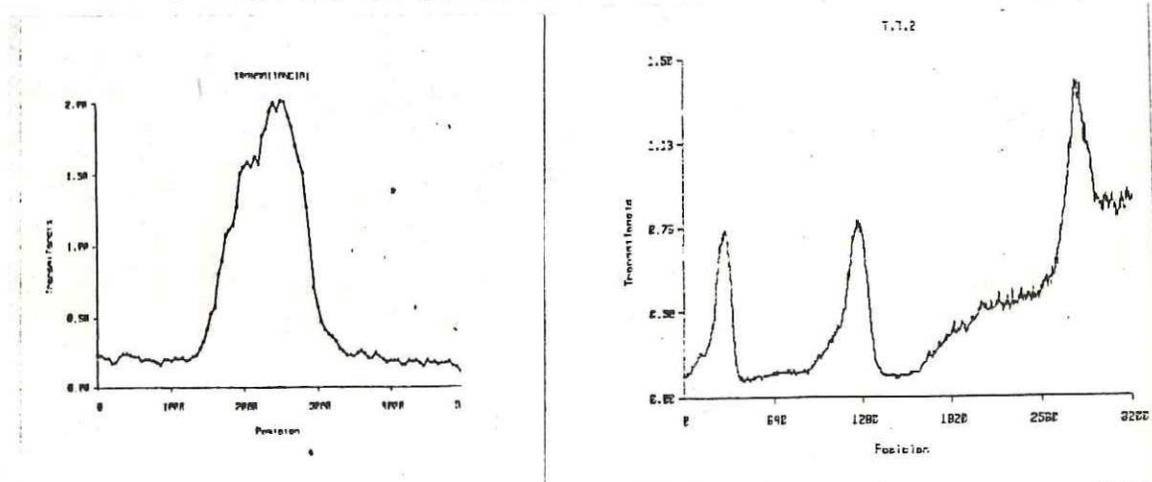


d) Vidrio fotocromico, con un tratamiento térmico de dos horas a 650°C (10000 X)[Vargin, 1968]

Figura 19. Microfotografía electrónica de las muestras.

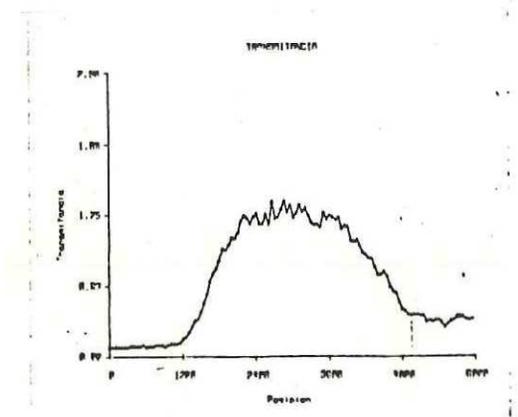
Por otro lado utilizando el microdensitómetro se elaboraron gráficas de transmitancia vs. posición para

determinar el diámetro y separación de las perlitas, se presentan gráficas para tratamiento térmico de una y dos horas a 650°C (fig. 20) y en la tabla 4 estimaciones del diámetro y separación promedios.

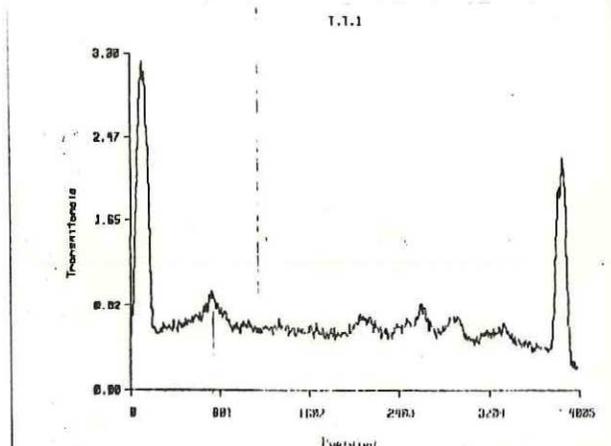


a) Estimación del diámetro típico de una perla de la corrida 4, tratamiento térmico 1 hr. a 650°C .

b) Estimación de la separación entre las perlitas de la corrida 4, tratamiento térmico de una hora a 650°C .



c) Estimación del diámetro típico de una perla de la corrida 4, tratamiento térmico de dos horas a 650°C .



d) Estimación de la separación entre las perlitas de la corrida 4, tratamiento térmico de dos horas a 650°C .

Figura 20. Determinación del diámetro y separación de las perlitas.

TRATAMIENTO TERMICO	DIAMETRO	SEPARACION
1 hora a 650 ^o C	225 Å ^o	2000 Å ^o
2 horas a 650 ^o C	1632 Å ^o	8000 Å ^o
3 horas a 650 ^o C	1297 Å ^o	2000 Å ^o
5 horas a 650 ^o C	1140 Å ^o	7143 Å ^o
14 horas a 650 ^o C	389 Å	2540 Å

TABLA 4

En la curva de la figura 21 podemos ver el comportamiento del crecimiento de la perlita a medida que el tiempo de tratamiento térmico aumenta.

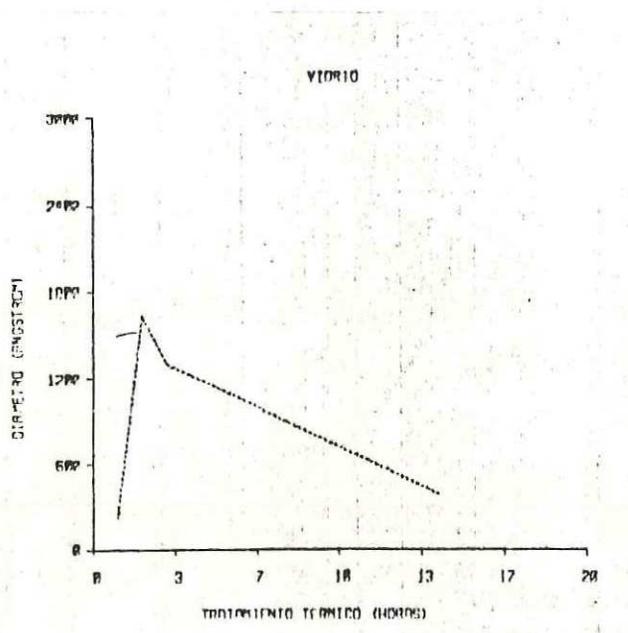


Fig. 21.- Diámetro de la perla vs. tratamiento térmico, corrida 4.

Para verificar el tipo de estructura cristalina que se tiene en los precipitados, se obtuvo el patrón de difracción de rayos X (Figura 22).

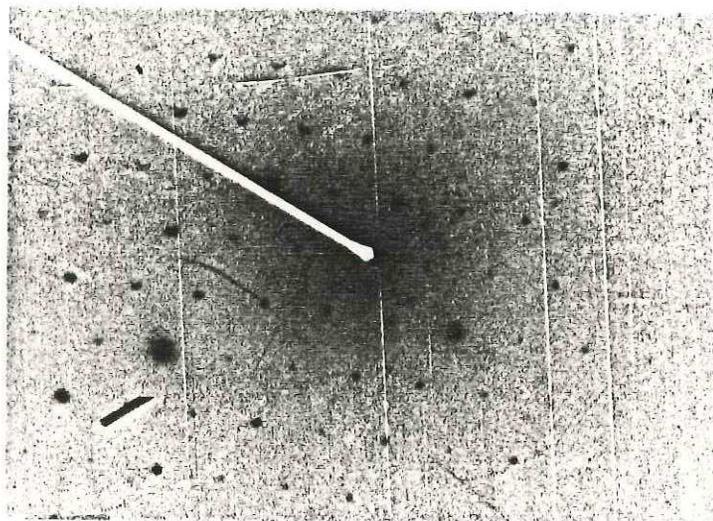


Fig. 22.- Patrón de difracción de los cristales logrados.

Por comparación con las tablas de patrones de difracción para las diferentes estructuras cristalinas se identificó que el patrón obtenido es producido por el sistema (111) de un cristal fcc.

