



Nanopartículas De Óxido De Zinc Dopadas Con Co, Cr, Fe, Mn y Ni. Propiedades Y Aplicación En La Degradación Fotocatalítica De Compuestos Orgánicos Contaminantes

Manuel Fernando Acosta Humánez

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2022

Nanopartículas De Óxido De Zinc Dopadas Con Co, Cr, Fe, Mn y Ni. Propiedades Y Aplicación En La Degradación Fotocatalítica De Compuestos Orgánicos Contaminantes

Manuel Fernando Acosta Humánez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería–Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:

Dr. Ovidio Almanza Montero

Línea de Investigación:

Soluciones Tecnológicas e Investigación para la Industria

Grupo de Investigación:

Grupo de Física Aplicada

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2022

Wo ein Wille ist, ist auch ein Weg
(Donde hay voluntad, existe un camino)

Proverbio alemán

A mi madre, Carmen Humánez de Acosta, mi amiga, confidente, mi universo, quien hizo que todo esto fuera posible, y mucho más.



Declaración de obra original

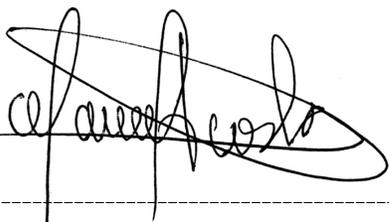
Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. “Reglamento sobre propiedad intelectual” y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Manuel Fernando Acosta Humánez', written over a horizontal dashed line.

Manuel Fernando Acosta Humánez

Fecha: 12 de septiembre de 2022

Agradecimientos

- ★ A *Dios*, por haberme dado la fuerza, tranquilidad, resistencia, mi amor por estudiar, por ayudar a mi prójimo, por ser servicial, y más virtudes que no sólo nacieron conmigo, sino que en el tiempo y con la experiencia, y a pesar de las vicisitudes de la vida, afloraron en mí.
- ★ A mi padre *Manuel Acosta Ensuncho*, mis hermanos *Primitivo Acosta-Humánez*, *Sandro Acosta Humánez* y *Rocío Acosta Humánez*, por todo su apoyo durante esta nueva etapa en mi vida. A ti *Jesús David Acosta Humánez*, aunque pase el tiempo, siempre estarás en mis pensamientos.
- ★ A mis sobrinos *Angie Marcela Acosta Maldonado*, *Sergio Gabriel Acosta Maldonado*, *Victoria Acosta-Humánez Morillo*, *Datiela Acosta-Humánez Morillo*, *Eliana Acosta-Humánez Morillo*, *Isaías Acosta-Humánez Morillo* y *Lucía Murtagh* por haber sido un motor en este tiempo que tuve, lamentablemente sin ellos, pero en mi corazón estuvieron presentes todo el tiempo, y lo estarán aunque no lo demuestre, y son demasiado importantes para mí.
- ★ A mis cuñados, *Greisy Morillo* y *Sean Murtagh*, por todo el apoyo recibido en esta etapa de mi vida.
- ★ A mi segunda mamá, *Doris Padilla*, mi segunda madre, quien nunca dudo de mí, de mis capacidades, y mi padrino *Antonio Sierra*, siempre estuvieron ahí para mí, personas que siempre desde mi infancia siempre estuvieron, y de una u otra forma, forjaron mi carácter. A las que considero como mis hermanas, *Ileana Sierra Padilla* y *Angela Sierra Padilla*, por ser también un apoyo y personas muy importantes para mí. Al compa *Andrés Doria* por su apoyo. A este angelito, *Fátima Doria Sierra* también muchas gracias.
- ★ De igual forma, expreso mi agradecimiento y gratitud a *Juan Ruíz*, *Rina Ramos*, *Vanesa Ruíz Ramos* y *Dayana Ruíz Ramos* por todo su apoyo en todo este tiempo.

- ★ A mis ahijadas *Abril Negrete Ruíz* y *Luciana Perales Berrocal* por ser motivación, para seguir adelante, de lo que fue toda esta empresa.
- ★ A mis compadres, *Nestor Perales* y *Luz Estela Berrocal Banda*, *Pamela Ruíz Ramos* y *Daniel Negrete*, por su apoyo, y no sólo eso, sino por entender que mis desapariciones no fueron algo fortuito, he aquí el fruto de esa situación.
- ★ Al profesor y amigo *Rosbel Jiménez*, por todos esos valiosos momentos durante mi estancia en el doctorado, su grandiosa ayuda no sólo académica, sino emocional, haber sido, y ser en tiempo presente, ser un enorme apoyo para mí, y ante todo, su hermosa amistad; asimismo, agradezco a su familia también por el apoyo y ánimo recibido. A *Doña Ana Vergara*, *Tatiana Jiménez Vergara* y *Luz Karime Jiménez Vergara*. A *Eylin Jiménez Vergara* por todo su inconmensurable apoyo.
- ★ A *Mónica Latorre*, amigos desde el pregrado, en las cuales pasamos momentos buenos, otros no tanto, estaré agradecido siempre por su amistad, constante apoyo, ánimos, durante todo este tiempo, no sólo durante el doctorado.
- ★ A *Oscar Vergara*, mi compañero de pregrado, un valioso amigo, un hermano, que jamás me dejó solo en esta empresa, para tí compadre, y tu hermosa familia, muchas gracias.
- ★ A mi entrañable amigo, *Jorge Contreras[†]*, que te fuiste demasiado pronto, por tu constante apoyo, que en vida, siempre me diste, aun cuando a la larga decías que no entendías, siempre estabas conmigo, y todavía, siento que lo estás. Amigo mío, no sabes cuánto te extraño y me hubiese gustado tanto que estuvieses en este gran momento de mi vida.
- ★ A mi gran amiga *Kelly Hernández*, por su inconmensurable apoyo, durante mi estancia en Bogotá, no sólo eso, su enorme apoyo desde que nos conocimos, a tí, muchas gracias.
- ★ A *Lina Gulfo*, por su apoyo constante durante el doctorado (e incluso cuando nos conocimos, antes de este paso), su paciencia, siempre estaré agradecido (*Reddite ergo quae sunt Caesaris*).
- ★ A mis amigos desde hace muchos años, pero no son tantos, *Carlos Lacera*, *Angela Solano* y *Andrea Dueñas*, gracias por todo el apoyo y ánimo recibidos de su parte.
- ★ A mi amiga *Vanessa Villadiego*, por todo su apoyo, entereza, por ser un pilar para mí, en tantos momentos en que sentía desfallecer.

- ★ A mis amigos, valiosos amigos de Montería, que he conocido y reafirmado amistad en todo este tiempo, *María Consuelo Villadiego, Luisa Salgado, Ana Salgado, Isabel de la Ossa, Adriana Madero, Leonor Angulo, Eduar Anaya y Jorge Romero*, gracias a ustedes por su apoyo.
- ★ A *Gysany Banquet, Cristina Miranda, Diana Galván y Danubis Torres*, personas que desde hace mucho tiempo han estado pendientes de mí, en esta empresa, muchas gracias.
- ★ A mis amigos del *departamento de Química en la Universidad de Córdoba*, *Ana Ortega, Arcadio Almanza y Luis Felipe Guzmán*, por su entereza y amistad, no sólo durante este tiempo que emprendí este viaje de conocimientos, sino desde que empecé el pregrado en Química. De igual forma, agradezco a *Cecilia Caballero, Rubén Montenegro y Diana Pizarro* por su ánimo y apoyo.
- ★ A personas maravillosas que en mi estancia en la Universidad de Córdoba tuve la alegría de conocer, gracias a ustedes por todo su apoyo y ánimos: *Angélica Benítez, Sofía Durango, María Cristina Tirado, Ornela Villarreal, Caroline Zabala, Lilibeth Soto, Daniela Martínez y María Isabel Díaz*.
- ★ A esas personas maravillosas que conocí en UPB Montería, y seguimos en contacto, gracias totales por su apoyo: *Omar Díaz, Richard Crawford, Oscar Fuentes, Miguel Montoya, Vanessa Villadiego y Genhli Yánez*.
- ★ A personas valiosas que uno se encuentra, por casualidades de la vida, *Laura Hill, Valeria Monsalve y Valentina de León*, muchas gracias por su apoyo.
- ★ A mis estudiantes de pregrado en la *Universidad de Córdoba*, *Yeison Yánez* (Física), *María Camila López* (Química), *Samir Agámez* (Física) y *Ana Ruiz* (Física). De igual forma, a *Jorge Tovar* de la Universidad de Sucre (Lic. En Física) por esos pocos momentos de esparcimiento, así como de academia.
- ★ A *Eduar Carvajal*, por todo su apoyo incondicional y amistad desde que nos conocimos hace tiempo ya, así como recibirme en São Carlos, Brasil para mi primera estancia doctoral. De igual forma, agradezco a *Diana Tabora, Yiseth Ávila y Jany Luz Alarcón* por su apoyo en los momentos complicados durante este último año.
- ★ A *Mauricio García*, colega y amigo desde hace varios años, su apoyo y amistad han sido y

serán valiosos para mí, no sólo en esta etapa de mi vida, sino desde hace tiempo, de igual manera con su maravillosa familia.

- ★ A mis amigos *Genhli Yánez* y *Arly Martínez*, por su enorme apoyo y ánimos desde hace mucho tiempo, amistad y resiliencia en los tiempos difíciles. Asimismo, agradecido con sus respectivas familias por su apoyo y amistad.
- ★ A mi director de tesis, el profesor *Ovidio Almanza*, el cual empezamos a trabajar en 2011, para la tesis de *Maestría en Ingeniería–Materiales y Procesos*, trabajo del cual surgieron muchos aprendizajes y temas interesantes por incluir, realizadas ahora en el *Doctorado en Ingeniería–Ciencia y Tecnología de Materiales*. A usted gracias por abrimme las puertas del *Laboratorio de Resonancia Paramagnética Electrónica*, así como del *Grupo de Física Aplicada*, adscritos a *departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá*. De igual manera, le agradezco enormemente las enseñanzas recibidas, dentro y fuera de la academia, en todo este tiempo, y espero que sea por muchos años más.
- ★ A *Paula Garcés*, por todo su apoyo y entereza desde que nos conocimos en mi maestría, a tí muchas gracias.
- ★ A mis amigos *María Alejandra Quiroga Fandiño*, *Cristian Quiroga Fandiño*, *Dolly Garzón*, *Juan Lozano*, *Sebastián Lozano Fandiño*, *Yolanda Fandiño* y *Yenifer Peña Fandiño*, por haberme adoptado en su maravillosa familia. De igual forma, agradezco enormemente a *Raúl Peña* y *Yuly Cipagauta*.
- ★ Y para tí, que es merecido un aparte, *Mercedes Fandiño*, mi mamá adoptiva, mi amiga, mi confidente, en todo este tiempo, un apoyo enorme para mí, en tantos momentos desde que me vine a estudiar, te estaré agradecido toda mi vida.
- ★ A *William Cortés* y *Javier Niño*, compañeros del doctorado y amigos, por su apoyo, y sobre todo su amistad.
- ★ A los amigos que hice en Bogotá durante todo este tiempo, *Laura Aldana*, *Santiago Cortés*, *Leonardo Cruz*, *Valentina Borrero*, *María Fernanda Escandón* y *Vivian Fierro*, por su apoyo y esos valiosos momentos.
- ★ A *Paula Cantor*, por todo su apoyo, entereza, por ser un pilar para mí, en tantos momentos complicados durante la etapa final de esta empresa.

- ★ A mis valiosos amigos que hice en mi última estancia en Brasil, *Jonathan Ordóñez, Diana Suárez y Vanessa Kramer*, por esos maravillosos momentos, una maravillosa experiencia de vida y de amistad.
- ★ Al profesor *Claudio Magon*, por su valiosa ayuda durante mi estancia en São Carlos, Brasil, al abrirme las puertas del *Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica*, adscrito al *Instituto de Física de la Universidade de São Paulo*, sede São Carlos (SP), sino también sus enseñanzas y conocimientos, los cuales me transmitió, no sólo de la academia, sino de la vida misma.
- ★ A mis compañeros del grupo APRENA, *Jhonatan Parra, Sahra Rincón, Nestor Mendieta y César Franco*, por su apoyo durante mi corta estancia en el grupo, esos pocos momentos, pero valiosos para mí.
- ★ Al profesor *Carlos Guerrero*, coordinador del grupo de investigación Aprovechamiento de Recursos Naturales (APRENA) del departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá, por su valiosa ayuda con respecto al uso del laboratorio para la síntesis de los materiales, así como durante los ensayos fotocatalíticos.
- ★ Al *Laboratorio de Suelos y Aguas* de la *Universidad de Córdoba*, por su valiosa ayuda con la realización del análisis químico.
- ★ A la *Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá*, el cual me acogió en su seno desde que inicié la *Maestría en Ingeniería–Materiales y Procesos*, y pude continuar con el *Doctorado en Ingeniería–Ciencia y Tecnología de Materiales*, hasta su culminación.
- ★ A la *Dirección de Investigaciones de la Sede Bogotá (DIEB)*, por el apoyo recibido a través del proyecto No. 41469.
- ★ Al *Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación Francisco José de Caldas (Colciencias)*, que luego se transformó en el *Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación*, con su convocatoria de doctorados nacionales, del cual fui beneficiario del crédito condonable con la convocatoria No. 647 de 2014, y terminé con el reglamento único de condonación, administrada por *Colfuturo*, con el cual pude realizar mis estudios doctorales.
- ★ Al equipo de trabajo, que montaron la página Web sobre temas de diagramas y cosas generales en L^AT_EX, www.texample.net, [stackoverflow](http://stackoverflow.com/) (<https://stackoverflow.com/>), LaTeX.org (<https://>

[//latex.org/forum/](https://latex.org/forum/)) y de la comunidad TeX – LaTeX Stack Exchange (<https://tex.stackexchange.com/>), de la cual obtuve información valiosa y del cual aprendí a hacer mis propios diagramas, así como otros conocimientos aplicados a cosas vectoriales en L^AT_EX, aplicadas durante todo el doctorado, y por supuesto, a esta tesis.

- ★ A todas las personas que, de una u otra forma, hicieron posible que haya realizado este importante logro en mi vida, y no porque no las recuerde, en mi corazón estarán siempre. A todos ellos, así como a las personas y entidades aquí citadas, gracias totales.

Resumen

Nanopartículas De Óxido De Zinc Dopadas Con Co, Cr, Fe, Mn y Ni. Propiedades Y Aplicación En La Degradación Fotocatalítica De Compuestos Orgánicos Contaminantes

En esta tesis doctoral, se realizó la síntesis, caracterización y aplicación de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con metales de transición (M), tales como cobalto (Co), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn) y níquel (Ni), resultando en la fórmula nominal no estequiométrica $Zn_{1-x}M_xO$. La preparación de estos materiales se llevó a cabo mediante el método sol-gel, ruta citrato, a una temperatura de calcinación de $600\text{ }^\circ C$ y relación molar de dopado x de 0,01 a 0,05 (1–5 % at.). La caracterización fue llevada a cabo mediante diversas técnicas experimentales.

El análisis químico, con el cual pudo determinarse la concentración de los metales dopantes y el zinc, así como el valor experimental x de la relación molar de dopado para todas las muestras calcinadas, pudo ser obtenido mediante dos de las técnicas usadas en análisis químico: las espectroscopías de absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X (XRF). Los valores de x experimentales estuvieron cerca a los valores de la relación molar de dopado obtenidos teóricamente. La morfología de las partículas obtenidas se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Por espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se observaron los modos vibracionales asociados a la adsorción de gases (CO_2 y NO_2), grupos funcionales y residuos orgánicos mediante el modo característico del grupo $-CH_2-$, en el caso de los materiales calcinados, provenientes de la síntesis. El modo vibracional atribuido al enlace Zn–O se ensanchó con el metal dopante y la relación molar de dopado x , comparado con la misma señal de la muestra ZnO; la banda en FTIR asociada al tetraedro de Zn–O disminuyó con el incremento de x , para cada metal dopante. Por espectroscopía Raman, se evidenciaron los modos vibracionales característicos del óxido de zinc, que tuvieron ligeros desplazamientos con la introducción del metal dopante M. El modo E_2^{high} fue el modo vibracional más intenso en todas las muestras. Se hizo deconvolución de

las señales tal como se mostró con los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$.

El estudio estructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). Se evidenció la formación de una única fase cristalina, tipo wurtzita característica del óxido de zinc, evolucionando desde sus materiales precursores. Se dieron desplazamientos leves de los picos de difracción observados en las muestras dopadas comparadas con los picos en el ZnO, mostrando la introducción de los metales en la estructura cristalina del óxido de zinc. La orientación preferencial de crecimiento cristalino $TC(hkl)$ mostró que hubo un cambio en la preferencia de crecimientos de los cristales, pasando de la dirección del plano (101) del ZnO a la dirección del plano (100) para el ZnO dopado con Co y Cr y la dirección de los planos (100) y (002) en muestras dopadas con Fe y Mn. Para las muestras dopadas con Ni los cristales muestran preferencias de crecimiento en la dirección del plano (002). Los parámetros de red de la estructura wurtzita de los materiales sintetizados se determinaron usando la metodología Rietveld. Los parámetros de red evaluados, como a , c , u , c/a , V y R estuvieron dentro de lo reportado en la literatura para este tipo de materiales, mostrando ligeros desplazamientos de la estructura cristalina del ZnO ideal. De igual manera ocurrió con los parámetros de distorsión del tetraedro $Zn(M)O_4$. Se evaluó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer reportando dimensiones del orden nanométrico. Por la ecuación de Williamson–Hall se determinaron de manera simultánea el tamaño de cristal y microtensiones. Las microtensiones halladas se asociaron al gradiente estequiométrico causado por el dopado sustitucional de los metales M.

Las propiedades ópticas de los materiales sintetizados se determinaron mediante las espectroscopías de fotoluminiscencia y de ultravioleta–visible en reflectancia difusa (UV–Vis DRS). Por ultravioleta–visible, en todas las muestras se reportaron las señales asociadas a la transición d–d del óxido de zinc. Señales asociadas a cada metal dopante M aparecieron y se incrementaron con el valor de x . La simetría fue tetraédrica para las muestras dopadas con Co, Fe, Mn y Ni, octaédrica para Cr y Ni. En la parte de reflectancia difusa, estas mediciones fueron útiles para determinar los valores de energía de la banda *gap*, mediante la función de Kubelka–Munk. Los valores de *gap* evidenciaron que no hubo confinamiento cuántico, por lo que las modificaciones en la banda *gap* se debieron al dopado metálico. La mayoría de las muestras presentaron desplazamientos al rojo, siendo muy evidente en las muestras de ZnO con Co. las transiciones excitónicas, sólo en el caso de las muestras de ZnO dopadas con Co, la longitud de onda asociada se incrementó al punto de pasar de la región del UV a la región del visible, con el incremento de la relación molar de dopado x .

Para las demás muestras, se tuvieron pequeños aumentos en los valores de la longitud de onda, pero dichos valores se mantuvieron en la región del UV, al igual que la muestra de ZnO sin dopar. En el caso de la fotoluminiscencia, los espectros medidos mostraron la formación de especies reactivas reportadas para el óxido de zinc. Entre estas las señales asociadas estuvieron las vacancias de oxígeno y zinc (V_O , V_{Zn}), los intersticios y antisitios de oxígeno (O_i , O_{Zn}) y por supuesto las transiciones excitónicas. Algunas muestras presentaron el intersticio de oxígeno cargado negativamente (O_i^-).

La estructura local de los metales dopantes en el óxido de zinc se estudió por espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR). En el caso de la muestra de óxido de zinc tomada como control, no existió señal EPR alguna que pudiera estar asociada a radicales libres presentes en el material sintetizado. En el caso de las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto, estas muestras pudieron ser ajustadas con un Hamiltoniano de espín el cual contenía los elementos matriciales de la interacción Zeeman y desdoblamiento a campo cero, en una configuración puramente axial, indicando que los átomos de cobalto se introdujeron en la estructura del ZnO en esta simetría. En el caso de las muestras de ZnO dopadas con cromo, con un valor de espín $S = 3/2$ y valores de g tomado como isotrópico, la simetría donde se alojó este metal dopante es axial, con ligeras deformaciones rómbicas. Todas las señales se asociaron a los iones de cromo en la estructura del ZnO. Para las muestras de óxido de zinc dopadas con hierro, los espectros se ajustaron con un Hamiltoniano de espín que contenía un valor de espín $S = 5/2$, valores isotrópicos de g , y valores que dan cuenta de una interacción dipolar responsable del desdoblamiento a campo cero). Las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeso fueron simuladas exitosamente con un Hamiltoniano de espín que contenía las interacciones Zeeman electrónica, acoplamiento hiperfino y parámetro de desdoblamiento de campo cúbico de cuarto orden, representado por los parámetros a y F . Los valores de g se tomaron como isotrópicos, los parámetros de desdoblamiento a campo cero (ZFS) D y E fueron iguales para todas las muestras dopadas. Por último, cuando se estudiaron las muestras de óxido de zinc dopado con níquel, fueron simuladas usando el Hamiltoniano de espín teniendo en cuenta que los valores de g y A son anisotrópicos. Dados los valores de los parámetros D y E , los iones de níquel estarían presentes en simetría axial. No se observó la presencia de donores superficiales.

La aplicación de los materiales obtenidos se llevó a cabo usando ensayos de fotodegradación de un compuesto orgánico contaminante: colorante rojo Congo (RC). Las curvas de degradación de todos los materiales sintetizados mostraron la disminución de la concentración del colorante

en función del tiempo. Dicha disminución fue mayor para las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto. El resto de muestras dopadas presentaron un comportamiento similar a cuando se usó la muestra de ZnO. Una alta eficiencia fotocatalítica se presentó para las muestras de ZnO dopado con Co. El modelo cinético usado para la evaluación de la velocidad de reacción y tiempo de consumo del colorante fue el de pseudo–primer orden.

Palabras clave: absorción atómica (AAS), cinética química, degradación fotocatalítica, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, espectroscopía ultravioleta visible con reflectancia difusa (UV–Vis DRS), fluorescencia de rayos X (XRF), fotocátalisis, fotoluminiscencia (PL), Hamiltoniano de espín, método sol–gel, microscopía electrónica de barrido (SEM), nanopartículas, resonancia paramagnética electrónica (EPR), rojo Congo (RC), wurtzita, ZnO, ZnO dopado con metales de transición.

Abstract

Zinc Oxide Nanoparticles Doped With Co, Cr, Fe, Mn And Ni. Properties And Application In Photocatalytic Degradation Of Polluting Organic Compounds

In this doctoral thesis, synthesis, characterization, and application of zinc oxide nanoparticles doped with transition metals (M), such as cobalt (Co), chromium (Cr), iron (Fe), manganese (Mn), and nickel (Ni), were studied. Samples were written as $Zn_{1-x}M_xO$. The preparation of these materials were carried out by the sol-gel method, citrate route, at a calcination temperature of $600\text{ }^{\circ}C$ and a molar doping ratio x of 0.01 to 0.05 (1–5 at. %).

Characterization was carried out using various experimental techniques. The chemical analysis was obtained through two techniques: atomic absorption spectroscopy (AAS) and X-ray fluorescence (XRF). The experimental x values were close to the theoretically x values. The morphology of the particles was observed by scanning electron microscopy (SEM). By Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were observed the vibrational modes which were associated to gas adsorption (CO_2 and NO_2), functional groups and organic residues. The vibrational mode attributed to the Zn–O bond was broadened with the kind of dopant metal and the molar ratio x , compared to the same signal from the ZnO sample; the FTIR band associated with the Zn–O tetrahedron decreased when x increase. Raman spectroscopy revealed the characteristic vibrational modes of zinc oxide, which had slight shifts with introduction of M doping metal. The E_2^{high} mode was the most intense vibrational mode in all samples. The Raman signals were deconvoluted as shown with $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$, and $E_1(LO)$ vibrational modes.

The structural study was performed by X-ray diffraction (XRD). The formation of a single crystalline phase, type wurtzite was evidenced, evolving from its precursor materials. There were slight displacements of the diffraction peaks observed in the doped samples compared to the same peaks in ZnO, showing metals introduction in the crystal structure of zinc oxide. The preferential orientation of the crystals growth, $TC(hkl)$, showed that there was a change in the crystalline

growing preferential direction from (101) plane direction for ZnO to (100) plane direction for Co and Cr doped ZnO samples, and (100) and (002) direction planes for Fe and Mn doped ZnO samples. For Ni–ZnO samples, the crystals showed growing preferential in the (002) plane direction. The lattice parameters of wurtzite structure for synthesized materials were determined using the Rietveld methodology. Lattice parameters a , c , u , c/a , V and R were evaluated for a type wurtzite structure, and these values were within those reported in the literature, showing slight displacements of the crystalline structure compared with an ideal ZnO structure. The same behavior was evidenced with the $\text{Zn}(\text{M})\text{O}_4$ tetrahedron distortion parameters. Crystal size was evaluated using Scherrer's equation, reporting dimensions of the nanometric order. Using the Williamson–Hall equation, the crystal size and microstrains were determined simultaneously. The microstrains found were associated with the stoichiometric gradient caused by the substitutional doping of metals M.

The optical properties of the synthesized materials were determined by photoluminescence and diffuse reflectance ultraviolet–visible spectroscopy (UV–Vis DRS). By ultraviolet–visible spectroscopy, d–d transition of zinc oxide was reported in all samples. Signals associated with each dopant metal M were present and increased with the x molar ratio value. Symmetry for synthesized samples was tetrahedral for Co, Fe Mn and Ni doped ZnO, and octahedral for Cr and Ni doped ZnO samples. Diffuse reflectance measurements were useful to determine band gap energy values, through the Kubelka–Munk function. The gap values showed that there was no quantum confinement, so the changes in the band gap were associated to metal doping. Most of the samples presented red shifting, being very evident in Co doped ZnO samples. The excitonic transitions, only in Co doped ZnO samples, was in the visible region. In the case of photoluminescence, the measured spectra showed the formation of reactive species reported for zinc oxide. Among these, the associated signals were the oxygen and zinc vacancies (V_{O} , V_{Zn}), oxygen interstices and anti-sites (O_i , O_{Zn}) and the excitonic transitions. Some samples showed the negatively charged oxygen vacancy (O_i^-).

The local structure, where the dopant metals in the zinc oxide is host matrix, was studied by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. In the case of the zinc oxide sample taken as a control, there was no EPR signal that could be associated with free radicals present in the synthesized material. In the case of the cobalt–doped zinc oxide samples, these samples could be fitted with a spin Hamiltonian which contained the matrix elements of the Zeeman interaction and zero–field splitting, in a purely axial configuration, indicating that the atoms of cobalt were

introduced into the ZnO structure in that symmetry. In the case of the chromium doped ZnO samples, with a spin value $S = 3/2$ and g values taken as isotropic, the symmetry where this dopant metal was lodged is axial, with slight rhombic deformations. All signals were associated with chromium ions in the ZnO structure. For the iron-doped zinc oxide samples, the spectra were fitted with a spin Hamiltonian containing a spin value $S = 5/2$, isotropic g values and dipole interaction parameters responsible for splitting at zero field. The manganese-doped zinc oxide samples were successfully simulated with a spin Hamiltonian containing the electronic Zeeman interactions, hyperfine coupling and fourth-order cubic field splitting parameter, represented by a , F parameters. g -values were taken as isotropic, the zero-field splitting (ZFS) parameters D and E were the same for all doped samples. When nickel doped zinc oxide samples were studied, they were simulated using the spin Hamiltonian considering that g and A values were anisotropic. Given the parameters D and E values, nickel ions would be present in axial symmetry. The presence of surface donors was not observed.

The application of the obtained materials was carried out using photodegradation tests of a polluting organic compound: Congo red dye (RC). The degradation curves for all the synthesized materials showed a dye concentration decrease as a time function. This decrease was greater for the cobalt-doped zinc oxide samples. Remaining doped samples presented a similar behavior as like ZnO sample. A high photocatalytic efficiency was presented for Co doped ZnO samples. A pseudo-first order reaction kinetic model was used in order to evaluate reaction rate dye consumption time.

Keywords: atomic absorption spectroscopy (AAS), chemical kinetics, Congo red (CR), electron paramagnetic resonance (EPR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nanoparticles, photocatalysis, photoluminescence spectroscopy (PLS), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), sol-gel method, transition metal-doped ZnO, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), wurtzite, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), ZnO.

Contenido

Resumen	XIII
Abstract	XVII
Introducción general	1
1 Aspectos Teóricos	2
1.1 Semiconductores Y Semiconductores Magnéticamente Diluidos	2
1.2 Síntesis De Óxidos Basados En DMS: Proceso Sol-Gel	5
1.3 Análisis Químico Y Morfología: Espectroscopía De Absorción Atómica, Fluorescencia De Rayos X y Microscopía Electrónica De Barrido	6
1.3.1 Espectroscopía De Absorción Atómica	6
1.3.2 Fluorescencia De Rayos X	6
1.3.3 Microscopía Electrónica De Barrido	6
1.4 Espectroscopía Vibracional	7
1.4.1 Espectroscopía Infrarroja	7
1.4.2 Espectroscopía Raman	7
1.5 Difracción De Rayos X	7
1.6 Estudio Óptico: Espectroscopía De Ultravioleta – Visible y Fotoluminiscencia	8
1.6.1 Espectroscopía UV-Vis Con Reflectancia Difusa	8
1.6.2 Fotoluminiscencia	8
1.7 Resonancia Paramagnética Electrónica	8
1.8 Materiales Semiconductores Y Fotocatálisis	10
Referencias	12

2 Aspectos Experimentales	15
2.1 Diseño Experimental Como Planeación Del Experimento	15
2.1.1 Arreglo Experimental	15
2.1.2 Aleatorización Y Reducción Del Error Experimental	16
2.1.3 Escogencia De Parámetros De Síntesis Para $Zn_{1-x}M_xO$	17
2.2 Síntesis De Los Nanomateriales	20
2.2.1 Síntesis Del Óxido De Zinc (ZnO)	20
2.2.2 Síntesis Del Óxido De Zinc Dopado Con $M = Co, Cr, Fe, Mn, Ni$	24
2.3 Análisis Químico (Espectroscopía De Absorción Atómica, Fluorescencia De...	26
2.3.1 Análisis Químico	26
2.3.2 Medición Espectroscópica	27
2.3.3 Microscopía Electrónica De Barrido	28
2.3.4 Espectroscopía Vibracional: Espectroscopía Infrarroja y Raman	28
2.4 Difracción De Rayos X	28
2.5 Espectroscopía Óptica: Espectroscopía De Ultravioleta–Visible Con Reflectancia...	29
2.5.1 Espectroscopía De Ultravioleta–Visible Con Reflectancia Difusa	29
2.5.2 Espectroscopía De Fotoluminiscencia	30
2.6 Resonancia Paramagnética Electrónica	30
2.7 Actividad Fotocatalítica	31
2.7.1 Colorante Orgánico Usado	31
2.7.2 Curva De Calibrado: Concentración Del Rojo Congo	32
2.7.3 Curva De Calibrado Para La Determinación Del Rojo Congo	33
2.7.4 Sistema Fotorreactor–Procedimiento De Medición De La Actividad Foto- catalítica	34
Referencias	36
3 Análisis Químico, Morfología Y Espectroscopía Vibracional	39
3.1 Análisis Químico	39
3.1.1 Concentraciones De Los Metales Dopantes Y Zinc	39
3.1.2 Determinación Experimental De La Relación Molar De Dopado x	41
3.2 Microscopía Electrónica De Barrido	44

3.3	Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier	51
3.3.1	Espectros FTIR De Los Materiales Precursores	51
3.3.2	Espectros FTIR De Los Materiales Calcinados	55
3.4	Espectroscopía Raman	62
3.4.1	Modos Vibracionales del ZnO	62
3.4.2	Espectros Raman Para Los Materiales Calcinados	64
3.5	Conclusiones	73
	Referencias	74
4	Propiedades Estructurales: Difracción De Rayos X	80
4.1	Identificación De Fases	81
4.1.1	Materiales Precursores	81
4.1.2	Materiales Calcinados	82
4.2	Desplazamiento De Los Picos De Difracción	88
4.3	Orientación Preferencial Cristalina	89
4.4	Parámetros De Red	94
4.4.1	Parámetros De Refinamiento	94
4.4.2	Parámetros De Red a Y c	96
4.4.3	Parámetro u Y Relación Axial c/a	100
4.4.4	Volumen De Celda V	103
4.4.5	Distorsión De La Celda R	106
4.4.6	Parámetros Geométricos Del Tetraedro MO_4 : $R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ Y $\theta(\delta)$	108
4.5	Tamaño De Cristal Y Microtensiones	113
4.5.1	Anchos Integrales	113
4.5.2	Tamaño De Cristal Mediante La Ecuación De Scherrer	115
4.5.3	Tamaño De Cristal Y Microtensiones Por La Ecuación de Williamson-Hall	119
4.6	Conclusiones	122
	Referencias	123
5	Propiedades Ópticas: UV-Vis DRS Y PL	128
5.1	Espectroscopía Ultravioleta – Visible Con Reflectancia Difusa	129
5.1.1	Espectros En Absorbancia	129

5.1.2	Espectros En Reflectancia (R_{∞})	139
5.1.3	Determinación Del Gap : Ecuación De Kubelka–Munk	143
5.2	Fotoluminiscencia	153
5.2.1	Espectro PL Material De Referencia (Monocristal De ZnO)	153
5.2.2	Espectros PL Muestras Sintetizadas	160
5.3	Conclusiones	171
	Referencias	173
6	Propiedades Magnéticas: Resonancia Paramagnética Electrónica	180
6.1	Óxido De Zinc (ZnO)	181
6.2	Óxido De Zinc Dopado Con Cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$)	183
6.3	Óxido De Zinc Dopado Con Cromo ($Zn_{1-x}Cr_xO$)	189
6.3.1	Muestras ZCr _x 600 $x = 2, 3, 4$ y 5 % at	192
6.4	Óxido De Zinc Dopado Con Hierro ($Zn_{1-x}Fe_xO$)	196
6.4.1	Mediciones A Temperatura Ambiente	197
6.4.2	Mediciones A Baja Temperatura	198
6.5	Óxido De Zinc Dopado Con Manganeseo ($Zn_{1-x}Mn_xO$)	204
6.5.1	Medición A Baja Temperatura	207
6.6	Óxido De Zinc Dopado Con Níquel ($Zn_{1-x}Ni_xO$)	214
6.7	Conclusiones	219
	Referencias	222
7	Actividad Fotocatalítica: Degradación De Compuestos Orgánicos Contaminantes (Colorante Orgánico)	227
7.1	Curvas De Degradación Del Colorante Rojo Congo	228
7.2	Eficiencia De La Degradación Fotocatalítica Del Rojo Congo	231
7.3	Cinética De Pseudo–Primer Orden	233
7.4	Conclusiones	241
	Referencias	241
8	Conclusiones generales	244

Lista de Figuras

1-1	Sitios intersticiales en la estructura cristalina hcp, cuya relación axial es $c/a = \sqrt{8/3}$.	3
1-2	Parámetros de red de la estructura wurtzita del ZnO.	3
1-3	Diagrama de la formación de la estructura cristalina para los compuestos $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$	5
1-4	Diagrama esquemático que ilustra el proceso de generación de especies oxidantes en la fotocatalisis del óxido de zinc (ZnO).	10
2-1	Esquema general del dopado sustitucional exitoso con metales.	18
2-2	Rampa programada en la mufla <i>Terrigeno D8</i> . (a) secado a $130\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$, (b) calcinación a $600\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$	23
2-3	Diagrama esquemático de la síntesis del óxido de zinc (ZnO).	24
2-4	Diagrama de flujo para la síntesis de $Zn_{1-x}M_xO$	26
2-5	Estructura química del colorante Rojo Congo.	31
2-6	Espectro UV-Vis medido al reactivo rojo Congo.	31
2-7	Diagrama de flujo curva de calibrado.	33
2-8	Curva de calibrado para la concentración del rojo Congo.	34
2-9	Sistema fotorreactor, espectrofotómetro UV-Vis, plancha de calentamiento y agitación y centrífuga usadas en las mediciones de la concentración del rojo Congo.	35
2-10	Diagrama de flujo procedimiento medición de la actividad fotocatalítica.	36
3-1	Concentraciones reales de cada uno de los metales dopantes del ZnO en función de la relación molar de dopado nominal.	40
3-2	Micrografías SEM para el óxido de zinc (ZnO), a dos profundidades.	45
3-3	Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con cobalto, $Zn_{1-x}Co_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2\text{ }\mu\text{m}$	45

3-4	Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con cromo, $Zn_{1-x}Cr_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$	47
3-5	Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con hierro, $Zn_{1-x}Fe_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$	48
3-6	Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con manganeso, $Zn_{1-x}Mn_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$	49
3-7	Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con níquel, $Zn_{1-x}Ni_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$	50
3-8	Espectros FTIR de los materiales precursores, para una relación molar de dopado $x = 0,01$; así como el material precursor del ZnO.	51
3-9	Espectros FTIR para cada serie de materiales precursores, comparados con el material precursor del óxido de zinc.	53
3-10	Espectros FTIR de los materiales calcinados, para una relación molar de dopado $x = 0,01$; así como el óxido de zinc ZnO.	56
3-11	Espectros FTIR para los materiales calcinados en función de cada metal dopante, comparado con el óxido de zinc.	58
3-12	Modos activos Raman para el óxido de zinc. (a) modo E_2^{low} , (b) E_2^{high} , (c) modo A_1 , (d) modo E_1	63
3-13	Espectro Raman para el óxido de zinc de referencia (monocristal).	64
3-14	Espectros Raman para la relación molar de dopado $x = 0,01$ de todos los metales dopantes, incluido el óxido de zinc.	65
3-15	Espectros Raman para los materiales calcinados en función de cada metal dopante, comparado con el óxido de zinc y el ZnO usado como referencia.	68
4-1	Esquema general de la información obtenida por difracción de rayos X.	80
4-2	Difractogramas de los materiales precursores (para la relación molar de dopado $x = 0,01$), incluido el del óxido de zinc.	81
4-3	Difractogramas de los materiales precursores en función de la relación molar de dopado x y los metales dopantes M.	83
4-4	Difractogramas para los materiales calcinados (relación molar de dopado $x = 0,01$ (1 % at.)).	84
4-5	Resumen difractogramas en función de la relación molar de dopado x	86

4-6	Desplazamiento de los picos de difracción en función de la relación molar de dopado x incluido el ZnO calcinado a la misma temperatura de calcinación.	88
4-7	Orientación preferencial cristalina en función de la relación molar de dopado x para todos los materiales sintetizados.	93
4-8	Gráficas de Rietveld representativas de todos los materiales sintetizados.	94
4-9	Parámetros de red a (\square) y c (\bullet) en función de la relación molar de dopado x para dada uno de los materiales sintetizados.	99
4-10	Relación axial (c/a) (\blacksquare) y parámetro de red u (\bullet) en función de la relación molar de dopado x para dada uno de los materiales sintetizados.	102
4-11	Volumen de celda V (\blacklozenge) para todos los materiales dopados en función de la relación molar de dopado.	105
4-12	Distorsión de la celda R (\bullet) en función de la relación molar de dopado x para dada uno de los materiales sintetizados.	107
4-13	Diagrama esquemático del parámetro R_1 y ángulo θ para el tetraedro ZnO_4 en el cual fue dopado con Mn^{2+}	108
4-14	Parámetros geométricos $R_1(\delta)$ (\blacktriangleright) y $R_2(\delta)$ (\blacktriangleleft) en función de los metales dopantes, para cada valor de la relación molar de dopado.	112
4-15	Parámetro geométrico $\theta(\delta)$ (\blacktriangledown) en función de los metales dopantes, para cada valor x	113
4-16	Tamaño de cristal D_G en perfil Gaussiano (\blacksquare) en función de la relación molar de dopado x	118
4-17	Tamaño de cristal (D_{WH-G} , \square) y microtensiones (ε_G , \circ) para todas las muestras sintetizadas en función del metal dopante y la relación molar de dopado.	121
5-1	Espectros UV-Vis en absorbancia para los materiales dopados a una relación molar de dopado $x=0,01$	129
5-2	Espectros UV-Vis para los materiales dopados en función de cada metal dopante y la relación molar de dopado x	135
5-3	Espectros DRS para los materiales dopados a una relación molar de dopado $x = 0,01$.	139
5-4	Espectros DRS para los materiales dopados.	141
5-5	Gráfica Kubelka-Munk (K-M) representativa para la relación molar de dopado $x = 0,01$	143

5-6	Linealización de la gráfica Kubelka–Munk para la relación molar de dopado $x = 0,01$.	145
5-7	Gráfica Kubelka–Munk en función de la relación molar de dopado x , incluida la muestra de óxido de zinc.	146
5-8	Variación del <i>gap</i> (\bullet) en función de la relación molar de dopado x para los metales estudiados.	149
5-9	(a) Espectro PL del monocristal de óxido de zinc medido. (b) Ajuste (<i>fit</i>) del espectro.	155
5-10	Espectro PL experimental y ajuste de la muestra ZnO sintetizada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$	157
5-11	Ajuste (<i>fit</i>) de los espectros PL para las muestras pertenecientes a la relación molar de dopado $x = 0,01$	160
5-12	Esquema de los niveles de defectos para el óxido de zinc dopado con cobalto.	169
5-13	Espectros PL para todas las muestras sintetizadas en función del metal dopante M y la relación molar de dopado x	170
6-1	Espectro EPR para la muestra de ZnO calcinada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ZnO600).	182
6-2	Espectros EPR medidos a temperatura ambiente de las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto en función de la relación molar de dopado x	183
6-3	Espectro EPR de la muestra ZCo5600 medido a $10\text{ }K$	184
6-4	Espectros EPR medidos a $10\text{ }K$ para todas las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto.	185
6-5	Niveles de energía relativos para un espín $S = 3/2$ y la contribución de desdoblamiento a campo cero rómbica ($ E/D = 0, 1$).	186
6-6	(a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZCo5600, obtenido mediante la función <code>levelsplot</code> . (b) Posición resonante de las líneas permitidas y prohibidas, ángulo θ entre el campo magnético externo aplicada y la dirección z de D . Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: $9,44148\text{ }GHz$.(c) Espectro medido y simulado.	187
6-7	Espectros EPR medidos a temperatura ambiente de las muestras de óxido de zinc dopadas con cromo en función de la relación molar de dopado x	191
6-8	Espectros EPR medidos a $10\text{ }K$ en las muestras de óxido de zinc dopadas con cromo en función de la relación molar de dopado x	192

- 6-9 (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZCr5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función `resfields`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color rosa. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZCr5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función `pepper` de *Easyspin* y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-2). Las líneas azules muestran las transiciones asociadas entre cada nivel energético. 194
- 6-10 Espectro EPR experimental para la muestra ZCr5600, medido a 10 K (color negro, abajo) y simulado (color rojo, arriba, realizada con la función `pepper` de *Easyspin* y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-2)). 195
- 6-11 (a) Diagrama de niveles de energía y transiciones de resonancia para $\theta = 0$ en función del campo magnético, calculado por la función `levelsplot`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Las líneas punteadas marcan la posición de las transiciones permitidas. Los números 1–6 denotan los niveles de energía. (b) Posiciones de las líneas resonantes en función de θ , calculado por la función `resfields`. 197
- 6-12 Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con hierro en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente. 198
- 6-13 Espectros EPR medidos (color negro) y simulado (color rojo) para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro en función de la relación molar de dopado x . Los valores en la parte superior de la gráfica son los valores de g , denominadas con las letras **A–J**. 199

- 6-14 (a) Diagrama de niveles de energía y transiciones de resonancia para $\theta = 0$ en función del campo magnético, calculado por la función *levelsplot*. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Las líneas punteadas marcaron la posición de las transiciones permitidas. Los números 1–6 denotaron los niveles de energía. (b) Posiciones de las líneas resonantes en función de θ , calculado por la función *resfields*. (c) Espectro EPR medido de la muestra ZFe1600 (color negro) y el espectro EPR simulado (color rojo) sujeto a pequeños valores de ensanchamiento isotrópico y ausencia de tensiones. En color azul están graficados las contribuciones parciales simuladas de las transiciones permitidas provenientes de los pares de energía, como se calculó usando la función *pepper*. 203
- 6-15 Diagrama esquemático de los niveles de energía para el ion Mn^{2+} 205
- 6-16 Diagrama esquemático de los niveles de energía para el ion Mn^{2+} 206
- 6-17 Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeso en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente. 207
- 6-18 Espectro EPR medido a 10 K para la muestra ZMn5600. 208
- 6-19 Espectros EPR medidos a diferentes temperaturas para la muestra ZMn5600. 208
- 6-20 Inverso de la línea EPR integrada en función de la temperatura, para todas las muestras dopadas. Las líneas se usaron como guía óptica. 209
- 6-21 Espectro EPR medido a 10 K y simulado para la muestra ZMn5600. 209
- 6-22 (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZMn5600, obtenido mediante la función *levelsplot*. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función *resfields*. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZMn5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función *pepper* de *Easyspin* y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-8)). A usado fue pequeño ($A = 20 G$). 211

6-23	(a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZMn5600, obtenido mediante la función <code>levelsplot</code> . (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función <code>resfields</code> . Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 <i>GHz</i> . (c) Espectro EPR para la muestra ZMn5600, medido a 10 <i>K</i> (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función <code>pepper</code> de <code>Easyspin</code> y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-8). <i>A</i> usado es el obtenido en la simulación de espectro.	213
6-24	Diagrama de niveles de energía para los iones Ni^{2+}	215
6-25	Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente.	215
6-26	Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel en función de la relación molar de dopado x , medidos a baja temperatura.	216
6-27	(a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZNi5600, obtenido mediante la función <code>levelsplot</code> . (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función <code>resfields</code> . Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 <i>GHz</i> . (c) Espectro EPR para la muestra ZNi5600, medido a 10 <i>K</i> (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo), realizada con la función <code>pepper</code> de <code>Easyspin</code> y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-9). La constante hiperfina, <i>A</i> , usada, es la obtenida en la simulación del espectro.	218
7-1	Modelo de cascada (<i>Waterfall</i>) para el desarrollo del proceso fotocatalítico.	228
7-2	Gráficas de concentraciones relativas $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ en función del tiempo, para cada serie de materiales dopados.	229
7-3	Eficiencias del proceso de degradación catalítica del rojo Congo (%) para cada uno de los metales dopantes, con la variación de la relación molar de dopado x	232
7-4	Determinación de la constante aparente de velocidad (k_{ap}) para los materiales sintetizados con relación molar de dopado $x = 0,01$	235
7-5	Constantes aparentes de velocidad (k_{ap}) en función del metal dopante M y la relación molar de dopado x	237

7-6	Variación del tiempo de vida media τ en función del metal dopante y la relación molar de dopado x	240
-----	--	-----

Lista de Tablas

2-1	Diseño experimental para las muestras sintetizadas de $Zn_{1-x}M_xO$	16
2-2	Materiales precursores en la síntesis de $Zn_{1-x}M_xO$	17
2-3	Números de oxidación para los elementos constituyentes de cada uno de los materiales sintetizados.	19
2-4	Radios iónicos de los metales presentes en $Zn_{1-x}M_xO$	20
2-5	Pesos teóricos de todos los reactivos usados en la síntesis en función de la relación molar de dopado x . $r = 2, 3$ y $h = 4, 6, 9$	21
2-6	Espectrómetros usados en la cuantificación de los metales.	27
2-7	Parámetros experimentales para las mediciones por UV-Vis.	30
2-8	Concentraciones del colorante rojo Congo, [RC], para la curva de calibrado a realizar, teniendo en cuenta la concentración de colorante inicial.	32
2-9	Condiciones de medición del ensayo fotocatalítico para todas las muestras.	35
3-1	Valores del factor d_M e inverso ($1/d_M$). Ecuaciones de trabajo para determinar la relación molar de dopado x en función de las moles (η) cada uno de los metales dopantes.	42
3-2	Moles (η) de los metales dopantes M^{n+} y Zn obtenidos de las mediciones experimentales por las espectroscopías de absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X (XRF). La relación molar de dopado teórica (x_t) y experimental (x_{exp}) para todos los materiales sintetizados.	44
3-3	Modos vibracionales encontrados en las muestras de los materiales precursores. . . .	53
3-4	Modos vibracionales encontrados en las muestras de los materiales calcinados. . . .	57
3-5	Modos vibracionales reportados para el óxido de zinc.	67
4-1	Valores de intensidad relativa para los tres picos de difracción más intensos, así como las orientaciones preferenciales cristalinas $TC(hkl)$ de todos los materiales calcinados.	90

4-2	Parámetros de refinamiento (R_P , R_{WP} , R_e , R_B y χ^2) para todas las muestras sintetizadas.	96
4-3	Parámetros de red a y c , con su incertidumbre (Δa , Δc) y porcentaje de error ($\% e a$, $\% e c$), para todas las muestras en estudio.	98
4-4	Parámetros de red u y la relación axial c/a con su incertidumbre (Δu , $\Delta(c/a)$) y porcentaje de error ($\% e u$ y $\% e (c/a)$), para todas las muestras en estudio.	101
4-5	Volumen de celda V , con su incertidumbre (ΔV) y porcentaje de error ($\% e V$), para todas las muestras en estudio.	104
4-6	Distorsión de celda hexagonal R , con su incertidumbre (ΔR) y porcentaje de error ($\% e R$), para todas las muestras en estudio.	106
4-7	Radios iónicos y valores de δ para todos los iones involucrados.	109
4-8	Parámetros geométricos $R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ y $\theta(\delta)$, con su incertidumbre ($\Delta R_1(\delta)$, $\Delta R_2(\delta)$ y $\Delta\theta(\delta)$) y porcentaje de error ($\% e R_1(\delta)$, $\% e R_2(\delta)$ y $\% e \theta(\delta)$), para todas las muestras.	111
4-9	Ancho integral en función de los planos cristalográficos para todas las muestras.	114
4-10	Tamaño promedio de cristal por la ecuación de Scherrer para los perfiles Lorentziano (D_{S-L}), gaussiano (D_{S-G}) y Lorentziano–Gaussiano (D_{S-LG}), así como el parámetro de mezcla η . Incertidumbre (ΔD_{S-G}) y porcentaje de error ($\% e D_{S-G}$) para el perfil gaussiano.	117
4-11	Tamaño de cristal (D_{WH-G}) y microtensiones (ε_G) mediante la ecuación de Williamson–Hall. Incertidumbres (ΔD_{WH-G} y $\Delta\varepsilon_G$) y porcentajes de error ($\% e D_{WH-G}$ y $\% e \varepsilon_G$) para todas las muestras sintetizadas.	120
5-1	Posiciones de las bandas encontradas en los espectros UV–Vis de los materiales sintetizados.	133
5-2	Valor del <i>gap</i> (E_g) con su respectiva incertidumbre (ΔE_g) y el porcentaje de error ($\% e E_g$) para todas las muestras estudiadas, así como el porcentaje de variación del <i>gap</i> para las muestras dopadas con respecto al valor obtenido para el óxido de zinc.	150
5-3	Valor de la longitud de onda (λ) con su respectiva incertidumbre ($\Delta\lambda$) y el porcentaje de error ($\% e \lambda$) para todos los materiales sintetizados.	153

5-4	Parámetros y valores obtenidos del ajuste del espectro del material de referencia (monocristal de ZnO) usando el programa <code>Origin</code> . Los valores de los parámetros χ^2 reducido y coeficiente de correlación R^2 fueron $1,15814 \times 10^{-5}$ y 0,9993 respectivamente.	154
5-5	Parámetros y valores obtenidos del ajuste del espectro de la muestra ZnO600 usando el programa <code>Origin</code> . Los valores de los parámetros χ^2 reducido y coeficiente de correlación R^2 fueron $4,796151 \times 10^{-6}$ y 0,99989 respectivamente.	158
5-6	Posiciones de los picos PL comúnmente reportadas para el ZnO.	159
5-7	Posiciones de los picos λ obtenidos por fotoluminiscencia, número de pico N y energía E , para todos los materiales obtenidos.	161
6-1	Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto.	188
6-2	Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con cromo.	193
6-3	Parámetros de simulación obtenidos que mejor ajustaron con el Hamiltoniano de la ecuación (6-4), para todas las muestras dopadas con Fe.	201
6-4	Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con manganeso.	210
6-5	Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de la muestra de óxido de zinc dopado con níquel al 5 % at.	219
7-1	Valores de la degradación fotocatalítica η_{ZMO} para todas las muestras sintetizadas. $\Delta\eta_{ZMO}$ es la incertidumbre asociada y $e \Delta\eta_{ZMO}$ es el porcentaje de error.	231
7-2	Constante de pseudo-primer orden k_{ap} para todas las muestras sintetizadas. Δk_{ap} es la incertidumbre asociada y $e k_{ap}$ es el porcentaje de error.	236
7-3	Tiempo de vida media τ para todas las muestras sintetizadas. $\Delta\tau$ es la incertidumbre asociada y $e \tau$ es el porcentaje de error.	239

Introducción general

Esta tesis es desarrollada en esta forma: en el capítulo 1 se encuentra lo referente a los aspectos teóricos tomados como base para los conceptos requeridos hacia el entendimiento de la temática estudiada.

En el capítulo 2, se registran los aspectos experimentales realizados, desde el proceso de síntesis de los materiales de ZnO y ZnO dopados con Co, Cr, Fe, Mn y Ni, y la descripción de las mediciones experimentales de las técnicas utilizadas.

En el capítulo 3 se aborda el análisis químico, en el cual se realiza la determinación de los metales por espectroscopía de absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X (XRF), la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía vibracional mediante las espectroscopías infrarroja (FTIR) y Raman.

En el capítulo 4 se abordaron las propiedades estructurales, las cuales fueron estudiadas usando la difracción de rayos X (DRX), tanto para los materiales precursores, como los calcinados.

En el capítulo 5 se mostraron los resultados y respectivos análisis de las propiedades ópticas medidas, mediante las espectroscopías de ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-Vis DRS) y fotoluminiscencia (PL) para los materiales calcinados.

En el capítulo 6 se estudiaron los resultados obtenidos por resonancia paramagnética electrónica (EPR) para los materiales de óxido de zinc dopados con los metales de transición estudiados.

En el capítulo 7 se registraron los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados en la degradación del colorante rojo Congo (RC), mediada por la luz ultravioleta.

En el capítulo 8 se enumeraron las conclusiones generales de la tesis.

1 Aspectos Teóricos

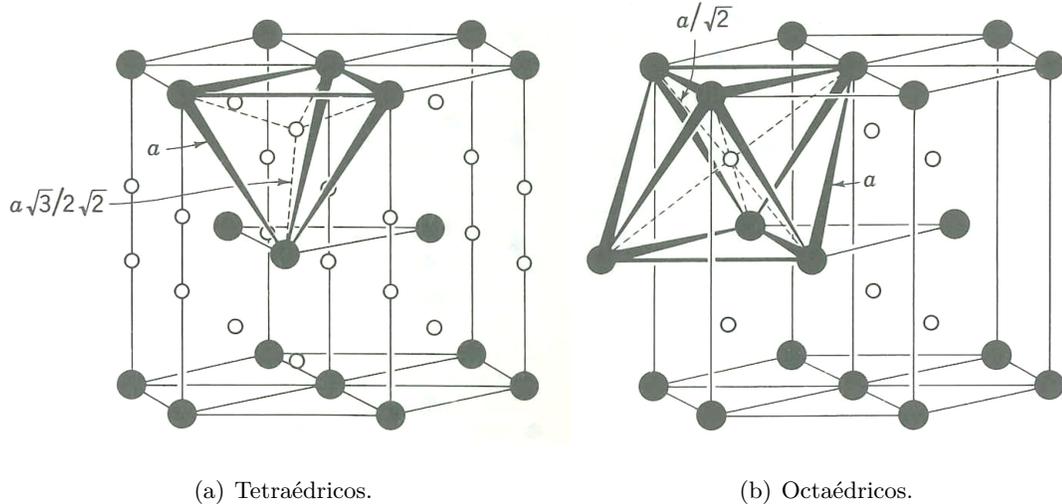
En este capítulo se muestran los conceptos necesarios en los que se ha estructurado la tesis. Conceptos como: que son los materiales semiconductores y cuales los semiconductores magnéticos diluidos (sección 1.1), la síntesis de los óxidos preparados por vía química (sol-gel) (Sección 1.2), la espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos X como métodos de análisis químico y la microscopía electrónica de barrido como método para observar la morfología (Sección 1.3), espectroscopías infrarroja y Raman con el fin identificar los modos vibracionales (Sección 1.4), la estructura cristalina usando difracción de rayos X (sección 1.5) da cuenta de la estructura cristalina usando difracción de rayos X, propiedades ópticas mediante la fotoluminiscencia y espectroscopía de ultravioleta-visible con reflectancia difusa (Sección 1.6), estructura local en la cual se encuentra cada uno de los metales de transición estudiados, realizada mediante la resonancia paramagnética electrónica (Sección 1.7), fueron esbozados en este capítulo. Todos los conceptos anteriores tienen como finalidad correlacionarse con la actividad fotocatalítica (Sección 1.8).

1.1 Semiconductores Y Semiconductores Magnéticamente Diluidos

La estructura cristalina tipo wurtzita del ZnO (grupo espacial $P6_3mc$) puede verse como dos subredes hcp interpenetradas de iones Zn^{2+} y O^{2-} . Ambos iones, Zn^{2+} y O^{2-} , se encuentran coordinados de manera tetraédrica. Sin embargo, los iones zinc sólo ocupan la mitad del sitio tetraédrico disponible. Luego, la estructura del ZnO presenta todos los sitios octaédricos y la mitad de los sitios tetraédricos disponibles, como se muestra en la Figura 1-1. Luego, esto puede explicar que la estructura wurtzita del óxido de zinc pueda ser dopada (Acosta Humánez, 2014; Bindu & Thomas, 2014).

Para el caso del ZnO, su estructura se distorsiona por la modificación de los valores de c/a o del parámetro u (Acosta Humánez, 2014; Morkoç & Özgür, 2009). El parámetro interno u se define como el desplazamiento de la subred del zinc con respecto a la subred del oxígeno, a lo largo del

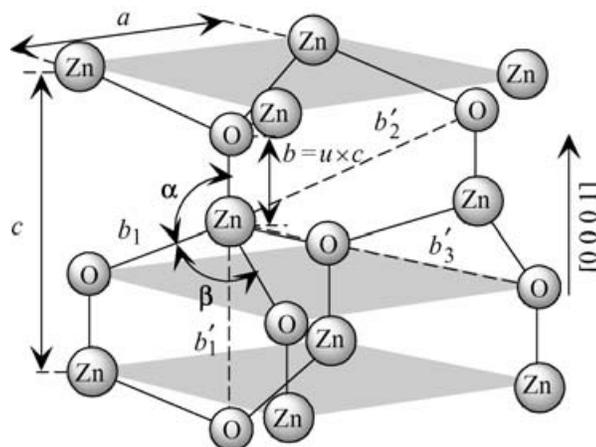
Figura 1-1: Sitios intersticiales en la estructura cristalina hcp, cuya relación axial es $c/a = \sqrt{8/3}$.



Nota: las esferas color negro representan a los átomos de Zn, mientras que las esferas color blanco representan a los sitios de oxígeno. Tomado de Barrett and Massalski (1980).

eje c (Böttcher et al., 2015). De igual forma, puede definirse entonces como la longitud del enlace paralelo al eje c (longitud del enlace anión – catión) dividido por el parámetro c , como se muestra en la Figura 1-2.

Figura 1-2: Parámetros de red de la estructura wurtzita del ZnO.



Nota: tomado de Morkoç and Özgür (2009).

Dicha estructura puede desviarse de lo ideal por la inestabilidad de la red y la ionicidad. Los parámetros de red pueden variar por la presencia de defectos puntuales (Acosta Humánez, 2014; Morkoç & Özgür, 2009).

El desplazamiento de los iones Zn^{2+} a lo largo de la elongación de la celda, se mide por el parámetro u . Este parámetro de red está correlacionado con la relación axial c/a mediante la ecuación 1-1

$$u = \left(\frac{1}{3}\right)\left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (1-1)$$

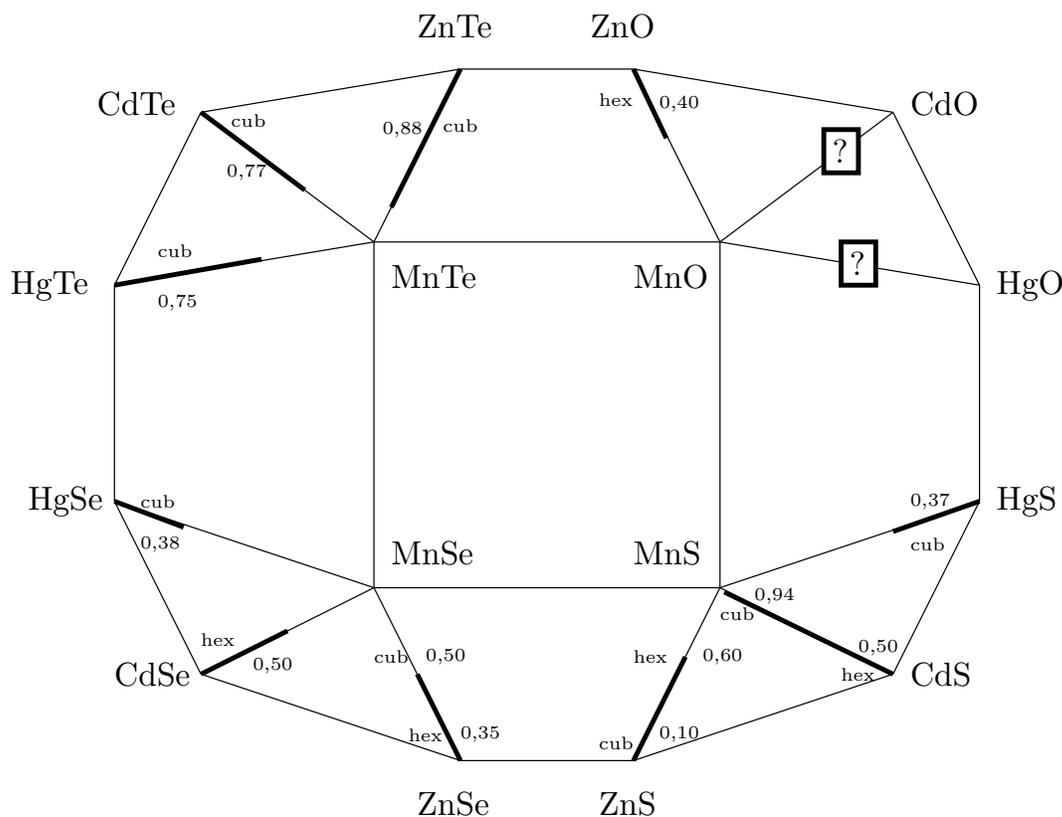
La relación axial ideal $c/a = 1,633$ proviene de la formación de la estructura cristalina con átomos idénticos en una estructura hcp. Al variar átomos en dicha red hexagonal, se forma la estructura wurtzita (Acosta Humánez, 2014; González Swacki & Swacka, 2010).

Las aplicaciones, uso y consumo del ZnO se enfocan en varias aplicaciones industriales, tales como la fabricación de caucho y derivados, activando la vulcanización; en pinturas y revestimientos se ha usado el óxido de zinc durante mucho tiempo como componente activo, siendo el reemplazo del TiO_2 , ya que es menos opaco que este último. Asimismo, el uso en cosméticos del óxido de zinc se ha extendido, ya que no es irritante ni provoca alergias. En medicina, su uso es amplio, tanto en protectores solares (como bloqueador UV) como en talcos y productos que tratan padecimientos en la piel; en odontología, combinado con otros productos, es utilizado como restaurador de prótesis (Barrón Montes, 2014).

Los semiconductores magnéticos son aquellos materiales que exhiben orden magnético espontáneo. El ferromagnetismo, importante para la polarización de espín según sea necesario en la espinelectrónica (o espintrónica), pueden ocurrir por debajo de la temperatura de Curie, la cual es característica de cada material. Estos pueden ser compuestos binarios como el sulfuro de europio (EuS, ferromagnético). Otro tipo de semiconductores magnéticos son aquellos que contienen iones paramagnéticos (típicamente $< 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) o concentraciones x ($x \geq 0,1 \%$ *at.*), tales materiales son denominados semiconductores magnéticos diluidos (DMS) (Grundmann, 2006; Pearton et al., 2003).

Para el caso del manganeso aislado (Mn: $3d^54s^2$), el espín es $S = 5/2$. La mayoría de los metales de transición tiene una configuración que presenta la capa $4s^2$, la cual lo hace isovalente en los compuestos II–VI. Es de notar que el zinc (Zn) tiene la capa $3d$ completa y por lo tanto no tiene espín neto. En la Figura 1-3 se muestra un panorama general de los DMS formados por semiconductores II–VI cuando la impureza magnética es el manganeso (Grundmann, 2006; Kossut & Gaj, 2010). Se puede ver que dependiendo la cantidad de manganeso introducida y sus condiciones de síntesis, se pueden obtener estructuras tipo wurtzita o zincblenda, según sea el caso.

Figura 1-3: Diagrama de la formación de la estructura cristalina para los compuestos $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$.



Nota: las líneas gruesas indican los intervalos de la fracción molar x en la cual se forma una fase homogénea. “hex” y “cub” indican la estructura wurtzita y zincblenda respectivamente (Fukumura et al., 2005; Grundmann, 2006). Los materiales de CdO:Mn y HgO:Mn no fueron reportados por los autores Fukumura et al. (2005). Tomado de Grundmann (2006).

1.2 Síntesis De Óxidos Basados En DMS: Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel es un conjunto de rutas sintéticas que permiten la preparación de materiales con la ventaja de la homogeneidad de estos a nivel atómico, en este caso ZnO y óxido de zinc dopado con metales de transición. Se tienen una serie de pasos, como la elaboración del sol, su transformación en gel debido al incremento de la viscosidad, la eliminación del solvente mediante secado, para su posterior sinterización (donde se da un reordenamiento de los átomos). Esto puede ser explicado de manera detallada en la publicación de Hench y West (Hench & West, 1990).

1.3 Análisis Químico Y Morfología: Espectroscopía De Absorción Atómica, Fluorescencia De Rayos X y Microscopía Electrónica De Barrido

1.3.1 Espectroscopía De Absorción Atómica

La espectroscopía de absorción atómica es una técnica analítica en la que su objetivo es la cuantificación de metales. Se basa en la absorción de energía para un valor de longitud de onda específico. La diferencia de energía entre los niveles atómicos es característico de cada átomo. Con dicha longitud de onda de energía absorbida es posible determinar la concentración de los metales presentes en una muestra, haciendo uso de la ecuación de Beer–Lambert: $A = \varepsilon \cdot b \cdot c$, siendo A la absorbancia, ε el coeficiente de absorción y c la concentración del metal estudiado (Skoog et al., 2001).

1.3.2 Fluorescencia De Rayos X

La espectroscopía de fluorescencia de rayos X es una técnica experimental útil para la cuantificación de elementos químicos. Se basa en la excitación a una determinada longitud de onda, la cual es característica de cada elemento. Con la medición de las intensidades relativas de cada elemento, es posible calcular su concentración (Haschke, 2014). Al igual que en la espectroscopía de absorción atómica, se hace uso de la ecuación de Beer–Lambert.

1.3.3 Microscopía Electrónica De Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización enfocada en la superficie y composición química de las muestras estudiadas. La interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra, genera imágenes de electrones secundarios característicos del material. Con los electrones retrodispersados es posible obtener la composición química de la muestra, mediante la espectrometría de rayos X (Skoog et al., 2006).

1.4 Espectroscopía Vibracional

1.4.1 Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de energía en la región infrarroja del espectro electromagnético, en la que, si la muestra presenta momento dipolar eléctrico, su energía dependerá de los enlaces presentes en el material. Esta espectroscopía se enfoca en la detección de movimientos de los enlaces químicos, generando modos vibracionales (Stuart, 2004).

1.4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman está basada en la dispersión inelástica de haces de luz monocromática, las cuales generan interacciones en la muestra, con una diferencia de energía, con respecto a la luz incidente. En espectroscopía Raman existen tres tipos de interacciones: la dispersión Rayleigh, así como los efectos Raman Stokes y anti-Stokes. En la interacción Rayleigh (elástica), se lleva de un estado fundamental a un estado virtual y se regresa al anterior estado. En la interacción Stokes se pasa en un estado fundamental a un estado virtual y regresa a un estado de energía superior al fundamental. En la interacción anti-Stokes se realiza el salto de un nivel superior a un estado virtual y regresa al estado fundamental. En las interacciones Stokes y anti-Stokes se generan diferencias de energía. Tales diferencias se asocian con los modos vibracionales característicos (Schrader, 2008).

1.5 Difracción De Rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica de suma importancia en la caracterización de materiales, debido a la información que puede brindar: identificación de fases presentes en un material, parámetros de red, tamaño de cristal y microtensiones, entre otros. Se basa en la irradiación con rayos X a una muestra, puede ser monocristal o polvo, donde los rayos se difractan a ángulos dependientes de la distancia interplanar. Luego, es posible aplicar la ley de Bragg, mostrada en la ecuación

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1-2)$$

Los términos de esta ecuación son: n es el número de orden de la reflexión, θ es el ángulo en la cual ocurre la difracción y d es la distancia interplanar (He, 2009).

1.6 Estudio Óptico: Espectroscopía De Ultravioleta – Visible y Fotoluminiscencia

1.6.1 Espectroscopía UV–Vis Con Reflectancia Difusa

La espectroscopía de UV–Vis con reflectancia difusa comprende las interacciones a nivel molecular (transiciones) en una muestra, cuya respuesta esté presente en el intervalo del ultravioleta – visible. Aquí se estudian dos modos: absorbancia y reflectancia. El modo absorbancia comprende las transiciones posibles en un material. En este trabajo sería el estudio de las transiciones de los metales dopantes y el óxido de zinc. Con el modo reflectancia, el haz de luz se refleja en todas direcciones. Con este modo es posible la determinación del *gap* de energía (E_g) de los materiales semiconductores. Para esto, se hace uso de la ecuación de Kubelka–Munk (Kortüm, 1969; Pankove, 1971), que inicialmente fue obtenida para cuando se tiene la intensidad del espectro de reflectancia de una muestra infinitamente delgada. La intensidad del espectro de reflectancia en este caso límite de una muestra infinitamente delgada es expresada usando la ecuación de Kubelka–Munk como (Kortüm, 1969):

$$\frac{k}{s} \equiv F(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1-3)$$

Los términos de la ecuación (1-3) son descritos como k el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión, que varía con el tamaño de partícula y el empaquetamiento. Luego, al graficar $(k/s \cdot h\nu)^2$ en el eje y en función de $h\nu$ (eje x) se obtiene la gráfica K–M. El *gap* del material es determinado por la extrapolación de la porción lineal en la gráfica, cuando $k = 0$.

1.6.2 Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia (PL) es la emisión proveniente de una muestra que previamente fue estimulada con una radiación láser. Esta emisión puede ser obtenida de los procesos de recombinación entre los pares electrón-hueco fotoexcitados en el material. En materiales semiconductores, puede observarse la presencia de vacancias, intersticios, entre otros (Harris, 2007).

1.7 Resonancia Paramagnética Electrónica

Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) es una técnica comúnmente utilizada para identificar y cuantificar la presencia de radicales libres, o elementos con espín neto distinto de cero,

en un compuesto. Utiliza campos magnéticos para generar la separación de los niveles energéticos de espín, en el material. Los niveles energéticos pueden ser calculados teóricamente a partir de la solución del hamiltoniano de espín.

Para los materiales en estudio, en este trabajo, un hamiltoniano que da buena cuenta de las interacciones entre el espín neto, el campo magnético y el medio que lo rodea es el escrito en la ecuación (1-4) (Abragam & Bleaney, 1970)

$$\hat{\mathbf{H}} = \beta_e \cdot \mathbf{S} \cdot g \cdot H_0 + \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (1-4)$$

Donde el primer término del lado derecho es la interacción Zeeman electrónica anisotrópica, el segundo término es la interacción hiperfina entre electrones y el núcleo; el último término la interacción espín–espín, responsable del desdoblamiento a campo cero. Para algunos elementos paramagnéticos utilizados en el dopaje del ZnO, es espectro de EPR es perfectamente descrito utilizando solo el hamiltoniano de la ecuación (1-5)

$$H_S = \beta(\vec{H} \cdot g \cdot \vec{S}) + \vec{S} \cdot D \cdot \vec{S} \quad (1-5)$$

El término $\vec{S} \cdot D \cdot \vec{S}$ está compuesto por los términos D (parámetro de desdoblamiento axial) y E (parámetro de desdoblamiento rómbico) por lo que el hamiltoniano de la ecuación (1-6) puede escribirse como:

$$\hat{H} = \beta(H \cdot g \cdot S) + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1-6)$$

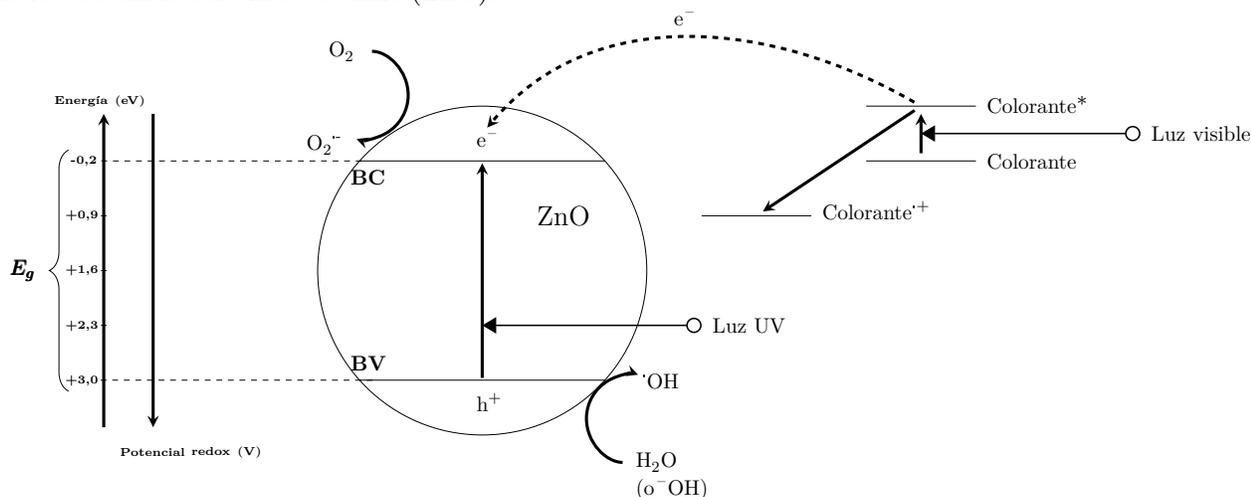
Solo para los iones Mn^{2+} y Ni^{2+} se ha de introducir la interacción hiperfina (Capítulo 6).

Easyspin es una herramienta gratuita para la simulación de espectros EPR, desarrollada por Stefan Stoll (Stoll & Schweiger, 2006). Esta herramienta, desarrollada para su uso en Matlab y presenta ventajas debido a las variadas opciones de simulación. Es posible simular espectros en onda continua, o CW–EPR (la rutina se denomina pepper), resonancia electrónica nuclear doble (ENDOR, Electron Nuclear Double Resonance), EPR pulsada, entre otros. Easyspin tiene la capacidad de desarrollar las simulaciones dependiendo de los parámetros iniciales introducidos en este. Es posible, de manera simultánea, la simulación de varias especies paramagnéticas en una misma muestra. Así, es posible la simulación de metales de transición incorporados en las muestras de óxido de zinc en distintas simetrías locales o metales formando otras fases, así como si hay presencia de donores superficiales y/o vacancias ionizadas (Buchheit et al., 2016).

1.8 Materiales Semiconductores Y Fotocatálisis

La fotocatalisis heterogénea presenta un aumento en la velocidad de una reacción termodinámicamente permitida ($G < 0$) en presencia de un fotocatalizador. Dicho incremento se origina a partir de la creación de algunas nuevas vías de reacción que involucran especies fotogeneradas y una disminución de la energía de activación. Generalmente, existen cuatro pasos clave en el mecanismo de la fotocatalisis heterogénea en la superficie del ZnO, a saber: generación de portadores de carga, captura de los portadores de carga, recombinación de los portadores de carga y la degradación fotocatalítica de los compuestos contaminantes orgánicos (Lam et al., 2012). En la Figura 1-4 se muestran estos pasos.

Figura 1-4: Diagrama esquemático que ilustra el proceso de generación de especies oxidantes en la fotocatalisis del óxido de zinc (ZnO).



Nota: adaptado de Lam et al. (2012).

En la generación de portadores de carga, luego de la irradiación del ZnO con luz UV ($h\nu \geq E_g$), el electrón es excitado desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. La Figura 1-4 ilustra el mecanismo de generación de los pares electrón–hueco cuando la partícula de ZnO se irradia con suficiente energía luminosa ($h\nu$). La longitud de onda para la luz UV corresponde típicamente a $\lambda < 387 \text{ nm}$. La excitación deja un hueco positivo en la banda de valencia y por lo tanto crea el par electrón–hueco ($e-h$) (Lam et al., 2012).

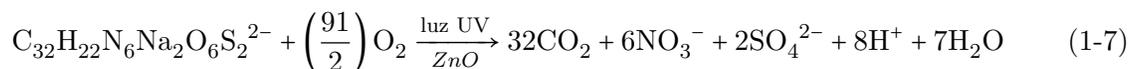
Luego, el par electrón–hueco es atrapado por capturadores de electrones y huecos que inhiben la recombinación de estos pares. Los huecos son fuertes agentes oxidantes, las cuales

pueden oxidar directamente el adsorbato o reaccionar con los electrones donores tales como el agua o iones hidroxilo (^-OH) para formar radicales hidroxilo, que son potentes agentes oxidantes (Lam et al., 2012).

Por otro lado, es importante para los electrones atrapados en la banda de conducción que sean capturados por un aceptor de electrones con el fin de evitar el proceso de recombinación con el hueco atrapado. Un aceptor de electrones muy eficiente es el oxígeno molecular (O_2), el cual, al ser reducido con electrones, forma el ión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Cuando el anión superóxido se une con otras especies oxidantes, tales como el radical hidroperóxido (HO_2^{\cdot}), forman el peróxido de hidrógeno. Los radicales hidroxilo adicionales son generados por la reacción del peróxido de hidrógeno con los radicales superóxido, electrones y $h\nu$ (Lam et al., 2012).

En la recombinación de los portadores de carga puede existir competencia con la transferencia de carga a contaminantes adsorbidos, existe la oportunidad de que se produzcan tanto la recombinación de pares como la recombinación de portadores atrapados. Esta recombinación puede ocurrir en el volumen del fotocatalizador o en la superficie del fotocatalizador con un subproducto de la liberación de calor.

Finalmente en la degradación fotocatalítica, las especies $^{\cdot}\text{OH}$, HO_2^{\cdot} y los radicales $\text{O}_2^{\cdot-}$, así como el hueco fotogenerado (h^+), son compuestos intermedios altamente reactivos que atacan repetidamente al sistema de reacción y finalmente conducirán a la completa mineralización de los contaminantes orgánicos, proceso que para el colorante rojo Congo se puede expresar como (Lachheb et al., 2002)



Bajo la luz visible ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$), la degradación del colorante puede presentar un mecanismo de diferentes vías (llamada degradación fotosensibilizada). En la degradación fotosensibilizada, el colorante adsorbido se excita inicialmente con irradiación de luz visible. El colorante en estado excitado puede inyectar electrones a la banda de conducción de las partículas de ZnO y luego ser atrapados. Mientras tanto, también es extremadamente susceptible de recombinación entre los radicales catiónicos y los electrones si estos últimos se acumulan en la banda de conducción de las partículas del ZnO. Por lo tanto, la captura de electrones y la transferencia de electrones se convierten en dos pasos clave para suprimir la recombinación de los electrones en los radicales catiónicos. El radical del colorante catiónico ($\text{Colorante}^{\cdot+}$), generado por la inyección de electrones, es menos estable que el colorante en estado fundamental. Como resultado, los radicales del colorante

catiónico inestable pueden degradarse directamente en sus productos al reaccionar con los radicales $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ y $\text{O}_2^{\cdot-}$ (Lachheb et al., 2002).

Debido al ancho de la banda *gap* del óxido de zinc, la radiación ultravioleta es requerida para iniciar el proceso fotocatalítico. Este hecho es una limitante en la aplicación del ZnO como fotocatalizador, debido a que sólo una fracción del espectro solar está constituida por luz UV (4 % aprox.), por lo que el óxido de zinc registra un bajo rendimiento como fotocatalizador usando luz solar. Con el fin de aumentar la eficiencia del ZnO como fotocatalizador bajo luz visible, es necesario modificar la estructura electrónica del óxido de zinc. A través de los años se han desarrollado varias estrategias (Lam et al., 2012).

- Modificación superficial, mediante la sensibilización del colorante, sensibilización de compuestos orgánicos, acoplamiento con un semiconductor de banda *gap* más estrecha.
- Modificación electrónica, a través de la creación de defectos tanto en el dopado metálico como en el dopado no metálico.

El dopado metálico y no metálico se han usado de manera amplia con la finalidad de aumentar la longitud de onda y así la absorción de luz del ZnO mediante la modificación de la estructura electrónica sin que disminuya su eficiencia fotocatalítica. Esto podría llevarse a cabo mediante las siguientes estrategias: incremento del nivel de la banda de valencia (BV), disminución de la banda de conducción (BC) o la introducción de niveles localizados de energía dentro del ancho de banda *gap*. Esto último es común cuando se realiza el dopado no metálico (Lam et al., 2012; Samadi et al., 2015).

Referencias

- Abragam, A., & Bleaney, B. (1970). *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (W. Marshall & D. H. Wilkinson, Eds.). Clarendon Press - Oxford.
- Acosta Humánez, M. F. (2014). *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Barrett, C. S., & Massalski, T. B. (1980). *Structure of metals. Crystallographic Methods, Principles, and Data* (3rd ed.). Pergamon Press.
- Barrón Montes, E. (2014). *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxido de zinc* [Trabajo de grado]. Instituto Pedagógico Nacional.

- Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical Applied Physics*, *8*(4), 123–134.
- Böttcher, R., Lorenz, M., Pöpl, A., Spemann, D., & Grundmann, M. (2015). Local zincblende coordination in heteroepitaxial wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Mn}$ thin films with $0.01 \leq x \leq 0.04$ identified by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, *3*(45), 11918–11929.
- Buchheit, R., F. Acosta-Humánez, F., & Almanza, O. (2016). Electron paramagnetic resonance in Cu-doped ZnO. *International Journal of Modern Physics B*, *30*(11), 1650066.
- Fukumura, T., Toyosaki, H., & Yamada, Y. (2005). Magnetic oxide semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, *20*(4), S103–S111.
- González Swacki, N., & Swacka, T. (2010). *Basic elements of crystallography*. Pan Stanford Publishing.
- Grundmann, M. (2006). *The physics of semiconductors: An introduction including devices and nanophysics* (2nd ed.). Springer.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis* (7th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Haschke, M. (2014). *Laboratory micro-X-ray fluorescence spectroscopy: instrumentation and applications*. Springer.
- He, B. B. (2009). *Two dimensional X-Ray Diffraction*. Wiley.
- Hench, L. L., & West, J. K. (1990). The sol-gel process. *Chemical Reviews*, *90*(1), 33–72.
- Kortüm, G. (1969). *Reflectance spectroscopy. Principles, Methods, Applications*. Springer-Verlag.
- Kossut, J., & Gaj, J. A. (Eds.). (2010). *Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors*. Springer.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, *39*(1), 75–90.
- Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2012). Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review. *Desalination and Water Treatment*, *41*(1-3), 131–169.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (Eds.). (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley.

- Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications Inc.
- Pearnton, S. J., Abernathy, C. R., Overberg, M. E., Thaler, G. T., Norton, D. P., Theodoropoulou, N., Hebard, A. F., Park, Y. D., Ren, F., Kim, J., & Boatner, L. A. (2003). Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Journal of applied physics*, *93*(1), 1–13.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2015). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible – light photocatalysis. *Thin Solid Films*, *605*, 2–19.
- Schrader, B. (Ed.). (2008). *Infrared and Raman spectroscopy methods and applications*. Wiley VCH.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). *Principios de análisis instrumental* (6.^a ed.). Cengage.
- Skoog, D. A., Holler, J., & Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (5.^a ed.). McGraw Hill.
- Stoll, S., & Schweiger, A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, *178*, 42–55.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

2 Aspectos Experimentales

En este capítulo se registran los procedimientos experimentales desarrollados en esta Tesis. Se inició con la forma en la cual se ordenaron las muestras (diseño experimental, Sección 2.1), se procedió con la síntesis de todos los materiales, su estequiometría, reacciones químicas y diagramas de flujo (Sección 2.2). El análisis químico, realizado con espectroscopía de absorción atómica y fluorescencia de rayos X, (Secciones 2.3.1 y 2.3.2), permitió determinar las concentraciones de zinc y metales dopantes en los compuestos preparados para esta tesis. A partir de microscopía electrónica de barrido (Sección 2.3.3), se estudió la morfología de las muestras sintetizadas. El estudio vibracional se realizó usando espectroscopía infrarroja y Raman. A partir de los espectros se determinaron los modos vibracionales asociados a las muestras (Sección 2.3.4). Las mediciones por difracción de rayos X permitieron determinar las fases presentes en el material puro y dopado. El desplazamiento de los picos de difracción, direcciones de crecimiento cristalino, parámetros de red, tamaño de cristal, y microtensiones, pudieron determinarse (Sección 2.4). Las mediciones por espectroscopía ultravioleta – visible, con reflectancia difusa, (Sección 2.5.1), permitieron determinar las transiciones electrónicas y el *gap* de los materiales estudiados. Las mediciones por fotoluminiscencia permitieron asociar las transiciones excitónicas (Sección 2.5.2). En la Sección 2.6 se muestra el procedimiento para las mediciones por resonancia paramagnética electrónica, mientras que la Sección 2.7 registra el procedimiento para la medición de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

2.1 Diseño Experimental Como Planeación Del Experimento

2.1.1 Arreglo Experimental

El diseño experimental mostrado fue tipo factorial 5×5 (Acosta Humánez, 2014; Cochran & Cox, 1995), en la que los dos factores fueron la relación molar de dopado (x) y el metal dopante

Tabla 2-1: Diseño experimental para las muestras sintetizadas de $Zn_{1-x}M_xO$.

Dopado x	Metal dopante (M)				
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
0,01	ZCo1600	ZCr1600	ZFe1600	ZMn1600	ZNi1600
0,02	ZCo2600	ZCr2600	ZFe2600	ZMn2600	ZNi2600
0,03	ZCo3600	ZCr3600	ZFe3600	ZMn3600	ZNi3600
0,04	ZCo4600	ZCr4600	ZFe4600	ZMn4600	ZNi4600
0,05	ZCo5600	ZCr5600	ZFe5600	ZMn5600	ZNi5600

Nota: elaboración propia.

(M^{n+}). Los materiales calcinados se etiquetan como se muestra en la ecuación (2-1)

$$ZM_x600 \quad (2-1)$$

Donde Z está asociado a la presencia de zinc en la muestra, M fue cada uno de los metales dopantes, la relación molar de dopado x se expresó como porcentaje molar atómico y 600 fue la temperatura de calcinación T_C , en $^{\circ}C$, de la síntesis. En la Tabla 2-1 se registran las muestras sintetizadas. Las muestras sintetizadas fueron comparadas con el ZnO producido a las mismas condiciones de síntesis (denominada $ZnO600$).

Los materiales precursores, las cuales fueron el producto de la mezcla del ácido cítrico con los nitratos metálicos en función de cada metal de transición dopante y zinc antes de la calcinación, se etiquetaron en función del dopado x , expresado en porcentaje como se expresó en la ecuación (2-2)

$$CitZM_x130 \quad (2-2)$$

En la que Cit representa al ácido cítrico (en forma de citrato), y 130 fue la temperatura de secado en $^{\circ}C$. Las muestras se denominaron como se registró en la Tabla 2-2. Para el caso del material precursor del ZnO , la muestra se denominó $CitZ0130$.

2.1.2 Aleatorización Y Reducción Del Error Experimental

La aleatorización del experimento (del proceso de síntesis) y la correspondiente reducción de los errores experimentales se realizaron de la siguiente forma (Acosta Humánez, 2014):

Tabla 2-2: Materiales precursores en la síntesis de $Zn_{1-x}M_xO$.

Dopado (x)	Metal dopante (M)				
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
0,01	CitZCo1130	CitZCr1130	CitZFe1130	CitZMn1130	CitZNi1130
0,02	CitZCo2130	CitZCr2130	CitZFe2130	CitZMn2130	CitZNi2130
0,03	CitZCo3130	CitZCr3130	CitZFe3130	CitZMn3130	CitZNi3130
0,04	CitZCo4130	CitZCr4130	CitZFe4130	CitZMn4130	CitZNi4130
0,05	CitZCo5130	CitZCr5130	CitZFe5130	CitZMn5130	CitZNi5130

Nota: elaboración propia.

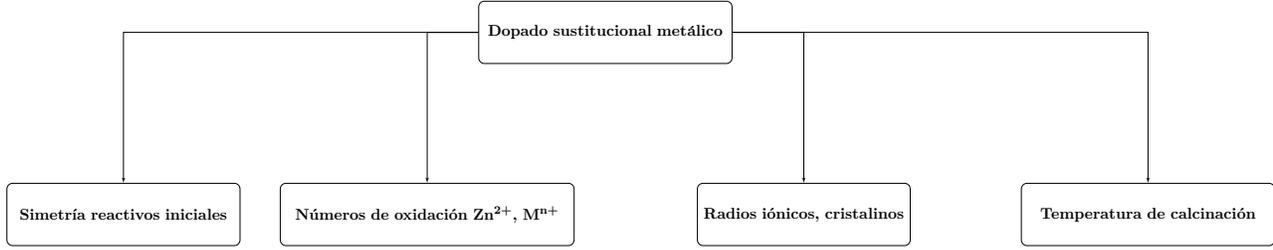
- Todas las muestras (ver Sección 2.2) se sintetizaron teniendo en cuenta los mismos parámetros que no se variaron en el diseño experimental registrado en la Tabla 2-1, como la relación no estequiométrica (c/n) cuyo valor fue de 1,0 (Acosta Humánez, 2009, 2014), cantidad de agua desionizada añadida (50 mL), temperatura de formación de gel T_G (70 °C), temperatura de secado T_S (130 °C) (Acosta Humánez, 2014) y la temperatura de calcinación T_C (600 °C).
- Los pesos de los nitratos de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), cromo nonahidratado ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), hierro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), manganeso tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) y níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), así como el ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) se midieron en la misma balanza marca OHAUS Adventurer AR2140. Con el fin de evitar fluctuaciones del peso medido debido a vibraciones, las pesadas se realizaron en horas de la noche.
- Para la medición de los volúmenes del agua desionizada se usó el mismo recipiente volumétrico, en este caso, se midió en la misma probeta graduada.
- El secado y la calcinación de las muestras sintetizadas se llevó a cabo en la misma mufla, marca Terrígeno D8.

2.1.3 Escogencia De Parámetros De Síntesis Para $Zn_{1-x}M_xO$

En este apartado se tuvieron en cuenta los parámetros necesarios para sintetizar la familia de compuestos no estequiométricos $Zn_{1-x}M_xO$, en la que $M = Co, Cr, Fe, Mn$ y Ni . Para generar

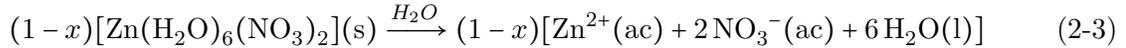
dopado sustitucional exitoso, se deben cumplir los siguientes requisitos, las cuales son explicados a continuación y esquematizados en la Figura 2-1.

Figura 2-1: Esquema general del dopado sustitucional exitoso con metales.

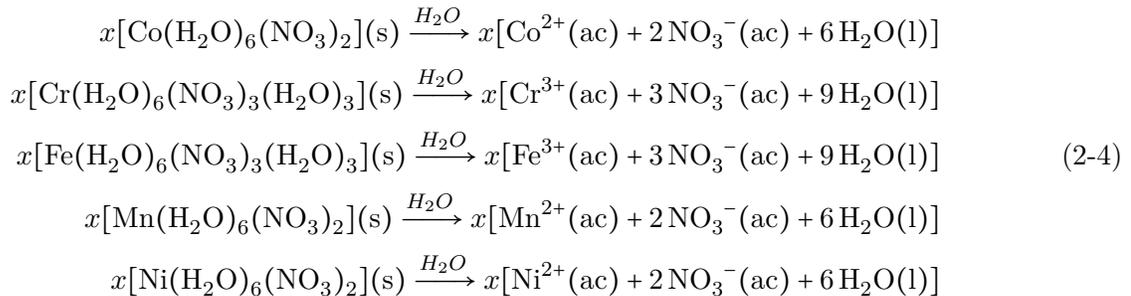


Nota: elaboración propia.

Simetría de los reactivos iniciales: La simetría de los reactivos iniciales podría jugar un papel determinante en el dopado sustitucional en la estructura del óxido de zinc. En la Sección 2.2.2 se registró el procedimiento de síntesis para la serie de compuestos no estequiométricos $Zn_{1-x}M_xO$. Allí, se usó la reacción de disociación del nitrato de zinc en agua, la cual es descrita en la ecuación (2-3):



Mientras que para los nitratos metálicos que contienen al dopante fueron:



Los nitratos se colocaron en su forma de complejo de coordinación, donde en realidad los nitratos hidratados de los metales dopantes y zinc son complejos acuo, moléculas en las que el agua actúa como ligando. En el caso del cobalto $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, cromo $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, hierro $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, manganeso $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, níquel $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ y el de zinc $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$, todos son compuestos de coordinación hexacoordinados (Basolo & Johnson, 1980). Al tener cada metal dopante la misma simetría, la misma coordinación y mismo tipo de ligando, esto podría ser asociado

con la capacidad de realizarse la introducción del metal dopante en la estructura cristalina de la matriz, en este caso en particular, el óxido de zinc.

Número de oxidación: Los números de oxidación para los elementos que conforman los materiales sintetizados están registrados en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3: Números de oxidación para los elementos constituyentes de cada uno de los materiales sintetizados.

Elemento	Número de oxidación
Zn	2+
Co	2+ , 3+, 4+
Cr	2+, 3+ , 4+, 5+, 6+
Fe	2+, 3+ , 4+, 6+
Mn	2+ , 3+, +4, +5, +6, +7
Ni	2+ , 3+, 4+

Nota: los números de oxidación en negrita indican el que normalmente se encuentran cuando se prepara el óxido de zinc dopado. Tomado de Chang (2002).

En principio, al realizar el dopado sustitucional, el metal dopante debe tener el mismo estado de oxidación que el zinc (2+), con el fin de compensar las cargas. Esta condición se cumple cuando se realiza el dopado con cobalto (Co), manganeso (Mn) y níquel (Ni). Para el cromo y hierro, el estado de oxidación el cual se trabajó es 3+, por lo que, teóricamente, esta condición no se cumple y no podría realizarse la sustitución. Sin embargo, la simetría de los reactivos puede permitir que sea superada la condición y los materiales pueden ser preparados.

Radios iónicos: En la Tabla 2-4 se registraron los valores de los radios iónicos de los metales usados en la síntesis de los metales dopados. Al realizar la comparación de los radios iónicos, se evidenció que no existieron inconvenientes con los tamaños del ión Zn^{2+} con respecto a los iones Co^{2+} , Fe^{3+} y Ni^{2+} . En el caso del ión Cr^{3+} , a pesar de que tiene un tamaño mayor al del ión Zn^{2+} , la muestra puede ser fabricada. De igual manera se observó para el manganeso (Mn^{2+}) (Acosta-Humánez et al., 2019). Luego, no se puede tomar como único requisito para sintetizar materiales dopados el radio iónico del metal dopante, dado que la estructura del óxido de zinc no sólo posee sitios tetraédricos disponibles (Bindu & Thomas, 2014), sino también octaédricos (Acosta Humánez, 2014; Noriega et al., 2009).

Tabla 2-4: Radios iónicos de los metales presentes en $Zn_{1-x}M_xO$.

Ion	Radio iónico (Å)
Zn ²⁺	0,60
Co ²⁺	0,58
Cr ³⁺	0,615
Fe ³⁺	0,49
Mn ²⁺	0,66
Ni ²⁺	0,55

Nota: aquí se especificó este valor para la coordinación tetraédrica. El valor del radio del Cr³⁺ corresponde a la coordinación octaédrica. Valores tomados de Shannon (1976).

Temperatura de calcinación: La temperatura a la cual los materiales son calcinados es importante debido a la sinterización de las partículas, por acción del calor. Al escoger temperaturas de calcinación altas (mayores a 700 °C), la probabilidad de que aparezcan impurezas asociadas con el metal dopante es alta. por este motivo, en esta tesis se ha escogido una temperatura de 600 °C, la cual es considerada baja, así como el método sol-gel, con la variante citrato, para la síntesis de todos los materiales propuestos.

2.2 Síntesis De Los Nanomateriales

2.2.1 Síntesis Del Óxido De Zinc (ZnO)

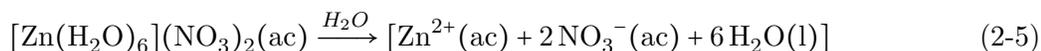
Inicialmente, se sintetiza el óxido de zinc (ZnO), que es usada como muestra de referencia. Los materiales de partida usados son mostrados en la Tabla 2-5. El proceso de síntesis fue modificado de aquel propuesto anteriormente (Aljawfi & Mollah, 2011) y probado en el ZnO, en función de la temperatura de calcinación, de manera previa (Acosta Humánez et al., 2016). La relación citrato/nitratos fue de 1.

Tabla 2-5: Pesos teóricos de todos los reactivos usados en la síntesis en función de la relación molar de dopado x . $r = 2, 3$ y $h = 4, 6, 9$.

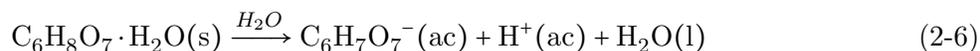
Material	x	Peso (g) reactivos iniciales				
		Y	$Y + 1$	$M(NO_3)_r \cdot hH_2O$	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$
ZnO	0,00	–	–	–	37,3017	26,3503
	0,01	99,00	100,00	0,3652	37,7122	26,1607
	0,02	48,00	49,00	0,7310	37,3609	26,1814
Zn _{1-x} Co _x O	0,03	32,33	33,33	1,0973	37,0091	26,2022
	0,04	24,00	25,00	1,4643	36,6567	26,2231
	0,05	19,00	20,00	1,8318	36,3037	26,2439
Zn _{1-x} Cr _x O	0,01	99,00	100,00	0,5026	37,7444	26,1830
	0,02	48,00	49,00	1,0068	37,4249	26,2262
	0,03	32,33	33,33	1,5127	37,1042	26,2696
	0,04	24,00	25,00	2,0203	36,7825	26,3131
	0,05	19,00	20,00	2,5295	36,4598	26,3568
Zn _{1-x} Fe _x O	0,01	99,00	100,00	0,5071	37,7265	26,1706
	0,02	48,00	49,00	1,0154	37,3893	26,2013
	0,03	32,33	33,33	1,5249	37,0512	26,2321
	0,04	24,00	25,00	2,0356	36,7124	26,2629
	0,05	19,00	20,00	2,5474	36,3728	26,2939
Zn _{1-x} Mn _x O	0,01	99,00	100,00	0,3184	38,1197	26,4433
	0,02	48,00	49,00	0,6376	37,7832	26,4773
	0,03	32,33	33,33	0,9576	37,4458	26,5114
	0,04	24,00	25,00	1,2785	37,1076	26,5456
	0,05	19,00	20,00	1,6002	36,7684	26,5799
Zn _{1-x} Ni _x O	0,01	99,00	100,00	0,3649	37,7133	26,1614
	0,02	48,00	49,00	0,7305	37,3631	26,1830
	0,03	32,33	33,33	1,0966	37,0123	26,2046
	0,04	24,00	25,00	1,4634	36,6610	26,2262
	0,05	19,00	20,00	1,8307	36,3091	26,2478

Nota: elaboración propia.

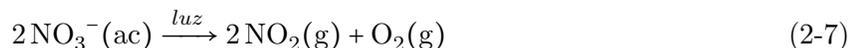
La síntesis inicia con el vertimiento en un Beaker de la cantidad estequiométrica (Tabla 2-5) del nitrato de zinc hexahidratado y 50 mL de agua desionizada. El nitrato de zinc al entrar en contacto con el agua se disocia. La solución formada se agita de manera homogénea a 70 °C, por 30 minutos. Para esto se usa una plancha de calentamiento con agitación magnética *Scilogex MSH Pro*. En esta parte del proceso, los iones Zn^{2+} quedan disponibles para la formación del ZnO.



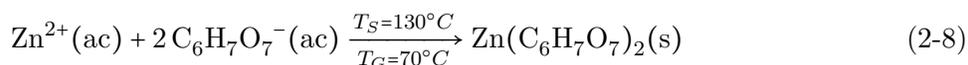
El paso siguiente es verter en un Beaker la cantidad estequiométrica del ácido cítrico monohidratado y 50 mL de agua desionizada. El ácido cítrico es el agente acomplejante. Sus efectos en la mezcla de reacción son: (i) formar un complejo organometálico y (ii) actuar como molde, ya que al situarse los metales en la matriz orgánica, se obtiene composición química homogénea. La solución formada de ácido cítrico se agita de manera homogénea a 70 °C, por 30 minutos, en plancha de calentamiento y agitación *Scilogex MSH Pro*. La reacción de disociación, al agregar el ácido cítrico al agua, forma el ión citrato (ecuación (2-6)). De esta parte, se libera un protón (H^+) formando el ión citrato ($C_6H_7O_7^-$), el cual es la especie química que reacciona con los iones de zinc.



Al estar las dos soluciones a la misma temperatura (70 °C) se vierten en otro Beaker, y se agita homogéneamente la mezcla, a una temperatura constante de 70 °C (temperatura de gelificación T_G), hasta el secado. Aquí se obtiene un gel. La agitación magnética a esta temperatura y la acción de la luz, generan la descomposición del ión nitrato (N-O) por acción de la luz en óxido nitroso (NO_2) y oxígeno molecular (O_2) (Acosta Humánez, 2009)

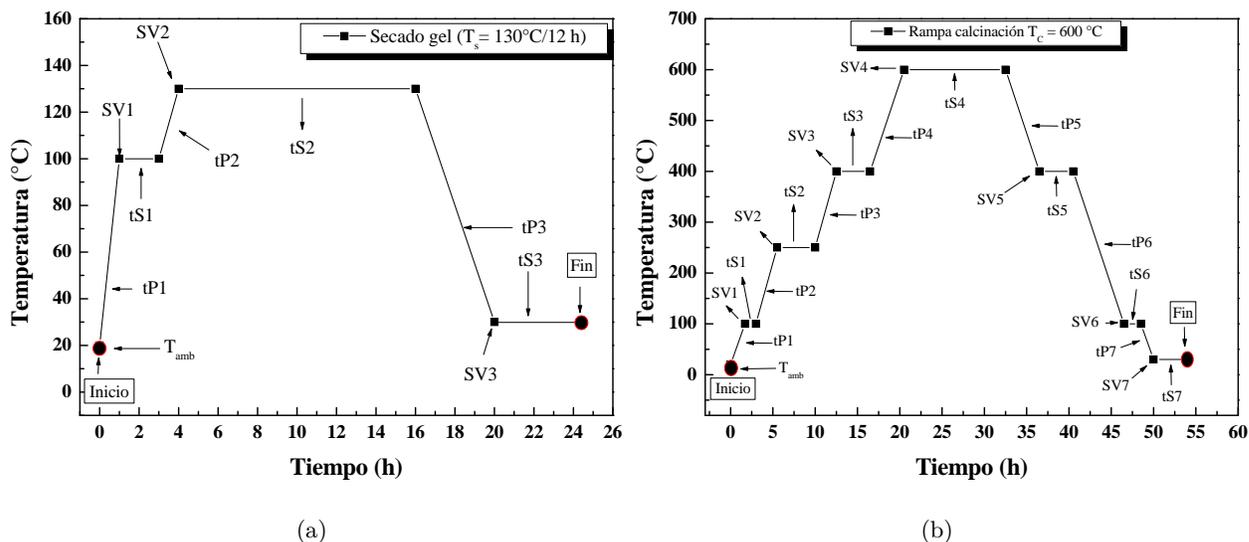


El gel es llevado hasta una nueva temperatura de secado, 130 °C, con una rampa de calentamiento de $\sim 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ por 12 h, usando una mufla *Terrígeno D8*. Se obtiene así el material precursor del óxido de zinc (CitZ0130). Este material es triturado con mortero de ágata por 30 minutos. La reacción química es propuesta en la ecuación (2-8), donde se muestra la formación de un compuesto organometálico: el citrato de zinc.



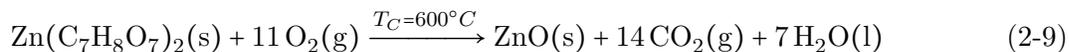
En la Figura 2-2(a) se muestra la curva de calentamiento y enfriamiento para el secado de todos los materiales precursores. La muestra ZnO600, se obtiene al llevar el material precursor

Figura 2-2: Rampa programada en la mufla *Terrigeno D8*. (a) secado a $130\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$, (b) calcinación a $600\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$.

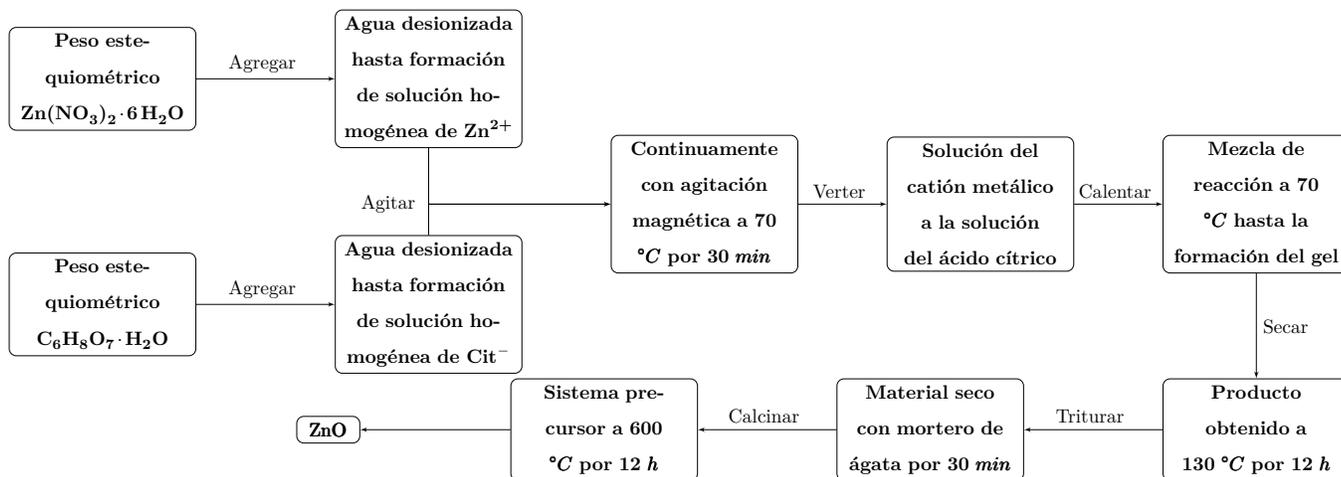


Nota: T_{amb} = temperatura ambiente, SV = valor de temperatura requerido, tP = tiempo requerido para llegar al valor requerido SV, tS = tiempo el cual se debe mantener el valor requerido SV. Elaboración propia.

organometálico hasta una temperatura de calcinación $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto se hace a una rampa de $\sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por 12 h. El proceso es hecho en muflas, con la curva de calentamiento y enfriamiento que se muestra en la Figura 2-2(b). La ecuación (2-9) muestra la reacción química de la calcinación del material precursor organometálico en óxido de zinc:



En la Figura 2-3 se muestra el proceso de síntesis para el óxido de zinc.

Figura 2-3: Diagrama esquemático de la síntesis del óxido de zinc (ZnO).

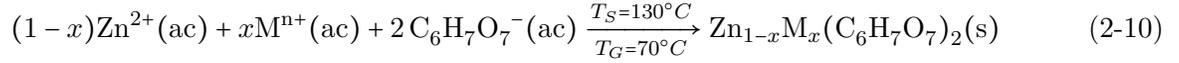
Nota: elaboración propia.