De la ecuación de Bragg

$$2 d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \dots\dots(17)$$

donde d es el espaciamiento interplanar, de donde

$$d = \lambda / (2 \operatorname{sen}\theta) = \lambda L / R \quad \dots\dots(18)$$

donde L es la longitud de cámara y R es la distancia entre los órdenes (medidos con el microdensitómetro).

$$R_1 = 1.7057 \mu \quad d_1 = [(0.037)(10^{-10})(0.93)]/[0.017057] = 2.017$$

$$R_2 = 16973 \mu \quad d_2 = [(0.037)(10^{-10})(0.93)]/[0.016973] = 2.027$$

$$R_3 = 18699 \mu \quad d_3 = [(0.037)(10^{-10})(0.93)]/[0.018699] = 1.84 \text{ \AA}^{\circ}$$

$$\bar{d} = 1.96 \text{ \AA}^{\circ}$$

Por otro lado sabemos que el parámetro de red a para el AgCl es 5.55 \AA° . Entonces el espaciamiento entre los planos adyacentes es:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \dots (19)$$

$$d_{022} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{5.55 \text{ \AA}^{\circ}}{8} = 1.96 \text{ \AA}^{\circ}$$

Con lo que confirmamos que las perlitas son cristales AgCl.

El siguiente problema a resolver era saber si las perlitas son monocristales ó policristales, por lo que se hizo un estudio de la morfología de las perlitas. Los estudios dan evidencias de que son policristales (Figura 23).

en la foto se muestran varios contrastes debido a la diferencia en orientación de los cristales. Por lo que, la perla "A" muestra 5 cristales, la perla "B" dos, la perla "C" tres y la perla "D" dos.

Si hicieramos campo obscuro, las otras perlitas deberían de mostrarnos distintos cristales, como son las perlas "E" y "F".

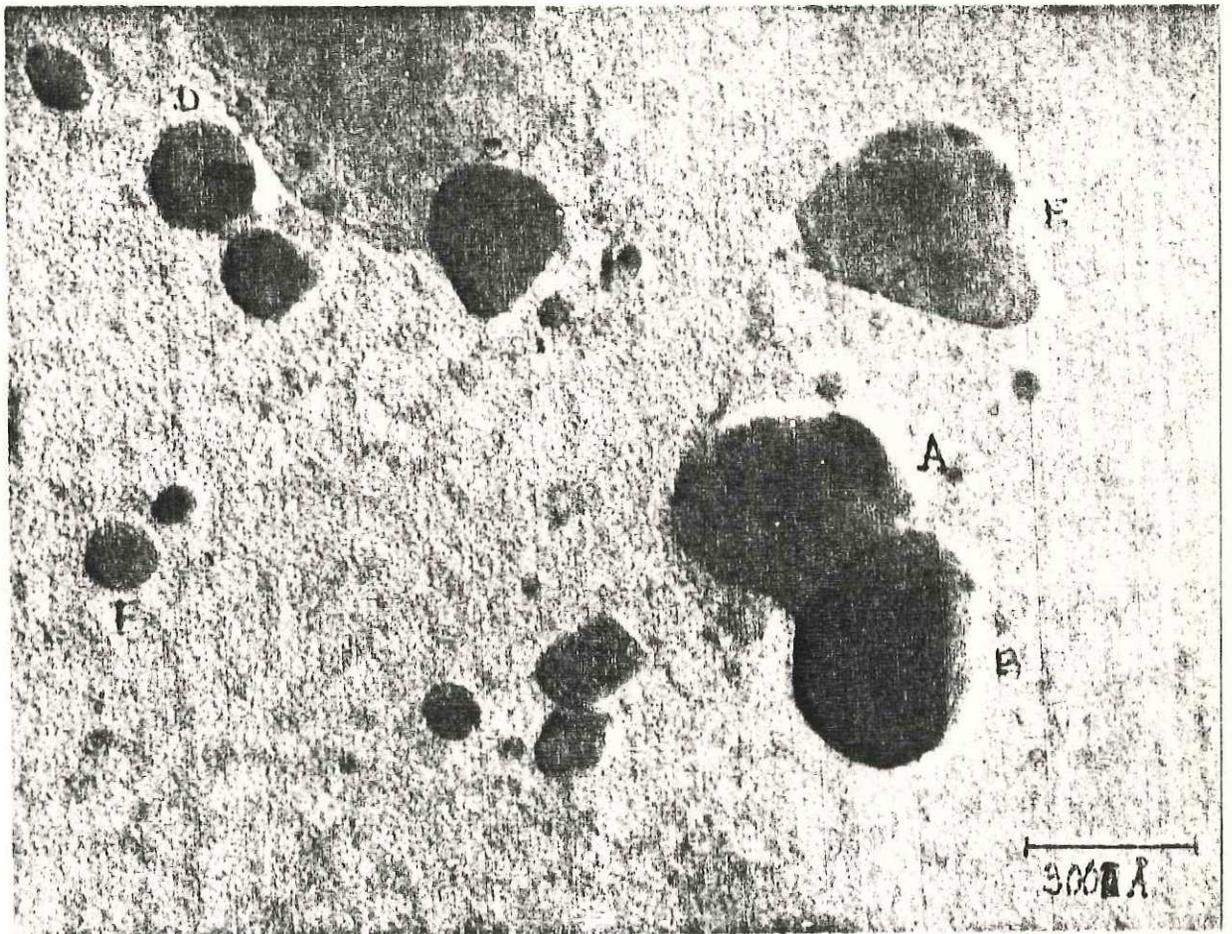


Figura 23. Morfología de la Perlitas.

En la introducción del capítulo dos mencionamos algo acerca de que en el vidrio vírgen se presentan regiones no vítreas ricas en los agentes sensibilizadores, debido a que estos elementos no pueden formar parte de la estructura amorfa del vidrio, son distribuídos aleatoriamente. Por microscopía electrónica se identificó esta zona (Figura 24).

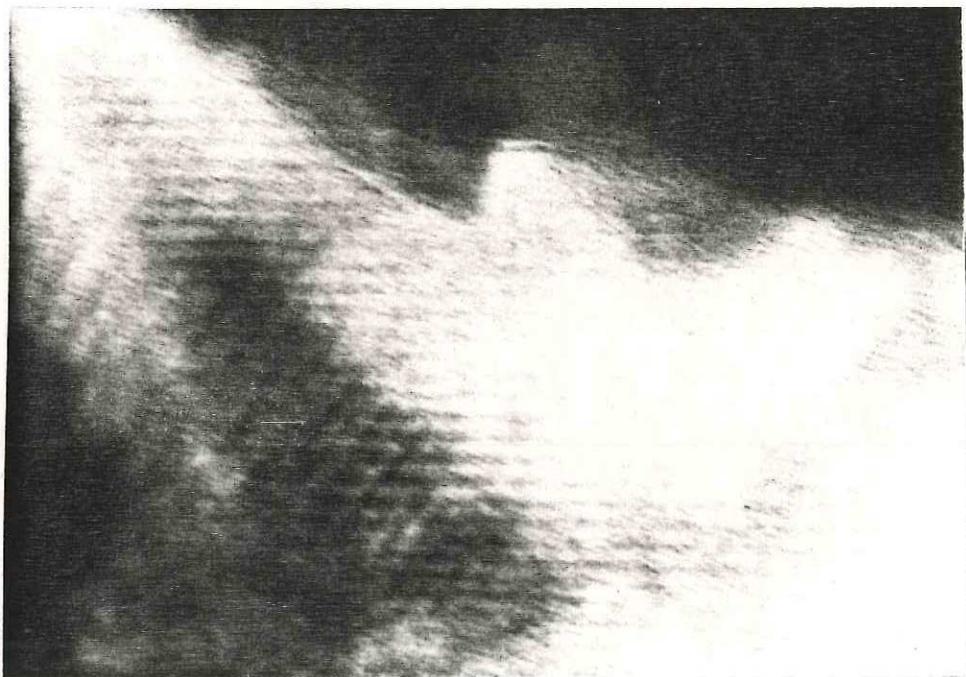
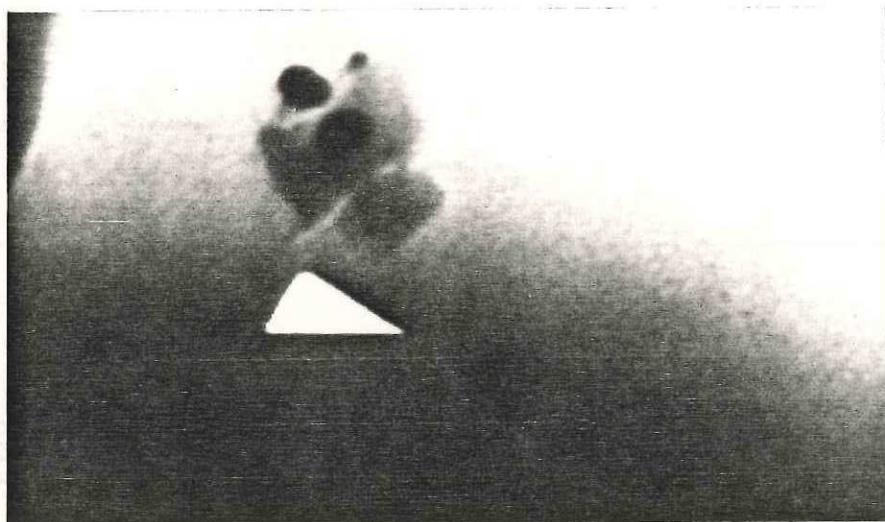


Fig. 24.- Patrón de Moiré producido por una región no cristalina.

En la teoría se mencionó que la separación de la fase fotocromica consiste de tres regiones:

- 1.- Un cristal interior de AgCl.
- 2.- Una región interfase no cristalina teniendo una composición de haluro de plata enriquecida con cobre.
- 3.- Una envolvente vítrea que está agotada en iones metálicos respecto a la matriz de vidrio.

En la figura 25 podemos apreciar los resultados obtenidos por microscopía electrónica.



a) Amplificación \approx 66000 X



b) Amplificación $\approx 330000 \times$

Figura 25. Microfotografía electrónica de la muestra 5, evidencia de las tres fases presentes en el vidrio fotocromático.

IV.2).- ESTUDIOS DE LUMINISCENCIA

El espectro de luminiscencia del vidrio fotocromático de la muestra 6, fue medido en el arreglo experimental mostrado en la figura 26.

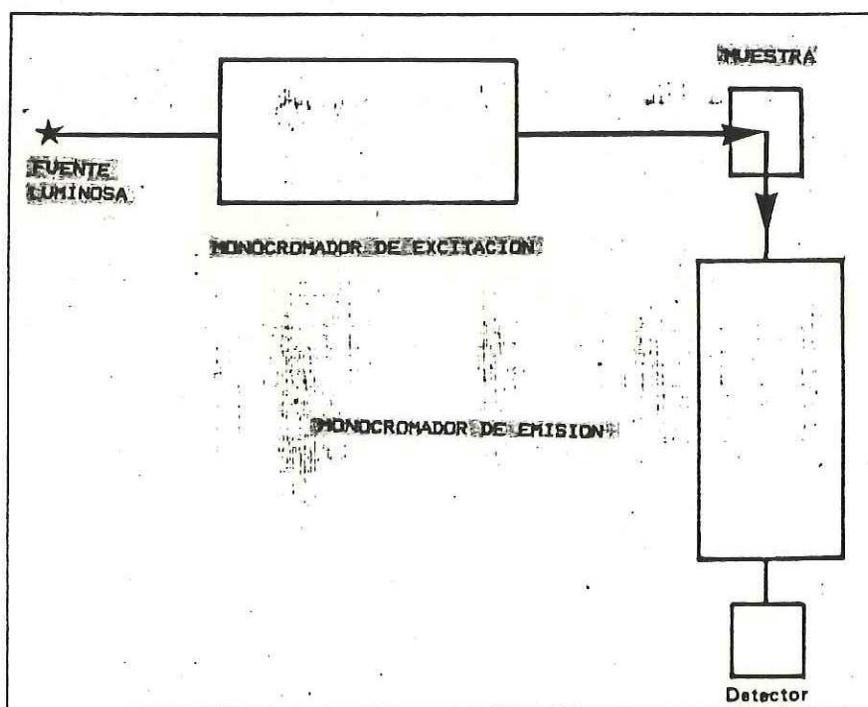


Figura 26. Sistema para determinación del espectro de luminiscencia.

La muestra fué de 15 mm. de diámetro por 2.0 mm. de espesor, la cual fué colocada en un cryostat con un sistema de enfriamiento por helio líquido. La fuente luminosa de excitación fué una lámpara de deuterio de 50 watts. La radiación de el vidrio fué descompuesta en su espectro usando un monocromador; y posteriormente la luminiscencia espectral fué obtenida en el sistema de detección (detector - graficador) en la región de 550 - 680 nm.

Inicialmente se obtuvo el espectro de luminiscencia de 400 - 700 nm. exactamente como se esperaba, una banda con $\lambda_{\text{max}} = 480 - 490$ nm, típica de AgCl es observada. La luminiscencia entre 550 - 680 nm se debe a microcristales AgF(Cl) y es mucho mayor que la de AgCl [Kuznetsov, 1977].

El resultado obtenido puede ser explicado por al menos dos causas. Primero, es altamente probable que el cloro es perdido en una proporción mayor a la de fluor durante la fabricación de las muestras.

Se realizaron pruebas de luminiscencia a diferentes temperaturas (10°K , 80°K y 292°K) para observar el comportamiento del vidrio y de los resultados obtenidos (figura 27), se puede ver la alta estabilidad del material al cambio de temperatura.

Como se ha mencionado anteriormente la sensibilidad de los vidrios fotocromicos y sus propiedades de relajación son fuertemente dependientes de la densidad de defectos intrínsecos en los microcristales Ag - Haluro. La densidad de vacancias catiónicas en AgCl puede ser alterada por introducción de iones Cd^{2+} y Pb^{2+} . En la muestra 6 el ión agregado fué Cd^{2+} y la forma en la que entra en la red cristalina AgCl se puede ver claramente en la figura del capítulo 2.

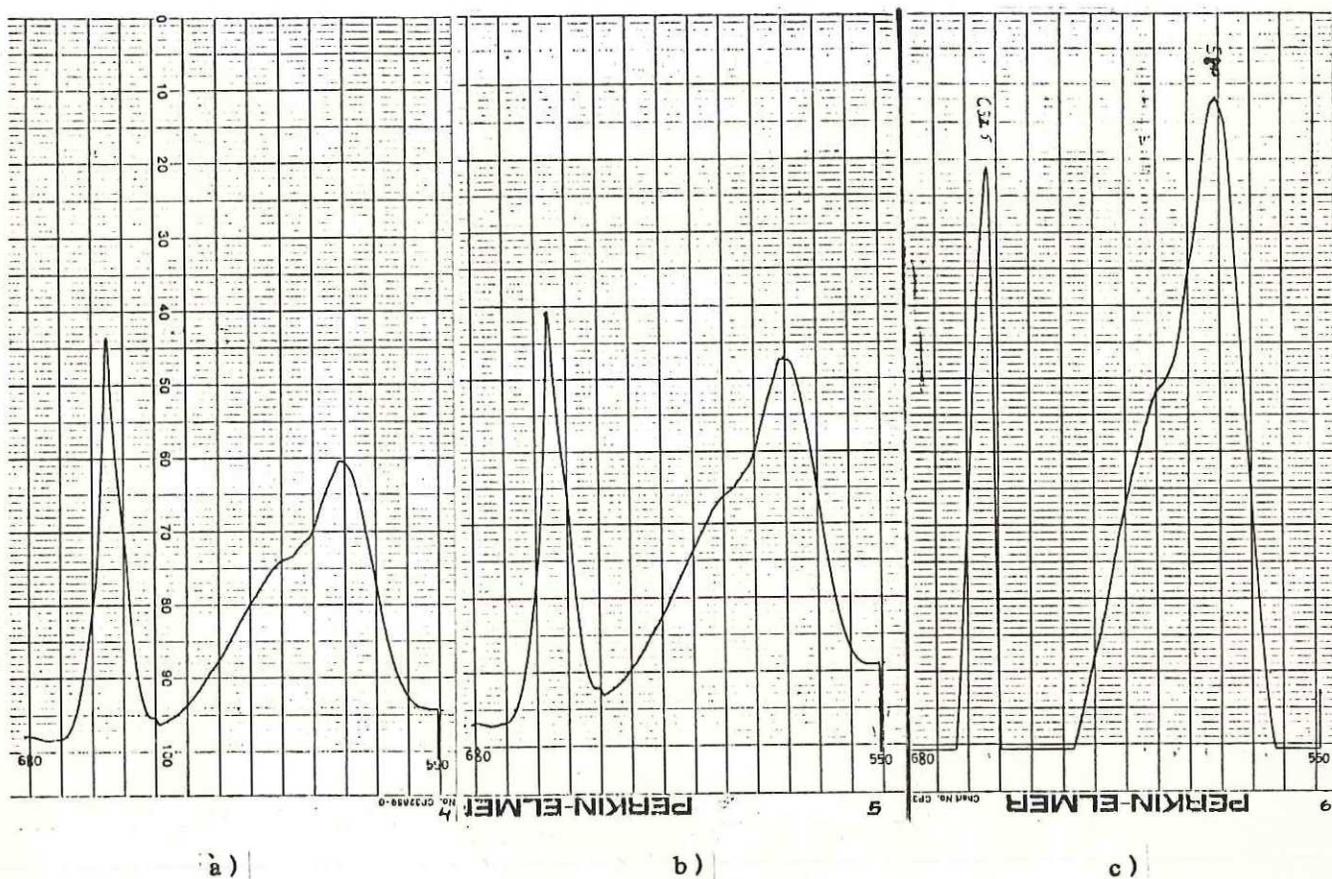


Fig. 27.- Espectros de lumipiscencia a diferentes temperaturas: a) 10° K, b) 80° K y c) 292° K con una longitud de onda de exitación de 260 nm.