2.2.2 Síntesis Del Óxido De Zinc Dopado Con $M = Co, Cr, Fe, Mn, Ni$

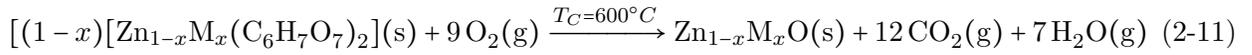
Las muestras de $Zn_{1-x}M_xO$ (Co, Cr, Fe, Mn y Ni ; $x = 0,01-0,05$) fueron sintetizadas por el método sol-gel, usando la ruta citrato (Acosta Humánez, 2014). Los materiales de partida que se usaron son mostrados en la Tabla 2-5. Estos reactivos se usaron sin ningún tratamiento especial. El proceso de síntesis inicialmente fue modificado de la publicación de Aljawfi and Mollah (2011), sin embargo, se ha probado en el óxido de zinc (Acosta Humánez et al., 2016), así como en el óxido de zinc dopado con cobalto (Acosta-Humánez et al., 2013, 2014), cobre (Buchheit, F. Acosta-Humánez, & Almanza, 2016; Buchheit, Acosta-Humánez, & Almanza, 2016) y manganeso (Acosta-Humánez et al., 2019).

La síntesis de cada serie no estequiométrica se inicia con la disolución de las cantidades estequiométricas (ver Tabla 2-5) en función de la relación molar de dopado x , del nitrato metálico M y el nitrato de zinc en 50 mL de agua desionizada a 70 °C, usando una plancha de agitación magnética y calentamiento. El ácido cítrico se disuelve en 50 mL de agua desionizada por 30 minutos. El valor de la relación de citrato/nitratos c/n es de 1,0 (Acosta Humánez, 2014). Se añaden las soluciones de los nitratos en la solución de ácido cítrico, lentamente. La mezcla de reacción se calienta a la temperatura de gelificación T_G de 70 °C con agitación continua hasta la formación del gel. El producto obtenido, se seca a una temperatura de secado T_S de 130 °C por 12 horas, en una mufla, a una rampa de calentamiento y enfriamiento de ~ 1 °C/min, sin que haya peligro de cristalización fraccionada. Luego del secado, la muestra se pulveriza por 30 minutos

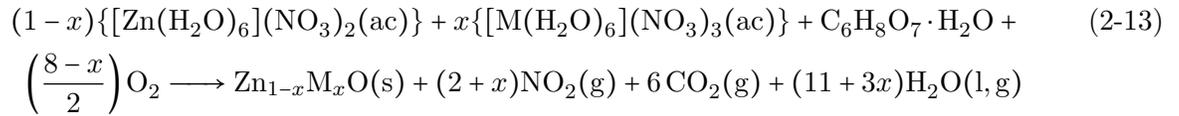
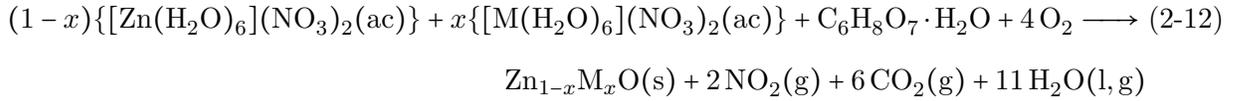
usando un mortero de ágata. Al agregar las soluciones del par Zn^{2+} y M^{n+} en la solución de ácido cítrico, se da la formación del citrato de zinc y el metal dopante, como es mostrado en la ecuación (2-10):



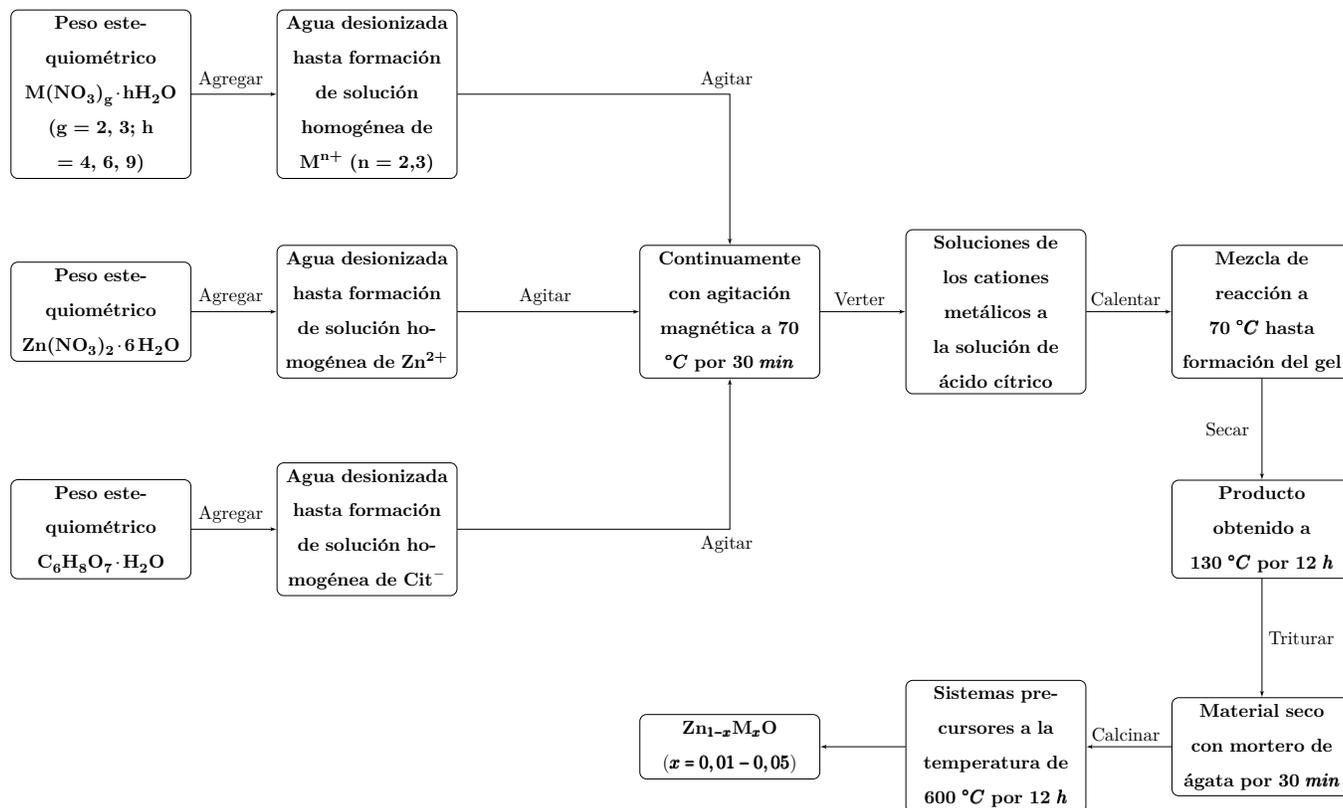
Los materiales precursores, esto es, el citrato de zinc y cada uno de los metales de transición se calcinan en presencia de oxígeno a la temperatura de calcinación $600^\circ C$ por 12 horas a una rampa de calentamiento de $\sim 1^\circ C/min$ por 12 h. Se forma así el óxido de zinc dopado con los metales de transición (Acosta Humánez, 2014; Acosta-Humánez et al., 2013, 2014, 2019). La ecuación (2-11) muestra las reacciones de combustión/oxidación



Finalmente, la reacción general se puede escribir como en la ecuación (2-12) para $M = Co$, Mn , Ni y ecuación (2-13) para $M = Cr$, Fe .



En la Figura 2-4 se muestra el diagrama de flujo de la síntesis.

Figura 2-4: Diagrama de flujo para la síntesis de $Zn_{1-x}M_xO$.

Nota: elaboración propia.

2.3 Análisis Químico (Espectroscopía De Absorción Atómica, Fluorescencia De Rayos X), Morfología (Microscopía Electrónica De Barrido) Y Espectroscopía Vibracional (Espectroscopías Infrarroja Y Raman)

2.3.1 Análisis Químico

El análisis químico comprende dos partes: la digestión de las muestras, la cual es mostrada por pares de metales y la correspondiente medición espectroscópica.

Digestión De Las Muestras De Zinc y Cobalto. A cada muestra dopada se le añade agua regia (solución conformada por ácido nítrico y clorhídrico en proporción 3:1 en volumen, $HNO_3:HCl$) y se someten a $100\text{ }^{\circ}C$ por 2 horas (Acosta Humánez, 2014; Sadiq, 1992). Con este procedimiento los iones de zinc y cobalto están disponibles para la medición.

Digestión de Las Muestras De Zinc Y Cromo. El cromo es liberado, basado en el

trabajo de Williams et al. con una mezcla de soluciones, denominadas A y B. La solución A está compuesta por sulfato de manganeso (MnSO_4) y ácido fosfórico (H_3PO_4), mientras que la solución B contiene la mezcla de bromato de potasio (KBrO_3) y cloruro de calcio (CaCl_2) (Williams et al., 1962). Los átomos de zinc son liberados según la guía 965.09 de la AOAC (*American Office of The Analytical Chemists*) (Helrich, 1990). La solución 1:1 de ácido preclórico/ácido clorhídrico ($\text{HClO}_4:\text{HCl}$) es llevada hasta evaporación, y nuevamente se agrega una solución diluida de HCl.

Digestión De Las Muestras De Zinc E Hierro. Las muestras son digeradas según el procedimiento de la referencia (Helrich, 1990), mediante solución 1:1 de ácido perclórico/ácido clorhídrico ($\text{HClO}_4:\text{HCl}$) hasta evaporación, y nuevamente se agrega una solución diluida de HCl.

Digestión de las muestras de zinc y manganeso. Las muestras de óxido de zinc dopado con manganeso se someten a digestión con una solución de 1:1 de ácido perclórico/ácido clorhídrico (Helrich, 1990).

Digestión de las muestras de zinc y níquel. Las muestras que contienen zinc y níquel son digeradas mediante soluciones concentradas de ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por dos horas, hasta casi evaporación. Luego el digestor es lavado con agua acidulada (APHA et al., 1999).

2.3.2 Medición Espectroscópica

Los espectrómetros usados, tanto de absorción atómica (AAS) como de fluorescencia de rayos X de reflectancia total (TXRF) para los pares de metales medidos en cada serie no estequiométrica, así como las longitudes de onda, λ , están registrados en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Espectrómetros usados en la cuantificación de los metales.

Compuesto	Metales medidos	Técnica usada	Longitud de onda λ	Espectrómetro
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$	Zn, Co	AAS	213,9 (240,7)	<i>Thermo Scientific Soolar S</i>
$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$	Zn, Cr	TXRF	213,9 (357,9)	<i>Bruker S2 PICOFOX</i>
$\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	Zn, Fe	TXRF	213,9 (248,3)	<i>Bruker S2 PICOFOX</i>
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	Zn, Mn	AAS	213,9 (279,5)	<i>Perkin Elmer 3110</i>
$\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$	Zn, Ni	AAS	213,9 (232,0)	<i>Thermo Scientific Soolar S</i>

Nota: elaboración propia.

2.3.3 Microscopía Electrónica De Barrido

La morfología de las muestras aquí estudiadas se realizó en un microscopio SEM *Tesca Vega 3 SB*, perteneciente al Departamento de Física de Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá. Este equipo tiene un voltaje de aceleración de 30 KV y alta presión. No fue necesario metalizar las muestras con oro (Au). Las micrografías se tomaron a varias profundidades, en modo electrones secundarios (SE, *secondary electrons*).

2.3.4 Espectroscopía Vibracional: Espectroscopía Infrarroja y Raman

Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier

El equipo usado es un espectrofotómetro *Thermo Nicolet iS10*, adscrito al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá. Para tal fin, las muestras sintetizadas se mezclan con bromuro de potasio (KBr) grado espectroscópico, las cuales son empastilladas para su posterior análisis. El intervalo de medición fue de 4000–400 cm^{-1} .

Espectroscopía Raman

Los espectros Raman son medidos en un espectrómetro LabRam UV–HR 800 Horiba – Jovin Yvon, en modo de medición microRaman. Se hizo la colección de luz dispersa para el microscopio metalográfico confocal con un objetivo de gran aumento (100X y apertura numérica, NA , de 0,95). La excitación de la muestra se lleva a cabo usando un láser de Nd:YAG (532 nm). El intervalo de medición es de 80 – 920 cm^{-1} .

2.4 Difracción De Rayos X

Los difractogramas de las muestras estudiadas fueron obtenidos en un difractómetro *Panalytical X–Pert Pro MPD*, del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia – sede Bogotá. Todos los difractogramas fueron medidos entre 10 y 90 $^{\circ}2\theta$ con tamaño de paso 0,0260 y cobre como ánodo. La identificación de fases se realizó usando el programa *X’Pert HighScore Plus 2.2* (Philips Analytical B.V., 2002), teniendo en cuenta la base de datos ICDD PDF–2 2004 (International Centre for Diffraction Data, 2004).

La orientación preferencial cristalina se determinó usando las intensidades relativas de cada pico de difracción, teniendo en cuenta los tres picos más intensos (Acosta Humánez, 2014; Caglar,

2013) (ver Sección 4.3). El programa usado para este fin fue el *XPowder v. 2010* (Martin, 2010).

Los parámetros de red fueron determinados por Rietveld, y el programa *FULLPROF* (Rodríguez–Carvajal, 2006). Con este programa se obtuvieron directamente los parámetros de red a y c .

Los anchos integrales β son valores necesarios para determinar el tamaño de cristal, por la ecuación de Scherrer y Williamson – Hall. β para un pico de difracción dado se calcula con la siguiente expresión (Acosta Humánez, 2014; Martinez Lozano, 2007)

$$I_{int} = \text{Área del rectángulo equivalente} = \beta \cdot I_{m\acute{a}x} \quad (2-14)$$

Donde I_{int} fue el valor de la intensidad integrada y $I_{m\acute{a}x}$ el valor máximo de intensidad. Luego, al despejar β de la ecuación (2-14)

$$\beta = \frac{I_{int}}{I_{m\acute{a}x}} \quad (2-15)$$

Con la ecuación (2-15) se determina el valor de β para el patrón de calibración, Si ($\beta_{instr} = 0,0487$), y los picos escogidos en las muestras calcinadas (Acosta Humánez, 2014).

2.5 Espectroscopía Óptica: Espectroscopía De Ultravioleta–Visible Con Reflectancia Difusa Y Fotoluminiscencia

2.5.1 Espectroscopía De Ultravioleta–Visible Con Reflectancia Difusa

El equipo usado es un espectrofotómetro *UV-Vis Varian Cary 5000*, adscrito al Departamento de física de la Universidad Nacional de Colombia–Sede Bogotá. Para graficar el espectro UV–Vis usando absorbancia, se convirtieron los datos de reflectancia a absorbancia por medio de la ecuación (2-16), donde R es la reflectancia (Acosta–Humánez et al., 2019):

$$A = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad (2-16)$$

La longitud de onda a la cual se asoció al valor del *gap* obtenido para todas las muestras calcinadas, se obtienen a partir de:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (2-17)$$

Si la constante de Planck se expresa en electrón–voltios, $h = 4,1356 \times 10^{-15} eV \cdot s$ (Lide, 2003), λ se puede escribir como:

$$\lambda = \frac{(4,1356 \times 10^{-15} eV \cdot s) (3,0 \times 10^8 m/s)}{E_g eV} \times \frac{1 \times 10^9 nm}{1m} \approx \frac{1240}{E_g} \quad (2-18)$$

Las condiciones de medición son mostradas en la Tabla 2-7. En esta técnica se realizaron dos correcciones instrumentales:

Tabla 2-7: Parámetros experimentales para las mediciones por UV-Vis.

Parámetro	Valor
Tamaño de paso ($\Delta\lambda$)	0,1 nm
Tiempo medición	0,1 s
Intervalo medición	350–800 nm
Velocidad medición	60 nm/min

Nota: elaboración propia.

- El 100 % de reflectancia (blanco), el cual es una muestra de color blanco.
- El 0 % de reflectancia (negro), es la medición del portamuestras totalmente a oscuras.

2.5.2 Espectroscopía De Fotoluminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia se registraron en un espectrómetro *LabRam UV-HR 800 Horiba – Jovin Yvon*, en modo de medición PL. La excitación y la recolección de luz dispersa se realizaron con un objetivo de cuarzo grado UV (40X y 0,55 de apertura numérica, *NA*). La excitación en este caso se realizó con un láser UV de He-Cd (325 nm). El intervalo de medición fue de 200–1050 nm.

2.6 Resonancia Paramagnética Electrónica

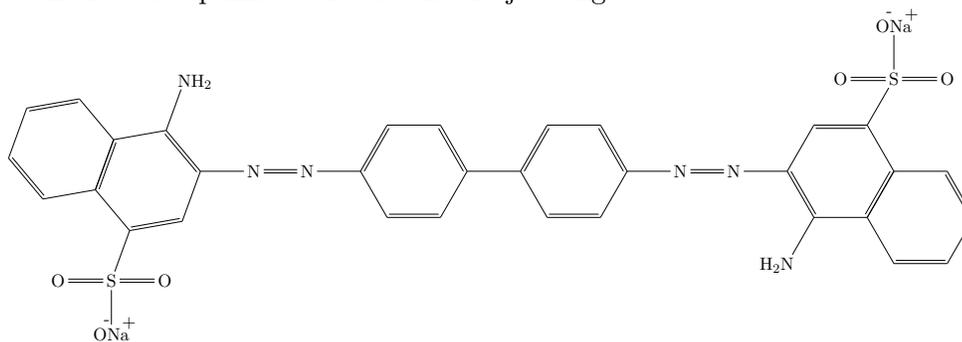
Los espectros EPR fueron medidos es un espectrómetro Bruker Elexsys E-580, banda X, perteneciente al Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica de la Universidade de São Paulo (USP) – Sede São Carlos. La amplitud de modulación usada fue de 1 G. Las mediciones se realizaron tanto a temperatura ambiente, como a varias temperaturas (10 – 90 K), enfriando con helio (He). Las simulaciones de los espectros obtenidos se llevaron a cabo usando *Matlab 2014A Easypin* (Stoll, 2021; Stoll & Schweiger, 2006).

2.7 Actividad Fotocatalítica

2.7.1 Colorante Orgánico Usado

El colorante utilizado fue el rojo Congo (Paška et al., 2014), su estructura química es mostrada en la Figura 2-5.

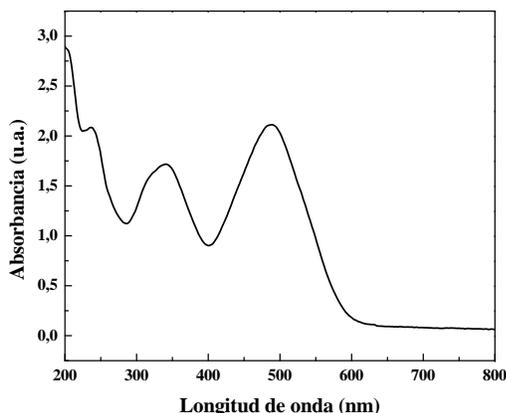
Figura 2-5: Estructura química del colorante Rojo Congo.



Nota: tomado de Paška et al. (2014).

El espectro ultravioleta–visible para el colorante rojo congo, a una concentración de $1,72 \times 10^{-5} mol/L$ es mostrado en la Figura 2-6. Este espectro fue medido en un espectrofotómetro Merck Spectroquant Pharo 300, perteneciente al Departamento de Física de la Universidad de Córdoba. Las mediciones de absorbancia, teniendo en cuenta la ley de Beer–Lambert, se realizaron a la longitud de onda máxima del espectro (Skoog et al., 2006), por lo que tales mediciones se llevaron a cabo a $\lambda_{m\acute{a}x} = 490 nm$.

Figura 2-6: Espectro UV–Vis medido al reactivo rojo Congo.



Nota: elaboración propia.

2.7.2 Curva De Calibrado: Concentración Del Rojo Congo

El procedimiento enumerado a continuación fue realizado en concordancia con lo planteado por Elaziouti y colaboradores en 2011, con una concentración inicial de colorante de 20 mg/L (unidad física) (Elaziouti et al., 2011). Las concentraciones son convertidas a mol/L (unidad química).

- Se elige un blanco, agua destilada, y se ajustó a $pH = 8,0$ tal como se hizo en las mediciones de degradación. Se procedió, entonces, a las mediciones de absorbancia.
- De la solución madre del colorante rojo Congo, el cual tuvo una concentración de 500 mg/L ($7,178 \times 10^{-4} mol/L$), se tomaron las diluciones para hacer las soluciones patrón, tal como se registran en la Tabla 2-8.

Tabla 2-8: Concentraciones del colorante rojo Congo, [RC], para la curva de calibrado a realizar, teniendo en cuenta la concentración de colorante inicial.

[RC] (mg/L)	[RC] (mol/L)
0,0	0,0
1,0	$7,178 \times 10^{-7}$
3,0	$1,435 \times 10^{-6}$
5,0	$4,307 \times 10^{-6}$
10,0	$7,178 \times 10^{-6}$
15,0	$1,435 \times 10^{-5}$
20,0	$2,153 \times 10^{-5}$
25,0	$2,871 \times 10^{-5}$
30,0	$3,589 \times 10^{-5}$

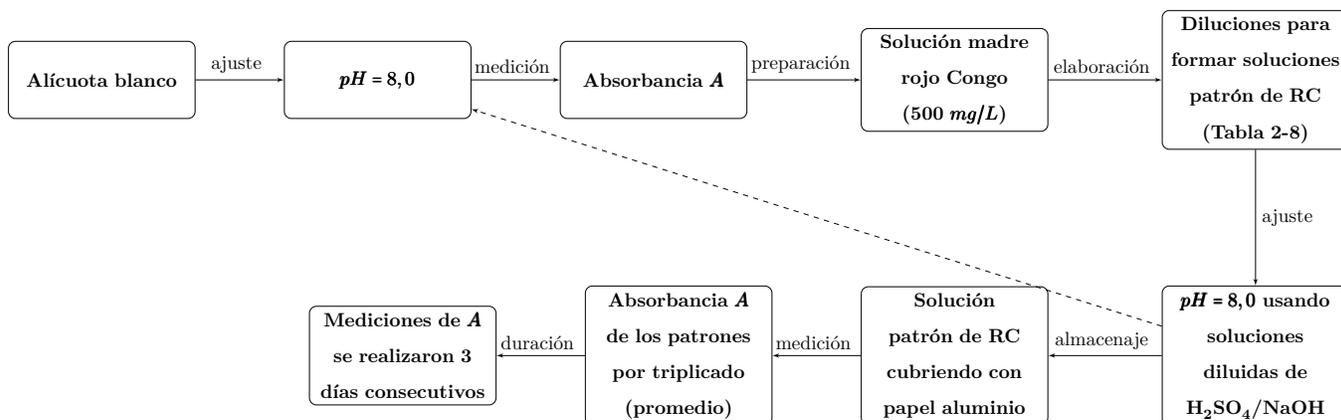
Nota: elaboración propia.

- Cada una de las soluciones patrón se ajustan a un pH de 8,0 adicionando con un gotero cantidades de soluciones diluidas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) o hidróxido de sodio ($NaOH$) según se requiera. Para esto, se llenó el balón volumétrico con agua destilada a más de la mitad y así agregar la cantidad de ácido o base.
- Se cubrieron con papel aluminio cada una de las soluciones patrón de rojo Congo.

- Las mediciones se realizan por triplicado:
 - Se parte de la misma solución madre, pero las mediciones se realizaron en tres días diferentes y tres diluciones diferentes.
 - La curva de calibrado resultante es un promedio de las tres mediciones.
- Se incluye otro blanco, para la curva, a las mismas condiciones.

El diagrama de flujo del procedimiento realizado para la curva de calibrado es mostrado en la Figura 2-7.

Figura 2-7: Diagrama de flujo curva de calibrado.



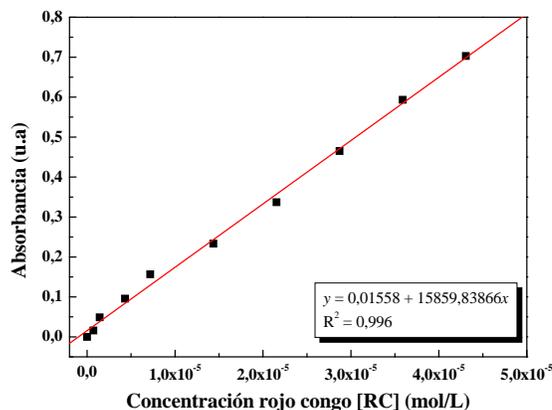
Nota: elaboración propia.

2.7.3 Curva De Calibrado Para La Determinación Del Rojo Congo

Como se ha visto, en la curva de calibrado existe una relación funcional entre la absorbancia y la concentración (Harris, 2007), teniendo en cuenta soluciones patrón de concentración conocida, en este caso del colorante rojo Congo:

$$A = a + b \cdot [\text{RC}] \quad (2-19)$$

La ecuación (2-19) es una recta, donde A es la absorbancia medida, $[\text{RC}]$ es la concentración del rojo Congo, b es la pendiente y a el intercepto. En la Figura 2-8 es mostrada la curva de calibrado junto con la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación R^2 , cuyo valor es aceptable dentro de la experimentación para determinar la concentración del rojo Congo teniendo en cuenta la absorbancia medida.

Figura 2-8: Curva de calibrado para la concentración del rojo Congo.

Nota: elaboración propia.

Despejando la concentración [RC] de la ecuación (2-20):

$$[\text{RC}] = \frac{A - a}{b} \quad (2-20)$$

Por lo que, teniendo los datos proporcionados por la regresión lineal de la Figura 2-8, la ecuación para obtener la concentración del colorante rojo Congo en los ensayos fotocatalíticos está expresada en la ecuación (2-21):

$$[\text{RC}] = \frac{A - 0,01558}{15859,83866} \quad (2-21)$$

2.7.4 Sistema Fotorreactor–Procedimiento De Medición De La Actividad Fotocatalítica

El procedimiento llevado a cabo para la medición de la actividad fotocatalítica del colorante orgánico se adapta de Elaziouti *et al.* (Elaziouti et al., 2011). El reactivo colorante es el rojo Congo ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, 98 %, Panreac). En todos los ensayos se usa agua desionizada. En la Tabla 2-9 se registran los parámetros de medición del ensayo fotocatalítico.

Se usa una cantidad fija del material dopado como catalizador (0,5 g/L), así como la concentración de la solución de rojo Congo (20 mg/L). En todos los ensayos, 50 mL de la solución de colorante se añaden al Beaker y luego el material fotocatalizador, esta mezcla forma una suspensión la cual fue homogenizada usando agitación magnética (plancha de calentamiento y agitación *Scilogex MSH Pro*). El pH de las suspensiones resultantes se ajusta a un valor de 8,0 con soluciones diluidas de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$) usando un pHmetro *Thermo Scientific 3 Orion Star*, con el fin de evitar la agregación del colorante (Elaziouti et al., 2011). Como

Tabla 2-9: Condiciones de medición del ensayo fotocatalítico para todas las muestras.

Parámetro	Valor
Concentración del colorante rojo Congo ([RC])	20 mg/L
Concentración del catalizador ($[Zn_{1-x}M_xO]$)	0,5 g/L
Distancia lámpara a beaker (d_{r-sln})	3 cm
Temperatura del experimento	Temperatura ambiente
Volumen del colorante ($V_{colorante}$)	50 mL
Revoluciones por minuto de centrífuga	5000 rpm
Tiempo de centrifugación (t_{rpm})	5 min
Tiempo de irradiación (t_{hv})	1 h
Intervalo tiempo medición absorbancia	20 min
Tiempo total de medición (t_{med})	200 min

Nota: elaboración propia.

fuentes de radiación, se utiliza una lámpara UV de 8 W con emisión a 365 nm, a una distancia fija de 3 cm entre la lámpara y la suspensión. Antes de iniciar la irradiación, se agita la suspensión a oscuras, con el fin de que se alcance el equilibrio de adsorción del colorante en el material. La lámpara UV se enciende durante 1 h. Las alícuotas resultantes son centrifugadas (centrífuga *Eppendorf 5430*) a 5000 rpm por 5 minutos. La absorbancia del rojo Congo en el líquido sobrenadante se mide en un espectrofotómetro UV-Vis *6320D Jenway*. La longitud de onda usada es la máxima medida para el colorante, $\lambda_{m\acute{a}x} = 490$ nm. Todo el montaje realizado para los ensayos fotocatalíticos se muestra en la Figura 2-9.

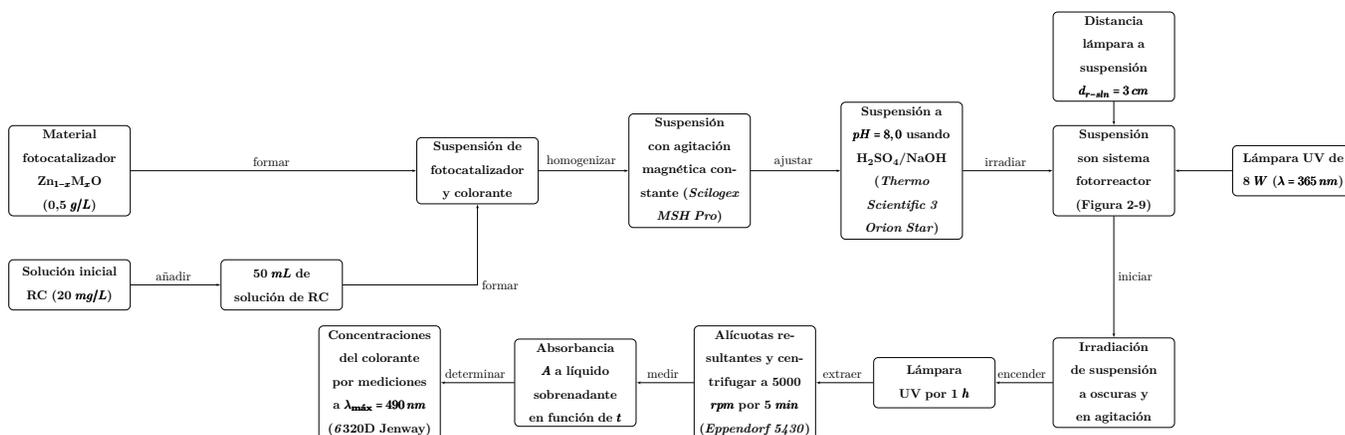
Figura 2-9: Sistema fotorreactor, espectrofotómetro UV-Vis, plancha de calentamiento y agitación y centrífuga usadas en las mediciones de la concentración del rojo Congo.



Nota: elaboración propia.

En la Figura 2-10 se muestra el diagrama de flujo para la medición de la actividad fotocatalítica.

Figura 2-10: Diagrama de flujo procedimiento medición de la actividad fotocatalítica.



Nota: elaboración propia.

Referencias

- Acosta Humánez, M. F. (2009). *Síntesis y caracterización de un óxido de lantano tipo perovskita mediante el método sol-gel* [Trabajo de grado]. Universidad de Córdoba.
- Acosta Humánez, M. F. (2014). *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Acosta Humánez, M. F., Montes Vides, L. A., & Almanza-Montero, O. A. (2016). Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR. *DYNA*, 83(195), 224–228.
- Acosta-Humánez, F., Cogollo Pitalúa, R., & Almanza, O. (2013). Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329, 39–42.
- Acosta-Humánez, F., Montes-Vides, L., & Almanza, O. (2019). Structural, Optical and EPR Study of Mn-Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 195(5-6), 391–402.
- Acosta-Humánez, F., Vargas-Hernández, C., & Almanza, O. (2014). Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01 - 0.05$) samples. *Superficies y Vacío*, 27(2), 43–48.

- Aljawfi, R. N., & Mollah, S. (2011). Properties of Co/Ni codoped ZnO based nanocrystalline DMS. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(23), 3126–3132.
- APHA, AWWA, & WEF. (1999). *Standard methods for examination of water and wastewater* (20th ed.). American Public Health Association.
- Basolo, F., & Johnson, R. (1980). *Química de los compuestos de coordinación*. Reverté.
- Bindu, P., & Thomas, S. (2014). Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis. *Journal of Theoretical Applied Physics*, 8(4), 123–134.
- Buchheit, R., F. Acosta-Humánez, F., & Almanza, O. (2016). Electron paramagnetic resonance in Cu-doped ZnO. *International Journal of Modern Physics B*, 30(11), 1650066.
- Buchheit, R., Acosta-Humanez, F., & Almanza, O. (2016). Structural, EPR and optical studies on Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method at different calcination temperatures. *Revista Cubana de Física*, 33(1), 4–11.
- Caglar, Y. (2013). Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. *Journal of alloys and compounds*, 560, 181–188.
- Chang, R. (2002). *Química* (7.^a ed.). McGraw-Hill.
- Cochran, W., & Cox, G. (1995). *Diseños experimentales*. Trillas.
- Elaziouti, A., Laouedj, N., & Ahmed, B. (2011). ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2, 2–10.
- Harris, D. C. (2007). *Quantitative chemical analysis* (7th ed.). W. H. Freeman and Company.
- Helrich, K. (Ed.). (1990). *Official Methods of Analysis* (15th, Vol. 1). Association of Official Analytical Chemists, Inc.
- International Centre for Diffraction Data. (2004). *PDF-2 Database*.
- Lide, D. R. (2003). *CRC Handbook of chemistry and physics* (84th ed.). CRC Press.
- Martin, J. D. (2010). *XPowder: Program for Qualitative and Quantitative Powder X-Ray Diffraction Analysis (PXRD)*.
- Martinez Lozano, G. (2007). *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto* [Tesis de maestría]. Instituto Politécnico Nacional.
- Noriega, R., Goris, L., Rivnay, J., Scholl, J., Thompson, L. M., Palke, A. C., Stebbins, J. F., & Salleo, A. (2009). Transport and structural characterization of solution – processable doped

- ZnO nanowires. *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*, 7411, 74110.
- Paşka, O., Ianoş, R., Păcurariu, C., & Brădeanu, A. (2014). Magnetic nanopowder as effective adsorbent for the removal of congo red from aqueous solution. *Water Science & Technology*, 69(6), 1234–1240.
- Philips Analytical B.V. (2002). *X’Pert HighScore Plus* (Version 2.2).
- Rodríguez–Carvajal, J. (2006). *Fullprof Suite software: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements for X–ray and/or neutron data*. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/programs.html>
- Sadiq, M. (1992). *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker Inc.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta crystallographica A*, 32, 751–767.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2006). *Principios de análisis instrumental* (6.^a ed.). Cengage.
- Stoll, S. (2021). *Easyspin*. <https://www.easyspin.org/index.html>
- Stoll, S., & Schweiger, A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, 178, 42–55.
- Williams, C. H., David, D. J., & Iismaa, O. (1962). The determination of chromic oxide in faeces samples by atomic absorption spectrophotometry. *The Journal of Agricultural Science*, 59(3), 381–385.

3 Análisis Químico, Morfología Y Espectroscopía Vibracional

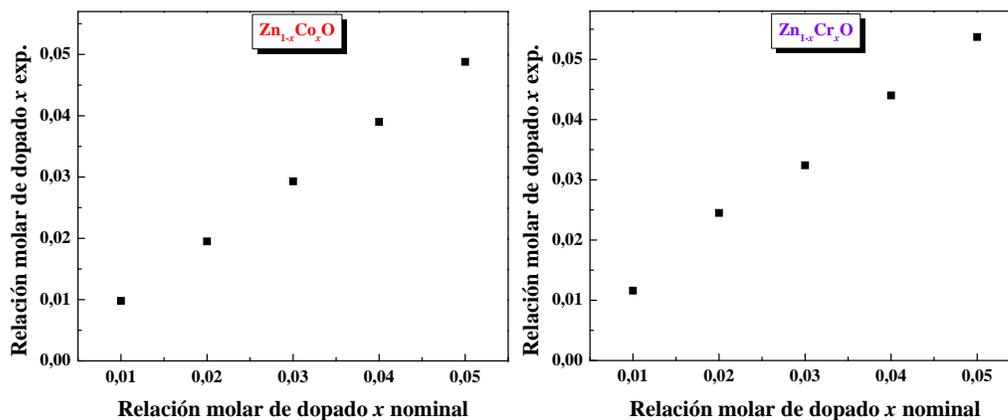
En este capítulo se muestran los resultados del análisis químico realizado a las muestras sintetizadas de óxido de zinc dopado con metales de transición (Co, Cr, Fe, Mn, Ni). Las técnicas usadas son espectroscopía de absorción atómica (AAS) y de fluorescencia de rayos X (XRF) (Sección 3.1). Las concentraciones obtenidas de los metales presentes se registran en la Sección 3.1.1, mientras que los valores reales de la relación molar de dopado x se muestran en la Sección 3.1.2. Por otra parte, la morfología de las muestras, resultante del proceso de síntesis, es observada al mostrar los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) (sección 3.2). Estos resultados se muestran, para el óxido de zinc (ZnO) y los materiales dopados con cobalto, cromo, hierro, manganeso y níquel. El estudio vibracional, realizado por espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), mostrado en la sección 3.3, da cuenta de los modos vibracionales asociados a los enlaces químicos, así como la pureza de los materiales tanto precursores (Sección 3.3.1), como los calcinados (Sección 3.3.2). Por espectroscopía Raman se da una idea sobre la distorsión de la estructura wurtzita del óxido de zinc al doparlo con los metales de transición Co, Cr, Fe, Mn y Ni (Sección 3.4). Es en la sección 3.4.1 donde se reportan los modos vibracionales asociados al ZnO y en la sección 3.4.2 se muestra la influencia en los espectros Raman de la introducción de los metales de transición en la matriz del óxido de zinc. En la Sección 3.5 se enumeran las conclusiones del capítulo.

3.1 Análisis Químico

3.1.1 Concentraciones De Los Metales Dopantes Y Zinc

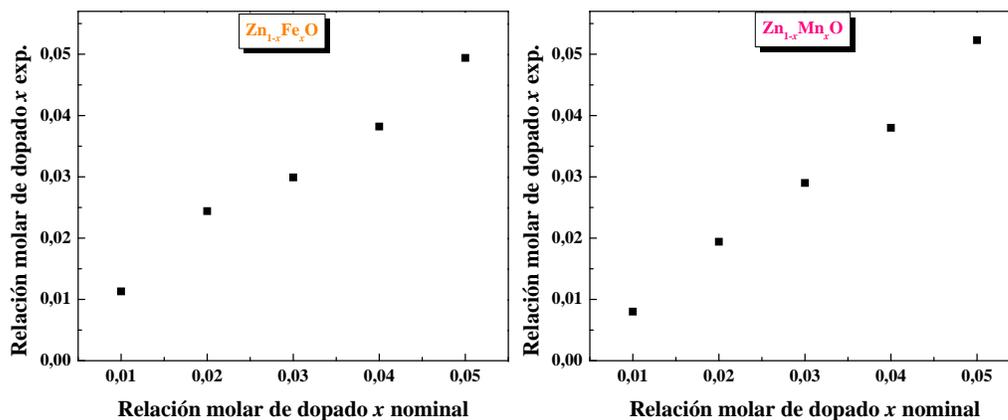
Las Figuras 3-1(a)–(e) muestran las concentraciones de material dopante, determinadas a partir de absorción atómica y fluorescencia de rayos X, vs. sus respectivos valores nominales o te-

Figura 3-1: Concentraciones reales de cada uno de los metales dopantes del ZnO en función de la relación molar de dopado nominal.



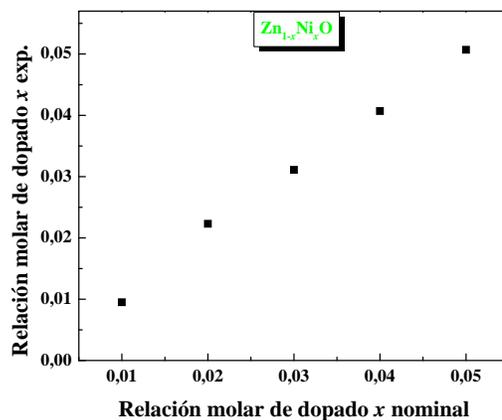
(a) Co.

(b) Cr.



(c) Fe.

(d) Mn.



(e) Mn.

Nota: elaboración propia.

óricos. En todos ellos es posible establecer la relación lineal, con pendiente 1, indicando que los porcentajes de dopado molar experimental (valores experimentales de concentración de los elementos Co, Cr, Fe, Mn, Ni en la matriz ZnO) encontrados en las muestras analizadas, en similar al valor que teóricamente se quiso introducir en el material ZnO. Los cálculos detallados para obtener estas concentraciones molares, está dado a continuación.

3.1.2 Determinación Experimental De La Relación Molar De Dopado x

Como fue expuesto anteriormente, la determinación experimental de la relación molar de dopado x fue un requisito fundamental para correlacionar la composición química de los materiales sintetizados, con sus propiedades estructurales, ópticas, magnéticas y como fotocatalizador. La relación molar de metales propuesta fue igual, o de muy valor cercano, a la propuesta en el proceso de síntesis (Sección 2.2). El compuesto no estequiométrico enunciado de manera general es:



Así, la relación molar de dopado es una cantidad dependiente de las concentraciones del zinc y del metal M, como es expresado en la ecuación (3-2) (Acosta Humánez, 2014):

$$\frac{[\text{Zn}]}{[\text{M}]} = \frac{1-x}{x} \quad (3-2)$$

De la ecuación (3-2) se despeja el valor de x . La ecuación (3-3) muestra cómo se calcula la relación molar de dopado en función de la relación de concentraciones (Acosta Humánez, 2014):

$$x = \frac{1}{\left(\frac{[\text{Zn}]}{[\text{M}]}\right) + 1} \quad (3-3)$$

La expresión matemática de la ecuación (3-3) es importante ya que es necesario hacer una equivalencia con las moles de cada uno de los elementos presentes, con el fin de que estén en concordancia con el concepto de estequiometría. Entonces, la equivalencia entre las moles de los metales y la concentración de estos está dada por la ecuación (3-4)

$$\frac{\eta_{\text{Zn}}}{\eta_{\text{M}}} = d_{\text{M}} \left(\frac{Wg m_2}{Wg m_1} \right) \left(\frac{[\text{Zn}]}{[\text{M}]} \right) \quad (3-4)$$

La ecuación (3-4) es una expresión general usada para la determinación experimental de la relación de moles teniendo en cuenta los pesos para la cuantificación de cada metal y su concentración (al haber sido el resultado expresado en mg/g). Como las determinaciones se realizan en

simultánea para M y Zn, estas se hacen para las muestras de las series de $Zn_{1-x}Co_xO$, $Zn_{1-x}Fe_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$ y $Zn_{1-x}Ni_xO$, el peso de muestra es igual, por lo tanto, $Wg m_1 = Wg m_2$ (ecuación (3-4)). Ahora, se define d_M^{n+} con la fracción de pesos moleculares de los elementos cuantificados. Dicho factor es una corrección, el cual se toma en función de los reactivos iniciales en la síntesis, así como de la pureza de éstos.

$$\frac{\eta_{Zn}}{\eta_M} = d_M \left(\frac{[Zn]}{[M]} \right) = \left(\frac{\Psi M(NO_3)_\delta \cdot hH_2O \times P_1}{\Psi Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \times P_2} \right) \left(\frac{[Zn]}{[M]} \right) \quad (3-5)$$

Donde $\Psi M(NO_3)_\delta \cdot hH_2O$ y $\Psi Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ son los pesos moleculares de los nitratos metálicos y de zinc, respectivamente. P_1 se refiere a las purzas de los nitratos metálicos usados como dopantes, mientras que P_2 es la pureza del nitrato de zinc hexahidratado. Los valores de d_M para todos los metales dopantes se registran en la Tabla 3-1. Se despeja la relación de concentraciones de la ecuación (3-5) y dicho resultado es introducido en la ecuación (3-3), que da como resultado la ecuación (3-6)

$$x = \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{d_M} \right) \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_M} \right) \right] + 1} \quad (3-6)$$

Con ayuda de la ecuación (3-6) es posible la determinación de la estequiometría real del óxido de zinc dopado con cada uno de los metales de transición estudiados. De una manera más general, es posible con esta ecuación hallar los valores de la relación molar de dopado x para cualquier valor de éste y cualquier elemento dopante metálico, solo basta con tener en cuenta los reactivos iniciales y sus purzas. Cuando se reemplazan los valores del factor d_M se obtienen las ecuaciones de trabajo (Tabla 3-1).

Tabla 3-1: Valores del factor d_M e inverso ($1/d_M$). Ecuaciones de trabajo para determinar la relación molar de dopado x en función de las moles (η) cada uno de los metales dopantes.

Metal dopante M	d_M	$1/d_M$	Valor experimental de x
Co	0,9783	1,0222	$\frac{1}{1,0222 \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Co}} \right) + 1}$
Cr	1,3451	0,7434	$\frac{1}{0,7434 \left[\left(\frac{Wg m_2}{Wg m_1} \right) \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Cr}} \right) \right] + 1}$

(Continuación).

Metal dopante M	d_M	$1/d_M$	Valor experimental de x
Fe	1,3579	0,7365	$\frac{1}{0,7365 \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Fe}} \right) + 1}$
Mn	0,8525	1,1731	$\frac{1}{1,1731 \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Mn}} \right) + 1}$
Ni	0,9775	1,0230	$\frac{1}{1,0230 \left(\frac{\eta_{Zn}}{\eta_{Ni}} \right) + 1}$

Nota: la serie del cobalto se toma con base a Acosta Humánez (2014). Elaboración propia.

Para el caso de las muestras de óxido de zinc dopado con cromo, el peso de la muestra no es igual. Se toma una cantidad de muestra para la determinación de cromo, y otra cantidad para la determinación de zinc, por lo que en la expresión matemática para la relación molar de dopado x se tiene en cuenta el factor de pesos $Wg m_2/Wg m_1$, donde m_1 es el peso para la determinación de zinc y m_2 el peso del material dopado, para la cuantificación de cromo.

En la Tabla 3-2 se registran las moles de zinc y de cada metal dopante, así como los valores nominales de la relación molar de dopado x teórico y el respectivo valor obtenido experimentalmente (x_{exp}). Los valores de la relación molar de dopado experimentales estuvieron muy cercanos a los valores nominales, no excediendo el 5 % de diferencia entre ellos (Acosta-Humánez et al., 2019). La ruta sintética escogida, sol-gel (citrato), es una técnica que presenta un buen control de la estequiometría de los materiales sintetizados, permitiendo, adicionalmente, que la preparación de los materiales estudiados se realice de manera más sencilla, en comparación a otros métodos de síntesis (Buchheit et al., 2016; Elilarassi et al., 2011; Liu et al., 2010).

Tabla 3-2: Moles (η) de los metales dopantes M^{n+} y Zn obtenidos de las mediciones experimentales por las espectroscopías de absorción atómica (AAS) y fluorescencia de rayos X (XRF). La relación molar de dopado teórica (x_t) y experimental (x_{exp}) para todos los materiales sintetizados.

Muestra	η_M	η_{Zn}	x_t	x_{exp}	Muestra	η_M	η_{Zn}	x_t	x_{exp}
	$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-3}$				$\times 10^{-5}$	$\times 10^{-3}$		
	(mol)	(mol)				(mol)	(mol)		
ZCo1600	6,058	6,018	0,01	0,00975	ZFe4600	5,599	1,035	0,04	0,0382
ZCo2600	8,260	4,062	0,02	0,0195	ZFe5600	6,400	1,066	0,05	0,0494
ZCo3600	9,504	3,084	0,03	0,0293	ZMn1600	1,729	1,835	0,01	0,0080
ZCo4600	15,140	3,651	0,04	0,0390	ZMn2600	3,731	1,606	0,02	0,0194
ZCo5600	18,490	3,527	0,05	0,0488	ZMn3600	4,823	1,377	0,03	0,0290
ZCr1600	1,827	1,273	0,01	0,0116	ZMn4600	6,734	1,453	0,04	0,0380
ZCr2600	3,943	1,302	0,02	0,0245	ZMn5600	8,919	1,377	0,05	0,0523
ZCr3600	5,096	0,802	0,03	0,0324	ZNi1600	1,874	1,912	0,01	0,0095
ZCr4600	7,116	1,278	0,04	0,0440	ZNi2600	2,854	1,224	0,02	0,0223
ZCr5600	9,424	1,213	0,05	0,0537	ZNi3600	4,515	1,377	0,03	0,0311
ZFe1600	1,499	1,333	0,01	0,0113	ZNi4600	6,304	1,453	0,04	0,0407
ZFe2600	3,077	1,517	0,02	0,0244	ZNi5600	7,614	1,395	0,05	0,0507
ZFe3600	4,197	1,344	0,03	0,0299					

Nota: elaboración propia.

3.2 Microscopía Electrónica De Barrido

En las Figuras 3-2 a 3-7 se muestran las micrografías SEM obtenidas en las muestras de óxido de zinc ZnO y las dopadas de ZnO con Co, Cr, Fe, Mn, Ni. En todas ellas se observa que las partículas presentan una forma similar a esferas. La aglomeración de las partículas es evidente como producto de la temperatura de calcinación usada. También se puede observar porosidad en todas ellas, producto de la formación de gases (CO_2 , NO_2 y H_2O) durante la síntesis (Acosta Humánez,

2014; Acosta Humánez et al., 2016; Reddy, Kokila, et al., 2011)

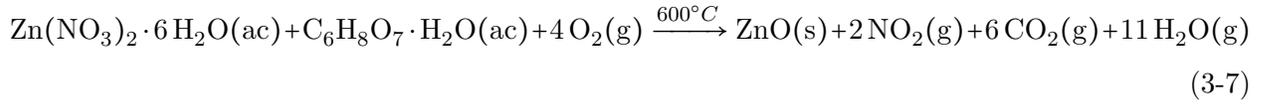
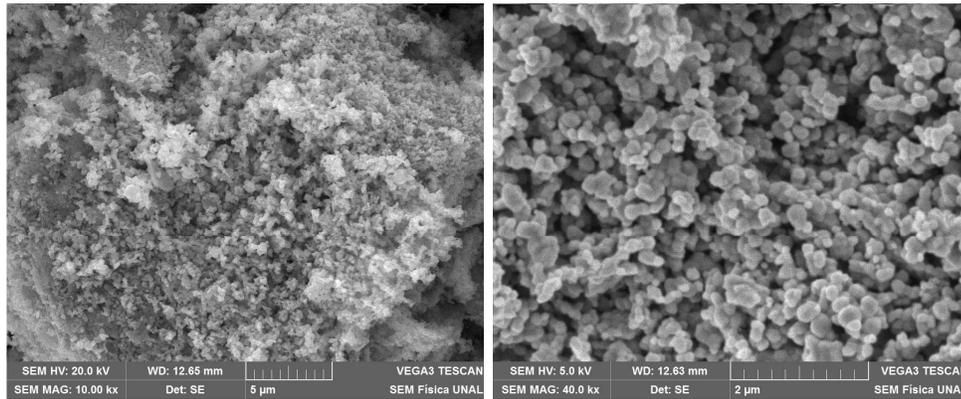


Figura 3-2: Micrografías SEM para el óxido de zinc (ZnO), a dos profundidades.

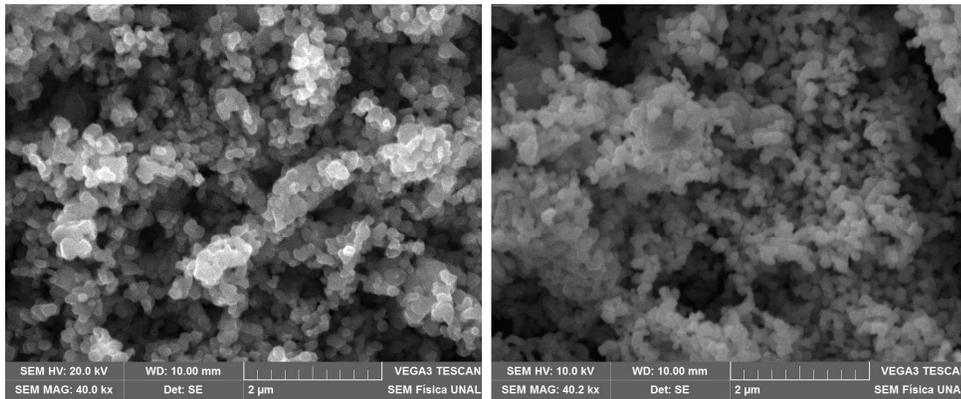


(a) 5 μm .

(b) 2 μm .

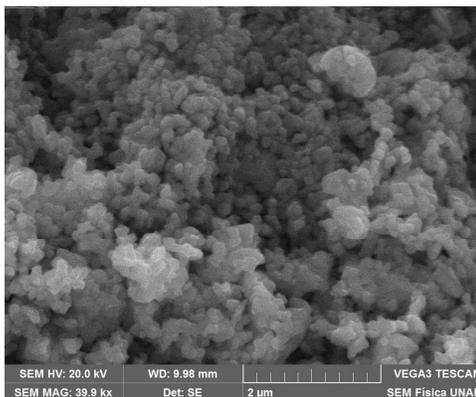
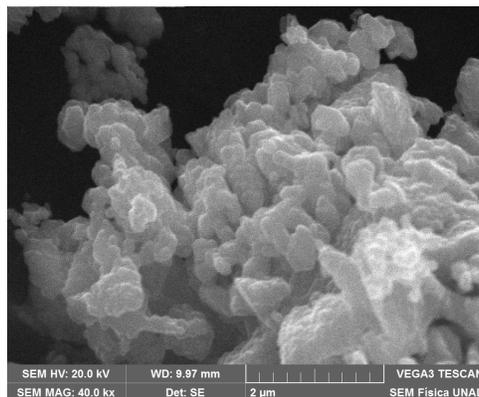
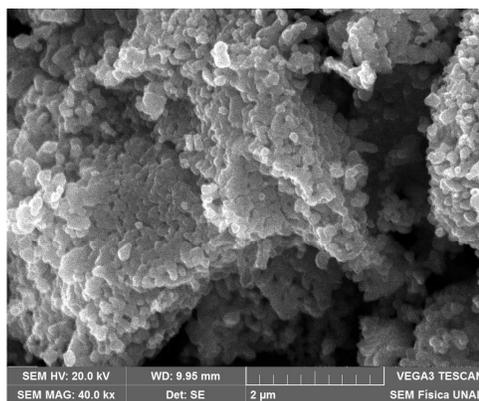
Nota: elaboración propia.

Figura 3-3: Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con cobalto, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de 2 μm .



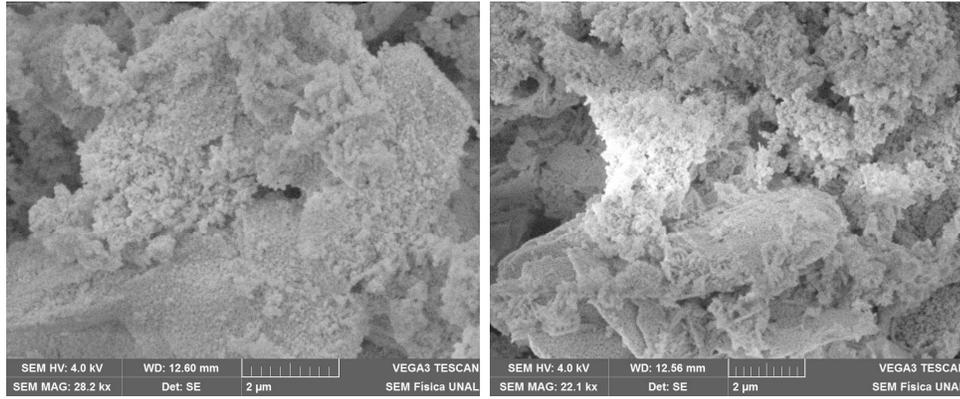
(a) $x = 0,01$.

(b) $x = 0,02$.

(c) $x = 0,03$.(d) $x = 0,04$.(e) $x = 0,05$.

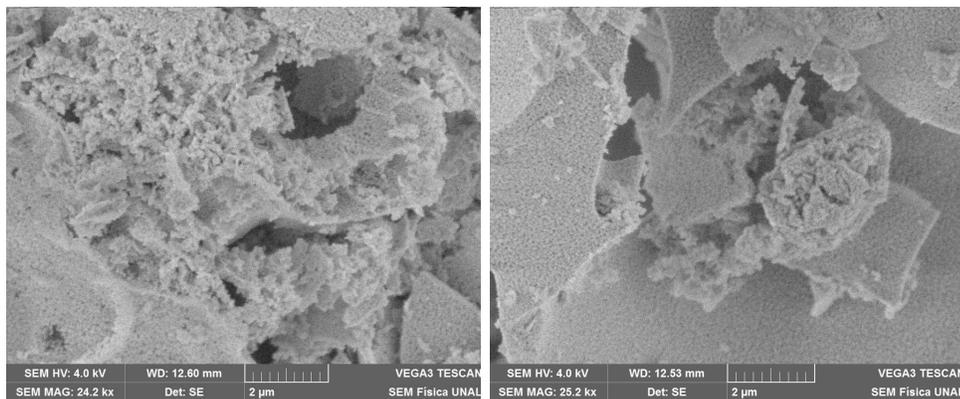
Nota: elaboración propia.

Figura 3-4: Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con cromo, $Zn_{1-x}Cr_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$.



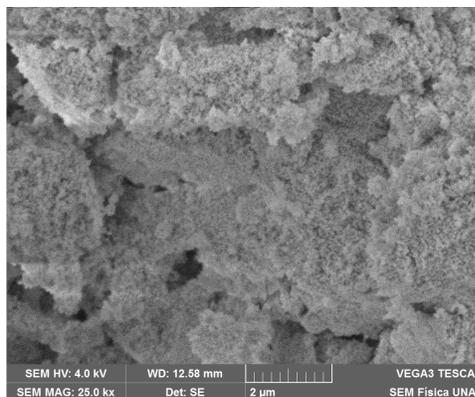
(a) $x = 0,01$.

(b) $x = 0,02$.



(c) $x = 0,03$.

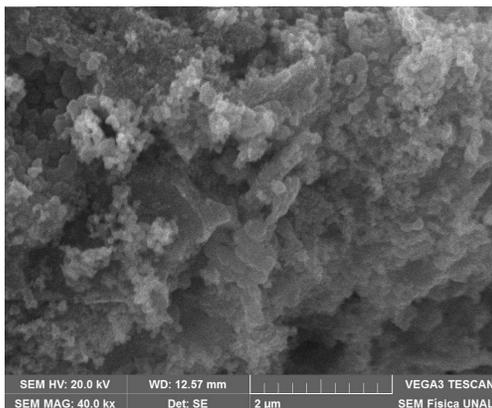
(d) $x = 0,04$.



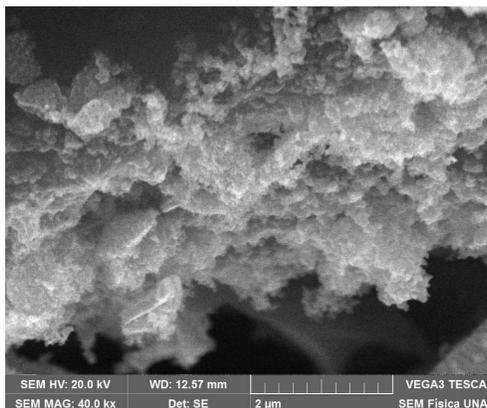
(e) $x = 0,05$.

Nota: elaboración propia.

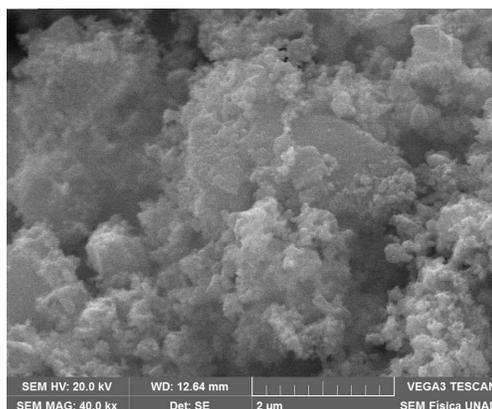
Figura 3-5: Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con hierro, $Zn_{1-x}Fe_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$.



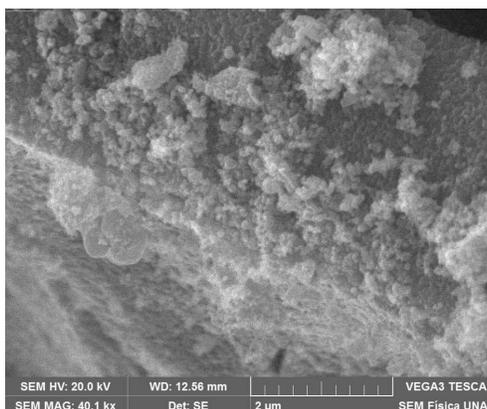
(a) $x = 0,01$.



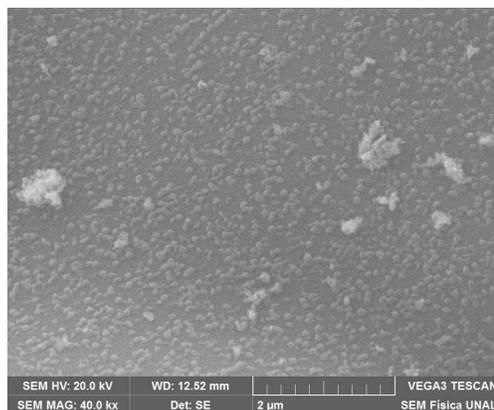
(b) $x = 0,02$.



(c) $x = 0,03$.



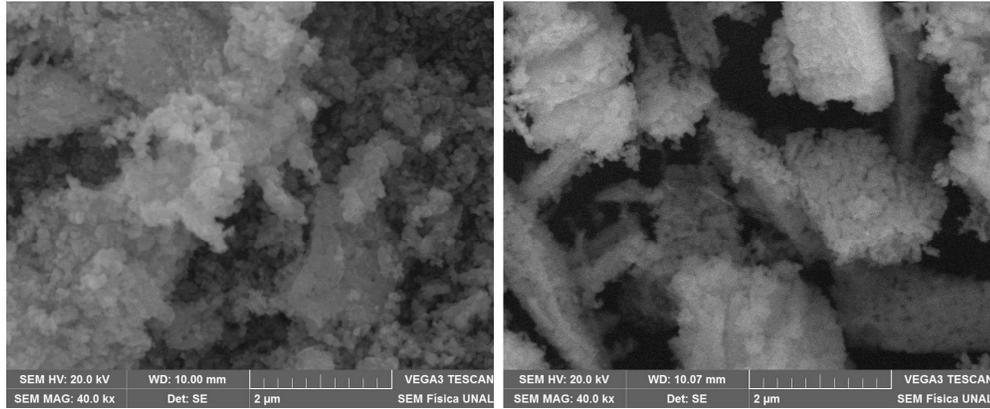
(d) $x = 0,04$.



(e) $x = 0,05$.

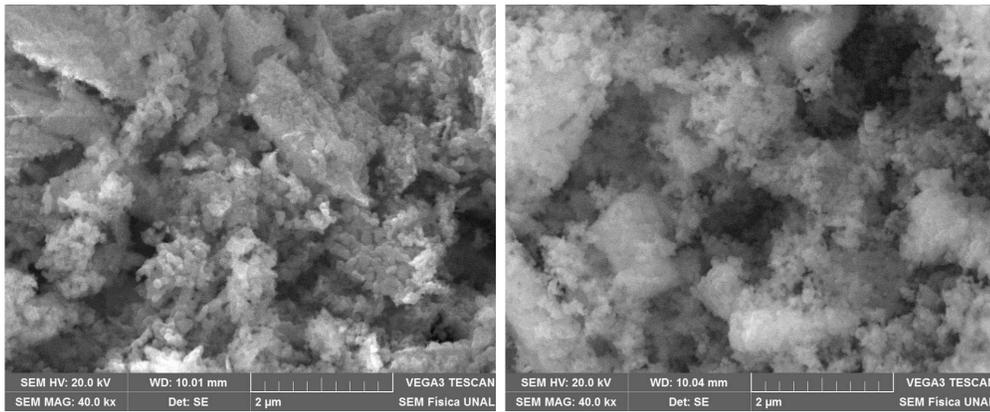
Nota: elaboración propia.

Figura 3-6: Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con manganeso, $Zn_{1-x}Mn_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$.



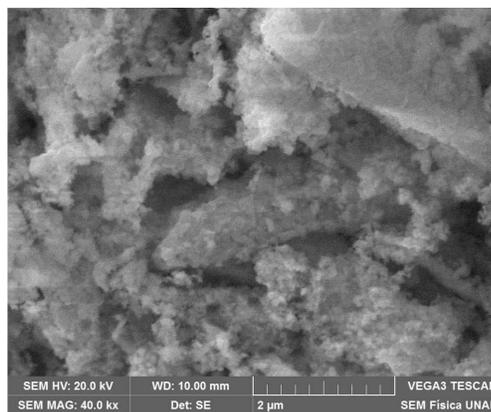
(a) $x = 0,01$.

(b) $x = 0,02$.



(c) $x = 0,03$.

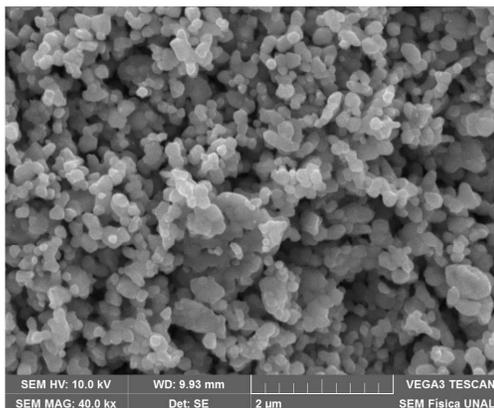
(d) $x = 0,04$.



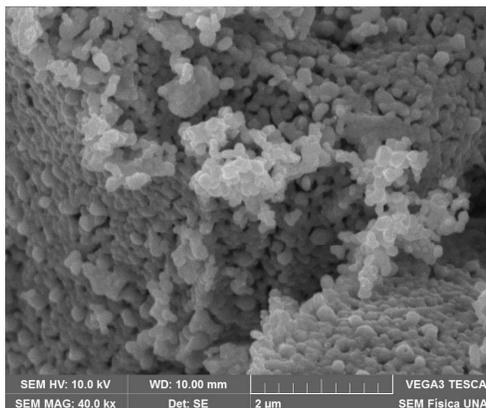
(e) $x = 0,05$.

Nota: elaboración propia.

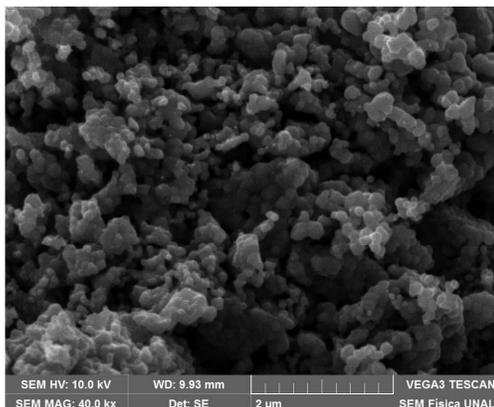
Figura 3-7: Micrografías SEM para el óxido de zinc dopado con níquel, $Zn_{1-x}Ni_xO$, para los valores de la relación molar de dopado x a una profundidad de $2 \mu m$.



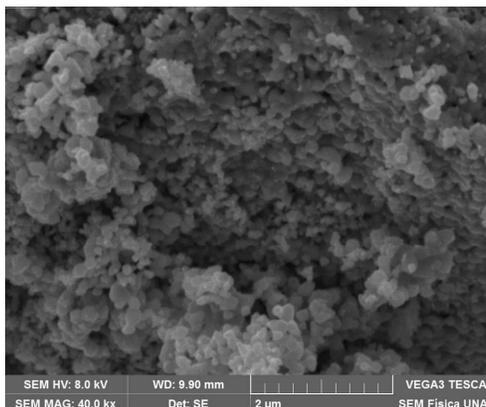
(a) $x = 0,01$.



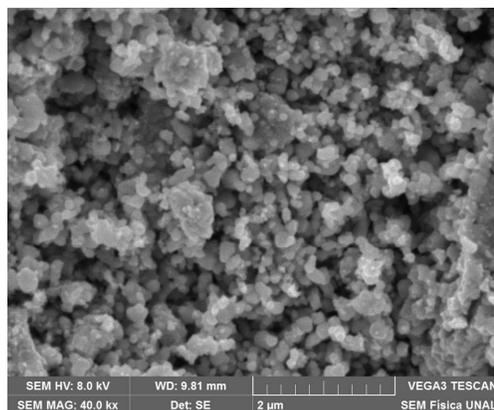
(b) $x = 0,02$.



(c) $x = 0,03$.



(d) $x = 0,04$.



(e) $x = 0,05$.

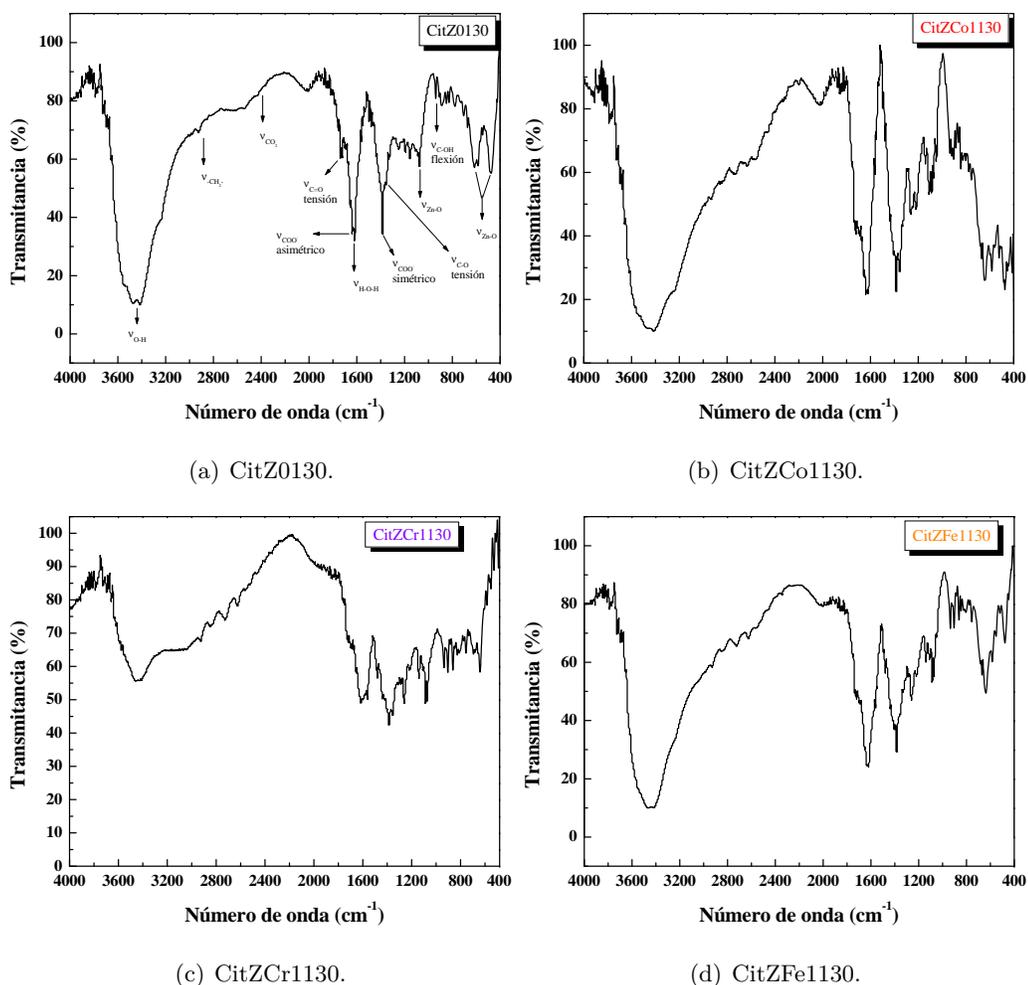
Nota: elaboración propia.

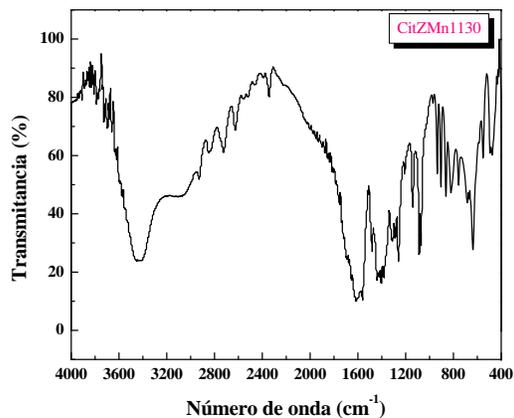
3.3 Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier

3.3.1 Espectros FTIR De Los Materiales Precursores

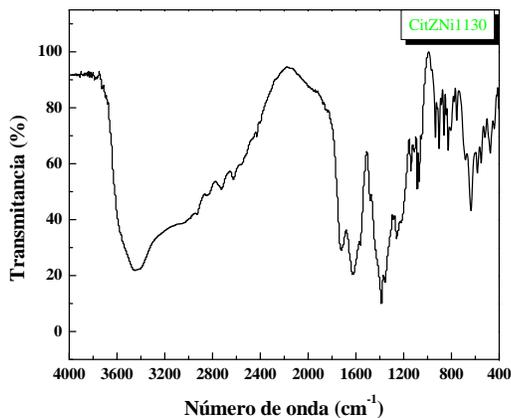
Los espectros infrarrojos para los materiales precursores del óxido de zinc (CitZ0130) y de los materiales dopados a la relación molar de dopado $x = 0,01$ son mostrados en la Figura 3-8.

Figura 3-8: Espectros FTIR de los materiales precursores, para una relación molar de dopado $x = 0,01$; así como el material precursor del ZnO.





(e) CitZMn1130.



(f) CitZNi1130.

Nota: elaboración propia.

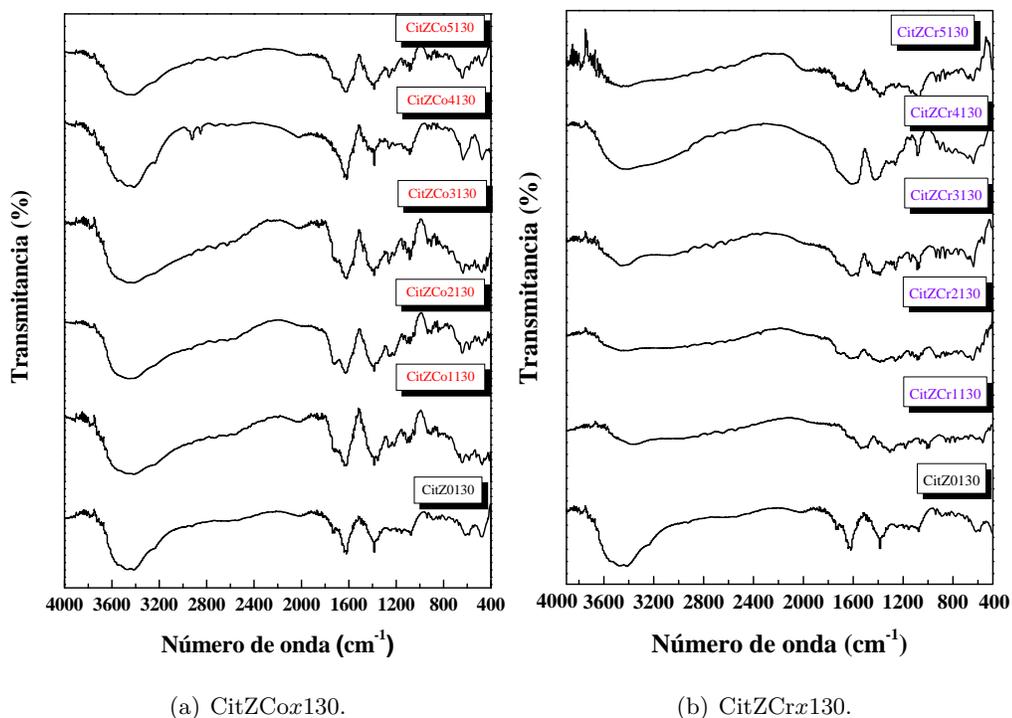
En la Figura 3-8(a) se muestra el espectro del precursor organometálico del ZnO. Allí están registrados los modos vibracionales asociados a la parte orgánica (citrato) (Silverstein & Webster, 1997), las bandas asociadas al agua de coordinación y el enlace metal-oxígeno (Zn-O) (Nakamoto, 2009). Estas bandas están presentes en todos los materiales precursores sintetizados. En el caso de los materiales precursores (Figura 3-8(b)-(f)), la banda asociada al grupo hidroxilo (-OH), $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ es muy ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno de las moléculas de agua, las cuales estuvieron en la estructura como agua de coordinación ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) (Nakamoto, 2009), y en la superficie (Xiong et al., 2006). En la Tabla 3-3 están registrados los modos vibracionales asociados a todos los materiales precursores.

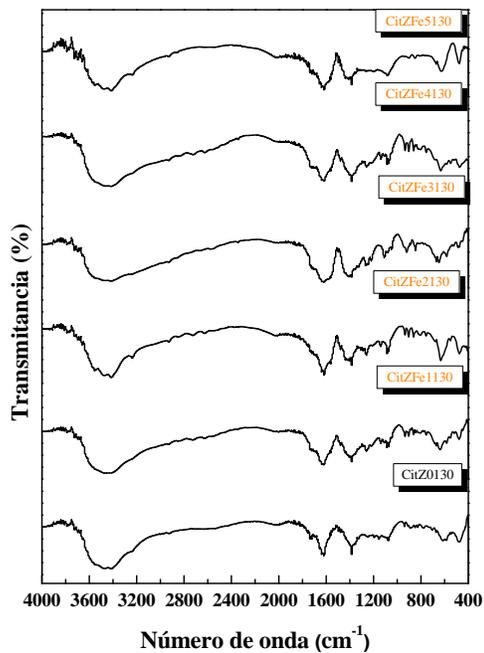
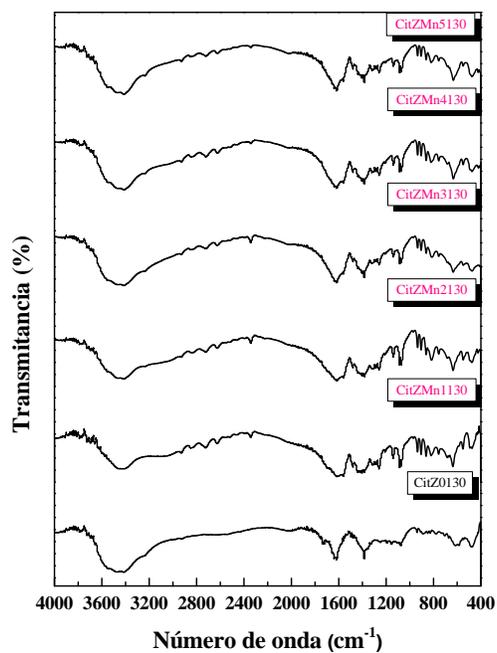
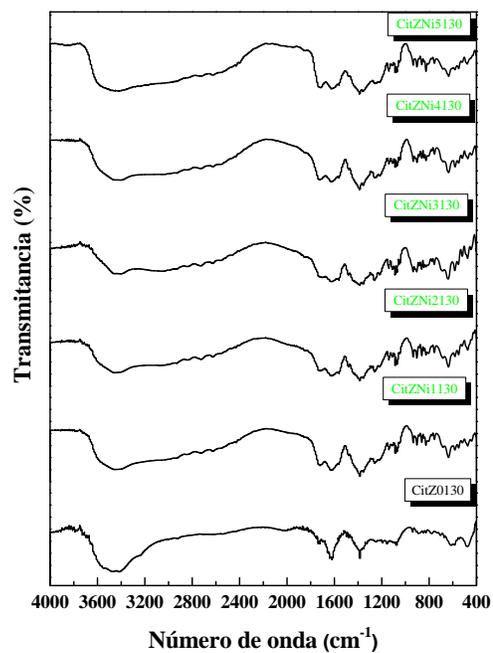
En todos los materiales precursores (Figuras 3-8 y 3-9), están presentes las bandas asociadas a las tensiones asimétrica y simétrica del enlace carboxilato ($-\text{COO}^-$) (Wei-Chen et al., 2014), ~ 1640 y $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En todos los espectros FTIR, las bandas tienen ligeros desplazamientos hacia menores valores de número de onda, lo cual es indicio de cambios en la estructura del ligando citrato, en su coordinación, alrededor del ión metálico (Kefalas et al., 2005; Wei-Chen et al., 2014).

Tabla 3-3: Modos vibracionales encontrados en las muestras de los materiales precursores.

Características	
3700–3200	Banda grupo (–OH)
3000–2800	Doblete C–H
2400–2200	Doblete CO ₂
1830–1810	Tensión C=O
~1640	Tensión –COO [–] asimétrico (asim)
~1620	Banda H–O–H
~1390	Tensión –COO [–] simétrico (sim)
~1350	Tensión C–O
~940	Flexión C–OH
800–400	Banda metal–oxígeno

Nota: Datos tomados de Silverstein and Webster (1997), Nakamoto (2009) y Wei-Chen et al. (2014).

Figura 3-9: Espectros FTIR para cada serie de materiales precursores, comparados con el material precursor del óxido de zinc.

(c) CitZFe_x130.(d) CitZMn_x130.(e) CitZNi_x130.

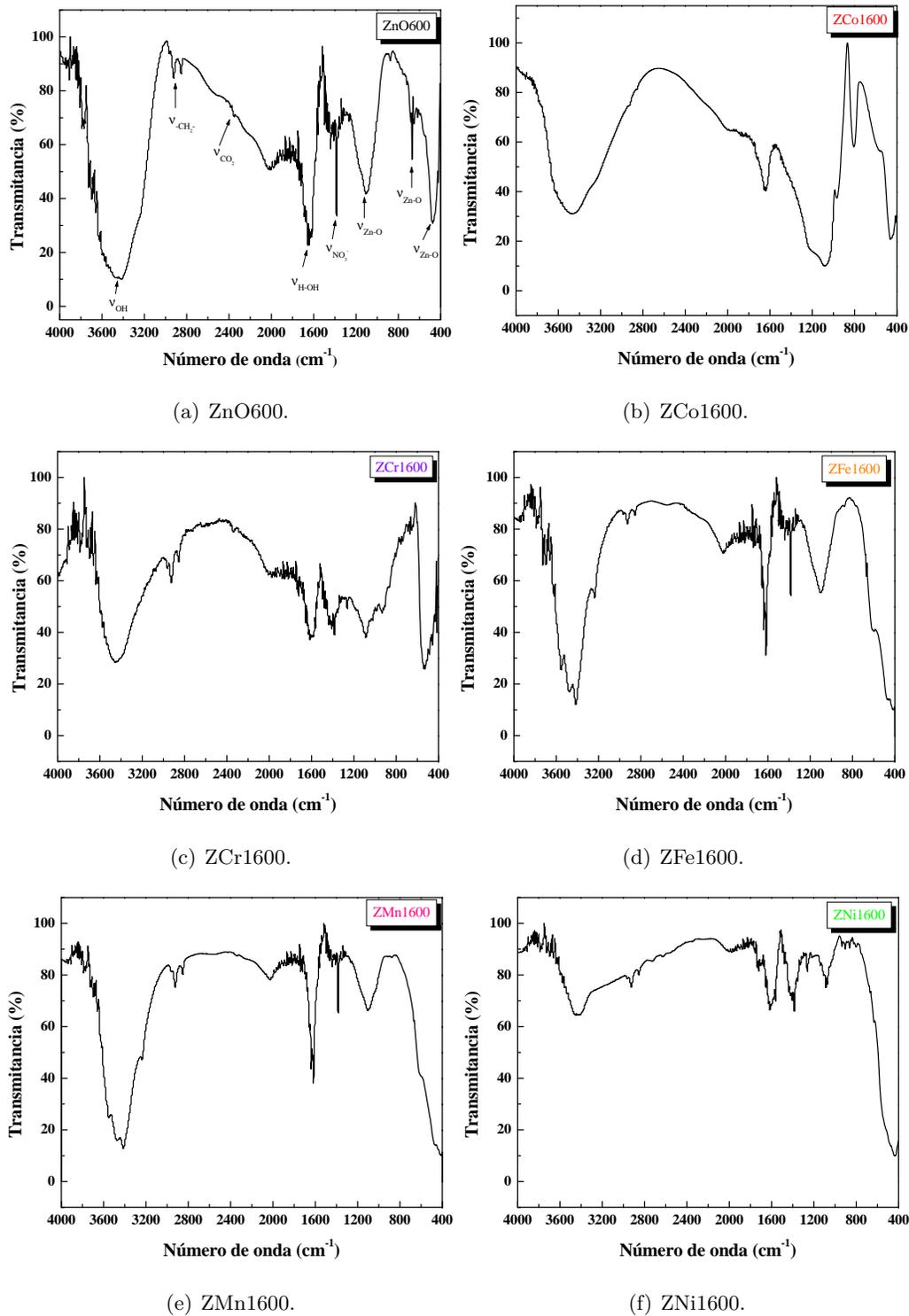
Nota: elaboración propia.

La ausencia de la banda característica del grupo carboxilo libre ($-\text{COOH}$, $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$), evidencia que los grupos carboxilo en los materiales precursores están desprotonados, es decir, formando los citratos metálicos de zinc y los metales dopantes, como se ha reportado para citratos metálicos similares (Kefalas et al., 2005; Wang et al., 2005; Wei-Chen et al., 2014). La diferencia de los valores de número de onda $\nu_{-\text{COO}^- \text{ asim}} - \nu_{-\text{COO}^- \text{ sim}}$ son mayores de 200 cm^{-1} , indicando que los grupos carboxilo desprotonados de los ligandos citrato se encuentran coordinando a los iones de zinc y metales dopantes. Esto es corroborado con la misma técnica espectroscópica en citratos de zinc y cobalto (II) (Kotsakis et al., 2003; Wei-Chen et al., 2014).

3.3.2 Espectros FTIR De Los Materiales Calcinados

Los materiales precursores, que al ser calcinados a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (Sección 2.2), sufren una serie de reacciones químicas, formando diversos compuestos orgánicos (Rajendran & Rao, 1994; Van Werde et al., 2002), hasta la formación de los polvos del óxido de zinc y los óxidos de zinc dopados con los metales de transición estudiados; así como el dióxido de nitrógeno (N-O), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Los espectros FTIR para los materiales calcinados del ZnO y ZnO dopado con Co , Cr , Fe , Mn y Ni , a la relación molar de dopado $x = 0,01$, se muestran en la Figura 3-10. Las vibraciones asociadas a cada enlace encontrado se reportan en la Tabla 3-4. Para la muestra de óxido de zinc (ZnO), mostrada en la Figura 3-10(a), están presentes las vibraciones correspondientes al enlace Zn-O ($700 - 400 \text{ cm}^{-1}$, $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$) (Ba-Abbad et al., 2013; Srinivasulu et al., 2017). Una tercera banda, localizada a aproximadamente $850 - 800 \text{ cm}^{-1}$ es atribuida al óxido de zinc en coordinación tetraédrica (Ravichandrika et al., 2011; J. Singh et al., 2016). De igual manera, las bandas correspondientes al H_2O ($3700 - 3200$ y $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) (Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997) pueden indicar la presencia de moléculas de agua cercana a la superficie del material estudiado (Xiong et al., 2006). La presencia de la banda asociada a los iones nitrato (NO_3^-), ubicada a aproximadamente $1400 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ (X.-G. Li et al., 2011; Miller & Wilkins, 1952), puede provenir de las reacciones de síntesis y podría asociarse con la capacidad de adsorción de gases en el óxido de zinc (Nehru et al., 2012).

Figura 3-10: Espectros FTIR de los materiales calcinados, para una relación molar de dopado $x = 0,01$; así como el óxido de zinc ZnO.



Nota: elaboración propia.

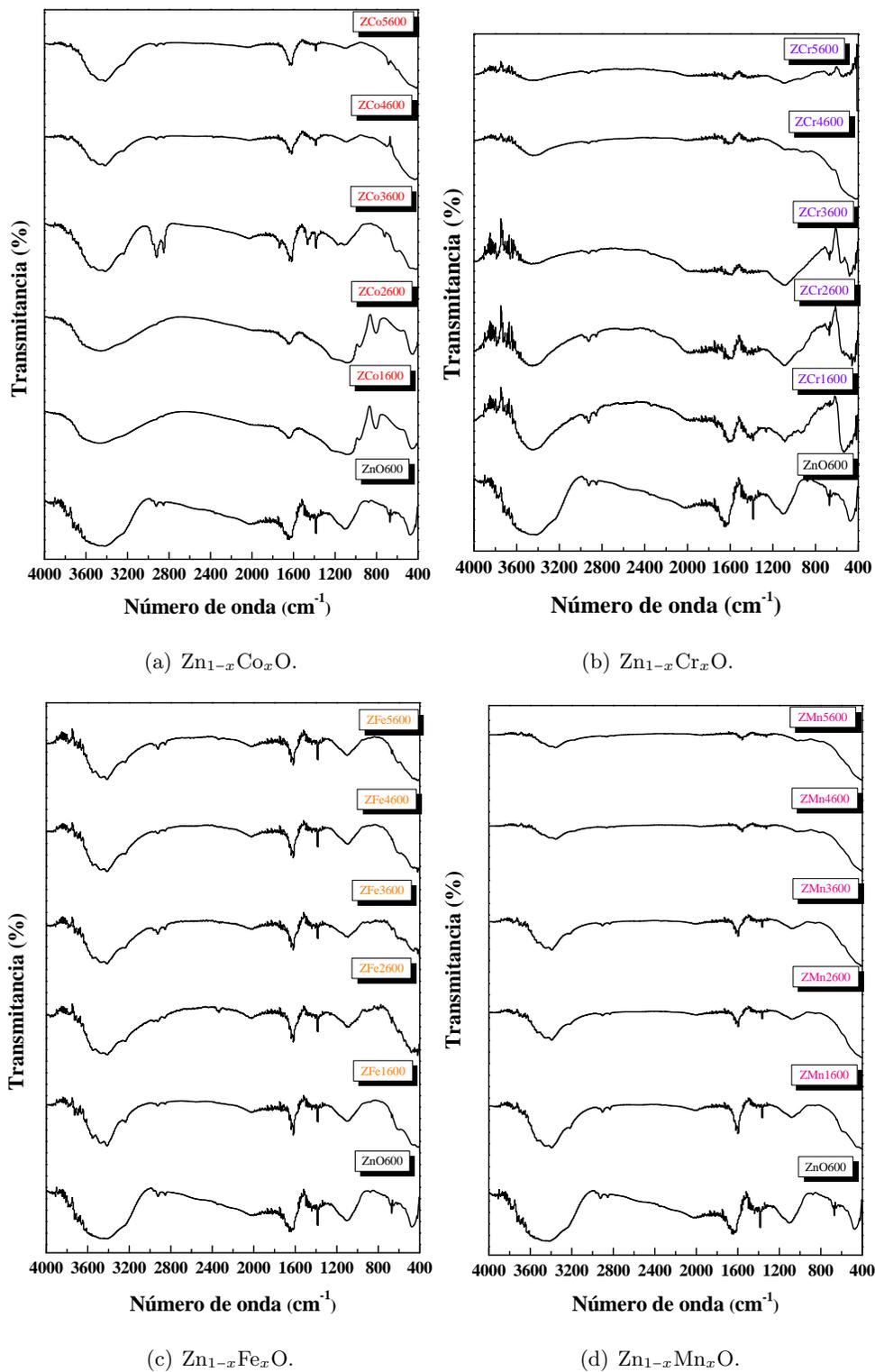
Tabla 3-4: Modos vibracionales encontrados en las muestras de los materiales calcinados.

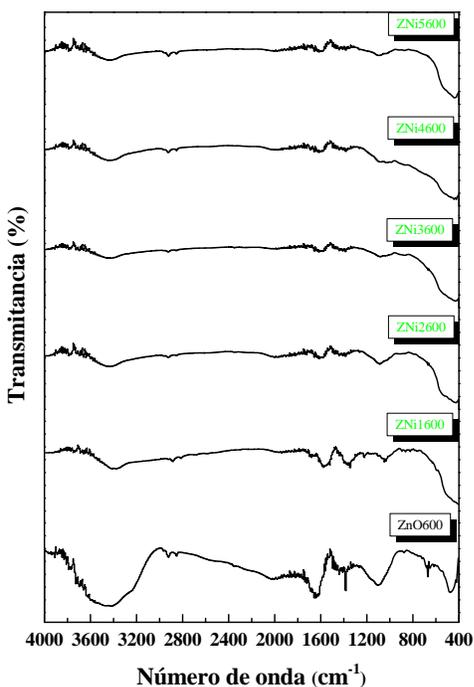
Intervalo (cm^{-1})	Características
3700–3200	Banda grupo hidroxilo (–OH)
3000–2800	Doblete grupo funcional C–H debido a grupo –CH ₂ –
2400–2200	Doblete asociado a molécula de CO ₂
1700–1500	Banda asociada a agua de coordinación
1400–1300	Banda correspondiente a grupo nitrato (NO ₃ [–]) inorgánico
1100–900	Banda asignada a vibración Zn–O
850–800	Banda Zn–O en coordinación tetraédrica
700–400	Banda vibración metal–oxígeno

Nota: datos tomados de Acosta Humánez et al. (2016), Ba-Abbad et al. (2013), Ferraro et al. (2003), Miller and Wilkins (1952), Nakamoto (2009), Ravichandrika et al. (2011), Silverstein and Webster (1997), J. Singh et al. (2016), Smith (2011) y Srinivasulu et al. (2017). Elaboración propia.

En el caso del óxido de zinc dopado con cobalto, Zn_{1-x}Co_xO (Figuras 3-10(b) y 3-11(a)), aparecen las bandas características asociadas a los enlaces Zn–O y Zn–Co–O (Akhtari et al., 2018; Devi & Velu, 2016; Zia et al., 2014). La banda correspondiente al enlace Zn–O (1100 – 900 cm^{-1}) (Ba-Abbad et al., 2013; Srinivasulu et al., 2017) es ensanchada debido a la presencia del cobalto en las muestras sintetizadas. Al aumentar la relación molar de dopado x , el ensanchamiento de la banda se hace más evidente. Asimismo, se evidencian las bandas correspondientes al enlace –OH (3700 – 3200 cm^{-1} y 1700 – 1500 cm^{-1} respectivamente) (Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997), indicando la presencia de agua en los materiales sintetizados, la cual disminuye a medida que se incrementa la relación molar de dopado x . La pequeña señal asociada al ZnO en coordinación tetraédrica (Ravichandrika et al., 2011; J. Singh et al., 2016), que aparece en la muestra de ZnO (ZnO600) prácticamente desaparece con la introducción de cobalto en la estructura del óxido de zinc. Esto podría indicar la distorsión de los sitios tetraédricos del ZnO. La presencia de las bandas (doblete) del enlace C–H (alcanos) (Acosta Humánez et al., 2016; Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997) a 3000 – 2800 cm^{-1} pueden estar asociadas a una pequeña impureza orgánica derivada del proceso de síntesis. La señal correspondiente al doblete del enlace C–O del dióxido de carbono (\sim 2400 cm^{-1}) (Ferraro et al., 2003; Nakamoto, 2009; Smith, 2011), aparece tanto en el ZnO como en las muestras dopadas con cobalto. De igual forma, ocurre con la

Figura 3-11: Espectros FTIR para los materiales calcinados en función de cada metal dopante, comparado con el óxido de zinc.



(e) Zn_{1-x}Ni_xO.

Nota: elaboración propia.

presencia de la vibración asociada al enlace N–O del ion nitrato (NO_3^-) a $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (Miller & Wilkins, 1952; Nakamoto, 2009).

Para las muestras de óxido de zinc dopadas con cromo ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$), los espectros FTIR están registrados en las Figuras 3-10(c) y 3-11(b). Todas las muestras, incluida la del óxido de zinc, presentan las bandas asociadas al enlace –OH, en el intervalo $3700 - 3200$ y $1700 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ (Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997). Estas bandas disminuyen a medida que la cantidad de cromo (Cr) se incrementa. La señal atribuida a la coordinación tetraédrica del ZnO (Ravichandrika et al., 2011; J. Singh et al., 2016) disminuye con la relación molar de dopado x , siendo casi imperceptible a mayores valores de x . Residuos procedentes de la parte orgánica, producto del proceso de síntesis, son detectados debido a la presencia del doblete característico del enlace C–H (Acosta Humánez et al., 2016; Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997), ubicado en $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$. La pequeña banda atribuida al enlace C–O del dióxido de carbono ($\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$) (Ferraro et al., 2003; Nakamoto, 2009; Smith, 2011), aparece en todos los materiales dopados con Cr y en el ZnO. De igual manera, una pequeña banda localizada a aproximadamente 1380 cm^{-1} , es característica del enlace N–O de los iones nitrato (Miller & Wilkins, 1952; Nakamoto, 2009). La banda característica del enlace Zn–O está localizada a $1100 - 900 \text{ cm}^{-1}$ (Ba-Abbad et al.,

2013; Srinivasulu et al., 2017). Las bandas asociadas a los enlaces Zn–O y Cr–O aparecen en el intervalo de $700 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La banda fuerte localizada aproximadamente a 460 cm^{-1} es asociada a la vibración de tensión del enlace Zn–O, mientras que la vibración de tensión de los iones de cromo se localiza a $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$. El cambio en estas bandas muestra que los iones de cromo se introducen en la estructura del óxido de zinc (Ansari et al., 2011; Mote et al., 2012; Vijayalakshmi & Sivaraj, 2015).

En las Figuras 3-10(d) y 3-11(c) se muestran los espectros infrarrojos para las muestras de óxido de zinc dopadas con hierro. Residuos procedentes del proceso de síntesis de los materiales son identificados con la presencia de la banda asociada al enlace C–H, característico de alcanos ($-\text{CH}_2-$, $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$) (Acosta Humánez et al., 2016; Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997). La capacidad de adsorción de los materiales sintetizados es atribuido a la presencia de las bandas de CO_2 a 2400 cm^{-1} (Ferraro et al., 2003; Nakamoto, 2009; Smith, 2011) y de iones NO_3^- a 1380 cm^{-1} (Miller & Wilkins, 1952; Nakamoto, 2009). Las vibraciones de tensión del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) y la deformación del enlace H–O–H, las cuales están asociadas a moléculas de agua existentes en los materiales sintetizados, son los responsables de las dos bandas observadas a ~ 3428 y 1610 cm^{-1} , respectivamente (Reddy et al., 2012). Esto es indicativo de que las moléculas de agua, presentes en los materiales, se encuentran coordinadas. Una pequeña banda a aproximadamente 850 cm^{-1} es atribuida a la vibración característica del óxido de zinc en coordinación tetraédrica (Ravichandrika et al., 2011; J. Singh et al., 2016). A medida que se incrementa la cantidad de Fe introducida en la matriz del ZnO, esta banda tiende a desaparecer, lo cual podría asociarse a distorsiones generadas en la estructura, causada por la presencia de hierro. La banda ancha percibida a aproximadamente 1100 cm^{-1} y 475 cm^{-1} , están relacionadas con las vibraciones del enlace Zn–O, para el caso de la muestra de óxido de zinc sin dopar (Nakamoto, 2009; Srinivasulu et al., 2017). Para los materiales dopados, la banda en aproximadamente 475 cm^{-1} no es observada, tal vez debido al desplazamiento de dicha banda hacia valores mayores de energía (menor valor de número de onda), significando que existen pequeños cambios estructurales en la vecindad del óxido de zinc (Moussa et al., 2017). Este ensanchamiento de la banda podría estar asociado a distorsiones en el sistema Zn–O, por la existencia del hierro. El menor cambio en la banda Zn–O podría atribuirse a pequeñas variaciones en los parámetros y propiedades de enlace del ión Zn influenciado por el dopado con Fe (Moussa et al., 2017).

Los espectros FTIR para las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeso, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$,

se muestran en las Figuras 3-10(e) y 3-11(d). Las dos bandas en ~ 3428 y 1590 cm^{-1} están atribuidas a las vibraciones de tensión del grupo hidroxilo y la deformación del enlace H–O–H, asociadas a pequeñas cantidades de agua existentes en los materiales sintetizados (Acosta Humáñez et al., 2016; Acosta–Humáñez et al., 2019; Nakamoto, 2009). Se observa una pequeña banda en aproximadamente 2900 cm^{-1} , la cual es característica del enlace C–H de los alcanos (Acosta Humáñez et al., 2016; Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997). Dicha banda se asocia a la presencia de una pequeña cantidad de impurezas producto de las reacciones de la síntesis de los materiales. Las muestras sintetizadas muestran que existe quimisorción de iones nitrato (Acosta–Humáñez et al., 2019; Miller & Wilkins, 1952; Nakamoto, 2009). La banda asociada a la coordinación tetraédrica del óxido de zinc (Ravichandrika et al., 2011; J. Singh et al., 2016) fue localizada en aproximadamente 850 cm^{-1} , y se desplaza a valores mayores de número de onda, cuando la relación molar de dopado de manganeso x aumenta, dicha banda disminuyó sustancialmente. El manganeso podría generar distorsiones en la estructura, en esta coordinación. La banda ancha localizada antes de 1000 cm^{-1} está compuesta por las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces Zn–O y Mn–O (materiales dopados) (Acosta–Humáñez et al., 2019; Moussa et al., 2017; Reddy, Kokila, Nagabhushana, Chadakhar, et al., 2011).

En las Figuras 3-10(f) y 3-11(e) se registraron los espectros FTIR de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel. Las bandas características del grupo hidroxilo (–OH) y del enlace H–O–H (agua de coordinación) (Acosta Humáñez et al., 2016; Nakamoto, 2009; Silverstein & Webster, 1997) son encontradas a números de onda de $3700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ y $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$, indicando que las muestras presentan moléculas de agua que van disminuyendo a medida que se incrementa la relación molar de dopado x . Esta disminución también es observada en la banda asociada al enlace C–O del dióxido de carbono (CO_2) (Ferraro et al., 2003; Nakamoto, 2009; Smith, 2011), localizada en $2400 - 2200\text{ cm}^{-1}$. De igual forma, la banda asociada al enlace N–O de los iones nitrato (Miller & Wilkins, 1952; Nakamoto, 2009), localizada a $1400 - 1300\text{ cm}^{-1}$, disminuye con el incremento de la cantidad de níquel introducida. Todas las muestras de esta serie no estequiométrica muestran los modos vibracionales $E_2(LO)$, característico de la estructura tipo wurtzita del ZnO (Elilarassi & Chandrasekaran, 2010), que en este caso están localizados a ~ 440 y $\sim 460\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas se unen y ensanchan debido al solapamiento con la banda característica del enlace Ni–O (Alagiri et al., 2012; Raja et al., 2014), producto del aumento de la concentración de níquel en la estructura del ZnO. Los modos vibracionales localizados a aproximadamente 670 y

1010 cm^{-1} han sido asociados a la ocupación de los iones Ni^{2+} en los sitios de los iones Zn^{2+} . Estas vibraciones aparecen en los espectros con porcentajes de transmitancia bajos. Sin embargo, dada la diferencia entre los radios iónicos del níquel (II) y el zinc (II), las cuales están registrados en la Tabla 2-4, podrían introducirse los defectos de la red cristalina o se podrían activar los defectos intrínsecos de la red. Este tipo de impurezas son las posibles causantes de la aparición/desplazamiento de los modos vibracionales (Ghosh et al., 2008; Saravanan et al., 2012).

3.4 Espectroscopía Raman

3.4.1 Modos Vibracionales del ZnO

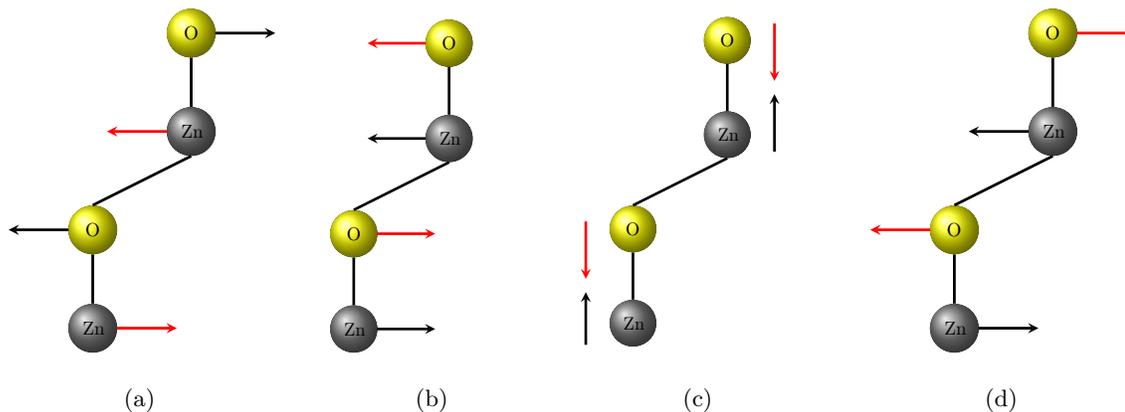
El óxido de zinc (ZnO), con estructura tipo wurtzita, pertenece al grupo espacial $C6v$, con dos fórmulas unitarias en la celda primitiva. Posee 4 átomos/celda unitaria y a su vez cada átomo de Zn está coordinado en forma tetraédrica con 4 átomos de O y viceversa (ver Figura 1-2). Los fonones ópticos en el punto Γ de la zona de Brillouin muestran la representación irreducible, expresado en la ecuación (3-8) (Acosta Humánez, 2014; Acosta-Humánez et al., 2014; Alim et al., 2005; Damen et al., 1966; Reddy, Kokila, Nagabhushana, Rao, et al., 2011; Russo et al., 2014; Zhong et al., 2006)

$$\Gamma_{\text{óptico}} = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (3-8)$$

El ZnO, al tener el tetraedro en la celda hexagonal, logra mostrar 12 tipos de fonones: 9 ópticos y 3 acústicos, descritos en la ecuación (3-8). Aquí, los modos A y B son degenerados mientras que el modo E es doblemente degenerado. Los modos acústicos están representados por un modo A_1 y 2 modos E_1 . Los 9 modos ópticos están compuestos por una señal asociada al modo A_1 (activos en IR y Raman), un modo doblemente degenerado E_1 (activos en IR y Raman), dos modos E_2 doblemente degenerados (sólo activos en Raman) y dos modos B_1 inactivos. Luego, existen 4 fonones activos en Raman en el centro de la zona de Brillouin (Damen et al., 1966; Russo et al., 2014). En la Figura 3-12 se muestran las 4 vibraciones principales observadas en el óxido de zinc.

Las dos señales más intensas son atribuidas al modo E_2 ; la primera localizada a 99 cm^{-1} , denominada E_2^{low} (Figura 3-12(a)), la cual está dominada por la subred del Zn, y la segunda señal a 437 cm^{-1} , denominada E_2^{high} , dominada mayoritariamente por los átomos de O (Figura 3-12(b)). Los átomos de Zn y O se mueven en cada subred de manera perpendicular al eje c , los iones

Figura 3-12: Modos activos Raman para el óxido de zinc. (a) modo E_2^{low} , (b) E_2^{high} , (c) modo A_1 , (d) modo E_1 .



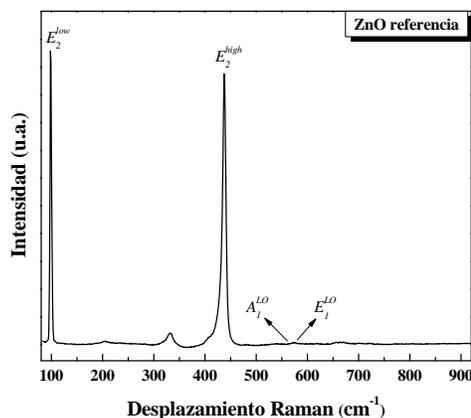
Nota: la flecha roja indica el desplazamiento de los iones dominantes. Modificado de Russo et al. (2014).

circundantes se mueven de forma opuesta unos con otros, por lo que la suma de los desplazamientos resultantes es cero, luego no hay polarización inducida. Por esta razón, estos dos modos se definen como no polares (Damen et al., 1966; Russo et al., 2014). Por otra parte, los fonones A_1 (Figura 3-12(c)) y E_1 (Figura 3-12(d)), los cuales son dominados por los átomos de oxígeno, son modos polares debido a que dichos átomos se mueven paralelos o perpendiculares al eje c para la simetría A_1 o E_1 , respectivamente. Así, el desplazamiento de la subred del zinc con respecto a la subred de oxígeno induce una polarización de oscilación neta diferente de cero. Es por esto que cada uno de los modos A_1 y E_1 se dividen en las componentes LO y TO debido la polaridad inducida por el campo eléctrico macroscópico asociado al modo LO, que actúa como una fuerza restaurativa para la oscilación del ion (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014). Así, los picos Raman son 4: los modos $A_1(TO)$ en 380 cm^{-1} , $A_1(LO)$ en 574 cm^{-1} , $E_1(TO)$ en 407 cm^{-1} y el modo $E_1(LO)$ localizado en 583 cm^{-1} . Sumando los dos modos E_2 se tiene que para el óxido de zinc existen seis picos Raman detectables (Russo et al., 2014).