Por otro lado, se ha demostrado por mediciones de luminiscencia que los iones Pb^{2+} y Cd^{2+} entran en los microcristales de $AgCl$ [Belous, 1974].

IV.3).- PROPIEDADES OPTICAS Y DINAMICAS

Los materiales que muestran cambios reversibles de color ó densidad óptica cuando son expuestos a luz ultravioleta han sido usados e investigados durante muchos años [Babkina, 1976].

El grado de color ó cambio en densidad óptica depende de la distribución espectral y la densidad de energía de la luz total incidente sobre el material fotocromico. La activación óptima ocurre a longitudes de onda entre 300 - 420 nm. El blanqueo óptimo ocurre entre 550 - 650 nm.

Las propiedades fotocromicas de los vidrios se deben a los cristales de haluro de plata que son precipitados en la matriz vítrea durante la formación. La acción de fotones incidentes causa la separación de la plata del halógeno, que tiende a difundirse hacia los sitios del cristal originales si la composición de la matriz permite dicha difusión.

Los efectos de los agentes sensibilizadores sobre las propiedades fotocromicas de los vidrios se trabajaron simultáneamente; de la tabla 2 podemos ver el rango de variación de éstos en la composición de la mezcla.

En lo que respecta a pérdidas de Ag y Cl , durante la

fabricación, se conoce que la volatilización del cloro durante el fundido ocurre: 1) En la forma de NaCl ; 2) En la forma de Cl_2 .

Las pérdidas de plata durante el fundido son debidas en su mayor parte a la volatilización del AgCl ; ocasionalmente también como un resultado de la reducción de plata a su forma metálica, apareciendo como precipitado en el fondo del crisol.

El primer paso en el estudio de vidrios obtenidos fué en todos los casos, la inducción del fotocromismo. Después de haberle dado tratamiento térmico a la muestra en un intervalo de temperatura de $550 - 650^\circ\text{C}$ durante 1 - 8 horas, se determinó la temperatura de precipitación de cristales en el rango de $600 - 650^\circ\text{C}$ (Ver tablas 3 y 4). Posteriormente se procedió a examinar los vidrios bajo irradiación de una lámpara de Xe - Hg de 1000 watts, permitiendonos hacer una estimación de la temperatura de inducción requerida para impartir propiedades fotocromicas.

Los espectros de transmitancia y absorción óptica fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin - Elmer en un intervalo de longitud de onda de 200 - 750 nm. debido a que los vidrios absorben muy fuertemente desde 300 nm. hacia el ultravioleta lejano. Las longitudes de onda seleccionadas para oscurecimiento fueron de 300 - 400 nm.

Las propiedades dinámicas de los vidrios (rapidez y grado de oscurecimiento) fueron medidos en el sistema óptico

CANAL DE MEDICION

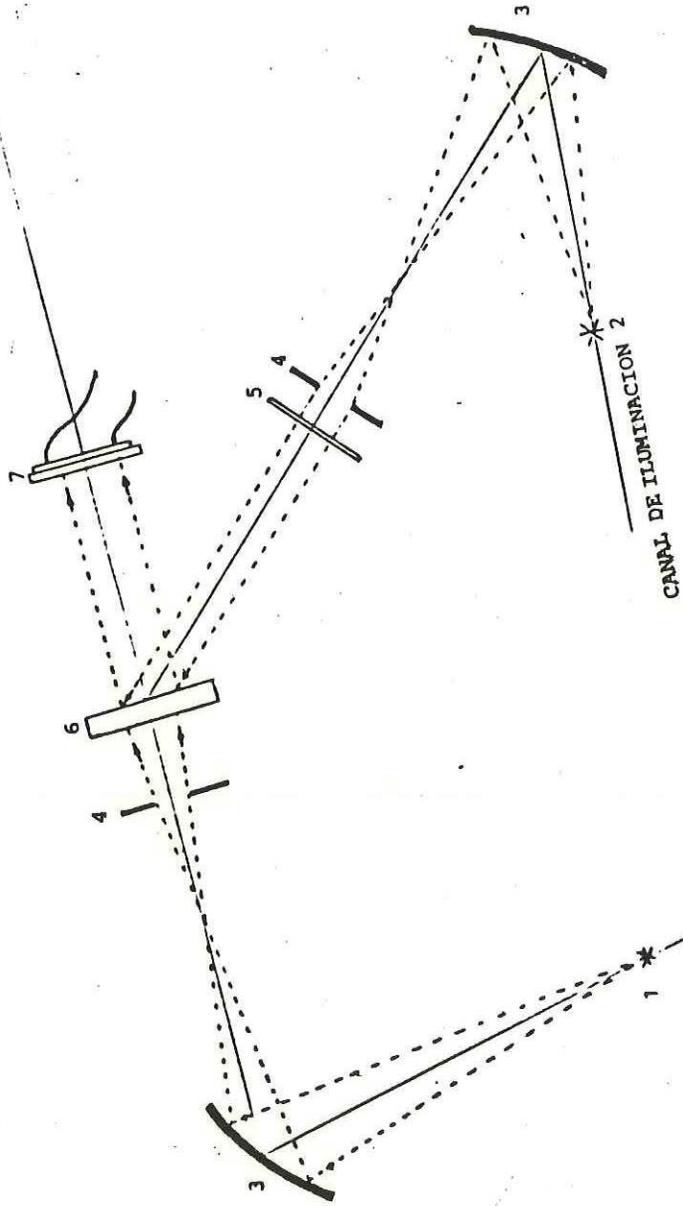


FIG. 28 ARREGLO OPTICO PARA LA MEDICION DE PROPIEDADES
DINAMICAS DE VIDRIOS FOTOCROMICOS

- 1.- LAMPARA INCALDESCENTE
- 2.- LAMPARA DE MERCURIO
- 3.- ESPEJO CONCAVO
- 4.- DIAFRAGMAS
- 5.- FOTOSHUTER
- 6.- MUESTRA DE VIDRIO
- 7.- DETECTOR (FOTOCELDA DE SELENIO)

mostrado en la figura 28.

Este sistema consta de dos canales: iluminación y medición. Una lámpara de Xe - Hg de 1000 watts seguida por un monocromador fue usado como la fuente de iluminación. En el canal de medición, la luz pasando a través de la muestra, llega a un sistema de detección (detector - graficador).

IV.4).- CAMBIOS EN DENSIDAD OPTICA

Las propiedades ópticas y cinéticas de vidrios conteniendo diferentes cantidades de plata, cloro y cobre; y sujetas a tratamiento térmico a temperaturas de 600 y 650 °C por un período de una a tres horas son listadas en la tabla 5.

Muestra	D_{in}	ΔD_2	ΔD_{sat}	K
3	0.081	0.010	0.027	0.033
3	0.125	0.023	0.046	0.023
3	0.171			
3	0.171			
3	0.171			
4	0.081	0.005	0.005	0.000
4	0.086			
4	0.081	0.005	0.010	0.023
4	0.097	0.008	0.008	0.000
4	0.125	0.006	0.018	0.036
5	0.081	0.016	0.048	0.036
5	0.125	0.017	0.049	0.035

TABLA 5

Muestra	D_{in}	ΔD_2	ΔD_{sat}	K
6	0.081	0.010	0.021	0.025
6	0.081			
6	0.102	0.006	0.011	0.020
6	0.136	0.009	0.012	0.009
6	0.145			
7	0.081			
7	0.081	0.001	0.008	0.069
7	0.089	0.003	0.011	0.044
7	0.102	0.003	0.006	0.023
7	0.108	0.002	0.004	0.023
8	0.081	0.002	0.007	0.0417
8	0.081	0.005	0.021	0.0478
8	0.081	0.013	0.013	0.000
8	0.092	0.002	0.005	0.0305
8	0.097			

TABLA 5 (cont.)