En la Figura 3-13 se muestra el espectro Raman medido para el óxido de zinc en forma de monocristal, y fue tomado como referencia. Se observan las mismas señales intensas para el modo E_2^{low} y E_2^{high} , como lo reportan Russo et al. (2014), así como los modos vibracionales $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$, aunque las intensidades registradas de éstos últimos picos son mucho menores para el caso del material de referencia. El objetivo de mostrar la medición de un material de referencia es comparar las mediciones, cuando existen diversas orientaciones cristalinas. Es decir,

cuando se tiene un material en polvo. Se compara el comportamiento del material sometido a luz incidente/dispersa polarizada, así como el mejoramiento o supresión de señales por las medidas de dispersión polarizadas Raman (Arguello et al., 1969; Russo et al., 2014).

Figura 3-13: Espectro Raman para el óxido de zinc de referencia (monocristal).

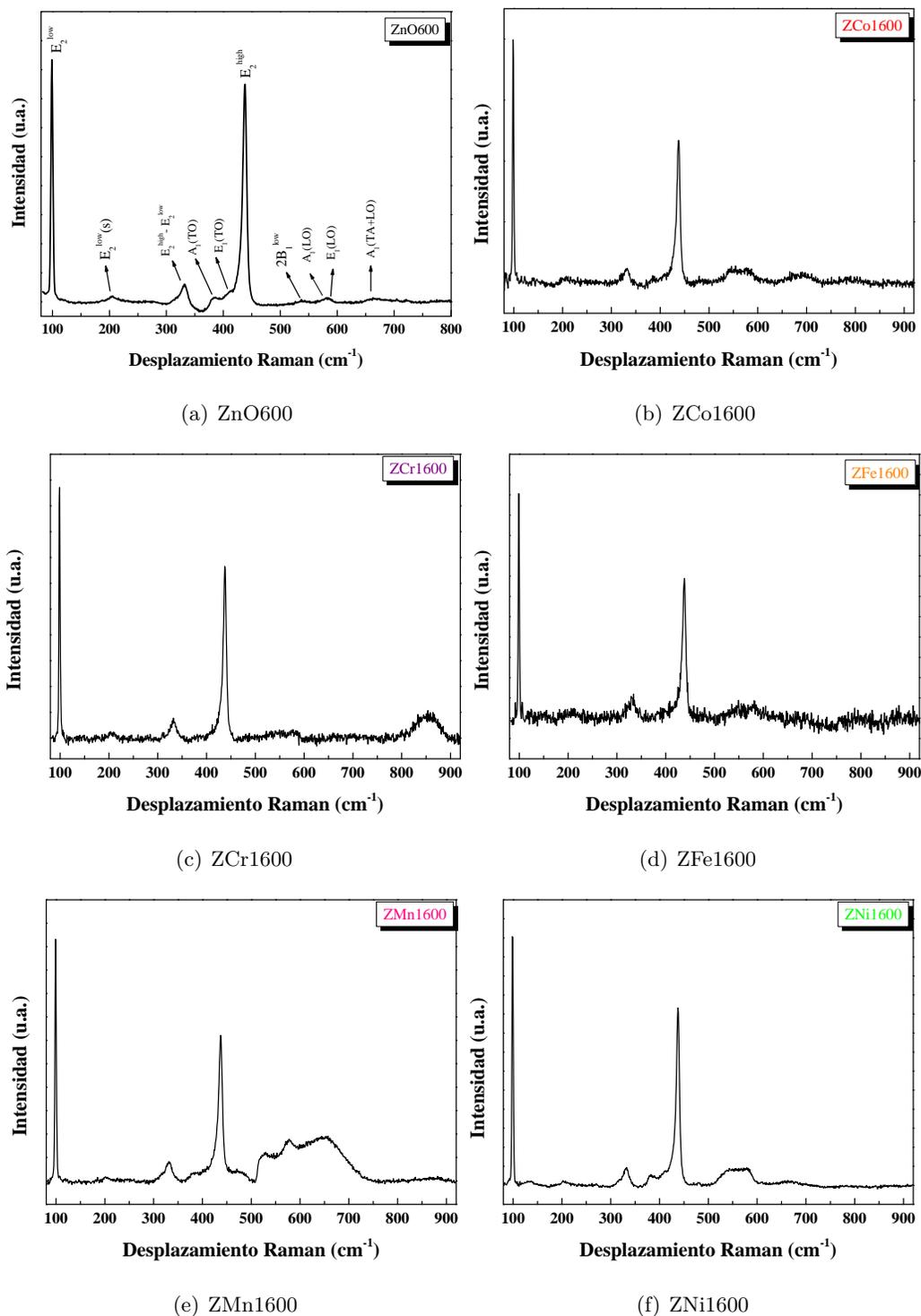


Nota: elaboración propia.

3.4.2 Espectros Raman Para Los Materiales Calcinados

En la Figura 3-14 se muestran los espectros Raman, para la serie de compuestos dopados a la relación molar de dopado $x = 0,01$, así como el espectro del óxido de zinc puro. Para la muestra usada como comparación (ZnO600, Figura 3.15(a)), se observan las seis señales que aparecieron en la muestra de ZnO usada como referencia (Figura 3-13), y que fueron asociadas con los modos vibracionales fundamentales. A 99 cm^{-1} se observa la señal más intensa, asociada al modo E_2^{low} , característico del tetraedro con la subred de zinc (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014). Otros modos vibracionales aparecen en esta muestra sintetizada por sol-gel. Ellos son el modo de segundo orden para el modo (E_2^{low}), localizado a aproximadamente 205 cm^{-1} (Russo et al., 2014), el proceso multifonónico de segundo orden, en $\sim 332 \text{ cm}^{-1}$, asociado a los tetraedros de O y Zn ($E_2^{high} - E_2^{low}$), (Alim et al., 2005; Damen et al., 1966; Reddy, Kokila, Nagabhushana, Rao, et al., 2011), el modo asociado al movimiento de flexión de los átomos de oxígeno en la red $A_1(TO)$, localizado a aproximadamente $\sim 383 \text{ cm}^{-1}$ (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014) y el modo $E_1(TO)$, el cual está localizado a $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$ (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). La segunda señal más intensa (a 437 cm^{-1}) es atribuida al modo E_2^{high} , característico de la subred del tetraedro del átomo de oxígeno

Figura 3-14: Espectros Raman para la relación molar de dopado $x = 0,01$ de todos los metales dopantes, incluido el óxido de zinc.



Nota: elaboración propia.

(Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014).

La asimetría de esta señal está asociada al desorden de la red y a las interacciones anarmónicas fonón – fonón (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). La relación entre las señales del modo E_2 , disminuye ligeramente, al compararse con la misma razón entre las señales del espectro Raman del material de referencia. El modo $2B_1^{low}$, el cual es silencioso en Raman, aparece localizado a aproximadamente 540 cm^{-1} , y se asocia con los defectos de la red (vacancias de oxígeno/intersticios de zinc) (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010).

El modo (LO) está compuesto por dos modos vibracionales que están muy cercanos, el $A_1(LO)$ localizado a 574 cm^{-1} y el modo $E_1(LO)$ localizado en 583 cm^{-1} , asociados al movimiento de los átomos de oxígeno. Aunque la presencia de impurezas y/o defectos podrían influir en el tamaño y forma de las señales de ambos modos, el modo vibracional $E_1(LO)$ es el modo más afectado por los efectos citados anteriormente (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). La pequeña señal localizada a 660 cm^{-1} se atribuye al proceso multifonón de segundo orden ($E_2^{high} - E_2^{low}$) (Russo et al., 2014), mientras que en otras publicaciones se asocia con el modo $A_1(TA+LO)$, del movimiento de los átomos de oxígeno (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). Por último, la señal en aproximadamente 865 cm^{-1} es atribuida al modo multifonón $A_1(TO) + E_2^{high}$, también asociada al movimiento de los átomos de oxígeno (Cuscó et al., 2007; Sánchez Zeferino et al., 2011; Šćepanović et al., 2010) y está desplazada en 15 cm^{-1} con respecto a lo publicado para este tipo de materiales (Cuscó et al., 2007). En la Tabla 3-5 se muestran todos los modos vibracionales reportados para la muestra de óxido de zinc.

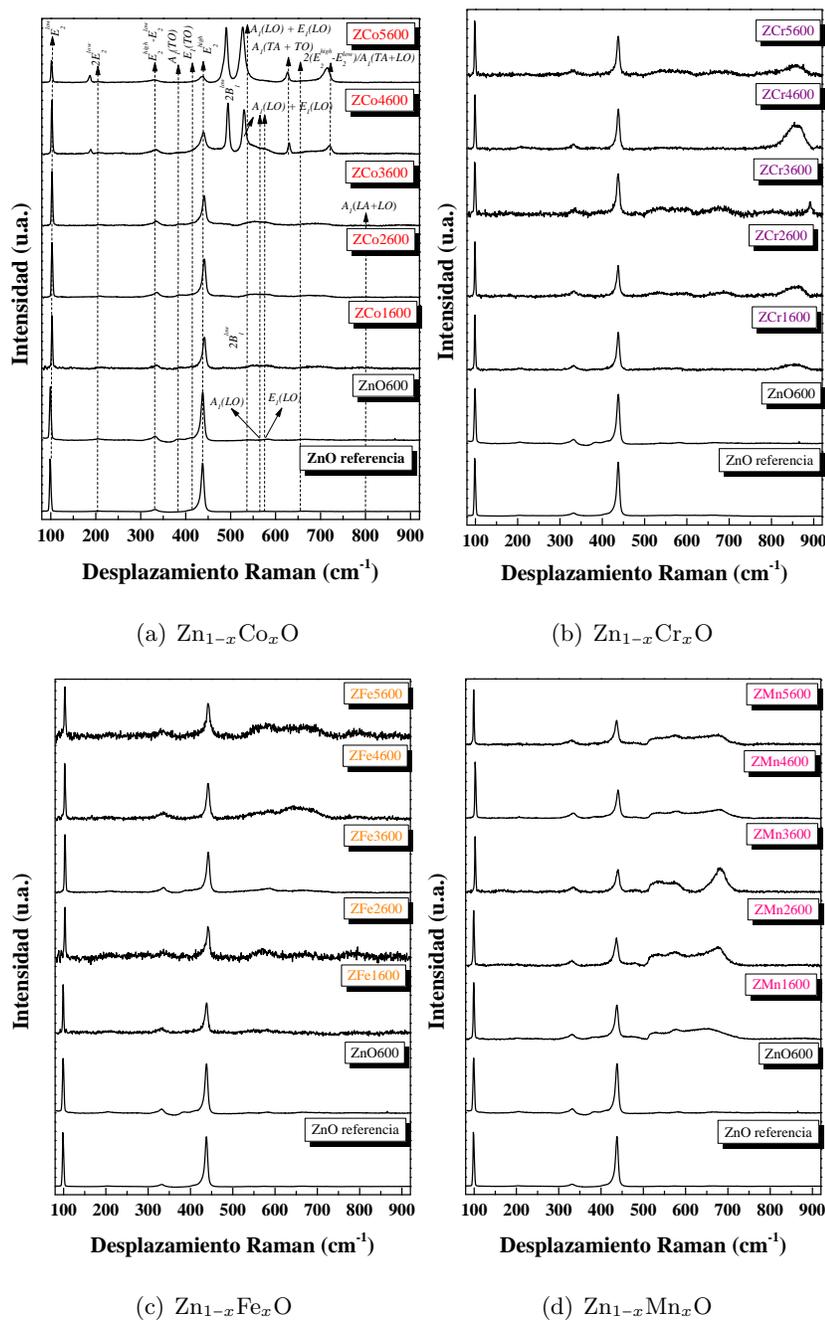
Varios aspectos deben tenerse en cuenta cuando se realiza el dopado en la estructura del óxido de zinc. Diversas investigaciones se han enfocado en el papel que han tenido los dopantes extrínsecos, más aún, enfocado en metales. todos ellos han mostrado que existe el ensanchamiento y aumento de la intensidad de la banda (LO) cuando se introduce el metal. Este resultado se ha utilizado para hacer una correlación entre el dopado y la distorsión generada por las vacancias de oxígeno, discutido ampliamente por Bundesmann et al. (2003) (ZnO dopado con Fe, Sb, Al, Ga, Li) y Russo et al. (2014), quienes trabajaron con óxido de zinc dopado con aluminio. La existencia de modos anómalos en las muestras de óxido de zinc dopadas con diversos elementos, ha sido ampliamente tratado en la literatura. Una posible explicación a la existencia de estas señales es el rompimiento de la simetría traslacional cristalina, la cual es inducida por los defectos, o por un campo eléctrico local, que activan modos silentes, como el modo

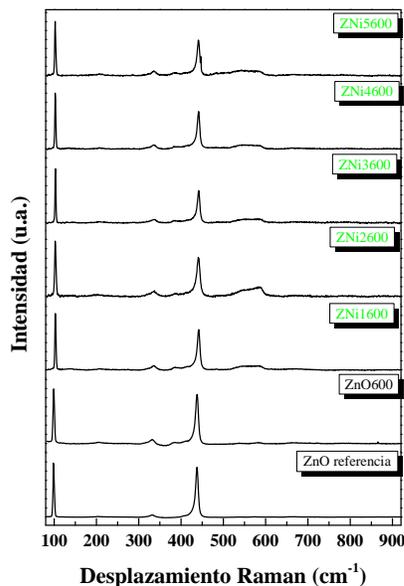
Tabla 3-5: Modos vibracionales reportados para el óxido de zinc.

Modo vibracional	Desplazamiento Raman (cm^{-1})	Descripción
E_2^{low}	99	Modo de baja frecuencia E_2 asociado a la estructura de cristal de wurtzita. Modo asociado a la subred del tetraedro del Zn
$2E_2^{low}$	205	Modo de segundo orden asociado al modo E_2^{low}
$E_2^{high} - E_2^{low}$	332	Proceso multifonón asignado al espectro Raman de segundo orden
$A_1(TO)$	383	Asignado al movimiento simétrico de flexión de los átomos de oxígeno
$E_1(TO)$	407	Modo óptico transversal asociado al movimiento de los átomos de oxígeno
E_2^{high}	437	Modo de alta frecuencia E_2 asociado a la estructura de cristal de wurtzita. Modo asociado a la subred del tetraedro del O
$2B_1^{low}$	540	Modo silencioso, asociado a los defectos de la red tales como vacancias de oxígeno e intersticios de zinc
$A_1(LO)$	574	Modo óptico longitudinal asociado a la vibración de los átomos de oxígeno
$E_1(LO)$	583	Defectos debido a las vacancias de oxígeno, vacancias de zinc o portadores libres
$2E_2^{high} - E_2^{low}$	660	Modo vibracional de segundo orden. También asociado al proceso de segundo orden $A_1(TA + LO)$
$A_1(TO) + E_2^{high}$	850	Modo multifonón asociado a los átomos de oxígeno

Nota: datos tomados de Acosta Humánez (2014), Acosta-Humánez et al. (2014), Alim et al. (2005), Arguello et al. (1969), Cuscó et al. (2007), Damen et al. (1966), Reddy, Kokila, Nagabhushana, Rao, et al. (2011), Russo et al. (2014), Sánchez Zeferino et al. (2011), Šćepanović et al. (2010), y Zhong et al. (2006). Elaboración propia.

Figura 3-15: Espectros Raman para los materiales calcinados en función de cada metal dopante, comparado con el óxido de zinc y el ZnO usado como referencia.



(e) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$

Nota: elaboración propia.

B_1 (J. M. Li, 2010; Russo et al., 2014).

Por otro lado, también se ha sugerido que existen modos “nuevos” relacionados con el dopado. Como, por ejemplo, la existencia de los modos vibracionales locales (*Local Vibrational Modes*, LVM), que tienen relación con las vibraciones generadas directamente en las fases secundarias, en el tipo de dopado y en la formación de defectos complejos. Otros modos fonónicos superficiales (*Surface Phonon Modes*, SPM), las cuales se encuentran localizados próximos a los límites de grano, también han sido asociados como responsables de la aparición de esos modos vibracionales “nuevos” (Bundesmann et al., 2003; J. M. Li, 2010; McCluskey, 2000; Russo et al., 2014).

Para las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto (Figuras 3.15(b) y 3.16(a)), se observan las señales características a los tetraedros de Zn (E_2^{low}) y O (E_2^{high}) (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), localizadas a aproximadamente 102 y 441 cm^{-1} respectivamente. Estas señales están ligeramente desplazadas hacia mayores valores de desplazamiento Raman, con respecto a la misma señal reportada en el óxido de zinc (99 y 437 cm^{-1}). Pero lo más importante de destacar son la variación en la intensidad de la señal asociada a la subred del tetraedro del O (señal (E_2^{high})) y la aparición de dos bandas localizadas en aproximadamente 490 cm^{-1} y 540 cm^{-1} , asociadas con los defectos de la red (vacancias de oxígeno/intersticios de zinc), a medida que aumenta la concentración de Co. Estas últimas bandas no se observan en ninguno de los otros

materiales dopados. La vibración $A_1(TO)$, que aparece como un pequeño hombro en el espectro, muy cercano a la vibración E_2^{high} , se desplaza hacia valores mayores de longitud de onda a medida que se incrementa la concentración de Co, no observándose, dentro del rango de medición, para concentraciones mayores o iguales al 4 % molar de Co. El modo vibracional $E_1(TO)$ también se desplaza en su valor de desplazamiento químico debido al incremento del dopado con cobalto. Los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$, que para la muestra ZnO600 aparecen como tres señales pequeñas, pero separadas, al realizar el dopado con cobalto aumentan de intensidad como una señal combinada. Tales señales se desplazan hacia menores valores de desplazamiento Raman, cuando la cantidad de Co incrementa. Los modos vibracionales $2(E_2^{high} - E_2^{low})$ o $A_1(TA + LO)$, que para el óxido de zinc aparecen como una señal pequeña a 660 cm^{-1} , a medida que se aumenta el dopado, la señal ensancha y desplaza hacia mayores valores de desplazamiento químico. En las muestras ZCo1600 y ZCo2600 aparece una señal débil a 801 y 806 cm^{-1} respectivamente, desplazada con respecto a la muestra de ZnO (monocristal). Esta señal también fue observada por Cuscó et al. Dicha señal es atribuida al modo vibracional $LA + LO$ en simetría A_1 , y se vuelve imperceptible (ruido) a mayor concentración de cobalto. En todas las muestras dopadas, se ha reportado una señal asociada al modo de segundo orden $E_1(TO) + E_2^{low}$, también asociado al movimiento de los átomos de oxígeno y cuyas señales se desplazan hacia mayores desplazamientos químicos, en promedio, en función del dopado. Existe otra señal, sólo percibida a grandes concentraciones de Co, que en trabajos anteriores ha sido reportada a 618 cm^{-1} para el ZnO Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010. Estas señales se encuentran a 630 y 626 cm^{-1} y están asociadas al modo $TA + TO$ en simetría A_1 . Todas estas señales y sus ensanchamientos podrían deberse a distorsión de la estructura del óxido de zinc, tal como se verá en el capítulo 4 (difracción de rayos X).

En el caso de la serie no estequiométrica del óxido de zinc dopado con cromo ($Zn_{1-x}Cr_xO$), Figuras 3-14(c) y 3-15(b), se observan las vibraciones principales asociadas al óxido de zinc (Tabla 3-5), y señales características asociadas a los tetraedros de Zn (E_2^{low}) y O (E_2^{high}), estuvieron desplazadas con respecto a la muestra de óxido de zinc. Al incrementar la relación molar de dopado x , la intensidad de estas señales incrementa. Asimismo, este comportamiento de incremento de la intensidad en función de la concentración de Cr es observada con la señal atribuida al modo vibracional E_2^{low} . La vibración $A_1(TO)$, asociada con el movimiento de los átomos de oxígeno, resulta combinada con la señal característica al modo vibracional E_2^{high} , a medida que la cantidad de cromo introducida aumenta. El modo vibracional $E_1(TO)$ también se desplaza en su posición,

la cual podría asociarse al incremento de la concentración de cromo en las muestras sintetizadas. Las señales asociadas a los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$, que aparecen con baja intensidad en la muestra de óxido de zinc, al realizar la introducción de los átomos de cromo en la estructura, se traslaparon como una sola señal que incrementa su intensidad. La señal atribuida al modo $LA+LO$ en simetría A_1 también incrementa su intensidad con el aumento en la concentración de Cr (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). En todas las muestras dopadas, se ha reportado una señal ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) asociada al modo de segundo orden $E_1(TO) + E_2^{low}$ (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010), aparece con una intensidad muy baja. El modo $TA + TO$ en simetría A_1 aparece como una señal débil, es un modo atribuido al proceso multifonón del óxido de zinc (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010). Esto, se ha corroborado experimentalmente en otras publicaciones (Hassan et al., 2017; Jin et al., 2012; Y. Li et al., 2010; Pandiyarajan & Karthikeyan, 2012; S. Singh et al., 2008). Luego, la introducción de iones de cromo en la estructura del óxido de zinc genera distorsiones en la estructura. Esto también fue observado mediante la difracción de rayos X (capítulo 4).

En las Figuras 3-14(d) y 3-15(c) se muestran los espectros Raman para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro. En la Tabla 3-5 se han registrado los modos vibracionales que han sido atribuidos al ZnO. Al introducir los átomos de hierro, se observa ruido en los espectros, comparado con el óxido de zinc. Las señales características atribuidos a los modos vibracionales de los tetraedros de zinc (E_2^{low}) y oxígeno (E_2^{high}) (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), sufren un leve desplazamiento, comparado con las señales en el ZnO, así como una disminución de la intensidad de tales señales, excepto para la muestra con relación molar de dopado $x = 0,03$ (ZFe3600), cuyas señales asociadas a tales vibraciones incrementaron. En el caso de la señal asociada al modo vibracional $2E_2^{low}$ (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), se da un incremento de la intensidad en función del dopado con Fe. Las vibraciones $A_1(TO)$ y $E_1(TO)$ (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), asociadas al movimiento de los átomos de oxígeno, se hacen difíciles de observar dado el ruido del espectro. Podría suponerse que a medida que se incrementa la cantidad de hierro introducida, estos modos vibracionales están ausentes. Las señales asociadas a los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$ (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), que aparecen en el óxido de zinc, al dopar la estructura wurtzita con átomos de Fe, aparecen como una sola señal, de intensidad variable. El resto de señales que se asociaron al óxido de zinc a mayores valores de desplazamiento químico, se confunden con

el ruido. Para esta serie no estequiométrica, la introducción de hierro en la estructura del óxido de zinc, podría estar generando desórdenes en la estructura, no sólo en los sitios tetraédricos, sino también en los sitios octaédricos de tal estructura cristalina (Acosta-Humánez et al., 2021). En el capítulo 4 se corroborará lo expuesto anteriormente.

Para las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeso ($Zn_{1-x}Mn_xO$), se registran las vibraciones principales asociadas al óxido de zinc, que son mostradas en las Figuras 3-14(e) y 3-15(d). Estas señales son propias del dopado de la estructura tipo wurtzita del ZnO con este metal de transición (Guo et al., 2009; Rao et al., 2011; Vinod et al., 2015; Zhong et al., 2006; Zolfaghari, 2019). Se observan las señales características a los tetraedros de Zn (E_2^{low}) y O (E_2^{high}) Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014, que se encuentran ligeramente desplazadas con respecto a la muestra de óxido de zinc sintetizada (ZnO600). Cuando se incrementa la concentración de manganeso en las muestras, la intensidad de dichas señales aumenta, y de la misma manera se evidencia con el modo $2E_2^{low}$. En las muestras dopadas, la vibración $A_1(TO)$, característica del movimiento de los átomos de oxígeno en la red, se traslapa con los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ y $E_2^{high} - E_2^{low}$ o $A_1(TA + LO)$ (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010), que forman una sola señal entre 510 y 740 cm^{-1} , aproximadamente (en la muestra ZnO600 aparecieron como tres señales pequeñas pero definidas). Este comportamiento podría asociarse a la diferencia de radios iónicos de los iones de Mn^{2+} y Zn^{2+} en configuración tetraédrica.

En las Figuras 3-14(f) y 3-15(e) se muestran los espectros Raman para las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel. Las señales asociadas a los tetraedros de Zn (E_2^{low}) y O (E_2^{high}) (Arguello et al., 1969; Damen et al., 1966; Russo et al., 2014), se encuentran ligeramente desplazadas con respecto a las señales del óxido de zinc sintetizada (ZnO600). Cuando se incrementa el nivel de dopado con Ni, la intensidad de dichas señales aumenta, y de la misma manera se evidencia con el modo $2E_2^{low}$. En las muestras dopadas, la vibración $A_1(TO)$, característica del movimiento de los átomos de oxígeno en la red, se traslapa con los modos vibracionales $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$ (Cuscó et al., 2007; Šćepanović et al., 2010), formando una sola señal entre 510 y 600 cm^{-1} . La intensidad de esta señal aumenta cuando se incrementa la concentración del metal dopante. El comportamiento de este tipo de materiales por espectroscopía Raman es diverso. En unos casos no hay desplazamiento de señales, disminución de intensidades de los modos vibracionales principales, así como desaparición de ciertas vibraciones (El Khalidi et al., 2019; Jan et al., 2014; Pal et al., 2015; Yadav et al., 2009; Zhao et al., 2011).

3.5 Conclusiones

- ★ A partir del análisis químico de las muestras de óxido de zinc, dopado con los metales de transición M ($Zn_{1-x}M_xO$, M = Co, Cr, Fe, Mn, Ni), se determinaron las concentraciones tanto en mg/g como en mol/L de los materiales dopantes, en la matriz pura de ZnO. Los valores nominales de la relación molar de dopado x tienen buena correspondencia con los mismos valores experimentales de x .
- ★ La morfología de los materiales sintetizados evidencia la presencia de porosidad, resultado de la formación de gran cantidad de gases producidos durante el proceso de síntesis. En esta fase no es posible establecer relación los tamaños de grano y la concentración de metal dopante.
- ★ Es sabido que la capacidad de adsorción de gases de los materiales sintetizados está asociada a la presencia de agua y CO_2 unidos a la estructura del ZnO. Los modos vibracionales de estas moléculas, que evidencian su presencia en los compuestos sintetizados, fue comprobada por FTIR.
- ★ Las bandas en FTIR, asociadas al enlace Zn–O y localizada en $1100 - 900\text{ cm}^{-1}$, se ensanchan con la presencia del metal dopante. La banda asociada al ZnO en coordinación tetraédrica disminuye cuando la concentración molar de los dopantes aumenta.
- ★ La banda en FTIR, asociada al enlace Zn–O y ubicada en $700 - 400\text{ cm}^{-1}$, cambia de posición con la introducción del metal dopante M, indicando que los iones M^{n+} están ocupando sitios en la matriz del óxido de zinc.
- ★ Todas las muestras estudiadas de esta serie no estequiométrica muestran el modo vibracional E_2^{high} , característico de la estructura tipo wurtzita del ZnO, localizado a $\sim 440\text{ cm}^{-1}$.
- ★ Por espectroscopía Raman, se evidencian los modos vibracionales característicos de las señales del óxido de zinc y óxido de zinc dopado con los metales de transición Co, Cr, Fe, Mn y Ni. El carácter ruidoso de las señales Raman puede ser debido a la introducción del metal dopante que genera distorsiones en la estructura del ZnO. Los metales Co, Mn y Ni son los que mayor distorsión podrían estar generando en la red.
- ★ Hay ligeros desplazamientos y traslapamiento de algunas de las señales Raman, atribuidas a los modos vibracionales. Esto último es el caso de los modos $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$.

- ★ En las muestras sintetizadas de óxido de zinc dopado con hierro, se muestra que las señales Raman de los modos vibracionales disminuyen con el aumento de la relación molar de dopado x .

Referencias

- Acosta Humánez, M. F. (2014). *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Acosta Humánez, M. F., Montes Vides, L. A., & Almanza-Montero, O. A. (2016). Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR. *DYNA*, 83(195), 224–228.
- Acosta-Humánez, F., Magon, C. J., Montes-Vides, L., & Almanza, O. (2021). Structural, Optical and EPR Study of $Zn_{1-x}Fe_xO$ Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 202(1–2), 29–47.
- Acosta-Humánez, F., Montes-Vides, L., & Almanza, O. (2019). Structural, Optical and EPR Study of Mn-Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 195(5-6), 391–402.
- Acosta-Humánez, F., Vargas-Hernández, C., & Almanza, O. (2014). Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01 - 0.05$) samples. *Superficies y Vacío*, 27(2), 43–48.
- Akhtari, F., Zorriasatein, S., Farahmandjou, M., & Elahi, S. M. (2018). Synthesis and optical properties of Co^{2+} -doped ZnO network prepared by new precursors. *Materials Research Express*, 5(6), 06515.
- Alagiri, M., Ponnusamy, S., & Muthamizchelvan, C. (2012). Synthesis and characterization of NiO nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, 728–732.
- Alim, K. A., Fonoberov, A., Shamsa, M., & Balandin, A. A. (2005). Micro-raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. *Journal of Applied Physics*, 97(12), 124313.
- Ansari, S. A., Khan, W., Chaman, M., & Naqvi, A. H. (2011). Synthesis, structural and optical properties of Cr doped ZnO nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 23(12), 5622–5624.
- Arguello, C. A., Rousseau, D. L., & Porto, S. P. (1969). First-order raman effect in wurtzite-type crystals. *Physical Review*, 181(3), 1351–1363.

- Ba-Abbad, M. M., Kadhum, A. A. H., Mohamad, A. B., S.Takriff, M., & Sopian, K. (2013). The effect of process parameters on the size of ZnO nanoparticles synthesized via the sol-gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*, *550*, 63–70.
- Buchheit, R., F. Acosta-Humánez, F., & Almanza, O. (2016). Electron paramagnetic resonance in Cu-doped ZnO. *International Journal of Modern Physics B*, *30*(11), 1650066.
- Bundesmann, C., Ashkenov, N., Schubert, M., Spemann, D., Butz, T., Kaidashev, E. M., Lorenz, M., & Grundmann, M. (2003). Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Applied Physics Letters*, *83*(10), 1974–1976.
- Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., & Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *75*(16), 165202.
- Damen, T. C., Porto, S., & Tell, B. (1966). Raman Effect in Zinc Oxide. *Physical Review*, *142*(2), 570–573.
- Devi, P. G., & Velu, A. S. (2016). Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, *10*(3), 233–240.
- El Khalidi, Z., Hartiti, B., Siadat, M., Comini, E., Arachchige, H. M. M. M., Fadili, S., & Thevenin, P. (2019). Acetone sensor based on Ni doped ZnO nanostructures: Growth and sensing capability. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(8), 7681–7690.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2010). Synthesis and optical properties of Ni-doped zinc oxide nanoparticles for optoelectronic applications. *Optoelectronic Letters*, *6*(1), 0006–0010.
- Elilarassi, R., Rao, P. S., & Chandrasekaran, G. (2011). Diluted magnetic semiconductor properties in $Zn_{1-x}Cu_xO$ nanoparticles synthesized by sol gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *57*(1), 101–108.
- Ferraro, J. R., Nakamoto, K., & Brown, C. W. (2003). *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier.
- Ghosh, C. K., Malkhandi, S., Mitra, M. K., & Chattopadhyay, K. K. (2008). Effect of Ni doping on the dielectric constant of ZnO and its frequency dependent exchange interaction. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *41*, 245113.
- Guo, S., Du, Z., & Dai, S. (2009). Analysis of Raman modes in Mn-doped ZnO nanoparticles. *Physica Status Solidi B: basic solid state*, *246*(10), 2329–2332.

- Hassan, M. M., Khan, W., Mishra, P., Islam, S. S., & Naqvi, A. H. (2017). Enhancement in alcohol vapor sensitivity of Cr doped ZnO gas sensor. *Materials Research Bulletin*, *93*, 391–400.
- Jan, T., Iqbal, J., Ismail, M., Mansoor, Q., Mahmood, A., & Ahmad, A. (2014). Eradication of Multi- drug Resistant Bacteria by Ni Doped ZnO Nanorods: Structural, Raman and optical characteristics. *Applied Surface Science*, *308*, 75–81.
- Jin, C., Yu, T., Wu, Z., Chen, X., Wu, X., & Zhuge, L. (2012). Effect of growth temperature on characteristics of Cr-doped ZnO nanorods by magnetron sputtering. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, *109*, 173–179.
- Kefalas, E. T., Panagiotidis, P., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Mavromoustakos, T., & Salifoglou, A. (2005). Mononuclear titanium (IV) - citrate complexes from aqueous solutions: *pH* - specific synthesis and structural and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV) - citrate speciation. *Inorganic Chemistry*, *44*(8), 2596–2605.
- Kotsakis, N., Raptopoulou, C., Tangoulis, V., Terzis, A., Giapintzakis, J., Jakusch, T., Kiss, T., & Salifoglou, A. (2003). Correlations of synthetic, spectroscopic, structural, and speciation studies in the biologically relevant cobalt(II) – citrate system: The tale of the first aqueous dinuclear cobalt(II) – citrate complex. *Inorganic Chemistry*, *42*(1), 22–31.
- Li, J. M. (2010). Highly UV luminescent ZnO microtetrapod – on – nanowire hybrids. *Nanotechnology*, *21*(17), 175603.
- Li, X.-G., Dong, Y.-H., Xian, H., Hernández, W. Y., Meng, M., Zou, H.-H., Ma, A.-J., Zhang, T.-Y., Jiang, Z., Tsubaki, N., & Vernoux, P. (2011). De-NO_x in alternative lean/rich atmospheres on La_{1-x}Sr_xCoO₃ perovskites. *Energy & Environmental Science*, *4*(9), 3351–3354.
- Li, Y., Li, Y., Zhu, M., Yang, T., Huang, J., & Jim, Y. H. H. (2010). Structure and magnetic properties of Cr-doped ZnO nanoparticles prepared under high magnetic field. *Solid State Communications*, *150*(15–16), 751–754.
- Liu, H., Yang, J., Hua, Z., Zhang, Y., Yang, L., Xiao, L., & Xie, Z. (2010). The structure and magnetic properties of Cu-doped ZnO prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*, *256*(13), 4162–4165.
- McCluskey, M. D. (2000). Local vibrational modes of impurities in semiconductors. *Applied Physics Reviews*, *87*(8), 3593–3616.
- Miller, F. A., & Wilkins, C. H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, *24*(8), 1253–1294.

- Mote, V. D., Huse, V. R., & Dole, B. N. (2012). Synthesis and Characterization of Cr Doped ZnO Nanocrystals. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 2, 208–211.
- Moussa, D., El-Said Bakeer, D., Awad, R., & Abdel-Gaber, A. (2017). Physical properties of ZnO nanoparticles doped with Mn and Fe. *Journal of Physics: Conference Series*, 869(1), 012021.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (6th ed.). John Wiley & Sons.
- Nehru, L. C., Swaminathan, V., & Sanjeeviraja, C. (2012). Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method. *Powder Technology*, 226, 29–33.
- Pal, B., Sarkar, D., & Giri, P. K. (2015). Structural, optical, and magnetic properties of Ni doped ZnO nanoparticles: Correlation of magnetic moment with defect density. *Applied Surface Science*, 356, 804–811.
- Pandiyarajan, T., & Karthikeyan, B. (2012). Cr doping induced structural, phonon and excitonic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(1), 647.
- Raja, K., Ramesh, P. S., & Geetha, D. (2014). Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 19–24.
- Rajendran, M., & Rao, S. (1994). Formation of BaTiO₃ from citrate precursor. *Journal of solid state chemistry*, 113, 239–247.
- Rao, Y., Xu, H., Liang, Y., & Hark, S. (2011). Synthesis, microstructural and magnetic properties of Mn-doped ZnO nanowires. *CrystEngComm*, 13(7), 2566–2570.
- Ravichandrika, K., Kiranmagi, P., & Ravikumar, R. V. S. S. N. (2011). Synthesis, characterization and antibacterial activity of ZnO nanoparticles. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 4, 336–338.
- Reddy, A. J., Kokila, M., Nagabhushana, H., Rao, J., Shivakumara, C., Nagabhushana, B., & Chakradhar, R. (2011). EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowders. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81(1), 59–63.
- Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Chadakhar, R. P. S., Shivakumara, C., Rao, J. L., & Nagabhushana, B. M. (2011). Structural, optical and EPR studies on ZnO:Cu nanopowders prepared via low temperature solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5349–5355.

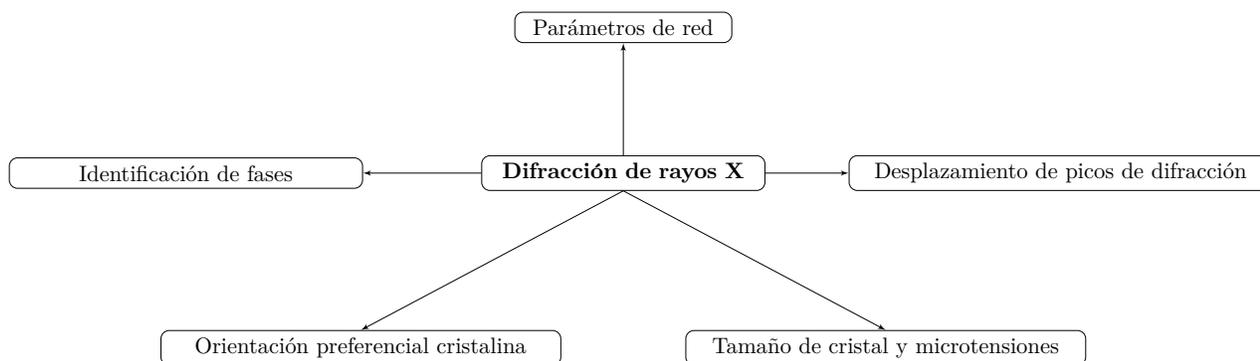
- Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B. M., & Chakradhar, R. P. S. (2011). Combustion synthesis, characterization and raman studies of ZnO nanopowders. *Spectrochimica Acta A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, *81*(1), 53–58.
- Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Sharma, S. C., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B. M., & Chakradhar, R. P. (2012). Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO:Fe nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *133*(2-3), 876–883.
- Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S., & Li Bassi, A. (2014). Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, *115*(7), 073508.
- Sánchez Zeferino, R., Barboza Flores, M., & Pal, U. (2011). Photoluminescence and raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, *109*(1), 014308.
- Saravanan, R., Santhi, K., Sivakumar, N., Narayanan, V., & Stephen, A. (2012). Synthesis and characterization of ZnO and Ni doped ZnO nanorods by thermal decomposition method for spintronics application. *Materials Characterization*, *67*, 10–16.
- Šćepanović, M., Grujić-Brojčin, M., Vojisavljević, K., Bernik, S., & Srećković, T. (2010). Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. *Journal of Raman Spectroscopy*, *41*(9), 914–921.
- Silverstein, R. M., & Webster, F. X. (1997). *Spectrometric identification of organic compounds* (6th ed.). John Wiley & Sons.
- Singh, J., Chanda, A., Gupta, S., Shukla, P., & Chandra, V. (2016). Effect of cobalt doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *AIP Conference Proceedings*, *1731*, 050091.
- Singh, S., Kumar, E. S., & Rao, M. S. R. (2008). Microstructural, optical and electrical properties of Cr-doped ZnO. *Scripta Materialia*, *58*(10), 866–869.
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Taylor & Francis.
- Srinivasulu, T., Saritha, K., & Reddy, K. R. (2017). Synthesis and Characterization of Fe-doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, *3*(2), 76–85.

- Van Werde, K., Mondelaers, D., Vanhoyland, G., Nelis, D., Van Bael, M. K., Mullens, J., & Van Poucke, L. C. (2002). Thermal decomposition of the ammonium zinc acetate citrate precursor for aqueous chemical solution deposition of ZnO. *Journal of Materials Science*, *37*(1), 81–88.
- Vijayalakshmi, K., & Sivaraj, D. (2015). Enhanced antibacterial activity of Cr doped ZnO nanorods synthesized using microwave processing. *RSC Advances*, *5*(84), 68461–68469.
- Vinod, R., Bushiri, M. J., Achary, S. R., & V. Muñoz – Sanjosé. (2015). Quenching and blue shift of UV emission intensity of hydrothermally grown ZnO:Mn nanorods. *Materials Science and Engineering B: Advanced functional solid – state materials*, *191*, 1–6.
- Wang, W., Zhang, X., Chen, F., Ma, C., Chen, C., Liu, Q., Liao, D., & Li, L. (2005). Homo – and hetero – metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron*, *24*(13), 1656–1668.
- Wei-Chen, L., Wei-Gang, G., Li-Hua, W., Xiu-Ling, M., Shen-Chang, X., & Zhang-Jing, Z. (2014). Synthesis, crystal structure and characterization of a new zinc citrate complex. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, *33*(4), 591–596.
- Xiong, G., Pal, U., Serrano, J. G., Ucer, K. B., & Williams, R. T. (2006). Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective. *Physica Status Solidi (c)*, *3*(10), 3577–3581.
- Yadav, H. K., Sreenivas, K., Gupta, V., & Katiyar, R. S. (2009). Structural studies and Raman spectroscopy of forbidden zone boundary phonons in Ni – doped ZnO ceramics. *Journal of Raman spectroscopy*, *40*, 381–386.
- Zhao, J., Wang, L., Yan, X., Y. Yang, Lei, Y., Zhou, J., Huang, Y., Gu, Y., & Zhang, Y. (2011). Structure and photocatalytic activity of Ni– doped ZnO nanorods. *Materials Research Bulletin*, *46*(8), 1207–1210.
- Zhong, H., Wang, X., Cheng, Z., Li, W., & Xu, W. (2006). Effect on Mn⁺ ion implantation on the Raman spectra of ZnO. *Journal of Applied Physics*, *99*(10), 103905.
- Zia, A., Shah, N. A., Ahmed, S., & Khan, E. U. (2014). The influence of cobalt on the physical properties of ZnO nanostructures. *Physica Scripta*, *89*, 105802.
- Zolfaghari, M. (2019). Propose for raman mode position for Mn– doped ZnO nanoparticles. *Physica B: condensed matter*, *555*, 1–8.

4 Propiedades Estructurales: Difracción De Rayos X

La difracción de rayos X permite obtener la estructura cristalina, parámetros de red, fases presentes y posiciones atómicas de los compuestos estudiados; es decir, su caracterización estructural.

Figura 4-1: Esquema general de la información obtenida por difracción de rayos X.



Nota: elaboración propia.

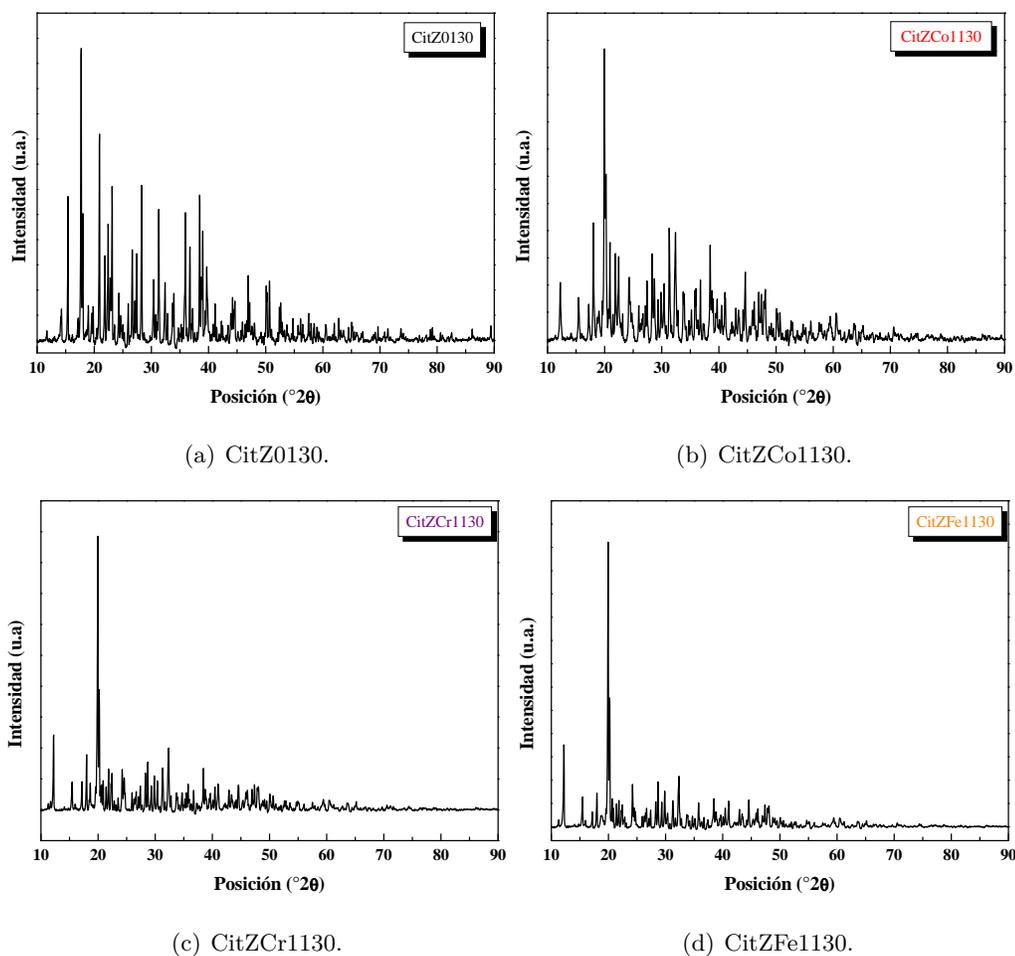
En la Figura 4-1 se muestra el esquema de la información obtenida en este capítulo: identificación de fases, tanto de los materiales precursores como de los materiales calcinados (Sección 4.1); desplazamiento de los picos de difracción (Sección 4.2); orientación preferencial cristalina (Sección 4.3); parámetros de red (Sección 4.4); tamaño de cristal y microtensiones de todos los materiales calcinados (Sección 4.5). Las conclusiones se enumeran en la Sección 4.6.

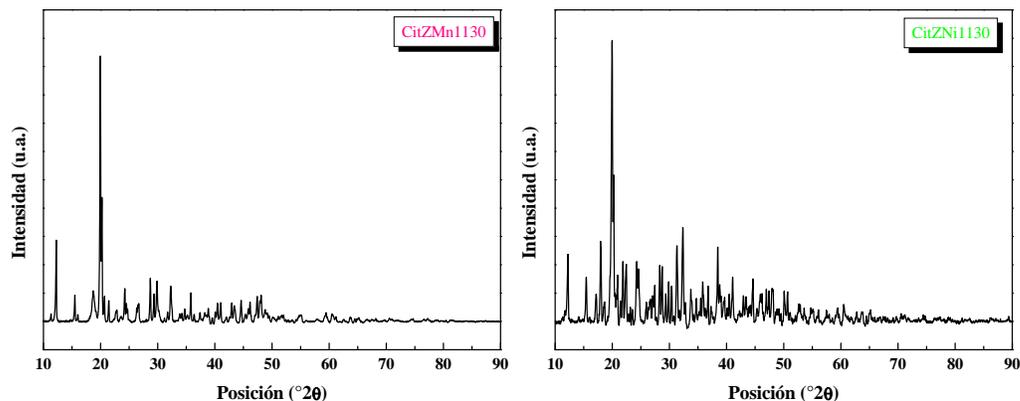
4.1 Identificación De Fases

4.1.1 Materiales Precursores

La Figura 4-2 muestra los difractogramas de los materiales precursores, tanto del óxido de zinc como de los materiales dopados, para la relación molar de dopado $x = 0,01$. En la Figura 4-2(a) se muestra el difractograma de la muestra CitZ0130, el material precursor del óxido de zinc (ZnO). Tales patrones de difracción corresponden a materiales organometálicos producto de la reacción entre el ácido cítrico y los nitratos metálicos.

Figura 4-2: Difractogramas de los materiales precursores (para la relación molar de dopado $x = 0,01$), incluido el del óxido de zinc.





(e) CitZMn1130.

(f) CitZNi1130.

Nota: elaboración propia.

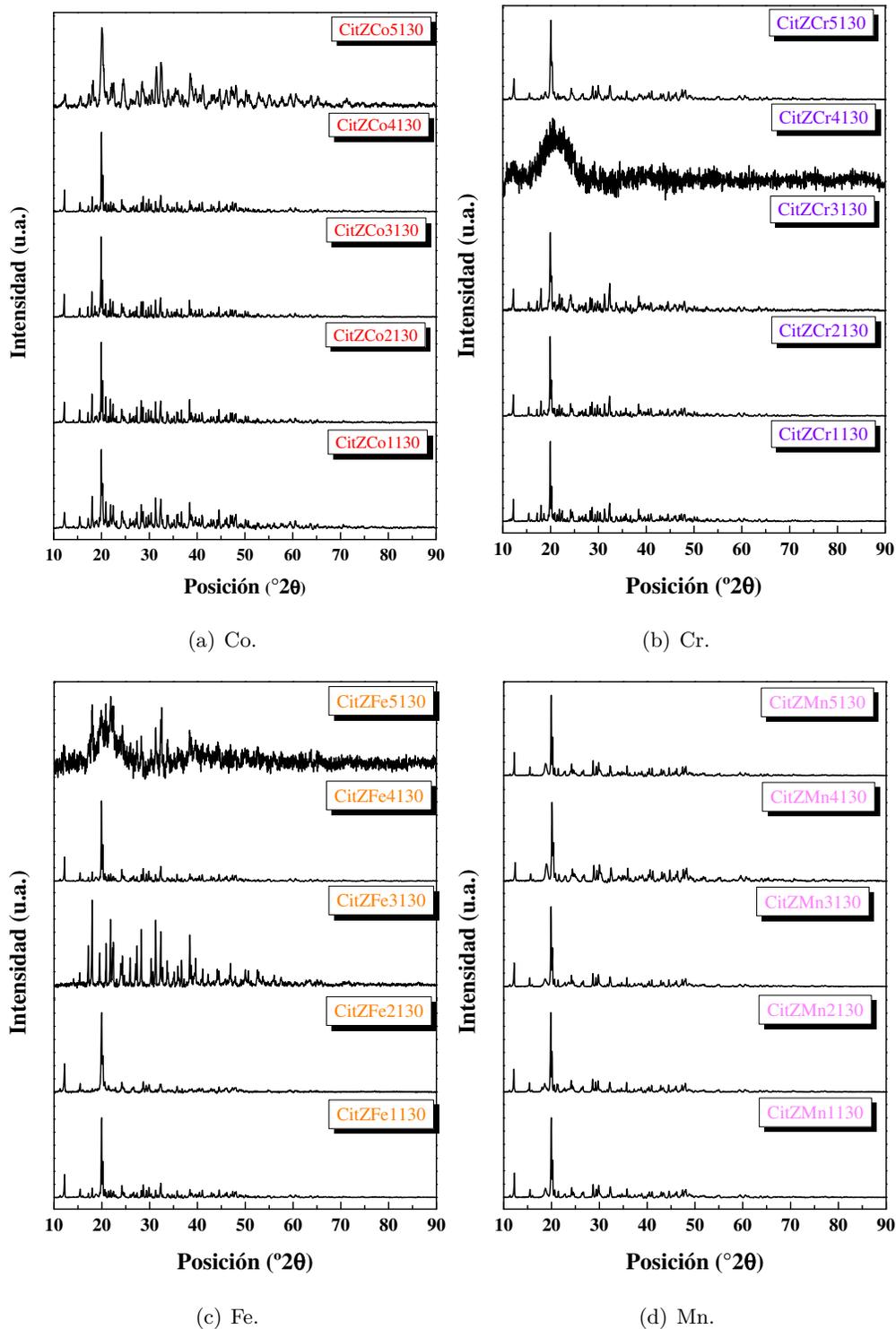
Los difractogramas de los materiales precursores, incluidos los dopantes, presentan picos de difracción provenientes tanto de dichos metales dopantes, como de la parte organometálica (citratos y zinc). El traslapamiento de picos hace que los planos asociados a la parte orgánica de las muestras no puedan ser distinguidos, con claridad, de los planos de difracción atribuidos a la parte metálica y/o los nitratos inorgánicos, haciendo que los difractogramas sean muy parecidos al del material precursor CitZ0130 (Figura 4-2(a)–(f)).

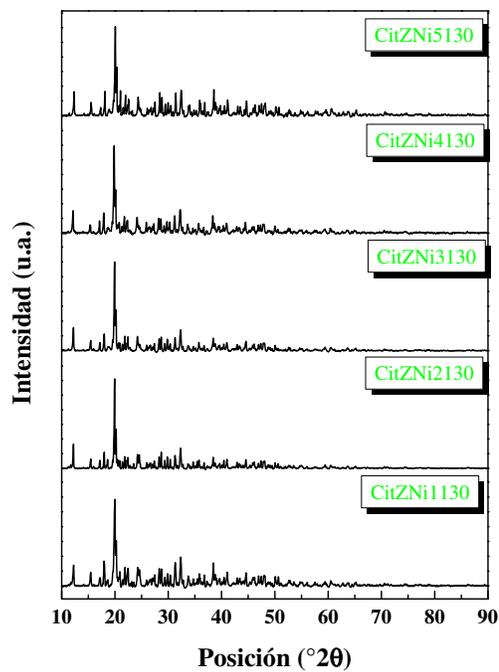
Cabe resaltar que los picos de difracción más intensos en este tipo de materiales aparecen a posiciones bajas, característico de los compuestos orgánicos (Fucke & Steed, 2010; Ortega Toro, 2015). La Figura 4-3 muestra los difractogramas apilados en función creciente de la relación molar de dopado.

4.1.2 Materiales Calcinados

La Figura 4-4 muestra el perfil de difracción de rayos X para el óxido de zinc sin dopar (muestra ZnO600). Los 7 picos de difracción más intensos, que corresponden a los planos con índices de Miller (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (PDF-Card 36-1451 (International Centre for Diffraction Data, 2004))

Figura 4-3: Difractogramas de los materiales precursores en función de la relación molar de dopado x y los metales dopantes M.

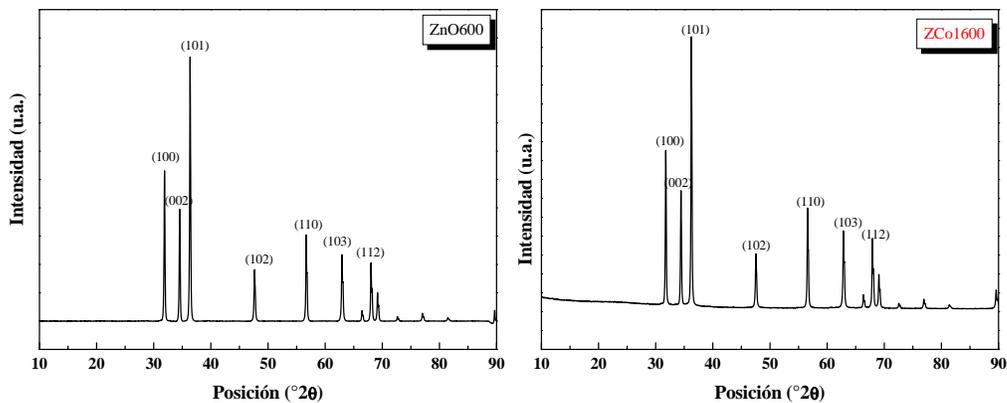




(e) Ni.

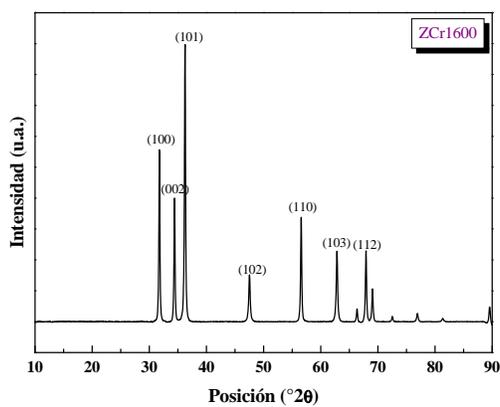
Nota: elaboración propia.

Figura 4-4: Difractogramas para los materiales calcinados (relación molar de dopado $x = 0,01$ (1 % at.)).

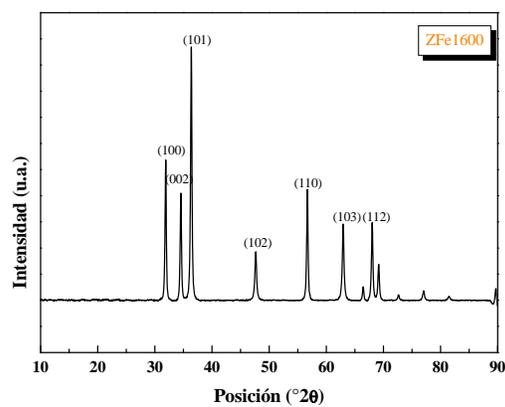


(a) ZnO600.

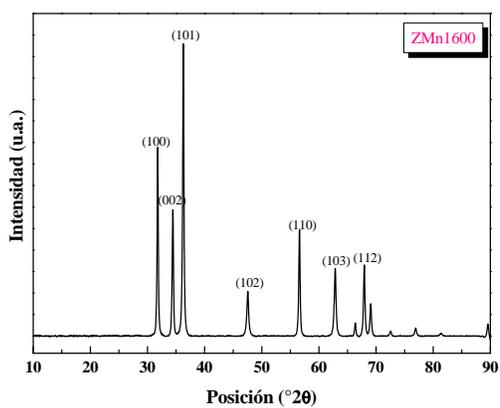
(b) ZCo1600.



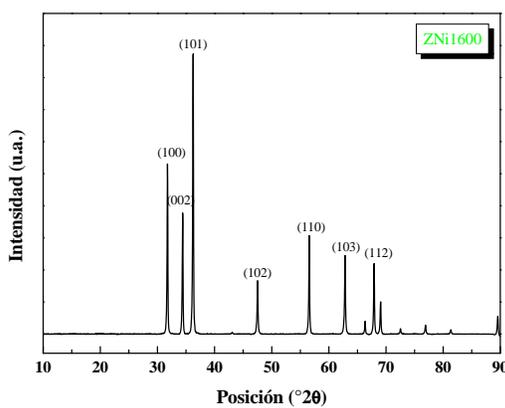
(c) ZCr1600.



(d) ZFe1600.



(e) ZMn1600.



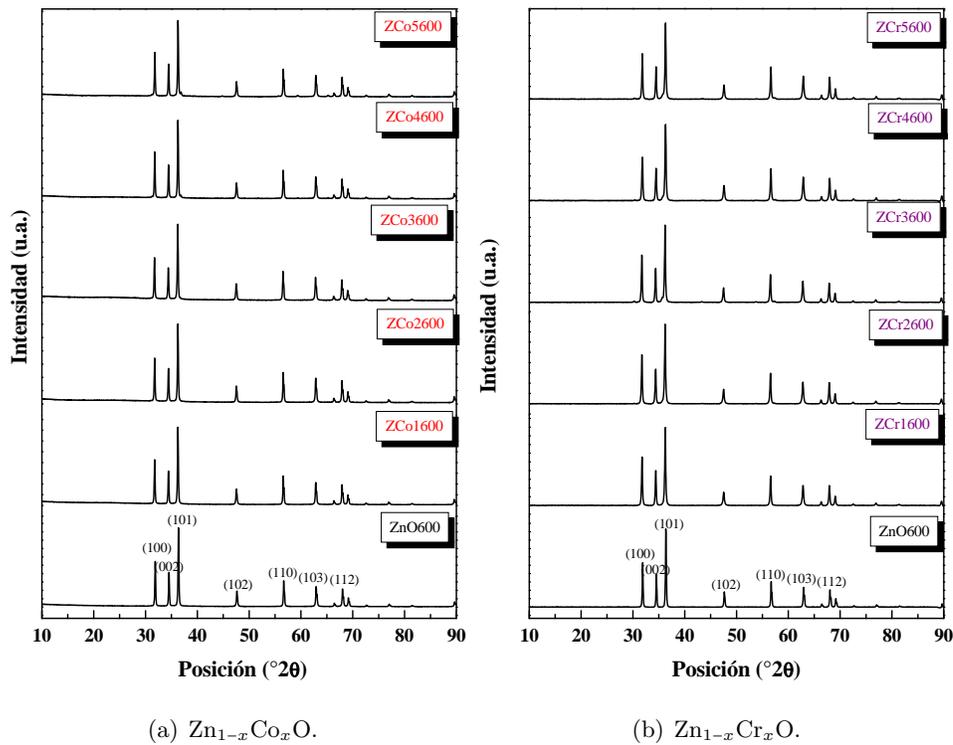
(f) ZNi1600.

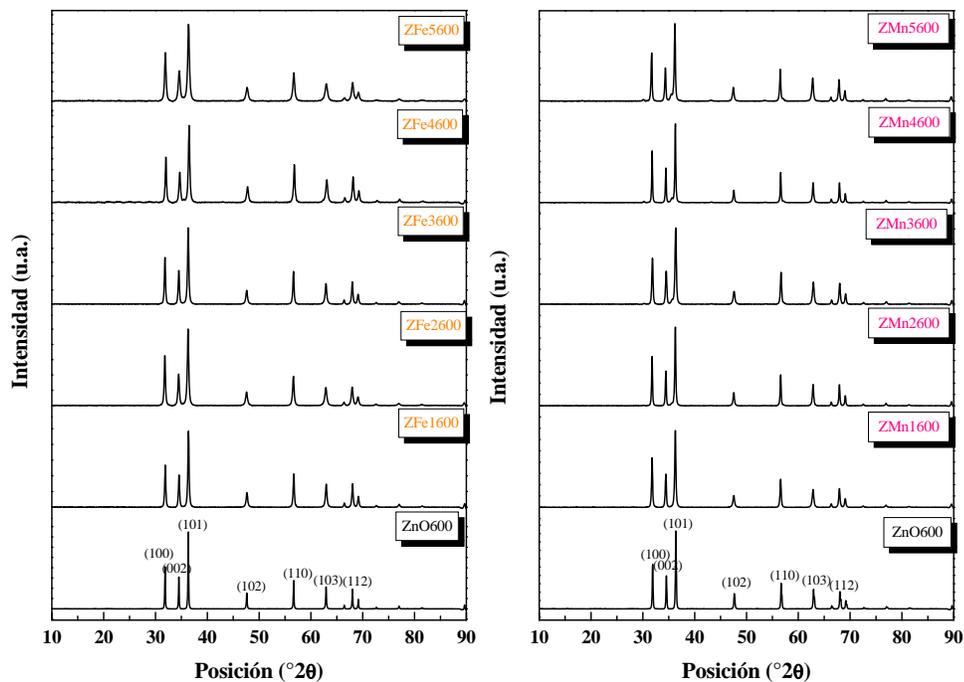
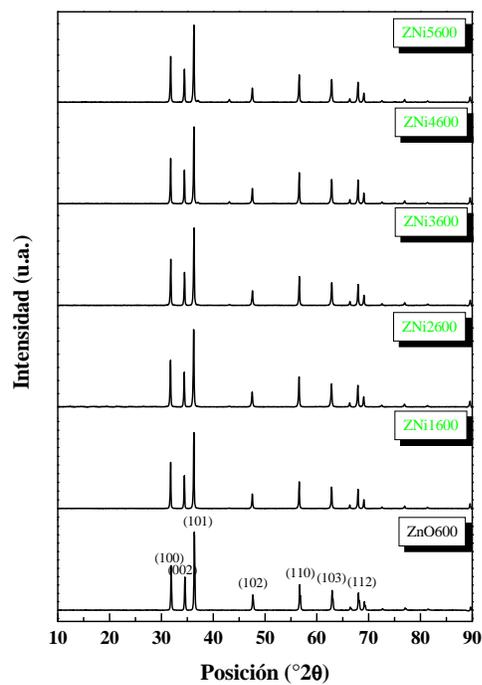
Nota: elaboración propia.

(Acosta Humánez et al., 2016; Acosta-Humánez et al., 2013, 2014, 2019, 2021; Buchheit, F. Acosta-Humánez, & Almanza, 2016; Buchheit, Acosta-Humaney, & Almanza, 2016). En la Figura 4.5(b)–(f) también se muestran los difractogramas de los materiales dopados a un valor de relación molar de dopado $x = 0,01$.

Todos ellos presentan los mismos picos de difracción que el óxido de zinc y por ende la misma estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Lo mismo ocurre para las muestras con relación de dopado mayores a 0,01 (ver Figura 4-5). No se observan picos asociados a otras posibles fases estructurales, asociadas a otros compuestos.

Figura 4-5: Resumen difractogramas en función de la relación molar de dopado x .



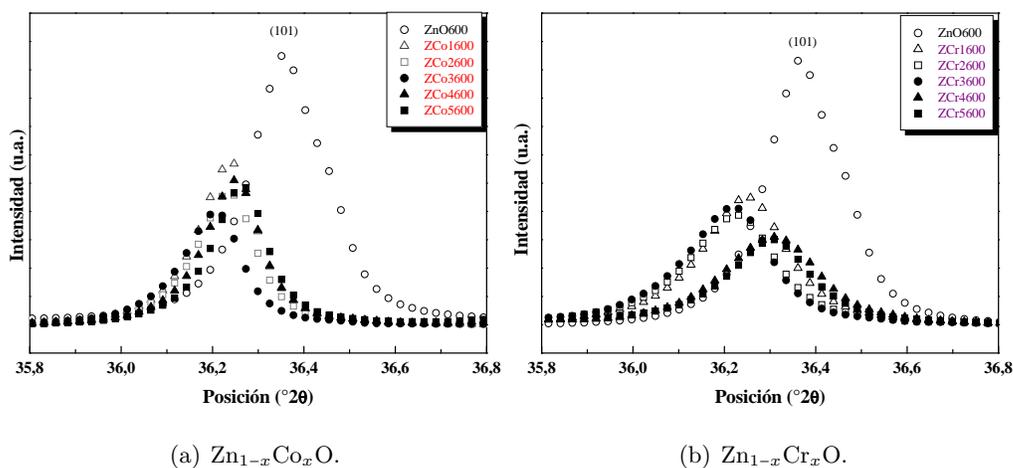
(c) Zn_{1-x}Fe_xO.(d) Zn_{1-x}Mn_xO.(e) Zn_{1-x}Ni_xO.

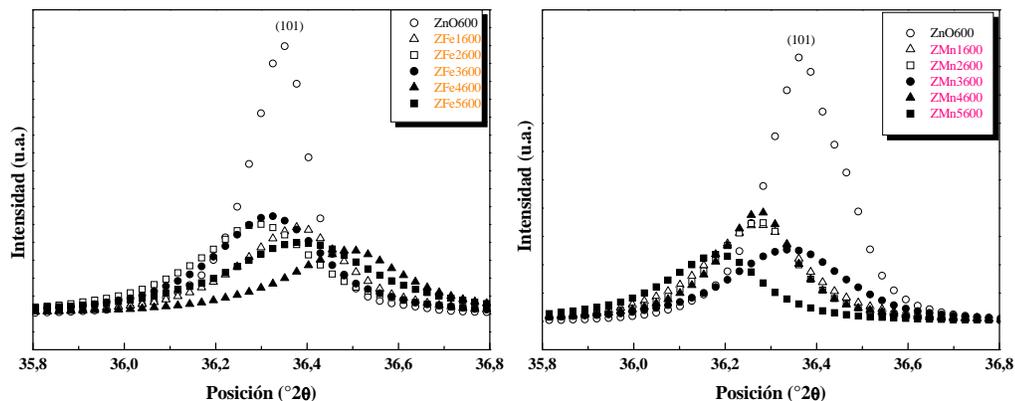
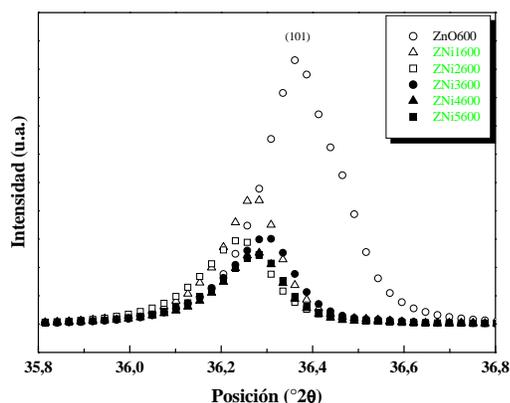
Nota: elaboración propia.

4.2 Desplazamiento De Los Picos De Difracción

La Figura 4-6 muestra el desplazamiento del pico de difracción más intenso de los difractogramas (plano (101)) obtenidos en todas las muestras de ZnO, dopadas con los metales de transición aquí estudiados, incluida la muestra ZnO600. Se observa un desplazamiento considerable del pico de difracción y se evidencia el decrecimiento de la intensidad de este pico de difracción cuando la concentración del dopante aumenta. Este corrimiento del plano de difracción para muestras dopadas ha sido asociado al efecto generado por el gradiente estequiométrico y las microtensiones que tienen lugar debido a la diferencia de radios iónicos entre los iones Zn^{2+} y los iones de metales dopantes (Sección 2.1.3) (Acosta Humánez, 2014; Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, 2018; Shannon, 1976).

Figura 4-6: Desplazamiento de los picos de difracción en función de la relación molar de dopado x incluido el ZnO calcinado a la misma temperatura de calcinación.



(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Nota: elaboración propia.

4.3 Orientación Preferencial Cristalina

El crecimiento u orientación preferencial cristalina es calculado usando un coeficiente textural $TC(hkl)$ (Acosta Humánez, 2014; Acosta Humánez et al., 2016; Caglar, 2013). Dicho factor fue usado por C. S. Barrett y T. B. Massalski en 1980, originariamente para ser utilizado en películas delgadas (Barrett & Massalski, 1980; Romero et al., 2006). En la ecuación (4-1) se expresa este coeficiente, donde $I(hkl)$ es la intensidad relativa medida del pico de difracción atribuido al plano (hkl) , $I_0(hkl)$ la intensidad relativa estándar del plano (hkl) , cuyos datos son extraídos de la PDF-Card 36-1451, disponible en la base de datos PDF-2 (International Centre for Diffraction Data, 2004). N es el número de picos de difracción del difractograma, con intensidades mayores al 10 % comparadas al pico más intenso y n es el número de picos de difracción usados, que en esta tesis son los picos asociados a los planos (100), (101) y (102).

Un valor de $TC(hkl) = 1$ es indicativo de que los cristales en el material están orientados en todas las direcciones (no hay una orientación preferente de los cristales en dicho plano de difracción). Si el valor de la orientación preferencial $TC(hkl)$ aumenta, los cristales están mayormente orientados a esa dirección (hkl) en particular. Se usan los siete picos de difracción más intensos para el cálculo (N), el valor máximo de $TC(hkl)$ es de 7 (Barrett & Massalski, 1980; Caglar, 2013; Romero et al., 2006).

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N^{-1} \cdot \sum_n \left[\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]} \quad (4-1)$$

En la literatura, existen reportes diversos, en los que se ha reportado que para muestras de óxido de zinc, casos donde el plano de mayor crecimiento es el plano (002) (Caglar, 2013; Shalini & Balamurugan, 2016), incluso, se ha establecido que los cristales crecieron preferencialmente al plano (100) (T. Prasada Rao & Santhoshkumar, 2009), así como el plano (110) (Aryanto et al., 2019). En la Tabla 4-1 se registran los valores de las intensidades relativas para todos los materiales calcinados, incluido el óxido de zinc (ZnO), tomando como referencia la PDF-Card 36-1451 (International Centre for Diffraction Data, 2004), donde las intensidades relativas para los planos (100), (002) y (101) son 57, 44 y 100, respectivamente, así como los valores de la orientación preferencial cristalina $TC(hkl)$ para todos los materiales en estudio.

Tabla 4-1: Valores de intensidad relativa para los tres picos de difracción más intensos, así como las orientaciones preferenciales cristalinas $TC(hkl)$ de todos los materiales calcinados.

Muestra	Intensidad relativa			$TC(hkl)$		
	$I(100)$	$I(002)$	$I(101)$	(100)	(002)	(101)
ZnO600	55	42	100	2,31	2,29	2,40
ZCo1600	58	42	100	2,40	2,25	2,35
ZCo2600	57	43	98	2,37	2,31	2,32
ZCo3600	57	43	100	2,36	2,30	2,35
ZCo4600	58	43	100	2,40	2,28	2,34
ZCo5600	59	42	100	2,42	2,23	2,34

(Continuación).

Muestra	Intensidad relativa			$TC(hkl)$		
	$I(100)$	$I(002)$	$I(101)$	(100)	(002)	(101)
ZCr1600	63	47	93	2,49	2,40	2,10
ZCr2600	64	45	100	2,51	2,26	2,23
ZCr3600	63	42	100	2,53	2,18	2,29
ZCr4600	61	46	96	2,44	2,37	2,20
ZCr5600	64	46	100	2,47	2,32	2,21
ZFe1600	68	60	100	2,35	2,68	1,97
ZFe2600	77	58	100	2,58	2,51	1,91
ZFe3600	74	61	100	2,47	2,63	1,90
ZFe4600	66	54	100	2,39	2,54	2,07
ZFe5600	74	56	100	2,54	2,49	1,96
ZMn1600	65	46	98	2,53	2,29	2,18
ZMn2600	56	46	95	2,31	2,45	2,24
ZMn3600	62	45	99	2,46	2,32	2,22
ZMn4600	66	45	97	2,57	2,28	2,15
ZMn5600	56	46	98	2,28	2,45	2,27
ZNi1600	77	61	100	2,54	2,58	1,87
ZNi2600	78	68	100	2,45	2,75	1,79
ZNi3600	72	65	97	2,39	2,79	1,83
ZNi4600	77	68	100	2,42	2,78	1,80
ZNi5600	77	61	100	2,54	2,58	1,88

Nota: elaboración propia.

En el caso de las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto (Figura 4-7(a)), se observa que la orientación preferencial de crecimiento es el plano (100) y no el plano (101) del ZnO puro. Esto es independiente de la relación molar de dopado x . La dirección de orientación de crecimiento cristalino fue menor en la dirección del plano (002). No existe una relación funcional entre los tres valores de la orientación preferencial en función del contenido de cobalto.

En la Figura 4-7(b) se muestra la variación de los valores de la orientación preferencial en

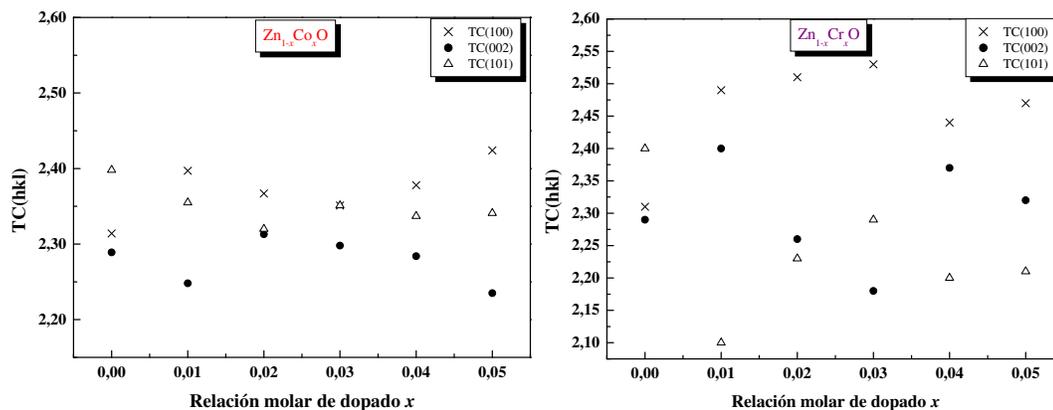
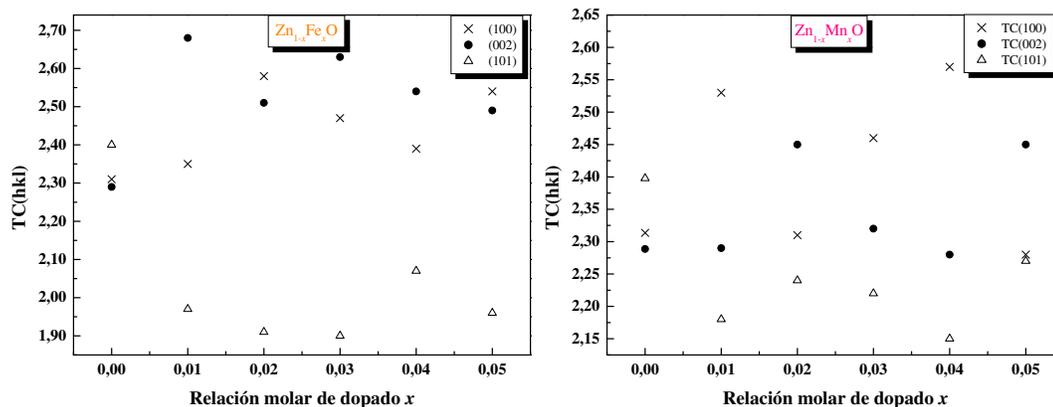
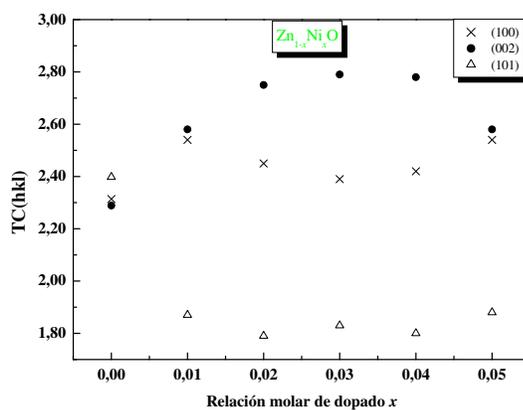
función del dopado para las muestras de óxido de zinc dopado con cromo. Al comparar los valores de $TC(hkl)$ de los materiales dopados con la muestra ZnO600, la inserción de cromo en la estructura wurtzita del óxido de zinc hace que el plano (100) sea el de mayor preferencia de orientación durante el crecimiento y no el plano (101) del ZnO. No se observa una relación funcional entre los valores de la orientación preferencial con respecto al aumento de la concentración de cromo en las muestras sintetizadas.

Para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro (Figura 4-7(c)), los valores de la orientación de los cristales muestran un comportamiento diverso. Para las muestras con relación molar de dopado $x = 0,01; 0,03$ y $0,04$ (ZFe1600, ZFe3600 y ZFe5600 respectivamente), se evidencia el cambio de orientación cristalina, y es el plano (002) el de mayor preferencia de orientación cristalina. En las muestras ZFe2600 y ZFe5600 el plano (100) es el de mayor preferencia. Para las muestras dopadas, el plano de menor orientación preferencial de crecimiento es el plano (101).

La variación de los valores de la orientación preferencial cristalina para las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeso se muestra en la Figura 4-7(d). Cuando se compara el valor de la orientación preferencial de la muestra de ZnO con las muestras de $Zn_{1-x}Mn_xO$, se observa un cambio en la orientación preferencial cristalina, dependiendo de concentración de dopado. Para las muestras con relación molar de dopado $x = 0,01; 0,03$ y $0,04$ (ZMn1600, ZMn3600 y ZMn4600, respectivamente) el plano (100) es el preferente de crecimiento, mientras que para las muestras con valores de $x = 0,02$ y $0,05$ (ZMn2600 y ZMn5600), el de mayor preferencia es el plano (002).

La Figura 4-7(e) muestra las variaciones de los valores de la orientación preferencial cristalina ($TC(hkl)$) en función de la cantidad de níquel introducido en la estructura cristalina del óxido de zinc. La dirección preferencial de crecimiento de todas las muestras dopadas está en la dirección del plano (002).

Figura 4-7: Orientación preferencial cristalina en función de la relación molar de dopado x para todos los materiales sintetizados.

(a) $Zn_{1-x}Co_xO$.(b) $Zn_{1-x}Cr_xO$.(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

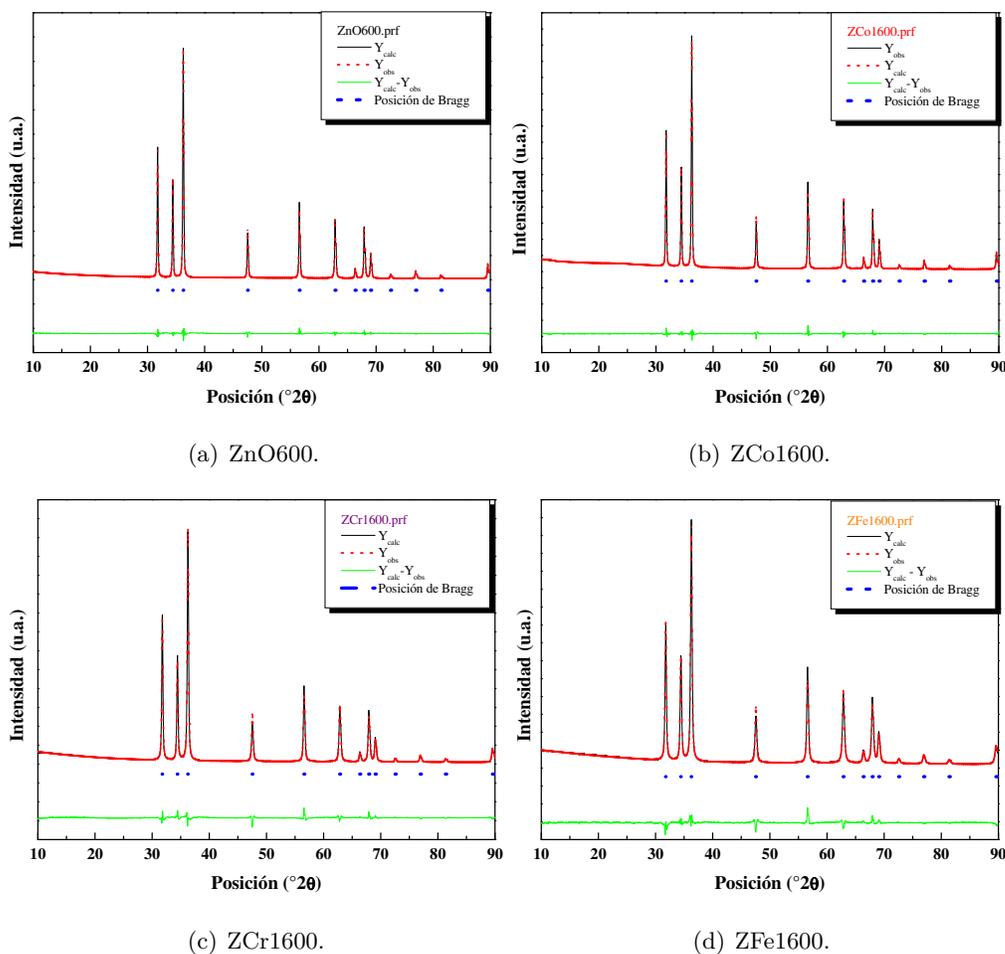
Nota: elaboración propia.

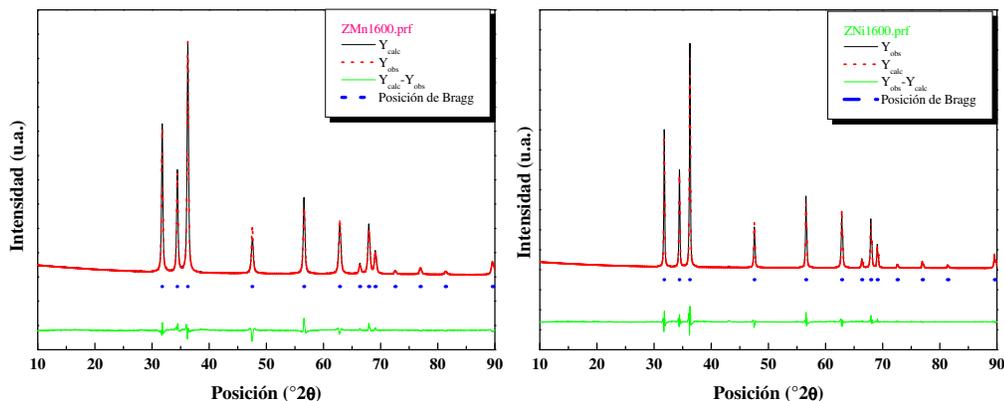
4.4 Parámetros De Red

4.4.1 Parámetros De Refinamiento

La metodología Rietveld es una herramienta usada en el refinamiento de estructuras cristalinicas, a partir de datos de difracción de rayos X, ya sea en películas delgadas o polvos, ó difracción de neutrones (Pecharsky & Zavalij, 2009; Rietveld, 1969; Sardela, 2014; Young, 2002). Aun cuando existen varios programas que usan esta metodología, el programa utilizado en este trabajo es el FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 2018; Rodríguez-Carvajal, 1993, 2001; Rodríguez-Carvajal & Roisnel, 1998; Roisnel & Rodríguez-Carvajal, 2000).

Figura 4-8: Gráficas de Rietveld representativas de todos los materiales sintetizados.





(e) ZMn1600.

(f) ZNi1600.

Nota: elaboración propia.

La Figura 4-8 muestra el análisis Rietveld, obtenido de los datos generados por el subprograma WinPLOTR, del *FULPROFF*, para las muestras de óxido de zinc puro (ZnO600) y las muestras dopadas a la relación molar de dopado $x = 0,01$ de los metales estudiados (ZCo1600, ZCr1600, ZFe1600, ZMn1600 y ZNi1600). En la figura se muestra tanto el difractograma experimental (Y_{obs} , en color negro) el difractograma calculado (Y_{calc} , en puntos rojos, las posiciones de Bragg de los picos de difracción, en puntos azules, y el residuo o diferencia ($Y_{obs} - Y_{calc}$, color verde) entre las intensidades simuladas, usando la metodología Rietveld, y las intensidades medidas experimentalmente.

El ajuste de todos los parámetros del refinamiento se verificó usando los parámetros R_p , R_{wp} , R_e , R_B y χ^2 (Acosta Humánez, 2014; Esteve Cano, 2014; Young, 2002) y que se registran en la Tabla 4-2 para todos los materiales calcinados. En un refinamiento Rietveld correcto, los valores de los parámetros R_{wp} y R_e deben tener valores similares. Sin embargo, experimentalmente el parámetro R_{wp} presenta un valor mayor que R_e . Esto también se ve reflejado para todos los refinamientos de las muestras estudiadas. Para un caso ideal, χ^2 debe estar en el intervalo 1,0 – 1,3 (Young, 2002). Cuando los datos experimentales se obtienen con alto tiempo de conteo y tamaño de paso muy pequeño, como ha sido el caso de las mediciones de los difractogramas de todas las muestras en estudio, los errores son independientes a la estadística de los datos (promedio, varianza, etc.), por lo que el valor del parámetro R_e será pequeño y el valor de la bondad del ajuste χ^2 aceptado se considere satisfactorio, si está en un intervalo de $5 < \chi^2 < 20$ (Acosta Humánez, 2014; Esteve Cano, 2014). Así pues, podemos decir que el ajuste entre los difractogramas experimentales y los modelos para cada una de las muestras en estudio es bueno.

Tabla 4-2: Parámetros de refinamiento (R_P , R_{WP} , R_e , R_B y χ^2) para todas las muestras sintetizadas.

Muestra	R_P	R_{WP}	R_e	R_B	χ^2	Muestra	R_P	R_{WP}	R_e	R_B	χ^2
ZnO600	8,3	8,7	3,3	1,6	7,0	ZFe3600	11,1	10,5	4,0	3,8	6,8
ZCo1600	7,6	6,8	3,7	0,8	3,3	ZFe4600	13,3	12,1	4,7	4,5	6,6
ZCo2600	8,5	6,9	4,2	2,0	2,8	ZFe5600	10,6	10,0	4,1	3,4	6,0
ZCo3600	7,7	6,9	3,8	3,1	3,4	ZMn1600	11,0	11,1	3,8	3,0	8,7
ZCo4600	6,7	5,9	3,4	1,5	3,0	ZMn2600	12,4	12,4	3,9	3,3	10,0
ZCo5600	7,7	6,3	3,7	2,1	2,9	ZMn3600	12,8	13,5	4,1	4,1	10,8
ZCr1600	10,6	10,3	3,5	2,3	8,7	ZMn4600	16,1	17,3	3,9	5,4	16,7
ZCr2600	11,0	10,6	3,7	2,3	8,1	ZMn5600	16,6	17,7	4,5	4,5	15,8
ZCr3600	10,2	12,9	2,7	3,4	13,8	ZNi1600	13,0	12,5	4,3	2,6	8,6
ZCr4600	11,0	10,9	4,1	2,4	7,1	ZNi2600	14,1	12,4	4,8	3,1	6,7
ZCr5600	14,7	14,6	4,2	3,8	12,0	ZNi3600	13,3	12,5	4,8	2,9	6,7
ZFe1600	11,4	10,5	4,4	4,1	5,8	ZNi4600	17,5	16,0	5,5	3,7	8,5
ZFe2600	8,1	8,9	3,2	3,2	5,9	ZNi5600	18,0	17,2	5,4	3,3	10,1

Nota: elaboración propia.

4.4.2 Parámetros De Red a Y c

La estructura tipo wurtzita presenta una celda unitaria hexagonal, con dos parámetros de red, a y c , pertenecientes al grupo espacial C_{6v}^4 en la notación de Schoenflies y $P6_3mc$ en la notación de Hermann–Mauguin. La estructura está compuesta por dos subredes hexagonales de empaquetamiento cerrado (*hexagonal closepacked*, hcp) interpenetradas, cada una de ellas, consistente en un tipo de átomo desplazado con respecto al otro a lo largo del eje c por una cantidad ideal de $u = 3/8 = 0,375$ (Sección 4.4.3), en coordenadas fraccionales. El parámetro de red del plano basal (la distancia límite del plano basal hexagonal) es denominado de manera inequívoca como a . El parámetro de red axial (altura de la celda unitaria), perpendicular al plano basal, es descrito como c , como se muestra en la Figura 1-2 (Morkoç & Özgür, 2009).

Cada subred incluye 4 átomos por celda unitaria, y cada átomo de un tipo (grupo II, el átomo de Zn) está rodeado por 4 átomos de otro tipo (grupo VI, el átomo de O), o viceversa. Es

decir, ellos están coordinados en los límites de un tetraedro. Los vectores cristalográficos de la estructura wurtzita están descritos en la ecuación (4-2)

$$\begin{aligned}\vec{a} &= (1/2, \sqrt{3}/2, 0) \\ \vec{b} &= (1/2, -\sqrt{3}/2, 0) \\ \vec{c} &= (0, 0, c/a)\end{aligned}\tag{4-2}$$

En coordenadas cartesianas, la base de los átomos es mostrada en la ecuación (4-3)

$$(0, 0, 0), (0, 0, uc), a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a), a(1/2, \sqrt{3}/6, [u + 1/2]c/a)\tag{4-3}$$

Los parámetros de red a y c para la celda hexagonal, como lo es la celda tipo wurtzita del óxido de zinc, se ha descrito de manera amplia (G. -C. Wang & T. -M. Lu, 2014; Kittel, 2005; Suranarayana & Norton, 1998). El parámetro a , el cual se muestra en la ecuación (4-4), resulta de las orientaciones ($hk0$):

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2}\tag{4-4}$$

Mientras que el parámetro c se define como se muestra en la ecuación (4-5), y proviene de los planos ($00l$):

$$c = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} l\tag{4-5}$$

A partir de las ecuaciones (4-4) y (4-5) en el método Rietveld se determinan los parámetros a y c .

Todos los valores obtenidos por el programa FULLPROF de estos parámetros de red están dentro del intervalo reportado en la literatura para este tipo de estructura cristalina (Acosta Humánez et al., 2016; Acosta-Humánez et al., 2013, 2014, 2019, 2021; Ansari et al., 2011; Aryanto et al., 2019; Buchheit, F. Acosta-Humánez, & Almanza, 2016; Buchheit, Acosta-Humaney, & Almanza, 2016; Caglar, 2013; Irshad et al., 2018; Moussa et al., 2017; Raja et al., 2014; Romero et al., 2006; Shalini & Balamurugan, 2016; Srinivasulu et al., 2017; T. Prasada Rao & Santhoshkumar, 2009), ya sea como ZnO o ZnO dopado con metales de transición. Los valores de los parámetros de red a y c en función del metal dopante M, se muestran en la Figura 4-9. No se observa una tendencia funcional entre estos parámetros de red y la relación molar de dopado x .

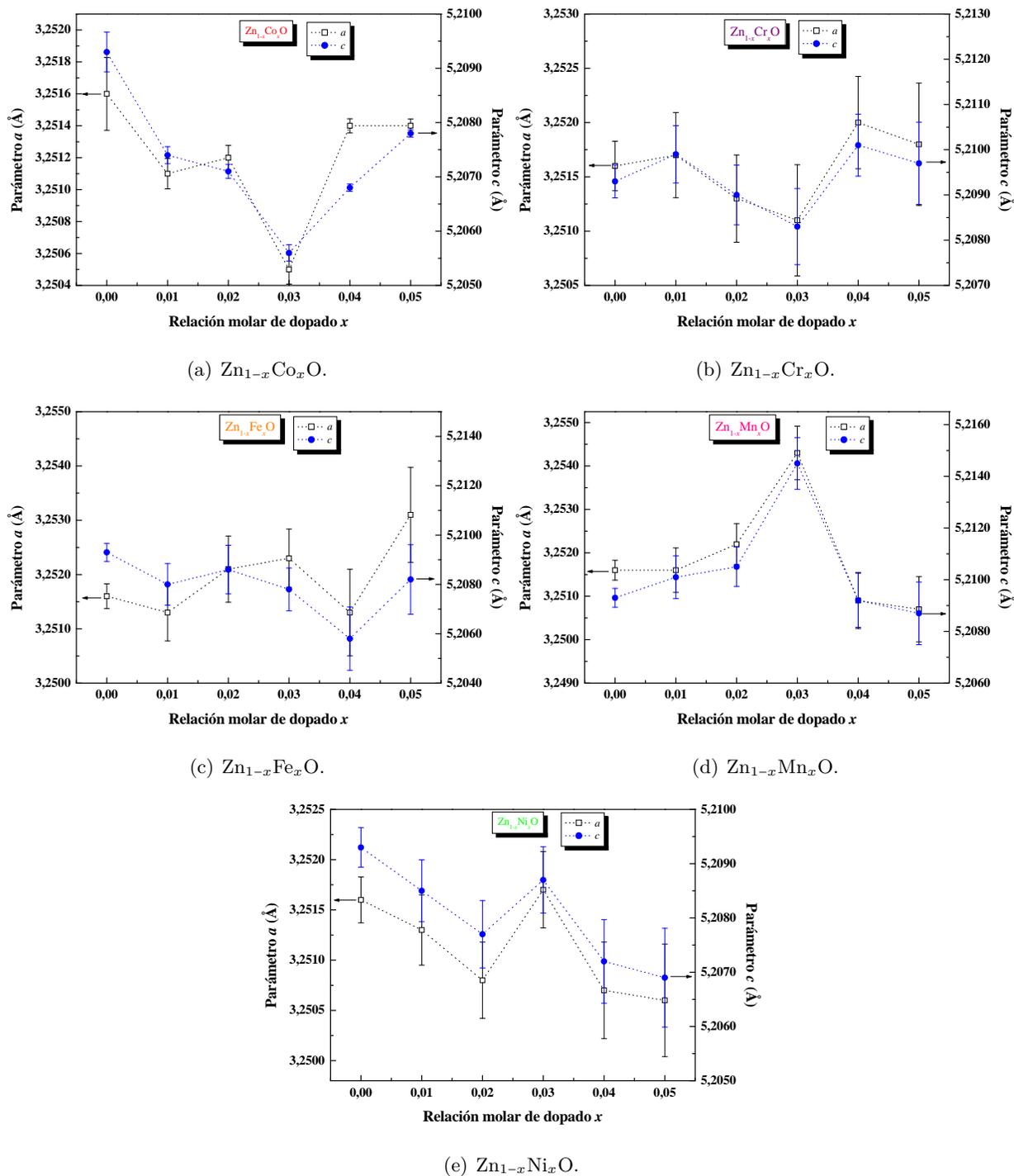
En la Tabla 4-3 se registran los valores de los parámetros a y c para cada uno de los materiales sintetizados, con su respectiva incertidumbre y porcentaje de error relativo.

Tabla 4-3: Parámetros de red a y c , con su incertidumbre (Δa , Δc) y porcentaje de error ($\% e a$, $\% e c$), para todas las muestras en estudio.

Muestra	a (Å)	Δa $\times 10^{-4}$ (Å)	$\% e a$	c (Å)	Δc $\times 10^{-4}$ (Å)	$\% e c$
ZnO600	3,2516	2	0,007	5,2093	4	0,007
ZCo1600	3,2511	1	0,003	5,2074	2	0,003
ZCo2600	3,2512	0,8	0,002	5,2071	1	0,003
ZCo3600	3,2565	0,9	0,003	5,2056	2	0,003
ZCo4600	3,2514	0,4	0,001	5,2068	0,7	0,001
ZCo5600	3,2514	0,4	0,001	5,2068	0,7	0,001
ZCr1600	3,2517	4	0,01	5,2099	7	0,01
ZCr2600	3,2513	4	0,01	5,2090	7	0,01
ZCr3600	3,2511	5	0,02	5,2083	8	0,02
ZCr4600	3,2520	4	0,01	5,2101	7	0,01
ZCr5600	3,2518	6	0,02	5,2097	9	0,02
ZFe1600	3,2513	5	0,02	5,2080	8	0,02
ZFe2600	3,2521	6	0,02	5,209	10	0,02
ZFe3600	3,2523	5	0,02	5,2078	9	0,02
ZFe4600	3,2513	8	0,03	5,206	10	0,03
ZFe5600	3,2531	9	0,03	5,208	10	0,03
ZMn1600	3,2516	5	0,02	5,2101	8	0,02
ZMn2600	3,2522	5	0,02	5,2105	8	0,02
ZMn3600	3,2543	6	0,02	5,2145	10	0,02
ZMn4600	3,2509	6	0,02	5,2092	10	0,02
ZMn5600	3,2507	8	0,02	5,2087	10	0,02
ZNi1600	3,2513	4	0,01	5,2085	6	0,01
ZNi2600	3,2508	4	0,01	5,2077	6	0,01
ZNi3600	3,2517	4	0,01	5,2087	6	0,01
ZNi4600	3,2507	5	0,02	5,2072	8	0,02
ZNi5600	3,2506	6	0,02	5,2069	9	0,02

Nota: elaboración propia.

Figura 4-9: Parámetros de red a (\square) y c (\bullet) en función de la relación molar de dopado x para dada uno de los materiales sintetizados.



Nota: elaboración propia.

4.4.3 Parámetro u Y Relación Axial c/a

El parámetro u se define como la distancia del enlace paralelo al eje c , o la longitud del enlace anión-cation (Zn-O) o la distancia más próxima a primeros vecinos. Su relación con los parámetros de red a y c se han definido en la ecuación (4-6) (Coleman & Jagadish, 2006; González Swacki & Swacka, 2010)

$$u = \left(\frac{1}{3}\right) \left(\frac{a^2}{c^2}\right) + \frac{1}{4} \quad (4-6)$$

La relación axial c/a expresa la distorsión entre la base y la elongación de la celda hexagonal. En un cristal ideal, el valor de la relación c/a es 1,633 (Acosta Humánez, 2014; González Swacki & Swacka, 2010; Morkoç & Özgür, 2009). c/a y el parámetro u están correlacionados a través de la ecuación (4-7)

$$u \cdot (c/a) = \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} \quad (4-7)$$

Los cristales de óxido de zinc se desvían de este comportamiento ideal (Acosta Humánez, 2014; Morkoç & Özgür, 2009). Esta desviación ocurre de tal manera que las distancias en el tetraedro se mantienen casi constantes en la red cristalina, mediante la distorsión de los ángulos tetraedrales (interacciones polares de largo alcance) (Morkoç & Özgür, 2009). Además de la composición química, los parámetros de red podrían verse afectados por la carga, impurezas, tensiones y la temperatura. Como la relación c/a también es correlacionada con la diferencia de electronegatividades de los dos átomos constituyentes de la fórmula química, átomos con mayor diferencia de electronegatividad causan que la relación c/a obtenida para el material esté más alejada del valor ideal (Kisi & Elcombe, 1989; Leszczynski et al., 1996; Morkoç & Özgür, 2009).

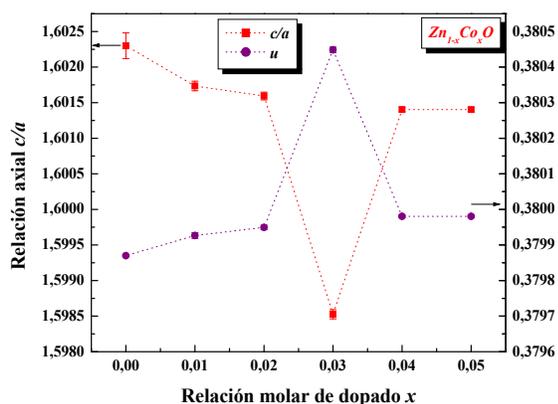
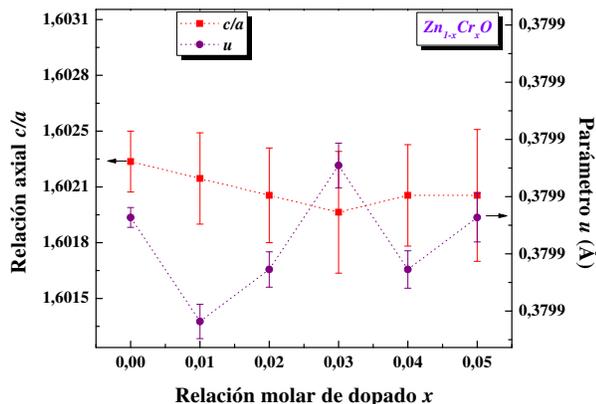
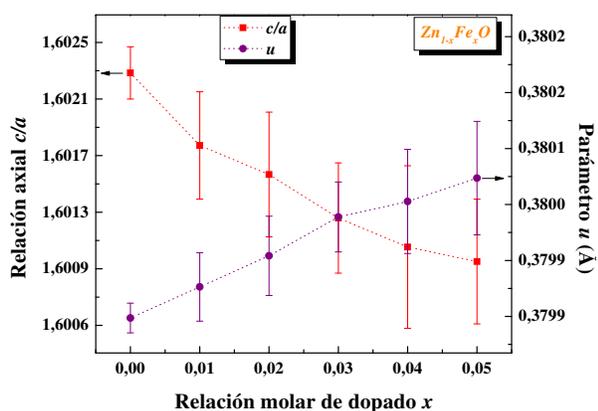
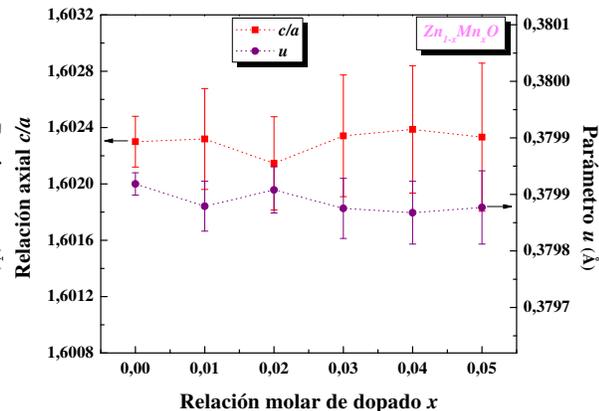
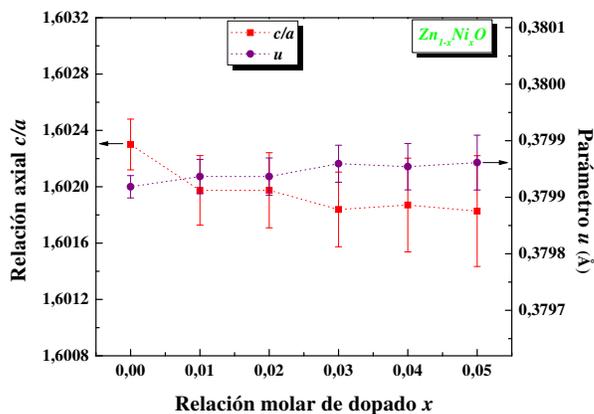
La Tabla 4-4 y la Figura 4-10 registran y muestran los valores del parámetro u y la razón c/a respectivamente. Se muestra en la Tabla 4-4 las incertidumbres (Δa y Δu) y porcentajes de error relativo ($\% e (c/a)$ y $\% e u$), obtenidos en estas cantidades. Con respecto a la razón axial c/a , al realizar la comparación con el valor ideal ($c/a = 1,633$), se observa que existe una distorsión de la celda, de forma general, para todos los materiales sintetizados. Si se toma el valor del ZnO con respecto a los materiales dopados, no se observa una tendencia de la relación c/a , tampoco del parámetro u en función de la relación molar de dopado, para las muestras dopadas con Cr (Figura 4-10(b)).

Tabla 4-4: Parámetros de red u y la relación axial c/a con su incertidumbre (Δu , $\Delta(c/a)$) y porcentaje de error ($\% e u$ y $\% e (c/a)$), para todas las muestras en estudio.

Muestra	$u(\text{Å})$	Δu $\times 10^{-5}(\text{Å})$	$\% e u$	c/a	$\Delta(c/a)$ $\times 10^{-4}(\text{Å})$	$\% e (c/a)$
ZnO600	0,3799	20	0,005	1,6023	2	0,01
ZCo1600	0,37993	9	0,002	1,6017	1	0,04
ZCo2600	0,37995	1	0,002	1,6016	1	0,03
ZCo3600	0,37997	1	0,002	1,5985	1	0,004
ZCo4600	0,37998	4	0,001	1,60140	0,3	0,002
ZCo5600	0,37993	4	0,001	1,60140	0,3	0,002
ZCr1600	0,37985	3	0,009	1,6022	3	0,02
ZCr2600	0,37986	3	0,009	1,6021	3	0,02
ZCr3600	0,37988	4	0,01	1,6020	4	0,02
ZCr4600	0,37986	4	0,009	1,6021	3	0,02
ZCr5600	0,37987	5	0,01	1,6021	4	0,03
ZFe1600	0,37991	4	0,01	1,6018	4	0,02
ZFe2600	0,37995	5	0,01	1,6016	4	0,03
ZFe3600	0,38000	5	0,01	1,6013	3,8	0,02
ZFe4600	0,38002	6,7	0,02	1,6011	6	0,04
ZFe5600	0,38005	7	0,02	1,6010	4	0,03
ZMn1600	0,37983	4	0,01	1,6023	4	0,02
ZMn2600	0,37986	4	0,01	1,6021	3	0,02
ZMn3600	0,37983	5	0,01	1,6023	4	0,03
ZMn4600	0,37982	5	0,01	1,6024	5	0,03
ZMn5600	0,37983	6	0,02	1,6023	5	0,03
ZNi1600	0,37989	3	0,008	1,6020	3	0,02
ZNi2600	0,37989	3	0,008	1,6020	3	0,02
ZNi3600	0,37991	3	0,008	1,6018	3	0,02
ZNi4600	0,37990	4	0,01	1,6019	3	0,02
ZNi5600	0,37991	5	0,01	1,6018	4	0,03

Nota: elaboración propia.

Figura 4-10: Relación axial (c/a) (■) y parámetro de red u (●) en función de la relación molar de dopado x para dada uno de los materiales sintetizados.

(a) $Zn_{1-x}Co_xO$.(b) $Zn_{1-x}Cr_xO$.(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Nota: elaboración propia.

Para los demás materiales dopantes si existe tal dependencia, por ejemplo, las muestras dopadas con Mn y Ni las relaciones se mantienen casi constantes para todos los niveles de dopado. En la muestra dopada con hierro la razón c/a disminuye y la distancia entre vecinos próximos (parámetro u) aumenta, a medida que la concentración de este metal aumenta. Una posible explicación al aumento de u , la distancia a vecinos más próximos, a pesar de comprensión de la celda, es la elongación del tetraedro donde residen los metales y eso trae una mayor ocupación de la celda unitaria. De igual manera, al comparar el valor ideal del parámetro u para la celda *hcp* (0,375), con los valores obtenidos experimentalmente, existe una ligera desviación de la estructura ideal.

4.4.4 Volumen De Celda V

El volumen de celda V de la celda hexagonal, se define en la ecuación (4-8) (Acosta Humánez, 2014; Coleman & Jagadish, 2006; González Swacki & Swacka, 2010; Morkoç & Özgür, 2009)

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c \quad (4-8)$$

En la Tabla 4-5 se registran los valores del volumen de celda para todos los materiales dopados, así como su incertidumbre y porcentaje de error. Los valores del volumen de celda tienden a estar cercanos entre sí, con ligeros incrementos y disminuciones en función del metal dopante y la relación molar de dopado x .