Los siguientes símbolos son usados en la tabla 5:

D_{in} = La densidad óptica de los vidrios fotocromicos antes de la activación;

ΔD_2 = Incremento en densidad óptica causado por una irradiación de dos minutos con una longitud de onda dada (esto permite a uno hacer una estimación relativa de la sensibilidad espectral de los vidrios;

ΔD_{sat} = Al incremento en la densidad óptica para un tiempo entre 6 y 8 minutos;

K = Constante de rapidez de relojamiento, definida por la fórmula $K = (2.3/30)(\log \Delta D_{sat} - \log \Delta D_2)$

El cambio en densidad óptica de vidrios fotocromicos depende principalmente de cinco factores: 1) Del tamaño y

número de cristales de haluro de plata; 2) El espesor de la muestra; 3) Densidad de energía de la luz; 4) Longitud de onda de la luz y 5) Temperatura.

El tamaño de los microcristales distribuidos en el vidrio determina no solamente la fotocromaticidad sino también el carácter del material sin exposición (transparencia y opacidad). El tamaño y concentración fueron determinados por microscopía electrónica. El resultado da evidencia que las muestras obtenidas son transparentes y contienen alrededor de 4×10^{15} cristales/cm³ con tamaños de 50 - 300 Å y un espaciamiento alrededor de 1000 Å.

El espesor de la muestra de vidrio debe ser mayor de 100 micras para lograr un cambio en densidad óptica apreciable. Los factores 3, 4 y 5 son explicados posteriormente.

La densidad óptica se define como:

$$D = \log T^{-1} \dots (20)$$

donde D es la densidad óptica y T la transmitancia.

Para una composición dada y un espesor de vidrio fotocromico, el cambio en densidad óptica depende no solamente de la densidad de energía y la longitud de onda de la luz de oscurecimiento, sino también de la temperatura del material como se mencionó anteriormente.

Si una muestra de vidrio se expone a la luz solar, la rapidez de activación decae por la presencia simultánea de

las longitudes de onda de blanqueo en el rango visible y radiación infrarroja.

La intensidad total del espectro solar en el rango de 300 - 1300 nm. de longitud de onda es aproximadamente de 100 mW/cm², la parte del espectro del sol que causa activación (~ 400 nm) es solamente de 1 mW/cm² sobre un rango espectral de 10 nm.

LONGITUD DE ONDA DOMINANTE

El rango de longitudes de onda dominante para la activación depende de la composición química del vidrio. Para el caso particular la longitud óptima de activación es 360 nm.

La longitud de onda dominante es la que causa el oscurecimiento por la generación de centros de color que absorben una porción de energía espectral dentro del rango visible. Las muestras obtenidas muestran un pico de respuesta para activación entre 300 - 400 nm, dependiendo de la composición química. en la figura 29 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes muestras experimentales.

ENERGIA REQUERIDA

La sensibilidad de los vidrios fotocromicos fue medida por la determinación de la densidad de energía de la luz a la

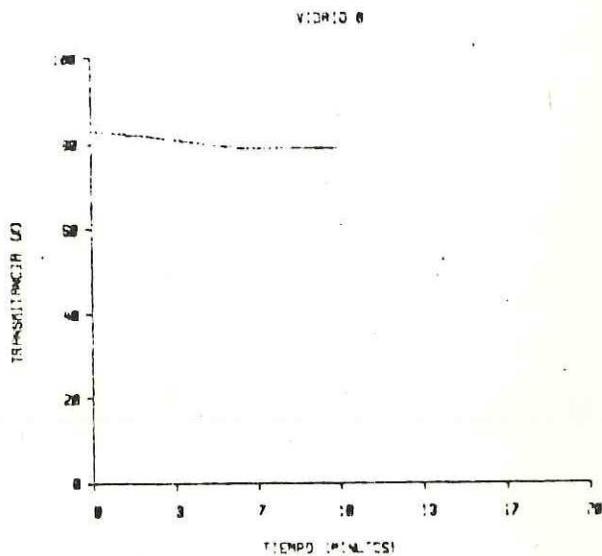
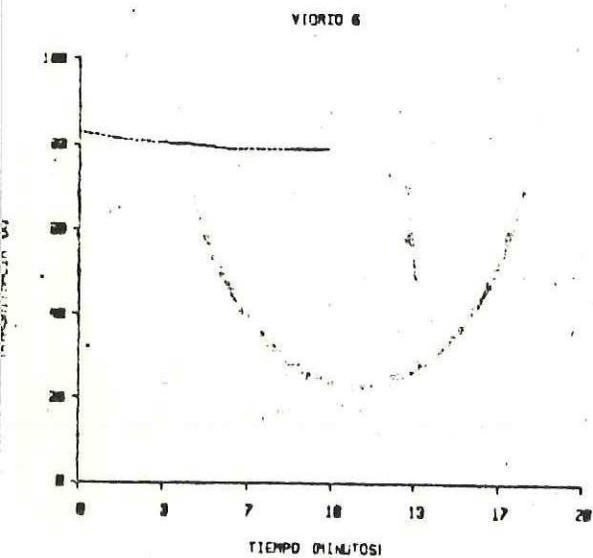
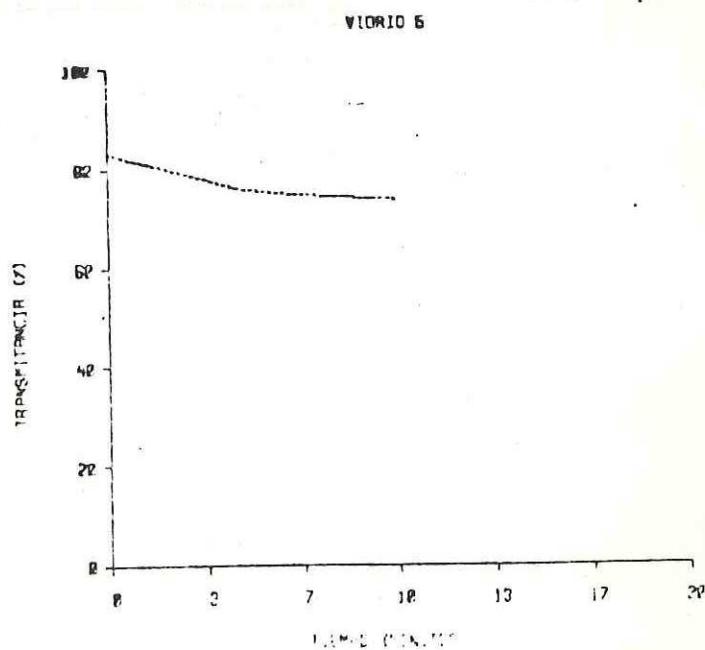
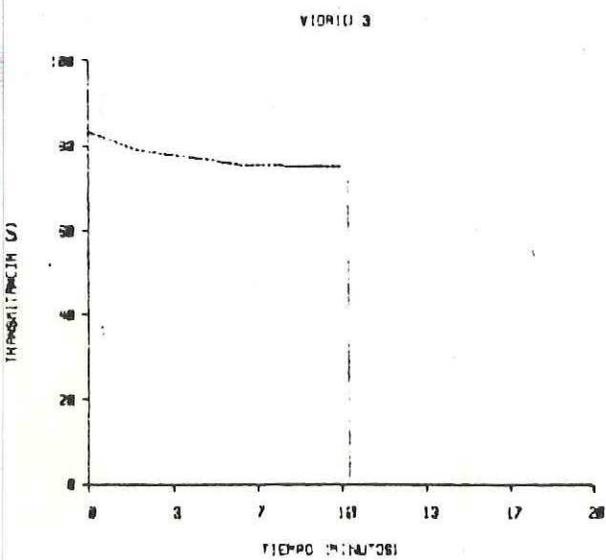
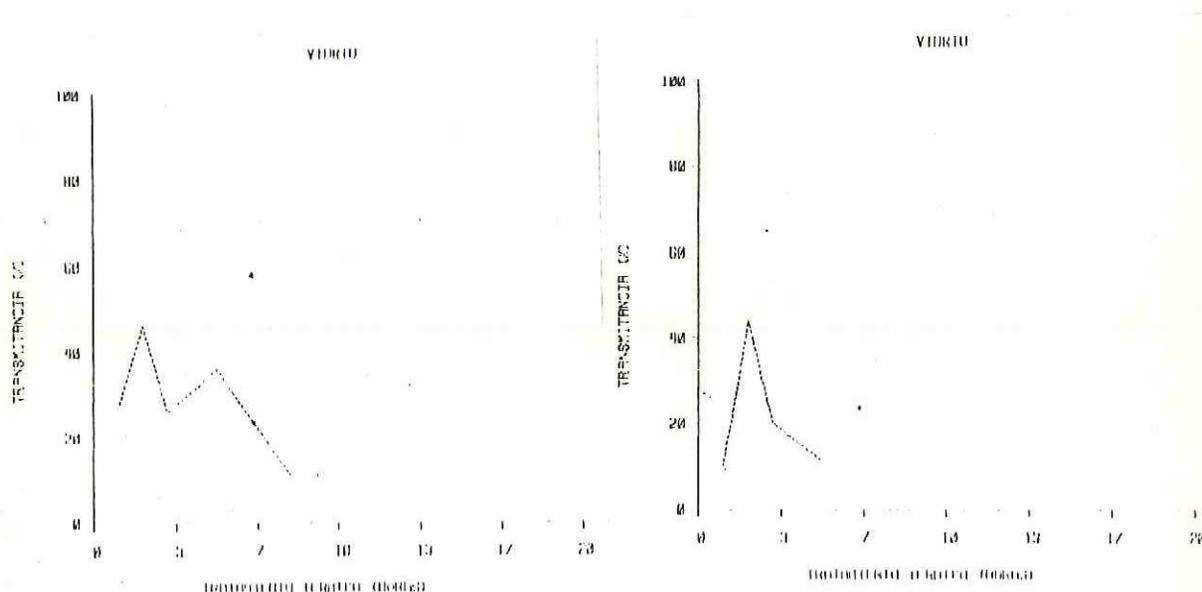