La tendencia se muestra en la Figura 4-11. En el caso del óxido de zinc dopado con cobalto y con manganeso (Figura 4-11(a) y 4-11(d)) las muestras con relación molar de dopado $x = 0,03$ (muestra ZCo3600 y ZMn3600) tienen un valor del volumen de celda por encima del valor calculado para el óxido de zinc. Estas dos muestras también presentan la mayor desviación de los parámetros de red a y c , cuando se comparan con los mismos valores del ZnO no dopados, como se muestra en la Figura 4-9.

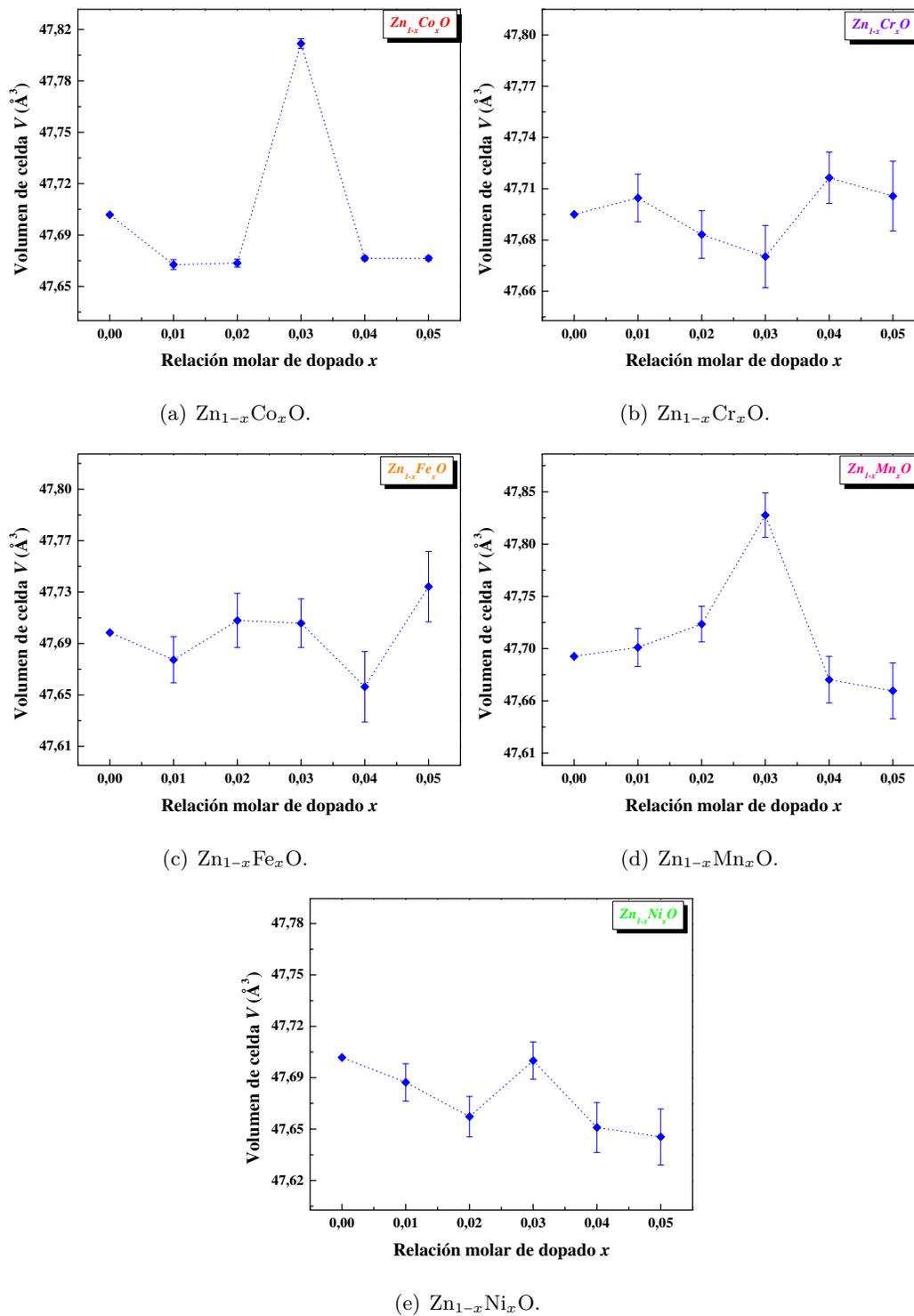
Se analizará más adelante a que podría deberse estas desviaciones en estas dos muestras. Para todas las demás muestras, independiente del metal y porcentaje de dopado, las desviaciones del volumen de celda están dentro del porcentaje de error determinado.

Tabla 4-5: Volumen de celda V , con su incertidumbre (ΔV) y porcentaje de error ($\% e V$), para todas las muestras en estudio.

Muestra	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V \times 10^{-2}$ (Å^3)	$\% e V$	Muestra	$V(\text{Å}^3)$	$\Delta V \times 10^{-2}$ (Å^3)	$\% e V$
ZnO600	47,70	4	0,07	ZFe3600	47,71	2	0,04
ZCo1600	47,676	0,3	0,007	ZFe4600	47,66	3	0,06
ZCo2600	47,667	0,3	0,005	ZFe5600	47,73	3	0,05
ZCo3600	47,808	0,3	0,006	ZMn1600	47,71	2	0,04
ZCo4600	47,670	0,1	0,003	ZMn2600	47,73	2	0,03
ZCo5600	47,670	0,1	0,003	ZMn3600	47,83	2	0,04
ZCr1600	47,71	1	0,03	ZMn4600	47,68	2	0,04
ZCr2600	47,69	1	0,03	ZMn5600	47,63	3	0,05
ZCr3600	47,68	2	0,04	ZNi1600	47,68	1	0,02
ZCr4600	47,72	1	0,03	ZNi2600	47,66	1	0,03
ZCr5600	47,71	2	0,04	ZNi3600	47,70	1	0,03
ZFe1600	47,68	2	0,04	ZNi4600	47,65	2	0,03
ZFe2600	47,71	2	0,04	ZNi5600	47,65	2	0,04

Nota: elaboración propia.

Figura 4-11: Volumen de celda V (♦) para todos los materiales dopados en función de la relación molar de dopado.



Nota: elaboración propia.

4.4.5 Distorsión De La Celda R

El grado de distorsión de la celda hexagonal, R , respecto a una estructura ideal, está dado por (Acosta Humánez, 2014; Caglar et al., 2017)

$$R = \frac{2a\sqrt{2/3}}{c} \quad (4-9)$$

Dicho factor R fue usado por primera vez para el óxido de zinc (ZnO) y óxido de zinc dopado con cobalto, para muestras de óxido de zinc sin dopar y dopadas con cobalto, en la que el valor $R = 1$ es indicativo de que no existen distorsiones en la estructura cristalina (Gaudon et al., 2007).

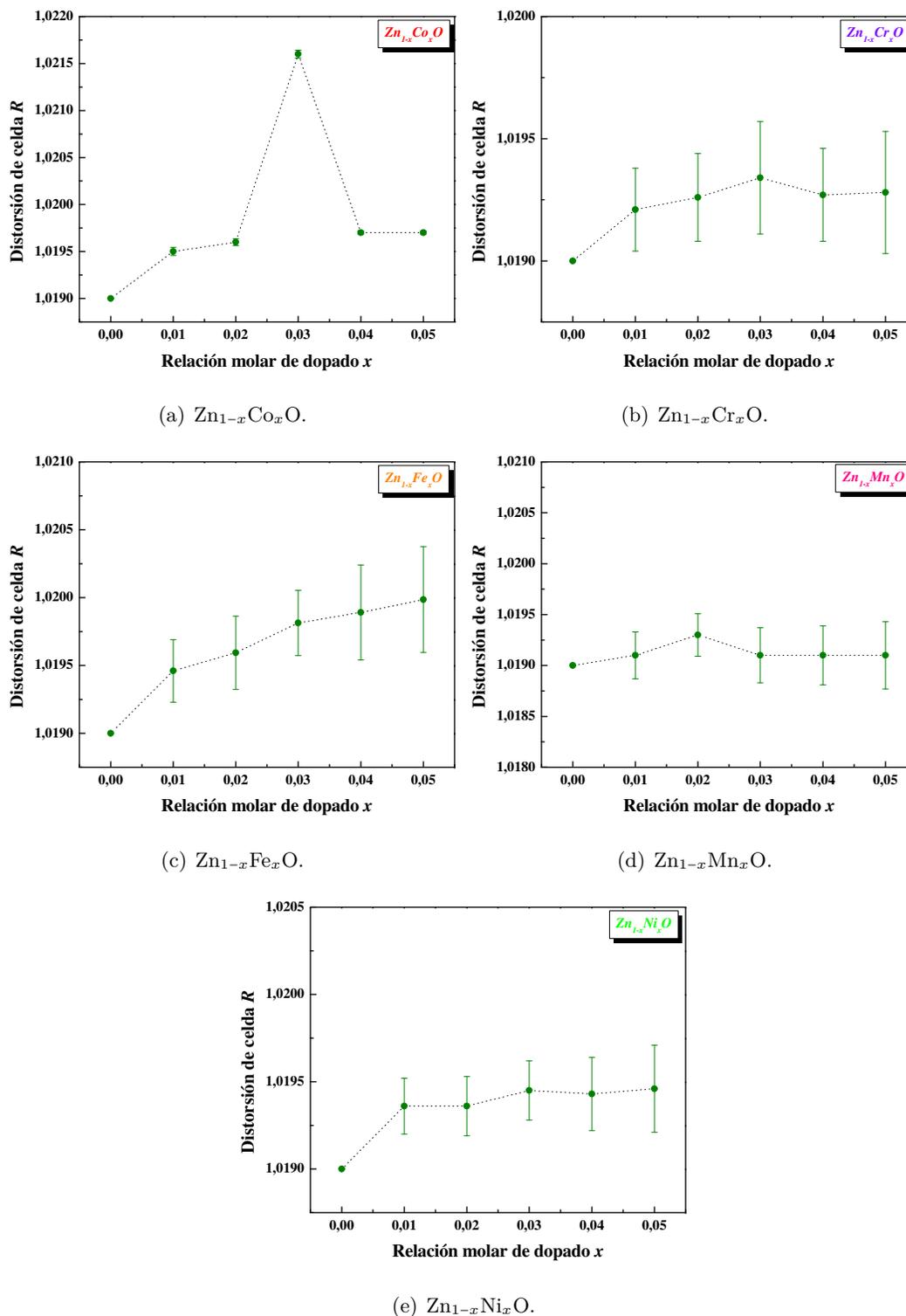
La Tabla 4-6 registra los valores del grado de distorsión para todas las muestras sintetizadas, así como las incertidumbres y porcentajes de error. Se observa que las muestras presentaron distorsiones estructurales muy pequeñas, pues los valores de R son ligeramente mayores que 1.

Tabla 4-6: Distorsión de celda hexagonal R , con su incertidumbre (ΔR) y porcentaje de error ($\% e R$), para todas las muestras en estudio.

Muestra	R	$\Delta R \times 10^{-4}$	$\% e R$	Muestra	R	$\Delta R \times 10^{-4}$	$\% e R$
ZnO600	1,0190	1	0,001	ZFe3600	1,0200	2	0,02
ZCo1600	1,02000	0,4	0,004	ZFe4600	1,0200	4	0,04
ZCo2600	1,02000	0,4	0,003	ZFe5600	1,0200	4	0,04
ZCo3600	1,02100	0,4	0,004	ZMn1600	1,0190	2,3	0,02
ZCo4600	1,02000	0,2	0,002	ZMn2600	1,0190	2	0,02
ZCo5600	1,02000	0,2	0,002	ZMn3600	1,0190	3	0,03
ZCr1600	1,0190	2	0,02	ZMn4600	1,0190	3	0,04
ZCr2600	1,0190	2	0,02	ZMn5600	1,0190	3	0,03
ZCr3600	1,0190	2	0,02	ZNi1600	1,0190	2	0,02
ZCr4600	1,0190	2	0,02	ZNi2600	1,0190	2	0,02
ZCr5600	1,0190	3	0,03	ZNi3600	1,0190	2	0,02
ZFe1600	1,0200	2	0,02	ZNi4600	1,0190	2	0,02
ZFe2600	1,0200	3	0,03	ZNi5600	1,0190	3	0,03

Nota: elaboración propia.

Figura 4-12: Distorsión de la celda R (●) en función de la relación molar de dopado x para cada uno de los materiales sintetizados.



Nota: elaboración propia.

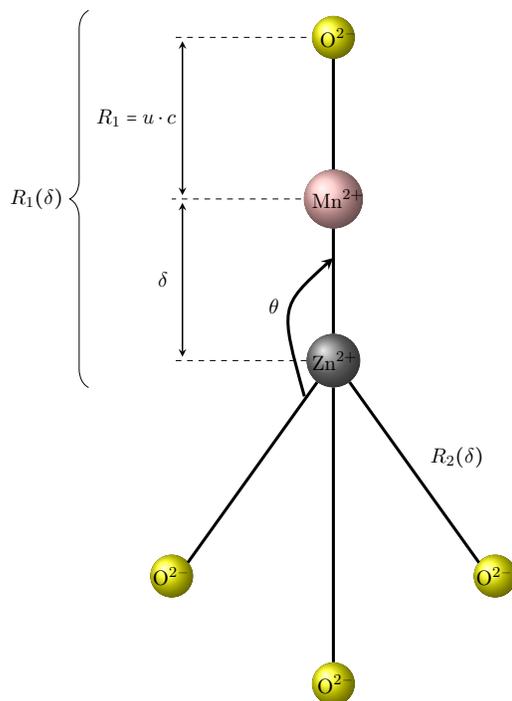
En la Figura 4-12 se representan las variaciones del grado de distorsión R en función del metal dopante y la relación molar de dopado x . Nuevamente la muestra ZCo3600 es la que presenta mayor desviación en su estructura cristalina, comparada con el ZnO.

4.4.6 Parámetros Geométricos Del Tetraedro MO_4 : $R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ Y $\theta(\delta)$

El estudio de las distorsiones generadas por dopantes en la estructura del ZnO, más exactamente en el tetraedro MO_4 , con M el metal en el compuesto, fue estudiado en muestras policristalinas de óxido de zinc dopado con magnesio ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, $0 \leq x \leq 0,15$) (Kim et al., 2007).

En la Figura 4-13 se muestra el tetraedro ZnO_4 , en la que se esquematiza los parámetros R_1 y R_2 , el ángulo θ y la constante δ (Böttcher et al., 2015; Lorenz et al., 2014; Yang, 2009).

Figura 4-13: Diagrama esquemático del parámetro R_1 y ángulo θ para el tetraedro ZnO_4 en el cual fue dopado con Mn^{2+} .



Nota: datos tomados de Adaptado de las referencias Böttcher et al. (2015), Lorenz et al. (2014), and Yang (2009). Elaboración propia.

Los parámetros geométricos tienen una constante en común, el valor de δ , que se define como

$$\delta = \left| \frac{r_{\text{Zn}^{2+}}(\text{IV}) - r_{\text{M}^{n+}}(\text{IV})}{2} \right| \quad (4-10)$$

Donde $r_{\text{Zn}^{2+}}(\text{IV})$ es el radio iónico del zinc en coordinación 4, mientras que $r_{\text{M}^{n+}}(\text{IV})$ es el radio iónico en coordinación 4 para el metal dopante. La excepción a este cálculo es el ión Cr^{3+} , el cual está en coordinación 6 (Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College, 2018; Shannon, 1976), por lo que no se incluye en esta subsección. En la Tabla 4-7 se registran los valores de los radios iónicos de los metales dopantes, así como los valores de δ .

Tabla 4-7: Radios iónicos y valores de δ para todos los iones involucrados.

Ión	$r_{\text{M}^{n+}}$ (Å)	δ (Å)	Coordinación
Zn^{2+}	0,60	–	IV
Co^{2+}	0,58	0,010	IV
Cr^{3+}	0,615	–	VI
Fe^{3+}	0,49	0,055	IV
Mn^{2+}	0,66	0,030	IV
Ni^{2+}	0,55	0,025	IV

Nota: datos tomados de Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College (2018) y Shannon (1976). Elaboración propia.

El valor de R_1 corresponde a la distancia del átomo de zinc, al átomo de oxígeno, paralelo al eje c , como se muestra en la Figura 4-13 y expresada en la ecuación (4-11). Para el caso del ZnO, al ser $\delta = 0$, $R_1(0) = u \cdot c$ (Acosta–Humánez et al., 2019; Böttcher et al., 2015; Lorenz et al., 2014; Yang, 2009)

$$R_1(\delta) = R_1 - \delta = u \cdot c - \delta \quad (4-11)$$

La distancia R_2 corresponde al valor entre el átomo de zinc del centro del tetraedro y uno de los oxígenos apicales (Acosta–Humánez et al., 2019; Böttcher et al., 2015; Lorenz et al., 2014; Yang, 2009) (Figura 4-13). La ecuación (4-12) es la relación matemática de este parámetro.

$$R_2(\delta) = \left[\frac{a^2}{3} + (c(u - 1/2) - \delta^2) \right]^{1/2} \quad (4-12)$$

El ángulo θ mostrado en la Figura 4-13 está expresado por la ecuación (4-13)

$$\theta(\delta) = \arccos \left[\frac{c(u - 1/2) - \delta}{R_2(\delta)} \right] \quad (4-13)$$

La ecuación (4-13) puede ser reescrita, para incluir el valor del parámetro R_2 en la expresión del ángulo θ . Tenemos así,

$$\theta(\delta) = \arccos \left[\frac{c(u - 1/2) - \delta}{\left[\frac{a^2}{3} + (c(u - 1/2) - \delta)^2 \right]^{1/2}} \right] \quad (4-14)$$

En la Tabla 4-8 se registran los valores de los tres parámetros geométricos ($R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ y $\theta(\delta)$) para todos los materiales en estudio, así como sus incertidumbres y porcentajes de error. En la Figura 4-14 se representan estos valores de $R_1(\delta)$ y $R_2(\delta)$ en función de la relación molar de dopado x . En el caso de las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto (Figura 4-14(a)), el valor del parámetro $R_1(\delta)$ es mayor que el del ZnO puro, mientras que R_2 es mucho menor que el respectivo valor del ZnO. Esto representa un alargamiento en la dirección c del tetraedro y un “encogimiento” de la base de este, respectivamente.

Caso contrario ocurre para las muestras dopadas con manganeso (Figura 4-14(b)), donde el “encogimiento” o achatamiento es la dirección c del tetraedro mientras que la base de este sufre un ensanchamiento. Esto está soportado el menor valor de R_1 y el mayor valor de R_2 obtenidos para estas muestras, comparados con los mismos valores del ZnO. Para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro (Figura 4-14(c)), el menor valor obtenido del parámetro $R_1(\delta)$, y el casi igual valor de R_2 , comparado con los mismos valores de la muestra de óxido de zinc puro, representa que estas muestras solo se achatan en la dirección c del tetraedro, al introducir el material Fe dopante.

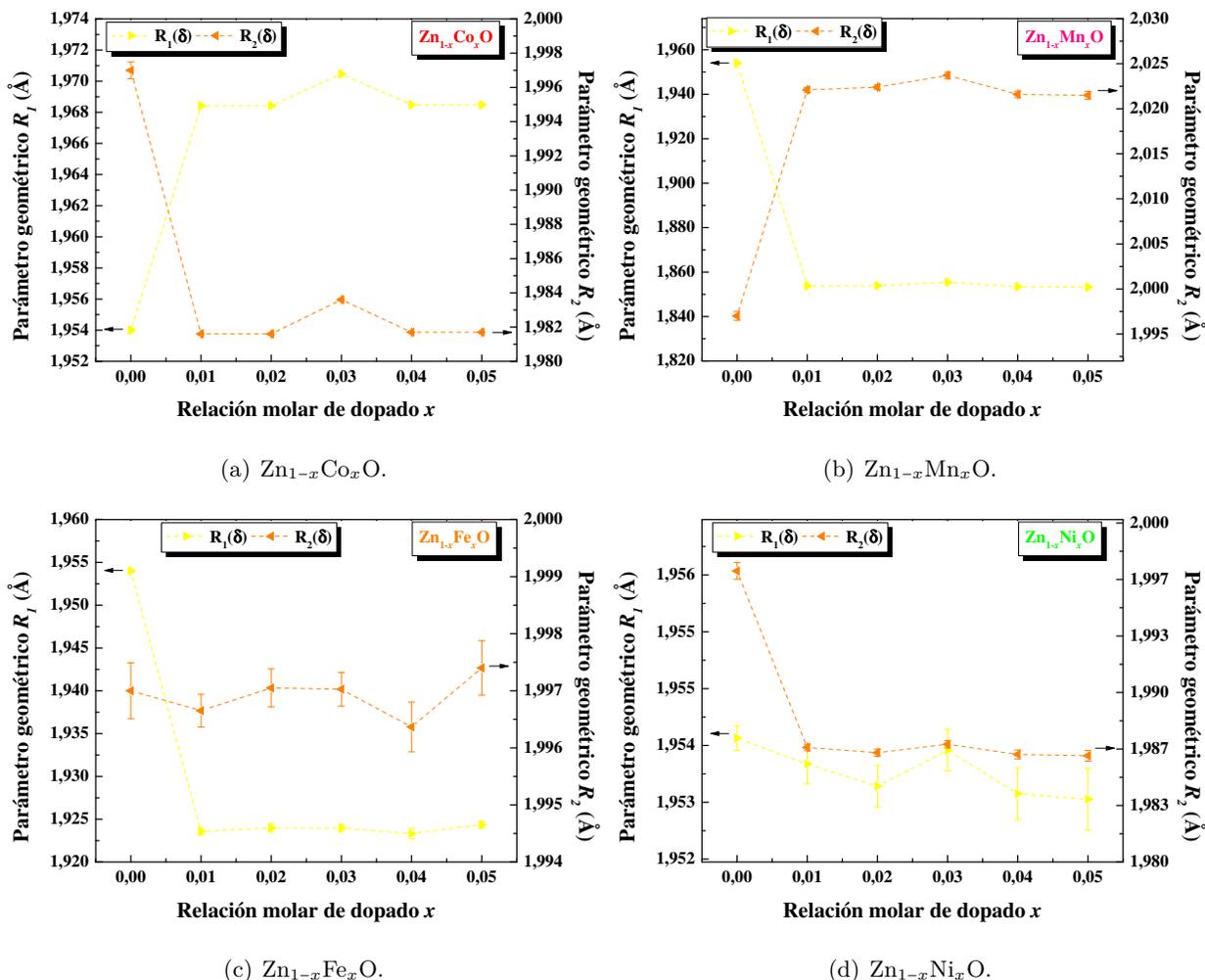
Tabla 4-8: Parámetros geométricos $R_1(\delta)$, $R_2(\delta)$ y $\theta(\delta)$, con su incertidumbre ($\Delta R_1(\delta)$, $\Delta R_2(\delta)$ y $\Delta\theta(\delta)$) y porcentaje de error ($\% e R_1(\delta)$, $\% e R_2(\delta)$ y $\% e \theta(\delta)$), para todas las muestras.

Muestra	$R_1(\delta)$ (Å)	$\Delta R_1(\delta)$ $\times 10^{-4}$ (Å)	$\% e R_1(\delta)$	$R_2(\delta)$ (Å)	$\Delta R_2(\delta)$ $\times 10^{-4}$ (Å)	$\% e R_2(\delta)$	$\theta(\delta)$ (°)	$\Delta\theta(\delta)$ $\times 10^{-2}$ (°)	$\% e \theta(\delta)$
ZnO600	1,9540	2	0,009	1,9970	5	0,03	109,13	2	0,02
ZCo1600	1,9680	1	0,004	1,9820	1	0,003	108,70	1	0,006
ZCo2600	1,9680	1	0,003	1,98200	0,4	0,002	108,69	1	0,005
ZCo3600	1,9700	1	0,004	1,9840	1	0,003	108,59	1	0,006
ZCo4600	1,96900	0,3	0,002	1,98200	0,2	0,001	108,690	0,3	0,003
ZCo5600	1,96900	0,3	0,002	1,98200	0,2	0,001	108,690	0,3	0,003
ZFe1600	1,9240	4	0,02	1,9970	3	0,01	109,92	4	0,03
ZFe2600	1,9240	5	0,02	1,9970	3	0,02	109,92	4	0,04
ZFe3600	1,9240	4	0,02	1,9970	3	0,02	109,91	4	0,04
ZFe4600	1,9230	6	0,03	1,9960	4	0,02	109,90	6	0,05
ZFe5600	1,9240	4	0,02	1,9970	5	0,02	109,90	6	0,06
ZMn1600	1,8540	4	0,02	2,0220	3	0,01	111,15	4	0,03
ZMn2600	1,8540	4	0,02	2,0220	3	0,01	111,14	3	0,03
ZMn3600	1,8550	5	0,03	2,0240	4	0,02	111,14	4	0,04
ZMn4600	1,8530	5	0,03	2,0220	4	0,02	111,15	5	0,04
ZMn5600	1,8530	6	0,03	2,0220	4	0,02	111,15	5	0,05
ZNi1600	1,9540	3	0,01	1,9870	2	0,01	109,12	3	0,02
ZNi2600	1,9530	3	0,02	1,9860	2	0,01	109,12	3	0,03
ZNi3600	1,9540	3	0,02	1,9870	2	0,01	109,11	3	0,03
ZNi4600	1,9530	4	0,02	1,9860	3	0,01	109,11	3	0,03
ZNi5600	1,9530	4	0,02	1,9860	3	0,02	109,11	4	0,04

Nota: elaboración propia.

Los parámetros geométricos para las muestras de óxido de zinc dopado con níquel se muestran en la Figura 4-14(d). Los valores de $R_1(\delta)$ permanecen casi inalterables con el aumento del dopado, mientras que la disminución en $R_2(\delta)$ es más evidente. Esto significa un “encogimiento” de la base del tetraedro mientras que su dirección a lo largo del eje c permanece casi constante.

Figura 4-14: Parámetros geométricos $R_1(\delta)$ (\blacktriangleright) y $R_2(\delta)$ (\blacktriangleleft) en función de los metales dopantes, para cada valor de la relación molar de dopado.

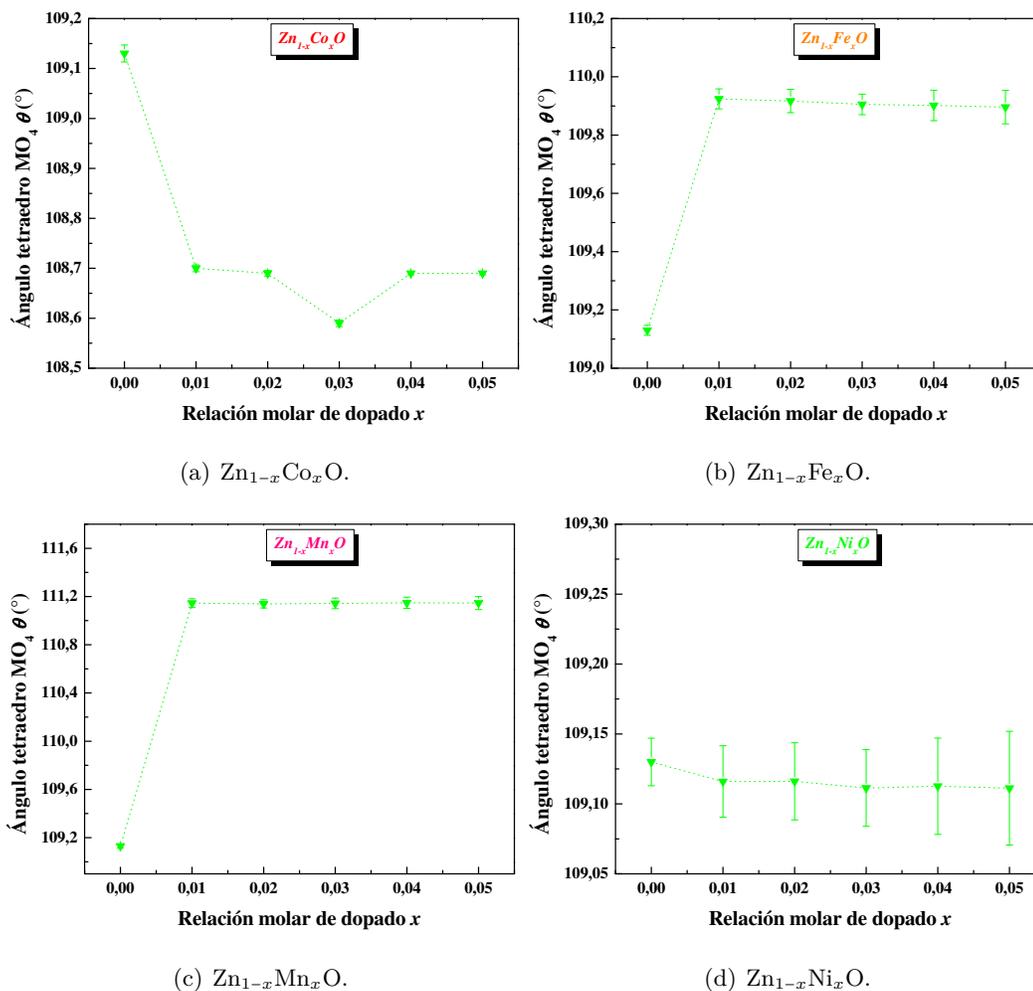


Nota: elaboración propia.

La variación del ángulo del tetraedro $\theta(\delta)$ para todos los materiales sintetizados se muestra en la Figura 4-15. Claramente, al haber alteraciones del tetraedro, es posible las variaciones en el ángulo caracterizado de la Figura 4-13.

En resumen, tenemos que el tetraedro donde está localizado el metal en las muestras de ZnO puras y dopadas, sufre variaciones en sus parámetros geométricos, cuando se introduce un material dopante en la estructura. Esto es claro si tenemos en cuenta las diferentes dimensiones de los radios iónicos de los metales dopantes que sustituyen al Zn en la matriz original, lo que genera microtensiones y diferentes magnitudes en la interacción o enlace iónico.

Figura 4-15: Parámetro geométrico $\theta(\delta)$ (\blacktriangledown) en función de los metales dopantes, para cada valor x .



Nota: elaboración propia.

4.5 Tamaño De Cristal Y Microtensiones

4.5.1 Anchos Integrales

En la Tabla 4-9 se registran los valores del ancho integral β para los siete picos más intensos, de las muestras en estudio. Estos valores se obtienen mediante la razón entre los valores de la intensidad integrada (I_{int}) para cada uno de los picos de difracción escogidos, las cuales se calculan usando integrales; por otra parte, para cada pico se obtiene la intensidad máxima de estos, por lo que a través de la ecuación (2-14) se calculan cada uno de los valores de β

Tabla 4-9: Ancho integral en función de los planos cristalográficos para todas las muestras.

Muestra	Ancho integral β_m						
	Planos cristalográficos						
	(100)	(002)	(101)*	(102)	(110)	(103)	(112)
ZnO600	0,2047	0,2096	0,2262	0,2839	0,2539	0,3031	0,2730
ZCo1600	0,2084	0,2060	0,2293	0,2665	0,2470	0,2934	0,2456
ZCo2600	0,2051	0,2016	0,2129	0,2698	0,2444	0,2843	0,2459
ZCo3600	0,2101	0,2054	0,2203	0,2652	0,2697	0,2773	0,2375
ZCo4600	0,2036	0,1997	0,2065	0,2631	0,2651	0,2830	0,2312
ZCo5600	0,1716	0,1891	0,1969	0,2487	0,2247	0,2604	0,2366
ZCr1600	0,3475	0,1739	0,2718	0,3907	0,2571	0,3314	0,3475
ZCr2600	0,2556	0,2331	0,2755	0,3575	0,2712	0,3480	0,2690
ZCr3600	0,2509	0,2394	0,2182	0,3101	0,2618	0,3235	0,2588
ZCr4600	0,2758	0,2545	0,2898	0,3809	0,2374	0,3689	0,2818
ZCr5600	0,2377	0,2376	0,2543	0,3539	0,2444	0,3685	0,2746
ZFe1600	0,2907	0,2992	0,3368	0,4489	0,3200	0,4217	0,3069
ZFe2600	0,3246	0,3292	0,3806	0,5349	0,3691	0,4886	0,3563
ZFe3600	0,3063	0,2981	0,3442	0,4602	0,3275	0,4367	0,3165
ZFe4600	0,3108	0,3405	0,3689	0,5243	0,3737	0,5209	0,3572
ZFe5600	0,3800	0,4045	0,4415	0,6270	0,4334	0,5957	0,4101
ZMn1600	0,2822	0,2720	0,3200	0,4651	0,3033	0,4030	0,3277
ZMn2600	0,2491	0,2598	0,2619	0,4076	0,2726	0,3271	0,2776
ZMn3600	0,3003	0,3158	0,3282	0,4798	0,3257	0,4489	0,3415
ZMn4600	0,2010	0,2432	0,2348	0,3937	0,2579	0,3313	0,2616
ZMn5600	0,3043	0,2468	0,2881	0,4345	0,3337	0,4295	0,2997
ZNi1600	0,1726	0,1784	0,1990	0,2185	0,2063	0,2177	0,1983
ZNi2600	0,1939	0,1921	0,2132	0,3064	0,2285	0,2714	0,2250
ZNi3600	0,1857	0,2065	0,2137	0,2964	0,2013	0,2572	0,2244
ZNi4600	0,1693	0,1853	0,2015	0,2591	0,1981	0,2799	0,2175
ZNi5600	0,1989	0,1907	0,2129	0,2836	0,2219	0,2647	0,2254

Nota: elaboración propia.

(Acosta Humánez, 2014; Martinez Lozano, 2007; Warren, 1990).

$$\beta = \frac{I_{int}}{I_{m\acute{a}x}}$$

Los picos de difracción medidos experimentalmente, aparte de la información generada por la muestra, también contiene un efecto debido al difractor. Luego, la contribución del difractor debe restarse, mediante el uso de un material estándar con un patrón de difracción conocido (Sección 2.4). El ancho integral correspondiente a los planos de difracción para cada una de las muestras (β_m) se calculan usando las ecuaciones (4-15) y (4-16) para el perfil Lorentziano (L) y Gaussiano (G) respectivamente (Acosta Humánez, 2014; Martinez Lozano, 2007; Warren, 1990)

$$\beta_L = \beta_m - \beta_{instr} \quad (4-15)$$

$$\beta_G = [(\beta_m)^2 - (\beta_{instr})^2]^{1/2} \quad (4-16)$$

Dado que la corrección Gaussiana del ancho integral es equivalente a la ecuación de Williamson – Hall en perfil Gaussiano (ecuación (4-21)), el uso de esta corrección se puede determinar para la ecuación de Scherrer, teniendo en cuenta el efecto de las microtensiones en el perfil de difracción. Asimismo, la corrección Lorentziana está asociada al efecto del tamaño de cristal en el perfil de difracción (Acosta Humánez, 2014; Rogers & Daniels, 2002; Zhang et al., 2003).

El perfil Lorentziano–Gaussiano (LG) es expresado en la ecuación (4-17) y es la metodología más completa para realizar la evaluación del tamaño de cristal y las microtensiones, debido a que los dos aportes (Lorentziano y Gaussiano) contribuyen al ensanchamiento del perfil de difracción (Acosta Humánez, 2014; Zhang et al., 2003)

$$\beta_{LG} = \beta_m \left[1 - \left(\frac{\beta_{instr}}{\beta_m} \right)^2 \right] \quad (4-17)$$

Los valores de los anchos integrales de los dos perfiles, el Lorentziano y Gaussiano, se usaron para determinar el parámetro de mezcla y así mostrar cuál de los dos perfiles de difracción es el mayoritario en las muestras obtenidas.

4.5.2 Tamaño De Cristal Mediante La Ecuación De Scherrer

El tamaño de cristal promedio, D_S , es estimado a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación (4-18)), donde K es una constante asociada a la forma de los cristales y cuyo valor se toma como 0,94; λ es la longitud de onda del ánodo usado en las mediciones (Cu), β el ancho integral, el cual

se describió previamente y θ el ángulo del pico de difracción (Acosta Humánez, 2014; Martinez Lozano, 2007; Warren, 1990). El tamaño de cristal generalmente, no es el mismo tamaño de partícula, debido a la presencia de agregados policristalinos (Ramakanth, 2007).

$$D_S = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-18)$$

Es posible reordenar la ecuación de Scherrer (ecuación (4-18)) para que se tengan en cuenta varios picos de difracción, y así determinar el tamaño de cristal (Acosta Humánez, 2014; Rogers & Daniels, 2002)

$$\cos \theta = \frac{K\lambda}{D_S} \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (4-19)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (4-19), se grafican los $\cos \theta$ en función de los inversos del ancho integral ($1/\beta$) para cada uno de los picos de difracción de los nanomateriales en estudio. Por ajuste lineal de los datos, el tamaño de cristal promedio D_S se determina a partir de la pendiente de la recta ajustada (Acosta Humánez, 2014; Rogers & Daniels, 2002). La Tabla 4-10 registra los valores del tamaño promedio de cristal, en la que se evidencia que todas las muestras presentan tamaño de cristal nanométrico.

Con la finalidad de saber la contribución al ensanchamiento del pico de difracción, se usa el parámetro de mezcla η , el cual da información sobre la forma del pico de difracción, es decir, si éste presenta un perfil Lorentziano o Gaussiano. Si $\eta = 1$, el pico es puramente Lorentziano y si $\eta = 0$, el pico es puramente gaussiano. El parámetro de mezcla es expresado en la ecuación (4-20) usando los valores de tamaño de cristal (Acosta Humánez, 2014; Martinez Lozano, 2007)

$$\eta = \frac{D_{S-LG} - D_{S-G}}{D_{S-L} - D_{S-G}} \quad (4-20)$$

Donde los valores de D_S son el tamaño medio de cristal teniendo en cuenta cada uno de los perfiles: Lorentziano, Gaussiano y Lorentziano–Gaussiano. Evaluando los valores del parámetro de mezcla, que se registran en la Tabla 4-10, se puede afirmar que el perfil mayoritario para todas las muestras, sintetizadas en este estudio, es el perfil Gaussiano. Esto quiere decir que la forma de los picos de difracción estuvo mayoritariamente influenciada por las microtensiones generadas al interior de los nanocristales.

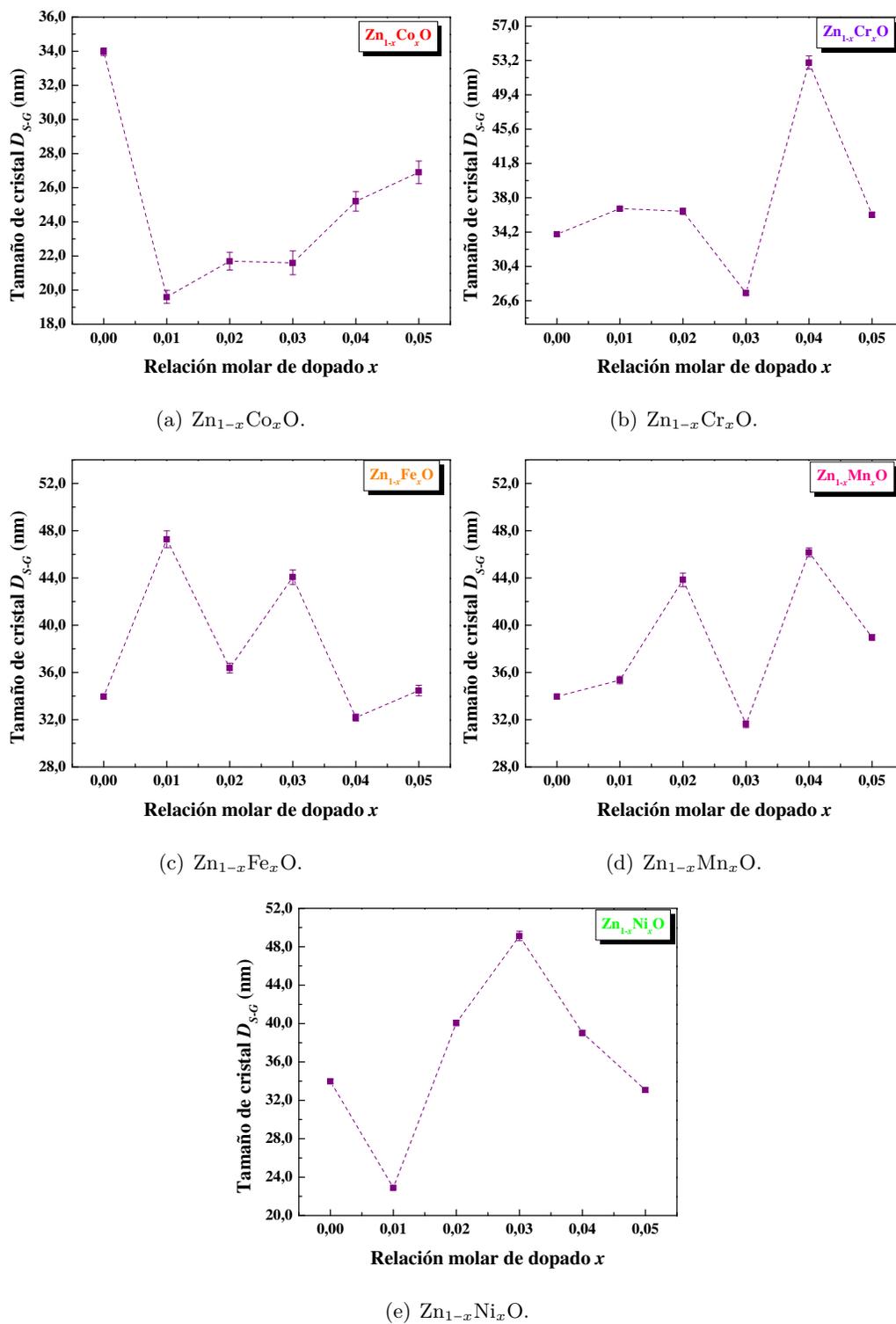
En la Tabla 4-10 se muestran los tamaños de cristal para los tres perfiles de difracción. La incertidumbre y porcentaje de error se registra sólo para el perfil mayoritario, el Gaussiano.

Tabla 4-10: Tamaño promedio de cristal por la ecuación de Scherrer para los perfiles Lorentziano (D_{S-L}), gaussiano (D_{S-G}) y Lorentziano–Gaussiano (D_{S-LG}), así como el parámetro de mezcla η . Incertidumbre (ΔD_{S-G}) y porcentaje de error ($\% e D_{S-G}$) para el perfil gaussiano.

Muestra	D_{S-L} (nm)	D_{S-G} (nm)	D_{S-LG} (nm)	η	ΔD_{S-G} (nm)	$\%e D_{S-G}$
ZnO600	36,6	33,7	34,0	0,11	0,2	0,7
ZCo1600	30,7	19,6	22,1	0,23	0,1	0,4
ZCo2600	32,2	21,7	23,1	0,13	0,1	0,5
ZCo3600	31,9	21,6	23,0	0,13	0,2	0,7
ZCo4600	37,4	25,2	26,8	0,14	0,1	0,6
ZCo5600	42,3	26,9	29,2	0,15	0,2	0,7
ZCr1600	54,2	36,8	39,0	0,13	0,2	0,5
ZCr2600	57,9	36,5	38,0	0,07	0,4	1,0
ZCr3600	56,1	27,4	28,8	0,05	0,2	0,7
ZCr4600	67,7	53,0	54,6	0,11	0,7	1,4
ZCr5600	52,4	36,1	37,5	0,09	0,3	0,8
ZFe1600	61,0	47,3	48,5	0,09	0,7	1,5
ZFe2600	45,2	36,4	37,0	0,08	0,4	1,2
ZFe3600	56,5	44,1	45,2	0,09	0,6	1,4
ZFe4600	40,2	32,2	32,8	0,08	0,3	0,9
ZFe5600	41,6	34,5	35,0	0,07	0,5	1,3
ZMn1600	45,5	35,4	36,2	0,09	0,3	0,9
ZMn2600	57,1	43,8	45,1	0,09	0,6	1,3
ZMn3600	40,0	31,6	32,3	0,08	0,3	0,9
ZMn4600	63,6	46,2	48,1	0,11	0,4	0,8
ZMn5600	51,7	39,0	40,2	0,10	0,3	0,7
ZNi1600	36,9	22,9	25,1	0,16	0,1	0,6
ZNi2600	58,1	40,1	42,4	0,13	0,3	0,7
ZNi3600	71,8	49,1	52,1	0,13	0,5	1,0
ZNi4600	60,0	39,0	42,1	0,15	0,2	0,5
ZNi5600	48,8	33,1	35,2	0,13	0,2	0,7

Nota: elaboración propia.

Figura 4-16: Tamaño de cristal D_{S-G} en perfil Gaussiano (■) en función de la relación molar de dopado x .



Nota: elaboración propia.

En la Figura 4-16 se muestra la variación del tamaño de cristal en perfil Gaussiano en función del metal dopante M y la relación molar de dopado x . En el caso de las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto (Figura 4-16(a)), el tamaño de cristal disminuye notablemente al incluir Co en la estructura hexagonal del óxido de zinc. Aun cuando se observa una ligera tendencia de crecimiento a medida que se incrementa la cantidad de cobalto en las muestras. Estas muestras presentan el tamaño medio de cristal más pequeño de todas las muestras dopadas. Para las otras series de ZnO dopadas con Cr, Fe, Mn y Ni, no se observa ninguna tendencia del tamaño medio de cristal con la concentración de metales en la estructura del ZnO (Figuras 4-16(b)-(e)). Todas ellas muestran un tamaño medio de cristal muy similares y mayores a las muestras dopadas con Co.

4.5.3 Tamaño De Cristal Y Microtensiones Por La Ecuación de Williamson-Hall

Otro método para determinar el tamaño medio de cristal de una muestra, es el método de Williamson – Hall (Khorsand Zak et al., 2011). Este es útil cuando las microtensiones son las responsables de determinar el perfil de los picos de difracción. Del apartado anterior, el perfil mayoritario de los picos de difracción es el Gaussiano, y a partir de la ecuación (4-21) se obtienen los tamaños medios de cristal (Martinez Lozano, 2007)

$$\beta_G^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{K\lambda}{D_{WH-G}} \right)^2 + 16\varepsilon_G^2 \sin^2 \theta \quad (4-21)$$

En la Tabla 4-11 se registran los valores del tamaño de cristal D_{WH-G} , junto con los valores de las microtensiones ε_G , así como las incertidumbres y los porcentajes de error de estas cantidades.

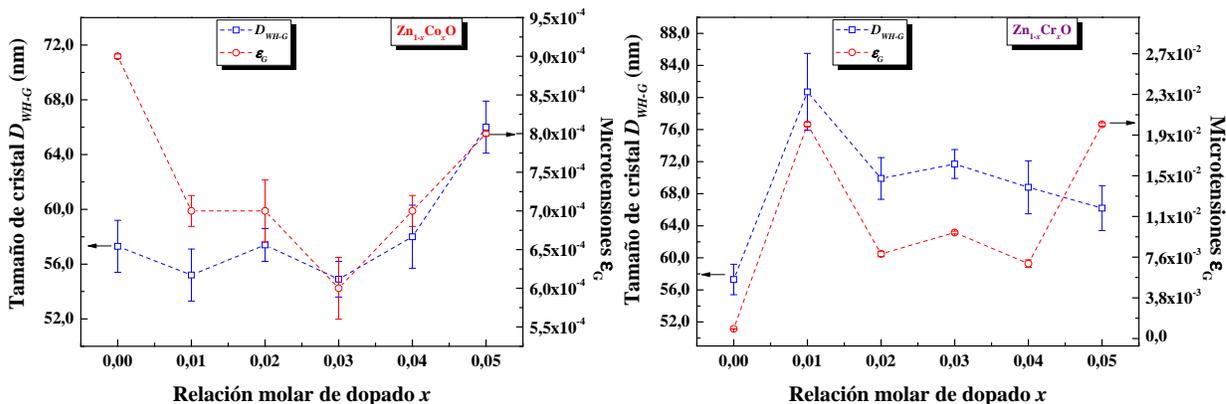
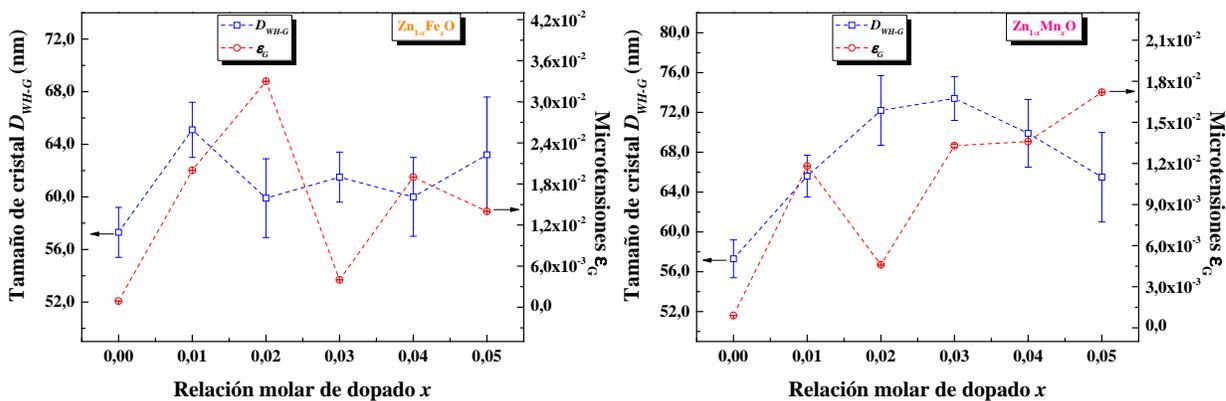
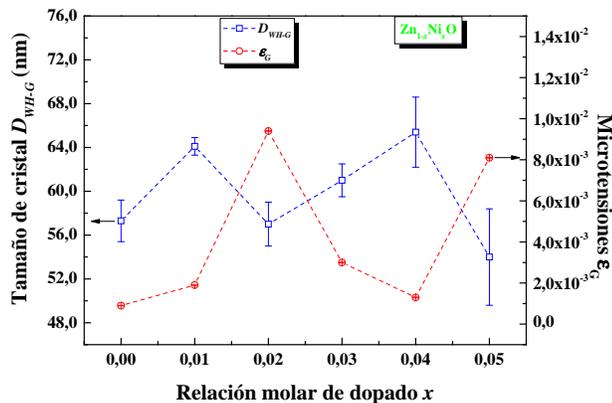
Puede apreciarse que los valores del tamaño de cristal por la ecuación de Williamson – Hall en perfil Gaussiano son mayores que los valores de tamaño de cristal calculados por la ecuación de Scherrer, que fueron registradas en la Tabla 4-10. Estos valores son más “reales” pues el perfil de los picos de difracción son más Gaussianos que Lorentzianos. Nuevamente, la muestra con menor tamaño de cristal es la muestra de ZnO dopada con cobalto. Las razones no están bien establecidas.

Tabla 4-11: Tamaño de cristal (D_{WH-G}) y microtensiones (ε_G) mediante la ecuación de Williamson–Hall. Incertidumbres (ΔD_{WH-G} y $\Delta \varepsilon_G$) y porcentajes de error ($\% e D_{WH-G}$ y $\% e \varepsilon_G$) para todas las muestras sintetizadas.

Muestra	D_{WH-G} (nm)	ΔD_{WH-G} (nm)	$\%e D_{WH-G}$	$\varepsilon_G \times 10^{-4}$	$\Delta \varepsilon_G \times 10^{-4}$	$\%e \varepsilon_G$
ZnO600	57,3	1,9	3,4	0,9	0,03	0,3
ZCo1600	55,2	1,9	3,5	0,7	0,2	2,5
ZCo2600	57,4	1,2	2,0	0,7	0,4	4,6
ZCo3600	54,9	1,3	2,4	0,6	0,4	4,0
ZCo4600	58,0	2,3	4,0	0,7	0,2	1,9
ZCo5600	66,0	1,9	3,4	0,8	0,03	0,3
ZCr1600	80,7	4,8	6,0	20,0	1,9	1,1
ZCr2600	69,9	2,6	3,8	7,9	2,5	3,2
ZCr3600	71,7	1,8	2,5	9,9	1,3	1,3
ZCr4600	68,8	3,3	4,8	7,0	3,5	5,0
ZCr5600	66,2	2,8	4,3	20,0	1,5	1,0
ZFe1600	65,1	2,1	3,3	33,0	0,1	0,3
ZFe2600	59,9	3,0	5,0	11,0	0,2	0,2
ZFe3600	61,5	1,9	3,1	4,0	0,3	0,8
ZFe4600	60,0	3,0	5,1	19	0,1	0,1
ZFe5600	63,2	4,4	7,0	14	0,2	0,1
ZMn1600	65,6	2,1	3,3	11,8	0,3	0,2
ZMn2600	72,2	3,5	4,8	4,6	0,4	0,9
ZMn3600	73,4	2,2	3,0	13,3	1,0	0,1
ZMn4600	69,9	3,4	4,9	13,6	0,2	0,1
ZMn5600	65,5	4,5	6,9	17,2	0,1	0,1
ZNi1600	64,1	0,8	1,3	1,9	0,03	0,2
ZNi2600	57,0	2,0	3,6	9,4	0,1	0,1
ZNi3600	61,0	1,5	2,4	3,0	0,08	0,3
ZNi4600	65,4	3,2	4,9	1,3	0,2	0,1
ZNi5600	54,0	4,4	8,2	8,1	0,2	0,2

Nota: elaboración propia.

Figura 4-17: Tamaño de cristal (D_{WH-G} , \square) y microtensiones (ϵ_G , \circ) para todas las muestras sintetizadas en función del metal dopante y la relación molar de dopado.

(a) $Zn_{1-x}Co_xO$.(b) $Zn_{1-x}Cr_xO$.(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Nota: elaboración propia.

En la Figura 4-17 se muestra la dependencia tanto del tamaño promedio de cristal obtenido por la ecuación de Williamson–Hall en perfil Gaussiano, así como las microtensiones para todos los materiales estudiados. Existen ligeras variaciones de las microtensiones, sin que exista una tendencia a medida que se incrementa la concentración del dopante M. Esto podría estar asociado a los gradientes estequiométricos que se generan con la introducción de los metales dopantes M, en las muestras.