Figura 29. Curvas de rapidez de oscurecimiento para las muestras experimentales 3, 5, 6 y 8, irradiados con luz de longitud de onda de 360 nm.

longitud de onda óptima requerida para obtener un cambio en densidad óptica. El resultado es que los vidrios estudiados requieren densidades de energía de activación entre 30 y 50 mJ/cm^2 .

TRANSMITANCIA ESPECTRAL

La absorción óptica generada por partículas de plata coloidal en vidrios posee una banda centrada en 352 nm, dando al vidrio una coloración amarilla, cuyo ancho de banda es proporcional al radio de las perlitas, ver figura 30, las cuales dependen del tratamiento térmico.



a) Longitud de onda 352 nm

b) Longitud de onda 395 nm

Figura 30. Transmisión el ultravioleta vs. tiempo de tratamiento térmico.

Para el caso de plata coloidal de vidrios que contienen plomo, el pico de absorción está centrado en 420 nm como se ilustra en la figura 31.

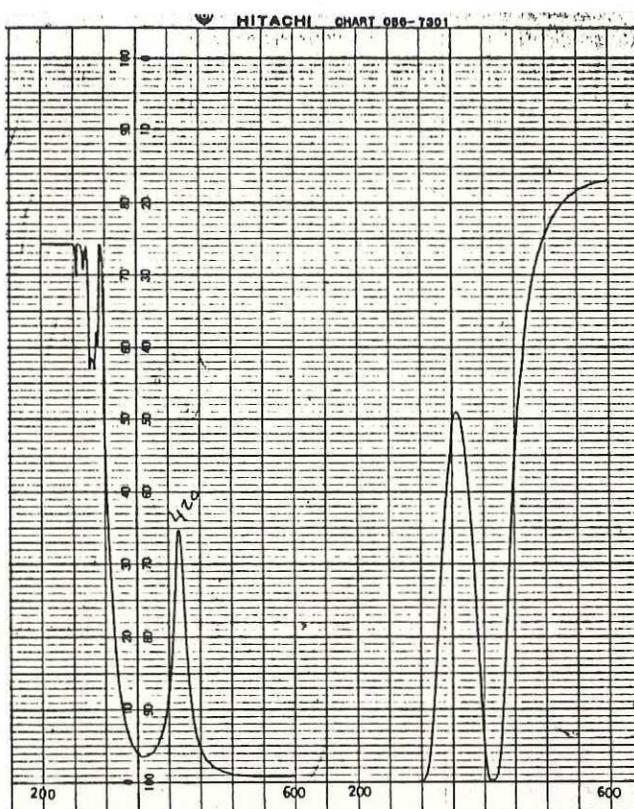


Figura 31. Curvas espectrales de absorción y transmisión para vidrio de la corrida 8.

En el caso de una transición directa de un fotón de la banda de valencia a la banda de conducción, la absorción óptica posee un coeficiente de absorción α , relacionado con la energía fotónica ($h\nu$) por:

$$\alpha = K(h\nu - \Delta E)^{1/2} \dots (21)$$

donde ΔE es la energía de la banda prohibida AgCl, si $\Delta E = 3.2 \text{ eV}$ a 300° K [Marquardt, 1975], $K = 2 \text{ m/h}$

El pico de la banda de absorción esta a 420 nm
 $h\nu = 10^{-34} \text{ Jseg}(7.14)(10^{+14}) = 7.14 \times 10^{-20} \text{ J} = 0.714 \text{ eV}$
 $K = 1.349 \times 10^{19}$

sustituyendo en (21) tenemos que:

$$\alpha = 1.349 \times 10^{19} (3.2 \times 10^{-19} - 7.14 \times 10^{-20})^{1/2} = 6.7 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$$

$$\alpha = 6.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

De los valores medidos del coeficiente de absorción en el máximo de la banda y el ancho medio de la misma, podemos determinar el producto de la concentración de centros de color y su frecuencia de oscilación por aplicación de la ecuación de Smakula:

$$N \cdot f = cn / (n^2 + 2)^2 / \alpha_{\text{max}} \Delta H \dots (22)$$

donde N es número de centros de color por cm^3 , f es la frecuencia del oscilador (un factor que esta relacionado con la probabilidad de la transición óptica produciendo la absorción), C es una constante, n es el índice de refracción del material, α_{max} es el coeficiente del pico de absorción en eV .

Para la muestra 8 tenemos:

si n_D^{505} ;

$$A_g C_l = 2.071$$

$$\alpha = 4.9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta H = 50 \text{ mm} = 26.4 \text{ eV}$$

sustituyendo valores en la ecuación 22

$$N \cdot f = \frac{1.29(10^{-17}) (2.07) (4.9) (26.4)}{(2.07^2 + 2)^2}$$

$$N \cdot f = 8.74 \times 10^{17} \text{ centros de color/cm}^3$$

Por otro lado el índice de refracción (n_D), dispersión ($n_f - n_c$) y el número de Abbe fueron determinadas en un refractómetro de Abbe 3L y los resultados se muestran en la tabla 6.

Muestra	n_D	$n_f - n_c$	γ
1	1.5274	9.39×10^{-3}	56.15
3	1.5320	9.77×10^{-3}	54.40
4	1.5175	9.48×10^{-3}	54.58
5	1.5270	9.13×10^{-3}	57.69
6	1.5283	1.00×10^{-3}	52.60
7	1.5275	9.67×10^{-3}	54.55
8	1.5311	1.00×10^{-3}	52.20

TABLA 6

IV.5).- CONTROL DE CALIDAD

Se realizaron dos pruebas para examinar la calidad de las muestras obtenidas:

- 1).- Estriás e inhomogeneidades en el vidrio.
- 2).- Tamaño de la burbuja.

1) Estrías e inhomogeneidades en el vidrio.

La primera prueba fué lograda utilizando el método de Schlieren y la segunda por medio de un microscopio con retícula graduada. A continuación se describen las técnicas y se muestran los resultados obtenidos:

Método de Shlieren.- Para obtener información acerca de objetos en fase, se usan métodos especiales, por ejemplo, el llamado método de campo oscuro de observación donde el orden central es excluido por un tope ó el método de Shlieren, donde todo el espectro de un lado del orden central es excluido. Objetos de fase son aquellos que son transparentes y por lo tanto prácticamente no forman contraste en sus alrededores y alteran solamente la fase de la onda detectada. El espesor óptico de tales objetos varía generalmente de punto a punto conforme al índice de refracción ó el espesor efectivo varían. Obviamente, ya que el ojo no puede detectar variaciones de fase, tales objetos son invisibles.

Supongamos que una onda plana emergiendo de O_1 (figura 32) pasa a través de una partícula transparente que retarda la fase de una región del frente de onda. La onda emergente ya no es perfectamente plana sino que contiene una pequeña perturbación que corresponde al área retrasada por la muestra I; la onda está modulada en fase.

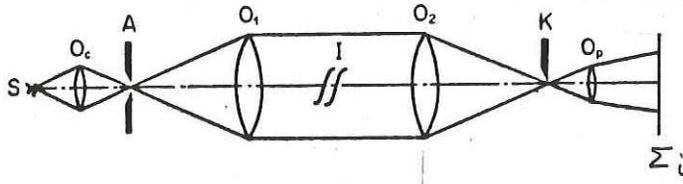


Figura 32. Sistema Schlieren

La onda modulada en fase $E_{pm}(r,t)$ consiste de la onda plana incidente original $E_i(x,t)$ más una perturbación localizada $E_d(r,t)$. Si el retraso en fase es muy pequeño, la perturbación localizada es una onda de amplitud muy pequeña, E_{od} retrasada solamente alrededor de $\lambda/4$ (figura 33). Ahí se muestra que la diferencia entre $E_{pm}(r,t)$ y $E_i(x,t)$ es $E_d(r,t)$. A la

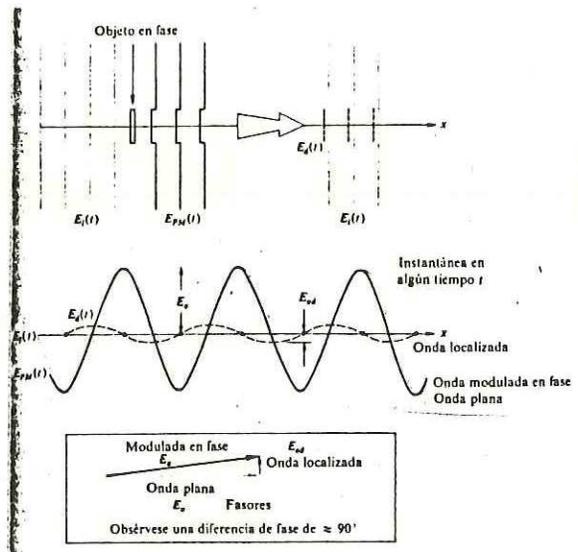
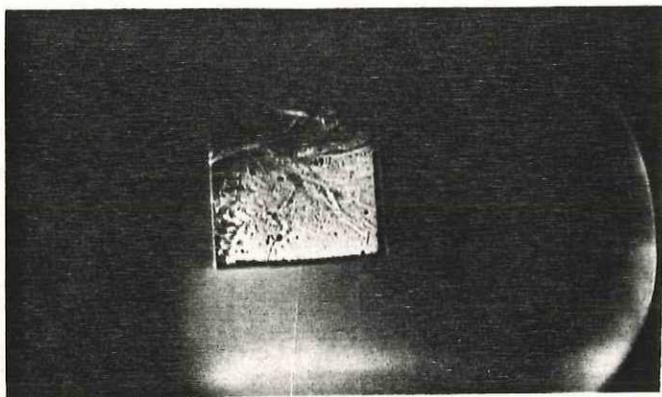


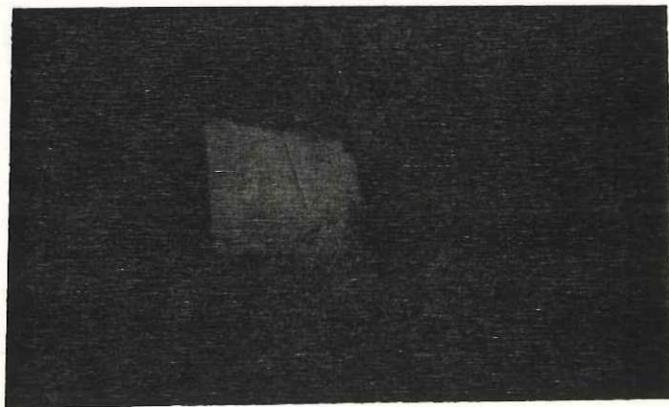
Figura 33. Frentes de onda en el proceso de contraste de fase.

perturbación $E_i(x, t)$ se le llama la onda directa u orden cero, mientras que $E_d(r, t)$ es la onda difractada. La primera produce un campo uniformemente iluminado en \sum_i que no es afectada por el objeto, mientras que la última lleva toda la información acerca de la estructura óptica de la partícula.

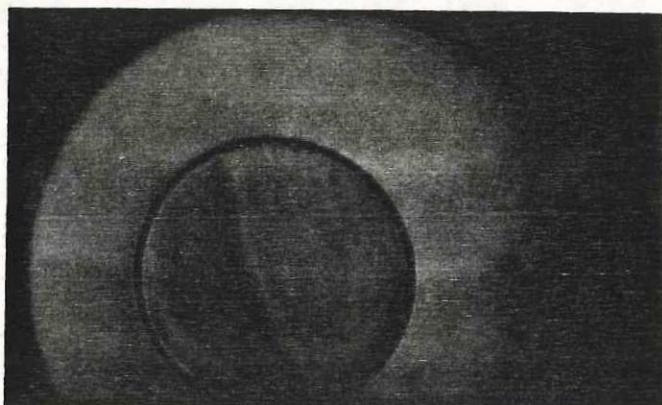
Por medio de una navaja (K) se elimina todo el espectro de un lado del orden central, con una lente transformada inversa (O_p) obtenemos en una pantalla toda la información acerca de la estructura óptica de la muestra. Los resultados se muestran en la figura 34.



a) Muestra 1



b) Muestra 3



c) Vidrio
comercial
BK-7

Figura 34. Inhomogeneidades en diferentes vidrios obtenidas por el método Shlieren.

2) Tamaño de burbuja.

La determinación de burbujas ó inclusiones es importante para determinar la calidad de los vidrios especializados. Los requerimientos que deben cumplir los vidrios ópticos se especifican en la referencia de Rivera, 1984, donde se menciona el mínimo y máximo tamaño aceptable de inclusión por cm^3 de vidrio. Dependiendo de la cantidad de éstas es la calidad de los vidrios. Existen varios métodos para cuantificar estos defectos, siendo el más empleado el método del microscopio con luz polarizada, el cual requiere pulir las superficies de observación y si se quieren analizar inclusiones ó burbujas que no están en la superficie es necesario utilizar un microscopio petrográfico.

Pequeños defectos de .03 mm. de diámetro promedio que no son vistos con el ojo humano, se consideran que están más allá del límite de visibilidad.

Los resultados obtenidos en la determinación del tamaño de burbuja superficial se presentan a continuación en la

tabla 7 y en la figura 35.

Muestra	Diámetro burbuja
3	77.8 μ
4	8.6 μ
5	5.4 μ
6	49.5 μ
7	9.3 μ
8	5.6 μ
Photogrey Comercial	5.5 μ

TABLA 7.- Diámetros de burbuja medidos por el método del microscopio.

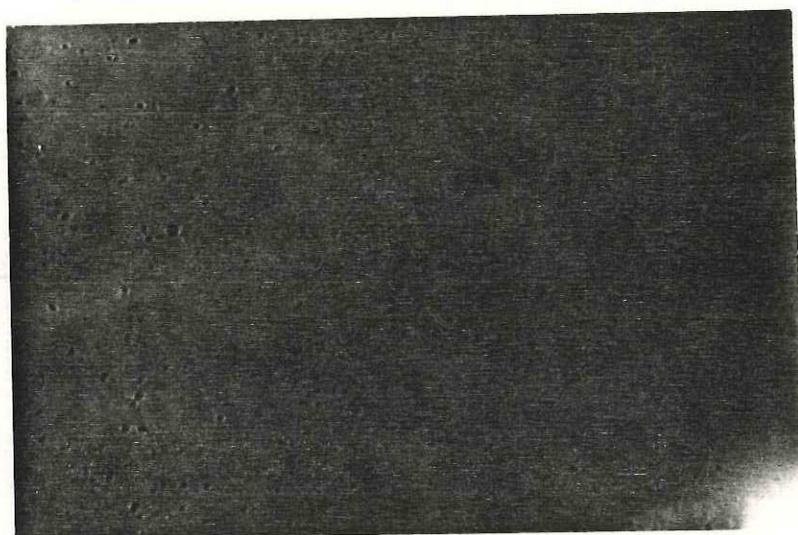


Figura 35. Burbujas obtenidas en las muestras experimentales.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

En este último capítulo se analizan los resultados obtenidos y se presentan temas de estudio derivados de este trabajo.

Las conclusiones obtenidas son:

- 1) Se fabricaron y caracterizaron vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, ya que no presentan corrosión a crisoles cerámicos de alumina, facilitando la implementación de este sistema a nivel planta piloto.
- 2) Se utilizaron como agentes sensibilizantes Ag, Cl, Cu, Pb ó Cd; para inducir el efecto fotocromico a base de haluros de plata dopados (AgCl).
- 3) La concentración de los agentes sensibilizantes se varió de .30 a .65% peso para la plata, .015 a .056% peso para óxido de cobre y de .65 a 1.88% peso para el cloro (manteniendo una relación de 3:1 con la plata). Para concentraciones de plata mayores a 0.45% peso, se presentan precipitados de plata metálica en el fondo del crisol debido a la saturación de la matriz vítrea.
- 4) Se obtuvieron cristales de AgCl con diámetros de 225-1600 Å para tratamientos térmicos de 1 a a 14 horas a una

temperatura de 650°C . A temperaturas inferiores ($\approx 550^{\circ}\text{C}$) se requieren tiempos (≈ 20 hrs.) muy largos para inducir la precipitación. La separación entre los precipitados oscila en un rango de $2000-8000 \text{ \AA}$ y fué determinado utilizando el microdensitómetro.

- 5) Estudios de microscopía electrónica en el vidrio virgen muestran patrones de moiré, lo cuál confirma la suposición de que existen zonas no vítreas en el vidrio ricas en agentes sensibilizantes con tendencia a la precipitación.
- 6) De las microfotografías se obtienen evidencias que demuestran la hipótesis de que la fase fotocromica consiste de tres regiones:
 - a) Cristal interior de AgCl
 - b) Región de interfase no cristalina
 - c) Envolvente vítrea
- 7) Con los estudios de morfología de la fase fotocromica se demuestra que la parte central es un policristal.
- 8) Los estudios de fotoluminiscencia confirman la existencia de AgCl en la matriz vítrea con un alta respuesta y estabilidad a diferentes temperaturas (10°K , 80°K , 290°K).
- 9) Las propiedades dinámicas de las muestras experimentales

dan evidencia que la longitud de onda dominante para la sensibilización varía con la composición química, notándose que los vidrios que contienen CdO y PbO son sensibles en el rango de 300-325 nm y 350-375 nm respectivamente.

10) La variación de la transmitancia producido por el oscurecimiento del vidrio es alrededor de un 9% en un tiempo de 2 min. Para la muestra No. 8 se obtuvo un 30% en la variación de la transmitancia, pero el tiempo de oscurecimiento fue muy largo (\approx 1 hr.) a temperatura ambiente. Este resultado se obtuvo utilizando la longitud de onda dominante con una densidad de energía del orden de 50 mJ/cm².

11) Los valores obtenidos de la constante de relajamiento (K) del vidrio, indican que el oscurecimiento es muy lento, es decir, que la sensibilización de la fase fotocromica es escasa, aunque ésta fue dopada con óxido de cobre óxido de cadmio y óxido de plomo sin lograr los efectos fotocromicos de los vidrios comerciales.

12) El espectro óptico de absorción del vidrio virgen es el espectro típico de los vidrios del sistema SiO₂-CaO-Na₂O, comprobándose que el efecto de absorción es inducido por el tratamiento térmico que hace posible la

precipitación de policristales AgCl.

13) Los estudios realizados sobre el espectro óptico de absorción muestran la variación de la absorción en función del tratamiento térmico, notándose un pico de absorción para el tratamiento térmico de 3 horas, lo cual confirma los resultados obtenidos sobre el tiempo de tratamiento térmico para lograr el diámetro del policristal requerido. Este análisis se realiza para 2 λ de absorción (352 y 395 nm).

14) La existencia de plata coloidal en la matriz del vidrio se confirma con picos de absorción centrado en 420 nm, dando al vidrio la típica coloración amarilla.

15) Las composiciones químicas de las corridas experimentales se calcularon para obtener índices de refracción en un rango de 1.5175 a 1.5311 (medidos con la línea d del sodio) y número de Abbe entre 52.12 y 56.15 y dispersiones del orden de 10^{-3} . Quedando los valores de estos parámetros dentro de las tolerancias requeridas para vidrios oftálmicos.

16) Las estriás observadas con el método de Schlieren, indican un grado de estriás aceptables para los itinerarios realizados en la muestra No. 3. Por otro lado el tamaño

de burbujas promedio es del orden de 10 micras comparables con las existentes en los vidrios fotogrey comercial.

Este estudio sobre vidrios fotocromicos sienta las bases para iniciar otros trabajos con la finalidad de obtener un material más sensible. A continuación se enumeran los estudios a realizar:

- 1) Estudios de optimización de las propiedades dinámicas en función de la composición de los agentes sensibilizantes, utilizando el método de Box-Willson [Agafonova, 1976].
- 2) Utilización de diferentes agentes de nucleación que homogenicen la distribución de los policristales en la matriz vítrea.
- 3) Estudios de espectroscopía Auger y fotoluminiscencia para verificar la incorporación de impurezas (Cu, Pb, Cd, As, Ce, etc.) en los policristales.
- 4) Monitoreo de la formación de policristales de AgCl ocasionados por la concentración de un haz de electrones en el MET (Microscopio Electrónico de Transmisión).
- 5) Estudio de los centros de color V existentes en los vidrios fotocromicos (interés mostrado por el CIFUS de la Uni-Son).

LITERATURA CITADA

- Agafonova, K. A., 1976. "Using the Box-Wilson Method to Optimize the Composition of a Photochromics Glass Activated by Silver Halide Crystal". Pag. 540-541, Vol. 43, No. 9. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Araujo, R. J., 1968. " Kinetics of Bleaching of Photochromic Glass". Pag. 781-786, Vol. 7, No. 5. Applied Optics, (USA).
- Dabkina, A., 1976. "The Effect of Divalent Cation Impurities on the Photochromics Properties of Glass, Activated by Silver Halide Crystals". Pag. 165-167, Vol. 43, No. 3. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Belous, V. M., 1974. "Determination of the Composition of the Light Sensitive Solid Phase of Silver Halide Photochromic Glass by the Luminescence Method". Pag. 447-449, Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Berezhnoi, A., 1970. "Glass-Ceramics and Photosittalls". Pag. 28-45. Plenum Press, (USA).
- Brown, G. H., 1971. "Photochromics". Pag. 643-685. Wiley-Interscience, (USA).

- Crawford, J. H., 1972. "Point Defects in Solids". Pag. 83-101, 291-281. Plenum Press, (USA).
- Datsenko, A. V., 1973. "Determining the Constants of the Relaxation Process in Photochromic Glasses". Pag. 687-689. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Datsenko, A. V., 1974. "A Study of Cooper Ions on the Relaxation Properties of Photochromics Glass". Pag. 395-398. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Datsenko, A. V.,, 1981. "Formula for Calculating the Darkening Kinetics of Silver-Halide Photochromics Glasses". Pag. 502-503. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).
- Fowler, W. B., 1968. "Physics fo Color Centers". Pag. 54-71, 588-619. Academic Press, (USA).
- Gracheva, L. V., 1977. "Effect of Temperature on the Photochromic Properties of Silver-Halide Photochromics Glasses. Pag. 540-542. Soviet Journal of Optical Technology, (URSS).

Noland, D. A. and Borrelli, N. F. and Schrears, J. W.,
1980. "Optical Absorption of Silver in Photochromic
Glasses: Optical Induced Dichroism". Vol. 63, No. 5 y
6. Journal American Ceramics Society, (USA).

Rivera Garibaldi, J. E., 1984. "Fabricación de Bloques de
Vidrio Oftálmico por el Método Desarrollado en CICESE:
Crisoles Cerámicos Moldeo Continuo". Tesis de Maestría en
Ciencias, CICESE, México.

Seward, T. P., 1975. "Thermally Darkenable Photochromic
Glasses". Pag. 689-695. Journal of Applied Physics,
(USA).

Shulman, J. W., 1962. "Color Center in Solids". Pag.
1-28, 139-153. MacMillan Company, (USA).

Smith, G. P., 1970. "Photochromic Silver Halide Glasses".
Pag. 41-49, Vol. 18. Journal of Photography Science,
(USA).

Stonham, A. M., 1975. "Theory of Defects in Solids". Pag.
653-667. Clarendon Press-Oxford, (USA).

- Stokey S. D., Beall G. H. and Pierson J. E., 1978.
"Color Photosensitive Glass". Vol. 49, No. 10. Journal
Applied Physics, (USA).
- Tsekhomskiy, V. A., O. N. Vosileuskiy et al., 1970.
"Transmittance of Photochromic Glasses as a Function of
Illumination". Vol. 37, No. 7. Soviet Journal Optical
Technology, (URSS).
- Vargin, V. V., 1968. "Silver Chloride Photochromic
Glasses". Pag. 38-44, Vol. 35, No. 1. Soviet Journal
of Optical Technology, (URSS).