4.6 Conclusiones

- ★ Se realiza la identificación de fases tanto de los materiales precursores como los calcinados. En el caso de los materiales precursores se evidencia la presencia de las fases correspondientes al ácido cítrico y los nitratos metálicos, formando los compuestos organometálicos. Al calcinar dichos materiales, todas estas fases desaparecen y se da la formación de la fase wurtzita del ZnO, con sus planos de difracción característicos. No hay presencia de fases secundarias.
- ★ El desplazamiento del pico de difracción asociado al plano (101) da una idea de la sustitución de los átomos de zinc por los átomos de los metales dopantes. Los corrimientos en la posición del pico, en todos los materiales dopados, tanto a menores como a mayores valores de $^{\circ}2\theta$, depende del metal dopante M. Este corrimiento del plano de difracción para muestras dopadas se asocia al efecto generado por el gradiente estequiométrico y las microtensiones que tienen lugar debido a la diferencia de radios iónicos entre los iones Zn^{2+} y los iones de metales dopantes.
- ★ Se determina la orientación preferencial cristalina para todos los materiales calcinados, mediante los valores de $TC(hkl)$. En el caso del ZnO, el plano al que mayoritariamente se orientan los cristales es el (101). Con respecto a los materiales dopados, la orientación mayoritaria para las muestras de ZCo1600 y $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ es el plano (100). En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Fe y Mn las orientaciones preferenciales son los planos (100) y (002), dependiendo de la cantidad del metal dopante introducido. En todo caso, distinto al plano (101) de mayor orientación cristalina en el ZnO. En el caso de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel, todas las muestras dopadas cambian de orientación preferencial, hacia el plano (002).
- ★ Los parámetros de red se determinan mediante el método Rietveld. Los parámetros de re-

finamiento estuvieron en concordancia con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales. La variación en los diferentes parámetros geométricos de la celda y del tetraedro donde está localizado el metal en las muestras de ZnO puras y dopadas, permiten concluir que la estructura cristalina está afectada con la introducción de metales, pero no lo suficiente como para cambiar de fase de ordenamiento. Lo que se ha generado con el dopado son mayores microtensiones y con ello un perfil Gaussiano para los picos de difracción.

- ★ El tamaño de cristal se determina para todos los materiales estudiados, tanto por el método de Scherrer, D_S , como por Williamson–Hall, D_{SW-G} ; así como las microtensiones (ε_G). El tamaño obtenido es nanométrico y en todos ellos las de menor tamaño de cristal son las muestras dopadas con cobalto. Para todas las demás muestras el tamaño promedio es del orden del tamaño de cristal medio obtenido para el ZnO. Las microtensiones pueden estar asociadas al gradiente estequiométrico causado por el dopado con los metales estudiados.

Referencias

- Acosta Humánez, M. F. (2014). *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Acosta Humánez, M. F., Montes Vides, L. A., & Almanza-Montero, O. A. (2016). Sol–gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR. *DYNA*, 83(195), 224–228.
- Acosta–Humánez, F., Cogollo Pitalúa, R., & Almanza, O. (2013). Electron paramagnetic resonance in $Zn_{1-x}Co_xO$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329, 39–42.
- Acosta–Humánez, F., Magon, C. J., Montes–Vides, L., & Almanza, O. (2021). Structural, Optical and EPR Study of $Zn_{1-x}Fe_xO$ Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 202(1–2), 29–47.
- Acosta–Humánez, F., Montes–Vides, L., & Almanza, O. (2019). Structural, Optical and EPR Study of Mn–Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 195(5–6), 391–402.
- Acosta–Humánez, F., Vargas–Hernández, C., & Almanza, O. (2014). Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01 - 0.05$) samples. *Superficies y Vacío*, 27(2), 43–48.

- Ansari, S. A., Khan, W., Chaman, M., & Naqvi, A. H. (2011). Synthesis, structural and optical properties of Cr doped ZnO nanoparticles. *Asian Journal of Chemistry*, 23(12), 5622–5624.
- Aryanto, D., Marwoto, P., Sudir, T., Wismogroho, A. S., & Sugianto. (2019). Growth of a-axis-oriented Al-doped ZnO thin film on glass substrate using unbalanced DC magnetron sputtering. *Journal of Physics: Conference Series*, 1191, 012031.
- Atomistic Simulation Group in the Materials Department of Imperial College. (2018). *Database of ionic radii*. <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>
- Barrett, C. S., & Massalski, T. B. (1980). *Structure of metals. Crystallographic Methods, Principles, and Data* (3rd ed.). Pergamon Press.
- Böttcher, R., Lorenz, M., Pöpl, A., Spemann, D., & Grundmann, M. (2015). Local zincblende coordination in heteroepitaxial wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Mn}$ thin films with $0.01 \leq x \leq 0.04$ identified by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(45), 11918–11929.
- Buchheit, R., F. Acosta-Humánez, F., & Almanza, O. (2016). Electron paramagnetic resonance in Cu-doped ZnO. *International Journal of Modern Physics B*, 30(11), 1650066.
- Buchheit, R., Acosta-Humanez, F., & Almanza, O. (2016). Structural, EPR and optical studies on Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method at different calcination temperatures. *Revista Cubana de Física*, 33(1), 4–11.
- Caglar, Y. (2013). Sol-gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: Structural, optical and electrical studies. *Journal of alloys and compounds*, 560, 181–188.
- Caglar, Y., Ilican, S., & Caglar, M. (2017). FESEM, XRD and DRS studies of electrochemically deposited boron doped ZnO films. *Materials Science- Poland*, 35(4), 824–829.
- Coleman, V. A., & Jagadish, C. (2006). Basic Properties and Applications of ZnO. In C. Jagadish & S. J. Pearton (Eds.), *Zinc oxide bulk. thin films and nanostructures*. Elsevier.
- Esteve Cano, V. J. (Ed.). (2014). *El método Rietveld* (2.^a ed.). Universitat Jaume I.
- Fucke, K., & Steed, J. W. (2010). X-ray and Neutron Diffraction in the Study of Organic Crystalline Hydrates. *Water*, 2(3), 333–350.
- G. -C. Wang & T. -M. Lu. (2014). *RHEED Transmission Mode and Pole Figures. Thin Film and Nanostructure Texture Analysis*. Springer.

- Gaudon, M., Toulemonde, O., & Demourgues, A. (2007). Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond Considerations. *Inorganic Chemistry*, *46*(26), 10996–11002.
- González Swacki, N., & Swacka, T. (2010). *Basic elements of crystallography*. Pan Stanford Publishing.
- International Centre for Diffraction Data. (2004). *PDF-2 Database*.
- Irshad, K., Khan, M. T., & Murtaza, A. (2018). Synthesis and characterization of transition–metals–doped ZnO nanoparticles by sol–gel auto–combustion method. *Physica B: condensed matter*, *543*, 1–6.
- Khorsand Zak, A., Abd. Majid, W. H., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, *13*(1), 251–256.
- Kim, Y., Page, K., & Seshadri, R. (2007). Synchrotron x–ray study of polycrystalline wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.15$): Evolution of crystal structure and polarization. *Applied physics letters*, *90*(10), 101904.
- Kisi, E., & Elcombe, M. M. (1989). u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta crystallographica C*, *45*(12), 1867–1870.
- Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- Leszczynski, M., Suski, T., Perlin, P., Teisseyre, H., Gregory, I., Bockowski, M., Jun, J., Pororwski, S., Pakula, K., Baranowski, J. M., Foxon, C. T., & Cheng, T. S. (1996). Lattice parameters gallium nitride. *Applied physics letters*, *69*(1), 73–75.
- Lorenz, M., Böttcher, R., Friedländer, S., Pöpl, A., Spemann, D., & Grundmann, M. (2014). Local lattice distortions in oxygen deficient Mn–doped ZnO thin films, probed by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, *2*(25), 4947–4956.
- Martinez Lozano, G. (2007). *Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalita y microdeformación de Compuestos Tipo Hidrotalcita de Cobalto* [Tesis de maestría]. Instituto Politécnico Nacional.
- Morkoç, H., & Özgür, Ü. (Eds.). (2009). *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley.
- Moussa, D., El-Said Bakeer, D., Awad, R., & Abdel-Gaber, A. (2017). Physical properties of ZnO nanoparticles doped with Mn and Fe. *Journal of Physics: Conference Series*, *869*(1), 012021.

- Ortega Toro, R. (2015). *Development and characterization of corn starch films by blending with more hydrophobic compounds* [Doctoral dissertation, UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA].
- Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. K. (2009). *Fundamentals of powder diffraction and structure characterization* (2nd ed.). Springer.
- Raja, K., Ramesh, P. S., & Geetha, D. (2014). Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 120, 19–24.
- Ramakanth, K. (2007). *Basics of X-ray diffraction and its application*. I. K. International Publishing House Pvt. Ltd.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65–71.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2018). *Fullprof Suite software: Crystallographic tools for Rietveld, profile matching and integrated intensity refinements for X-ray and/or neutron data*. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2), 55–69.
- Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent Developments of the program Fullprof. *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter*, 26, 12–19.
- Rodríguez-Carvajal, J., & Roisnel, T. (1998). Fullprof.98 and winPLOT: new Windows 95/NT applications. *Diffraction Commission for Powder Diffraction (IUCR)*, 20, 35–36.
- Rogers, K. D., & Daniels, P. (2002). An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials*, 23(12), 2577–2585.
- Roisnel, T., & Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOT: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis (R. Delhez & E. Mittenmeijer, Eds.). In: *Materials Science Forum, 7th European Powder diffraction conference (EPDIC 7)* (R. Delhez & E. Mittenmeijer, Eds.). Ed. by Delhez, R., & Mittenmeijer, E. 2000, 118–123.
- Romero, R., Leinen, D., Dalchiele, E. A., J. R. Ramos-Barrado, & Martín, F. (2006). The effects of zinc acetate and zinc chloride precursors on the preferred crystalline orientation of ZnO and Al-doped ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin solid films*, 515(4), 1942–1949.

- Sardela, M. R. (2014). X-ray diffraction and reflectivity. In M. Sardela (Ed.), *Practical materials characterization*. Springer.
- Shalini, S., & Balamurugan, D. (2016). Ambient temperature operated acetaldehyde vapour detection of spray deposited cobalt doped zinc oxide thin film. *Journal of Colloid and Interface Science*, *466*, 352–359.
- Shannon, R. D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta crystallographica A*, *32*, 751–767.
- Srinivasulu, T., Saritha, K., & Reddy, K. R. (2017). Synthesis and Characterization of Fe-doped ZnO Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis. *Modern Electronic Materials*, *3*(2), 76–85.
- Suranarayana, C., & Norton, M. G. (1998). *X-ray diffraction: A practical approach*. Springer.
- T. Prasada Rao & Santhoshkumar, M. (2009). Highly oriented (100) ZnO thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, *255*, 7212–7215.
- Warren, B. E. (1990). *X-Ray Diffraction*. Dover Publications Inc.
- Yang, Z.-Y. (2009). Local structure distortion and spin Hamiltonian parameters of oxide-diluted magnetic semiconductor Mn-doped ZnO. *Chinese Physics B*, *18*(3), 1253–1258.
- Young, R. A. (Ed.). (2002). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.
- Zhang, Z., Zhou, F., & Lavernia, E. J. (2003). On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *34*, 1349–1355.

5 Propiedades Ópticas: Espectroscopía de Ultra-violeta–Visible Con Reflectancia Difusa (UV–Vis DRS) Y Fotoluminiscencia (PL)

Las propiedades ópticas de los semiconductores están relacionadas con la estructura de bandas de energía (Pankove, 1971), así como a efectos ópticos, tanto intrínsecos como extrínsecos. Las transiciones ópticas intrínsecas tienen lugar entre los electrones en la banda de conducción (BC) y los huecos en la banda de valencia (BV), incluyendo efectos excitónicos debido a la interacción tipo Coulomb. Los excitones se clasifican en excitones libres y excitones enlazados. En muestras de alta calidad con bajas concentraciones de impurezas, el excitón libre también puede exhibir estados excitados, además de sus transiciones fundamentales. Las propiedades extrínsecas están relacionadas con dopantes o defectos, que generalmente crean estados electrónicos discretos en la banda *gap*, y por lo tanto influyen tanto en los procesos de absorción óptica como de emisión. Las transiciones ópticas en el ZnO han sido estudiadas por una variedad de técnicas experimentales como absorción óptica, transmisión, reflexión, UV–Vis, fotoluminiscencia, catodoluminiscencia, entre otras (Baer & Thevuthasan, 2010; Klingshirn, 2005; Özgür et al., 2005). Las técnicas empleadas en esta tesis fueron la fotoluminiscencia y UV–Vis. De igual forma, se espera que tanto las medidas de reflectancia (R_∞) como de absorbancia (A) dependan de varios factores, entre ellos el *gap* del material, la heterogeneidad superficial, las impurezas, entre otros (Babu et al., 2014; Yu & Cardona, 2010).

En el capítulo se registran los resultados por espectroscopía de ultravioleta–visible con reflectancia difusa, se muestran en la Sección 5.1. Los espectros en absorbancia A (Sección 5.1.1), los espectros en reflectancia R_∞ (Sección 5.1.2), valores del *gap* E_g y longitud de onda λ , Sección 5.1.3. Los resultados de espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), se registraron en la Sección 5.2, y las conclusiones, Sección 5.3.

5.1 Espectroscopía Ultravioleta – Visible Con Reflectancia Difusa

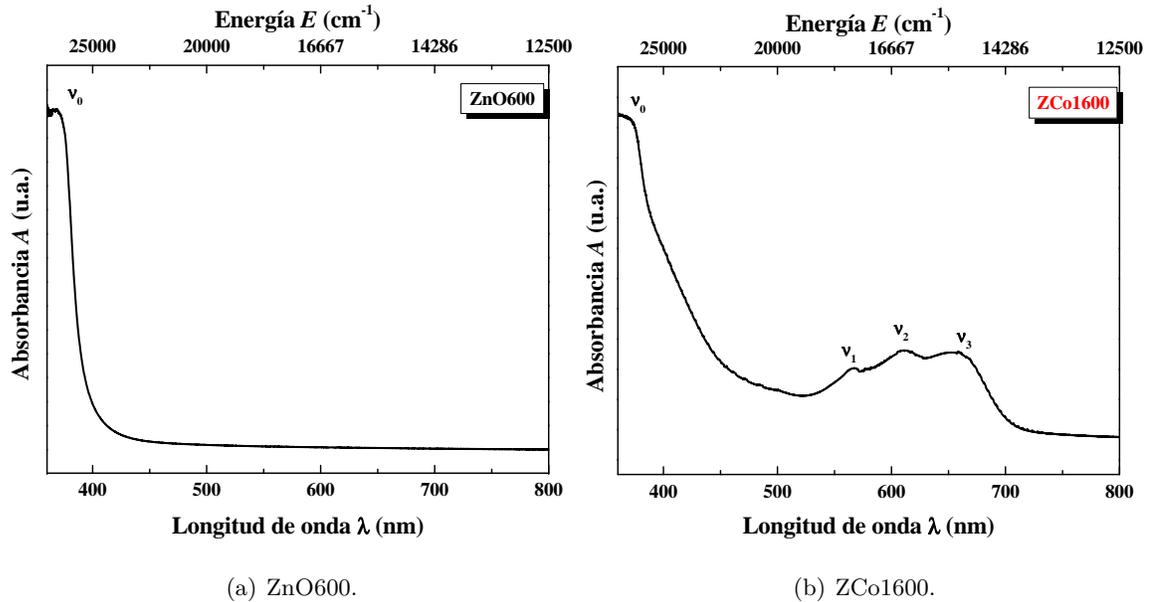
5.1.1 Espectros En Absorbancia

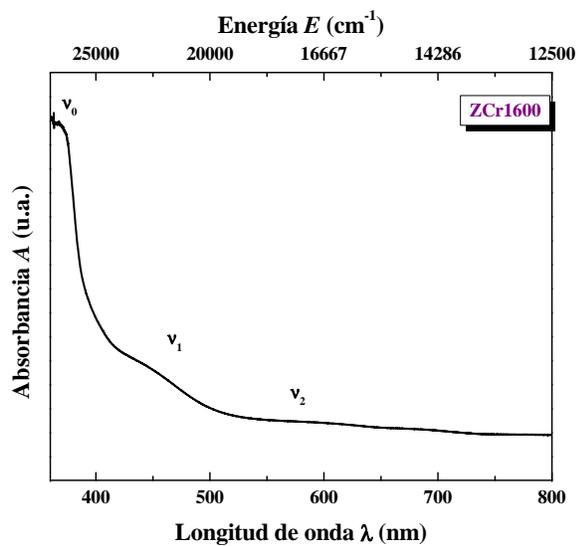
Los espectros UV–Vis (absorbancia A en función de la longitud de onda λ), son obtenidos a partir de la transformación de los datos de las mediciones en reflectancia R_∞ (ver Sección 2.5.1), por medio de la ecuación (5-1):

$$A = \log\left(\frac{1}{R_\infty}\right) = -\log R_\infty \quad (5-1)$$

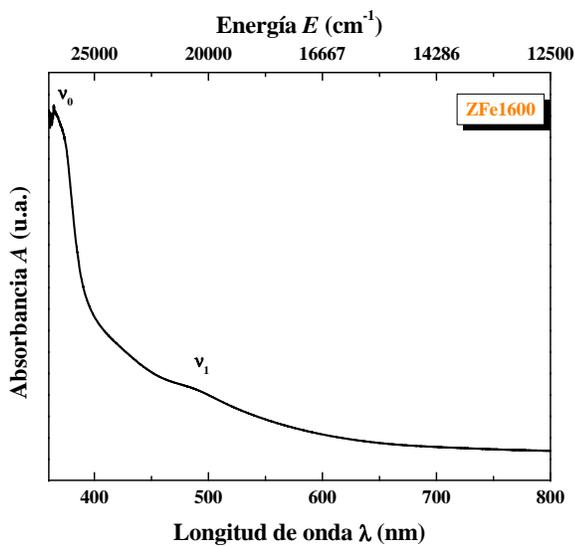
En la Figura 5-1 se muestran los espectros UV–Vis en absorbancia para todos los ZnO dopados, a la relación molar de dopado $x = 0,01$, así como para el óxido de zinc sin dopar.

Figura 5-1: Espectros UV–Vis en absorbancia para los materiales dopados a una relación molar de dopado $x = 0,01$.

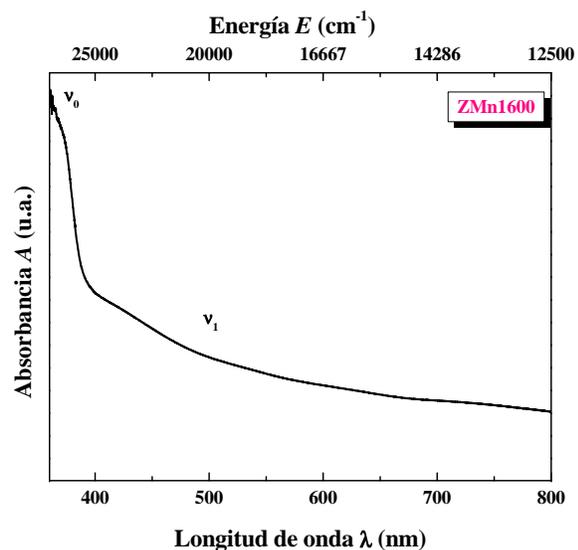




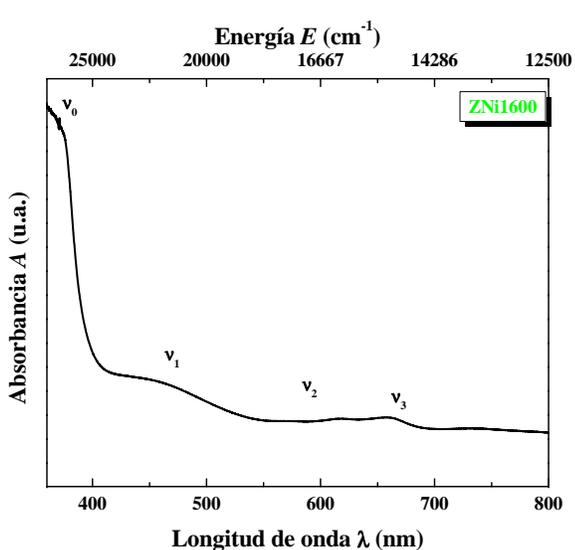
(c) ZCr1600.



(d) ZFe1600.



(e) ZMn1600.



(f) ZNi1600.

Nota: elaboración propia.

Para el caso del óxido de zinc (ZnO), dependiendo de la presentación de la muestra (películas, monocristales, policristales, ZnO en suspensión, etc.), se han observado bandas que han sido asociadas a transiciones excitónicas del óxido de zinc, principalmente en suspensión (Khokhra et al., 2017; Khorsand Zak et al., 2011; Pudukudy & Yaakob, 2015; Segets et al., 2009; Zak, Abrishami, et al., 2011; Zak, Majid, et al., 2011), en el intervalo de 200 – 400 nm. De igual forma, estas bandas han sido atribuidas tanto a la transferencia de carga entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) en el ZnO, como a transferencias entre niveles energéticos generados por la presencia de dopantes metálicos (J. H. Sun et al., 2011).

En el espectro UV–Vis de la muestra ZnO600, el cual se muestra en la Figura 5-1(a), se observa una única señal entre 350–500 nm (ν_0), centrada en aproximadamente 366 nm ($\sim 27322 \text{ cm}^{-1}$), la cual es atribuida a la absorción del ZnO, causando transición electrónica entre los límites de la banda de valencia y la banda de conducción (Acosta–Humánez et al., 2019; Buchheit et al., 2016), o desde el punto de vista orbital, $O_{2p} \longrightarrow Zn_{3d}$ (Khorsand Zak et al., 2011; Zak, Abrishami, et al., 2011; Zak, Majid, et al., 2011).

En la literatura, los tipos de transiciones electrónicas que han presentado los materiales sintetizados de óxido de zinc dopados con metales de transición son las siguientes (Acosta–Humánez et al., 2019; Ahmed, 2017; Türkyılmaz et al., 2017):

- (i). Transición interna d–d del dopante,
- (ii). Transición por transferencia de carga,
- (iii). Transición banda a banda.

Las transiciones electrónicas de los metales dopados usados en este estudio, se refieren a la transferencia de carga de los iones M^{n+} (Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Ni^{2+}) hacia la banda de valencia (BV), por lo que la transferencia fue tipo (ii) (Acosta–Humánez et al., 2019; Ahmed, 2017; Türkyılmaz et al., 2017). En la Tabla 5-1 se registran las posiciones de las bandas de absorción para todos los espectros UV–Vis de los materiales calcinados.

El cobalto (II), con una configuración $3d^7$, presenta dos simetrías, octaédrica y tetraédrica (Lakshmana Rao et al., 1990; Taran et al., 2009). Para la simetría tetraédrica, el cobalto (II), en estado fundamental $^4A_{2g}(F)$, presenta cinco transiciones permitidas que corresponden a las

transiciones mostradas en la ecuación (5-2) (Lakshmana Rao et al., 1990):



Tres transiciones están localizadas a 566 nm ($\sim 17668 \text{ cm}^{-1}$), 611 nm ($\sim 16367 \text{ cm}^{-1}$) y 656 nm ($\sim 5244 \text{ cm}^{-1}$) respectivamente (Fabbiyola et al., 2015; Gaudon et al., 2007; He et al., 2013; Shatnawi et al., 2016; Taran et al., 2009) y están señaladas en el espectro UV-Vis en la muestra de ZnO dopada con cobalto a la relación molar de dopado $x = 0,01$ (Figura 5-1(b)) como ν_1 , ν_2 y ν_3 , siendo las transiciones, en su orden, ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^2A_{1g}(G)$, ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$ y ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^2E_g(G)$. Las otras dos transiciones electrónicas están fuera del intervalo de medición de los espectros UV-Vis (Lakshmana Rao et al., 1990; Taran et al., 2009). Se observa la señal atribuida a la transición excitónica del óxido de zinc (ν_0), característica de la transición entre el orbital O_{2p} y Zn_{3d} (Khorsand Zak et al., 2011; Zak, Abrishami, et al., 2011; Zak, Majid, et al., 2011). De igual forma, en la Tabla 5-1 se registran los valores de las posiciones de las tres bandas, en función de la concentración de cobalto. No se evidencian desplazamientos de las posiciones de estas transiciones en las muestras dopadas. Al realizar la comparación de la señal nombrada como ν_0 en la muestra ZnO600 y la correspondiente señal en las muestras dopadas con Co, se observa una disminución en la absorción al incluirse el cobalto en las muestras, pero la misma señal permanece inalterable al aumentar la concentración de metal en el ZnO (Figura 5-2(a)). Esto implica que las transiciones excitónicas en el ZnO disminuyen en favorecimiento de las transiciones hacia los niveles energéticos asociados a las vacancias de Zn (V_{Zn}) o al oxígeno intersticial (O_i) desde la banda de conducción. Esto también está soportado por las mediciones de PL, donde también se observa una disminución de las transiciones en la zona ultravioleta: transiciones excitónicas. Las tres señales asociadas a las transiciones electrónicas del ión Co^{2+} se conservan, aun cuando la absorbancia asociadas a ellas incrementa con la concentración de dopado de Co. Luego, teniendo en cuenta estos resultados, se podría afirmar que a la estructura wurtzita del óxido de zinc se introdujeron iones de cobalto con valencia 2 en simetría tetraédrica.

En la Tabla 5-1 se registran las posiciones de las bandas de absorción para todos los espectros

UV-Vis de los materiales calcinados.

Tabla 5-1: Posiciones de las bandas encontradas en los espectros UV-Vis de los materiales sintetizados.

Posiciones bandas					Posiciones bandas				
Muestra	ν_0 (nm)	ν_1 (nm)	ν_2 (nm)	ν_3 (nm)	Muestra	ν_0 (nm)	ν_1 (nm)	ν_2 (nm)	ν_3 (nm)
ZnO600	350–500	–	–	–	ZFe3600	350–480	420–700	–	–
ZCo1600	350–500	565	612	658	ZFe4600	350–410	410–700	–	–
ZCo2600	350–500	564	611	656	ZFe5600	350–400	400–700	–	–
ZCo3600	350–500	566	609	652	ZMn1600	350–420	420–800	–	–
ZCo4600	350–500	565	609	655	ZMn2600	350–420	420–800	–	–
ZCo5600	350–500	565	610	655	ZMn3600	350–420	420–800	–	–
ZCr1600	350–420	420–500	500–600	–	ZMn4600	350–410	410–800	–	–
ZCr2600	350–430	430–500	500–600	–	ZMn5600	350–410	410–800	–	–
ZCr3600	350–430	430–500	500–600	–	ZNi1600	350–420	420–550	580–620	630–700
ZCr4600	350–400	400–500	530–600	–	ZNi2600	350–420	420–550	580–620	630–700
ZCr5600	350–400	400–500	530–600	–	ZNi3600	350–430	430–550	580–620	630–700
ZFe1600	350–450	450–700	–	–	ZNi4600	350–430	430–550	580–620	630–700
ZFe2600	350–430	430–700	–	–	ZNi5600	350–430	430–550	580–620	630–700

Nota: elaboración propia.

Los iones Cr^{3+} presentan una configuración $3d^3$ y su estado fundamental es ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ en todo el campo cristalino. En un campo octaédrico, los iones Cr^{3+} presentan las transiciones, a saber (Ryba-Romanowski et al., 1997)



En la que las últimas tres transiciones se asocian a las longitudes de onda de 657 nm ($\sim 15221 \text{ cm}^{-1}$), 588 nm ($\sim 17002 \text{ cm}^{-1}$) y 426 nm ($\sim 23467 \text{ cm}^{-1}$). La primera, una transición prohibida,

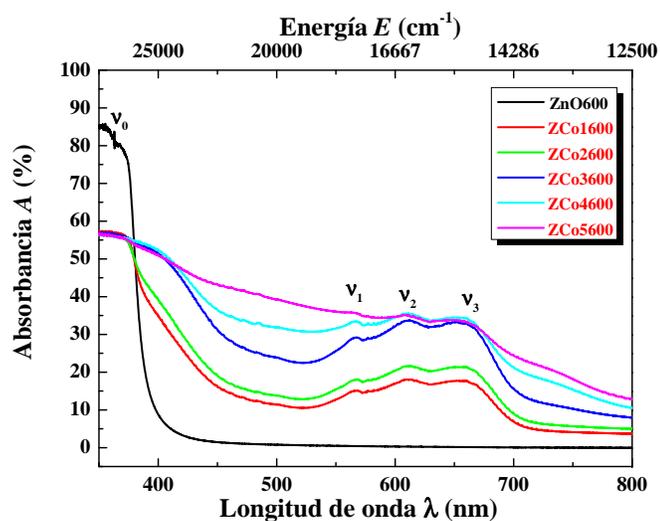
${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^2E_g(G)$, fue localizada a aproximadamente 702 nm ($\sim 14205 \text{ cm}^{-1}$) (Babu et al., 2014; Mehedi Hassan et al., 2015; Xia et al., 2006). En la Figura 5-1(c) se muestra el espectro UV-Vis para la muestra de óxido de zinc dopado con cromo con relación molar de dopado $x = 0,01$ (1 % at.). La banda atribuida a la transición del ZnO ν_0 está presente, así como la banda ν_1 como una señal ancha entre $420\text{--}500 \text{ nm}$ (Tabla 5-1), asociada a la transición ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)$. Una segunda señal ν_2 encontrada en el intervalo de $500\text{--}600 \text{ nm}$, se atribuye a la transición ${}^4A_{2g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(F)$. Estas dos señales asociadas al metal dopante están presentes en todos los materiales dopados con Cr (Figura 5-2(b)). Se observa que las señales registradas en los materiales estudiados corresponden a la simetría octaédrica de los iones de cromo. Con el dopado con Cr, se incrementan las absorciones de las bandas ν_1 y ν_2 .

El hierro (III), cuya configuración electrónica finaliza en $3d^5$ y presenta las siguientes transiciones electrónicas, que se registran en la ecuación (5-4), para la configuración tetraédrica (Heitz et al., 1992; Liang et al., 2018; Moussa et al., 2017; Sherman & Waite, 1985; Zhou & Kittilstved, 2015). Su estado fundamental es ${}^6A_1(S)$, y presenta generalmente las siguientes transiciones

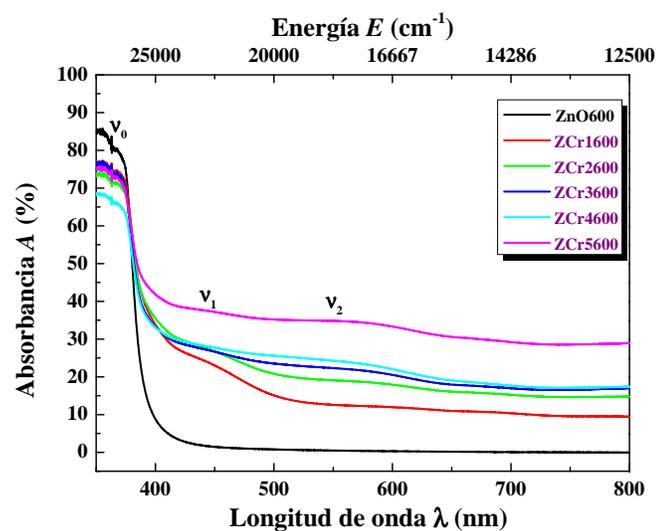


La Figura 5-1(d) muestra el espectro UV-Vis para la muestra de óxido de zinc dopado con Fe a una relación molar de dopado x de 0,01. Aquí se puede evidenciar la presencia de dos señales, la primera denominada ν_0 y atribuida a la transición interbanda del ZnO (Acosta-Humánez et al., 2019; Buchheit et al., 2016).

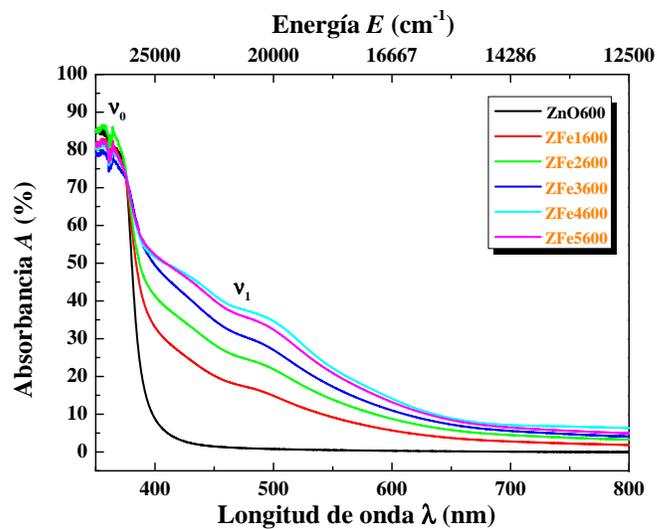
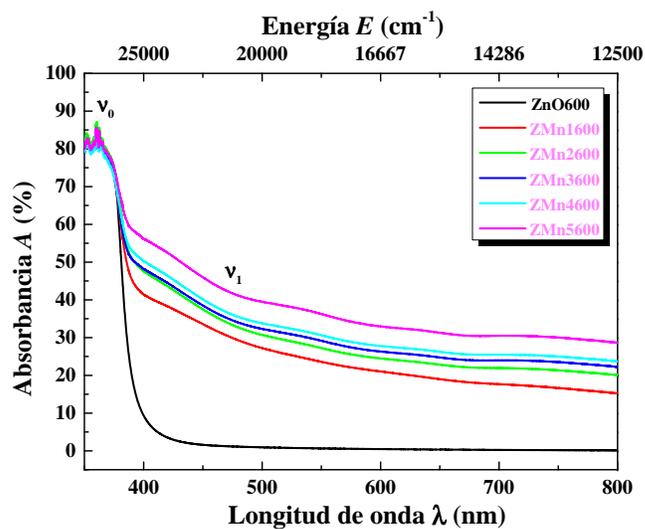
Figura 5-2: Espectros UV-Vis para los materiales dopados en función de cada metal dopante y la relación molar de dopado x .

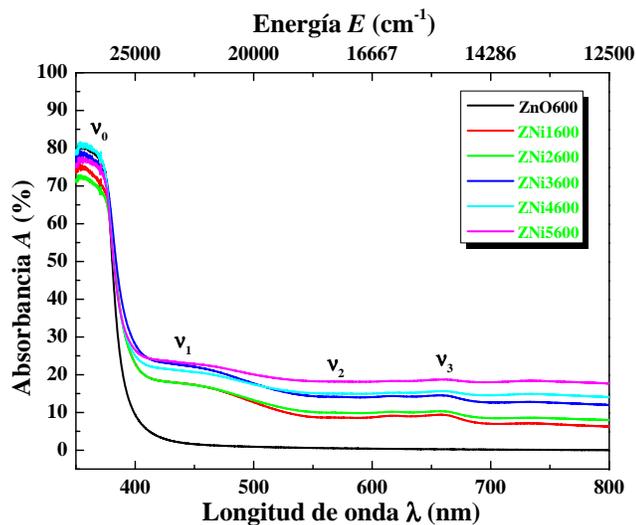


(a) $Zn_{1-x}Co_xO$.



(b) $Zn_{1-x}Cr_xO$.

(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.

(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

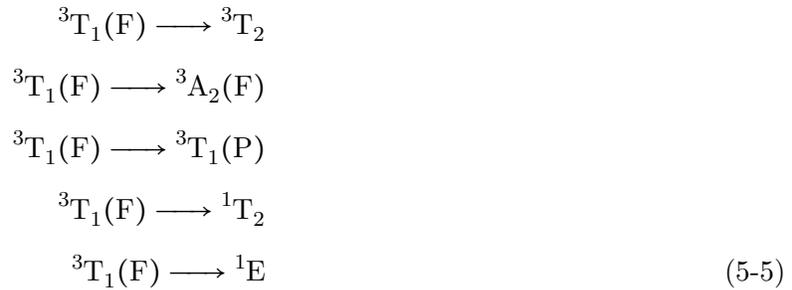
Nota: elaboración propia.

La segunda, aquí referida como ν_1 , es la señal compleja que podría asociarse a la suma de todas las transiciones electrónicas reportadas en la ecuación (5-4). Esta forma de los espectros UV-Vis ha sido reportada en la literatura, asociada a simetría tetraédrica (Heitz et al., 1992; Liang et al., 2018; Moussa et al., 2017; Sherman & Waite, 1985; Zhou & Kittilstved, 2015). En la Tabla 5-1 se registran las señales evidenciadas para todos los materiales dopados, así como la muestra control, ZnO600. Con el incremento de los valores de x , la absorbancia atribuida al efecto de los átomos de hierro ν_1 aumenta. Por lo tanto, la introducción de hierro en la estructura del óxido de zinc mejora la absorción de energía en el intervalo del ultravioleta-visible.

Los átomos de manganeso (II), Mn^{2+} , presentan la misma configuración que los iones Fe^{3+} , su configuración electrónica finaliza en $3d^5$ y su término de energía fundamental es ${}^6A_1(S)$, mostradas en la ecuación (5-4) para una simetría tetraédrica (Liang et al., 2018; Moussa et al., 2017; Zhou & Kittilstved, 2015). En la Figura 5-1(e) se muestra el espectro UV-Vis para la muestra dopada con manganeso a un valor $x = 0,01$. La señal asociada a la transición d-d del óxido de zinc (Acosta-Humánez et al., 2019; Buchheit et al., 2016) y denominada ν_0 también está presente en los materiales sintetizados, y su incremento de la absorbancia se incrementa con la relación molar de dopado x . En la literatura sobre este tipo de dopado metálico, los reportes apuntan a que el manganeso mejora significativamente la señal del espectro UV-Vis del ZnO (Acosta-Humánez et al., 2019; Ahmed, 2017; Chandra & Kumar, 2004; Ma et al., 2016; Machado et al., 2004; B. Wu et al., 2019). Las transiciones electrónicas plasmadas en la ecuación (5-4) se suman todas como

una sola señal, como es registrado en la Tabla 5-1, con el valor promedio de 420–800 nm (ν_1), para todas las muestras dopadas, el cual se muestra en la Figura 5-2(d). La absorción de la señal debida a los iones Mn^{2+} se incrementa con la cantidad de Mn introducida en la estructura del óxido de zinc.

El níquel (II), presenta transiciones electrónicas, tanto en simetría octaédrica como tetraédrica (Becerra & Castro-Luna, 2005; Elilarassi & Chandrasekaran, 2011b). En simetría tetraédrica, su estado fundamental es el ${}^3T_1(F)$. Las transiciones electrónicas se muestran en la ecuación 5-5. Son transiciones prohibidas, ${}^3T_1(F) \longrightarrow {}^1T_2$ y ${}^3T_1(F) \longrightarrow {}^1E$ (Lakshmana Rao et al., 1990). La transición ${}^3T_1(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ es la que posee mayor intensidad con respecto a las otras transiciones en esta simetría, ya que presenta un triplete de espín permitido (Balti et al., 2011).



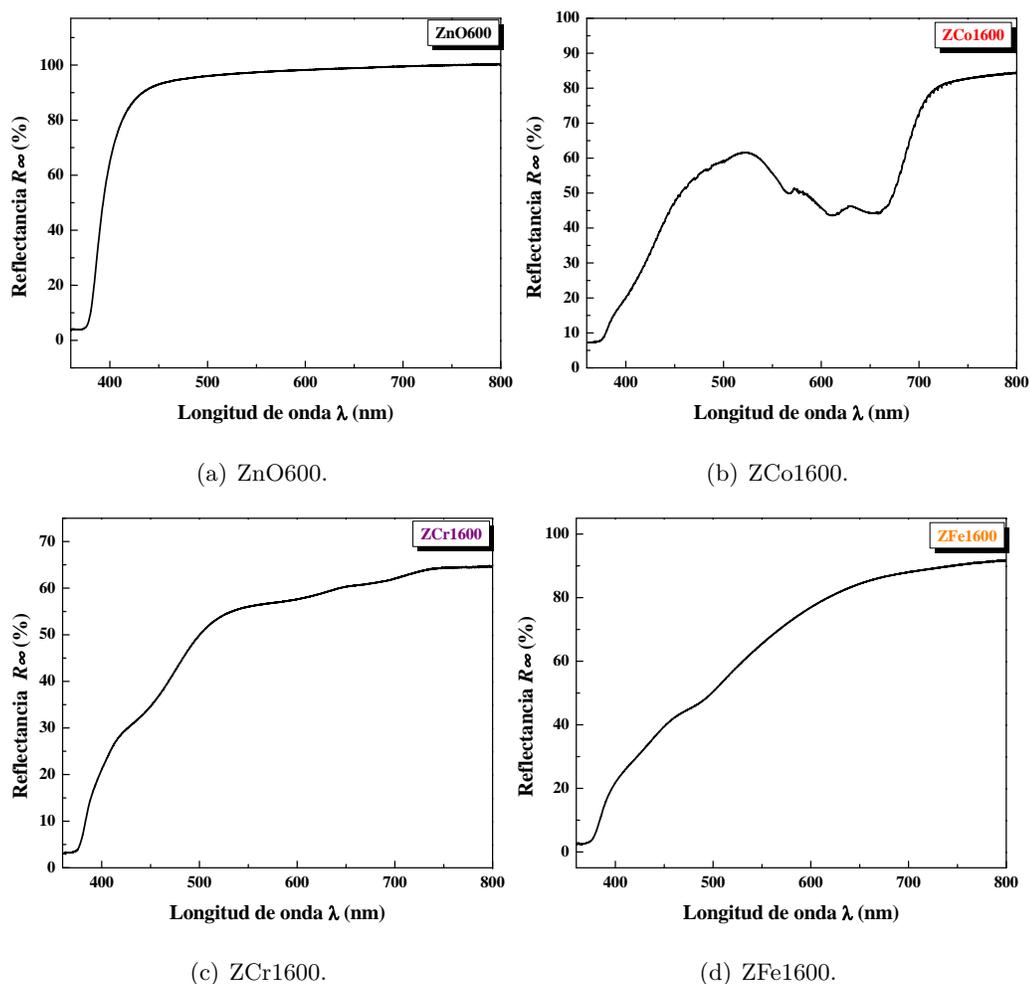
La Figura 5-1(f) mostró el espectro UV-Vis para la muestra de óxido de zinc dopada con Ni a una concentración $x = 0,01$. Las tres señales observadas se registran en la Tabla 5-1. La primera banda, registrada a 350–500 nm aproximadamente, es característica de la transición $O_{2p} \longrightarrow Zn_{3d}$ del óxido de zinc (Khorsand Zak et al., 2011; Zak, Abrishami, et al., 2011; Zak, Majid, et al., 2011). Esta banda aparece en todas las muestras. Las señales encontradas a 580–620 nm (ν_2) y 630–700 nm (ν_3) han sido asociadas a las transiciones electrónicas en simetría tetraédrica ${}^3T_1(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ y ${}^3T_1(F) \longrightarrow {}^3A_2(F)$ respectivamente. Estas bandas están presentes en todos los materiales dopados. Luego, las señales atribuidas a los materiales dopados con níquel son características de la simetría tetraédrica, como ha sido reportado previamente (Balti et al., 2011; Chauhan et al., 2012; Elilarassi & Chandrasekaran, 2011b; Raja et al., 2014). La primera banda, localizada a 420–550 nm (ν_1) se atribuye a la transición octaédrica ${}^3A_2(F) \longrightarrow {}^3T_1(P)$ (Lakshmana Rao et al., 1990), siendo muy probable que durante el proceso de síntesis no todos los átomos de níquel hayan cambiado de simetría, al pasar de octaédrica a tetraédrica, siendo posible que el Ni esté también ocupando posiciones octaédricas en la estructura del ZnO. Con el incremento del nivel de dopado x (Figura 5-2(e)), la absorbancia de las bandas atribuidas al cobalto aumenta. Esto

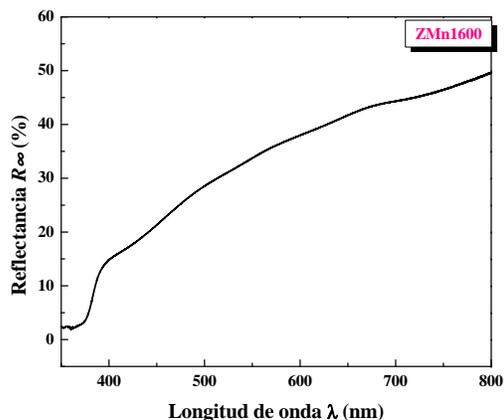
implica que, en estos materiales, el níquel se introdujo en la estructura wurtzita del óxido de zinc con valencia 2 (Ni^{2+}) con mayor probabilidad en la simetría tetraédrica a la simetría octaédrica.

5.1.2 Espectros En Reflectancia (R_∞)

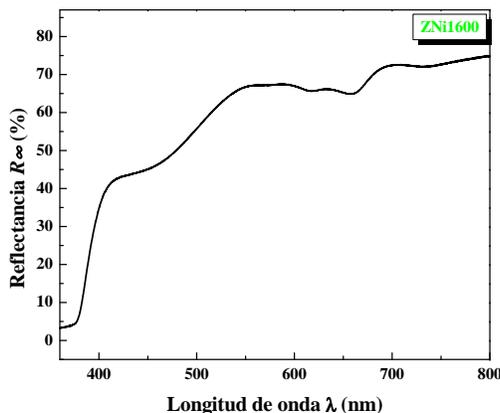
La Figura 5-3 muestra los espectros DRS para la relación molar de dopado $x = 0,01$. En ella se muestran las formas características de cada uno de los materiales sintetizados. Dada su definición matemática, su forma es inversa a los espectros UV-Vis mostrados en la Sección 5.1.1.

Figura 5-3: Espectros DRS para los materiales dopados a una relación molar de dopado $x = 0,01$.





(e) ZMn1600.



(f) ZNi1600.

Nota: elaboración propia.

En el caso de la muestra ZnO600, Figura 5-3(a), es claro el incremento abrupto de la reflectancia hasta casi un valor constante, es característico del óxido de zinc. Al realizar los dopados con los metales de transición M, para el intervalo medido, aparecen las señales características de los metales estudiados, adicional de la señal asociada al ZnO.

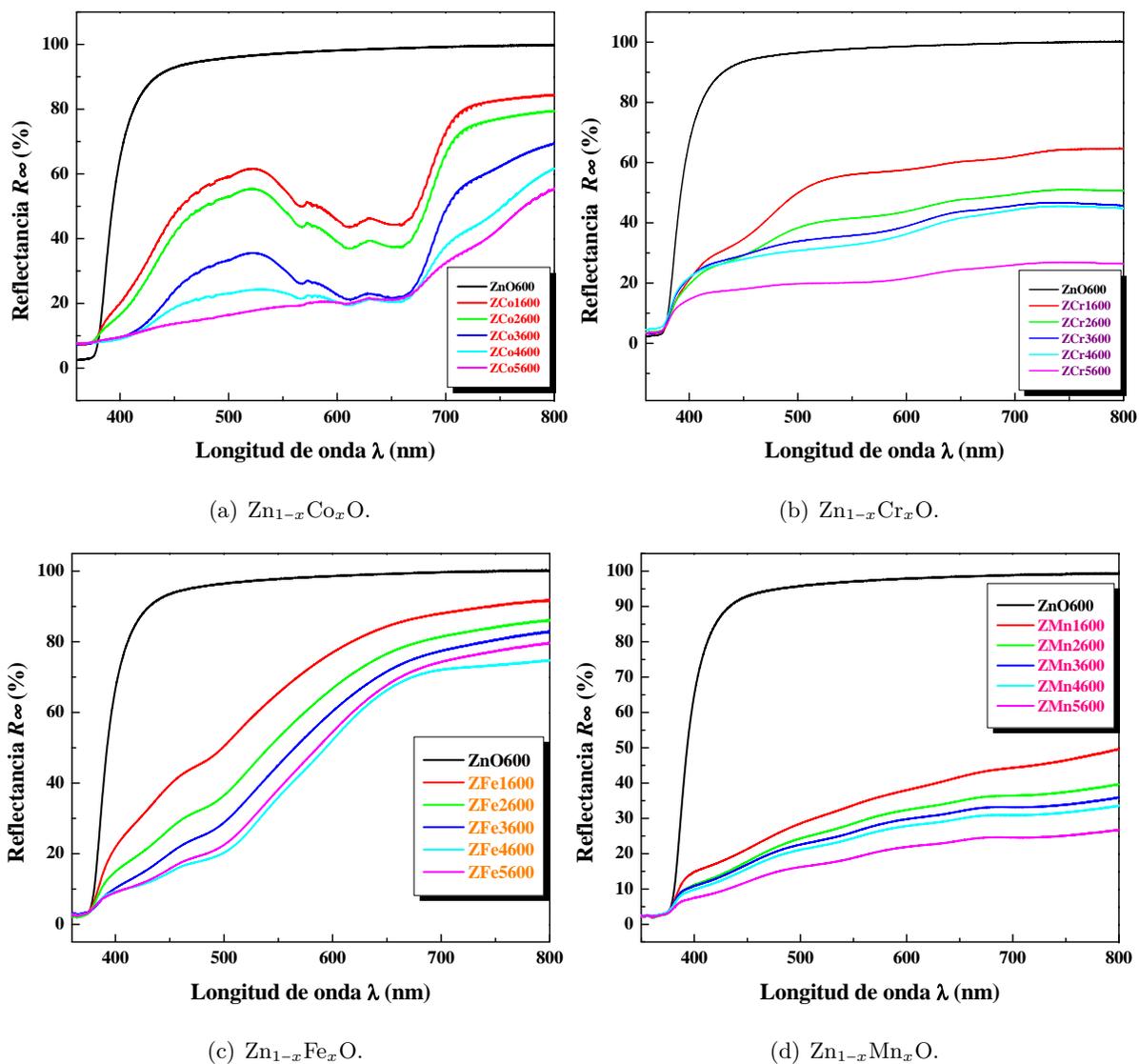
Cuando se realiza el dopado con cobalto (Figura 5-3(b)), aparecen otras señales, que en la Sección 5.1.1 fueron atribuidas a los iones de cobalto (II). Con el incremento de la relación molar de dopado x , (Figura 5-4(a)) las reflectancias son menores, o lo que es lo mismo, hay mayores absorbancias. Más del 60 % de las radiaciones con longitudes de onda entre 550 y 780 nm, son reflejadas. Esto es debido claramente a la presencia del metal.

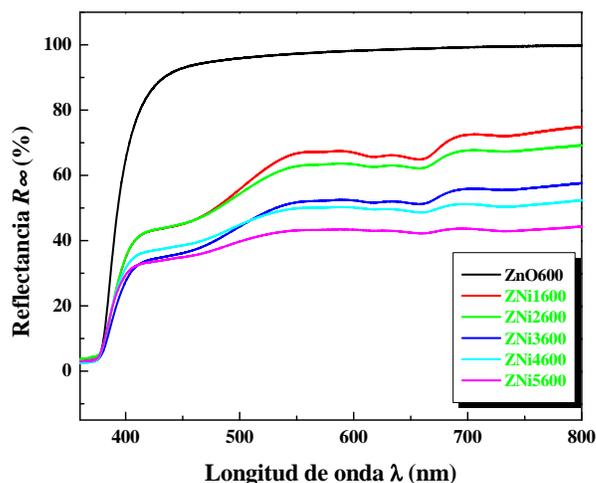
En la Figura 5-3(c) se registra el espectro DRS de la muestra ZCr1600, en la que se observan cambios con respecto a la muestra ZnO600. La presencia de señales características del cromo (III) están presentes, y ya han sido discutidas en la sección anterior. La Figura 5-4(b) presenta señales asociadas a la presencia del Cr. A medida que el porcentaje de Cr aumenta, la reflectancia en la muestra es menor en todo el rango del espectro.

El espectro DRS para la muestra de óxido de zinc dopada con hierro a la relación molar de dopado $x = 0,01$ se muestra en la Figura 5-3(d). El cambio abrupto en la región de 350–500 nm debida a la transición d–d del ZnO se ve disminuido para esta muestra. La señal característica de los átomos de hierro también está presente, como fue mostrado en la sección anterior. Cuando se aumenta la cantidad de hierro presente en las muestras, Figura 5-4(c), la reflectancia asociada a los átomos de hierro inmersos en la estructura wurtzita disminuye para una longitud de onda en particular, cuando el porcentaje de dopado aumenta. Esto lo hemos observado en todas las muestras

dopadas. Sin embargo, la caída en el porcentaje de radiación reflejada no es tan abrupto cuando se compara con las otras muestras dopadas, hasta ahora analizadas.

Figura 5-4: Espectros DRS para los materiales dopados.



(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Nota: elaboración propia.

En la Figura 5-3(e) y 5-4(d) se muestran los espectros DRS para la muestra de ZnO dopado con manganeso a la concentración molar de dopado $x = 0,01$ y los espectros en función de la cantidad de Mn introducida, respectivamente. La caída en el porcentaje de radiación reflejada es abrupta, llegando a ser más del 70 por ciento, en casi todo el rango de estudio.

Los espectros DRS de las muestras de ZnO dopadas con níquel son mostrados en las Figuras 5-3(f) y 5-4(e) para la muestra con relación molar de dopado $x = 0,01$ y todas las muestras dopadas, incluyendo la muestra de óxido de zinc, ZnO600, respectivamente. La caída en el porcentaje de radiación reflejada no supera el 60 %, en casi todo el rango de estudio.

Es posible inferir que la reflectancia observada en el ZnO, de casi el 100 % para radiaciones con longitud de onda mayores a 450 nm (absorbancia de casi el 100 % a longitudes de onda menores a 450 nm), cae en más del 60 %, significando que las muestras dopadas están absorbiendo en estas longitudes de onda. No está reflejando las radiaciones en este rango de longitud de onda. Esto puede estar asociado a la generación de subniveles de energía por parte de los metales dopantes. Las muestras dopadas con Mn, son las que menos están reflejando estas radiaciones, o lo que es lo mismo, las están absorbiendo. Hay un rango de longitud de onda que no es reflejada más del 20 %, Las muestras dopadas con Co, no reflejan más del 20 % de la radiación con longitudes de onda entre 600 y 680 nm. Esto podría ser útil si se quiere tener un filtro más estrecho de absorbancia de radiación. Mientras el ZnO refleja toda esta radiación, el ZnO dopado con Co la absorbe. Esto podría ser útil para bloquear la radiación en un mayor rango de longitudes de onda, incluido el visible.

5.1.3 Determinación Del *Gap*: Ecuación De Kubelka–Munk

La función Kubelka–Munk es mostrada en la ecuación (5-6) (Hapke, 2012; Kortüm, 1969; Murphy, 2007):

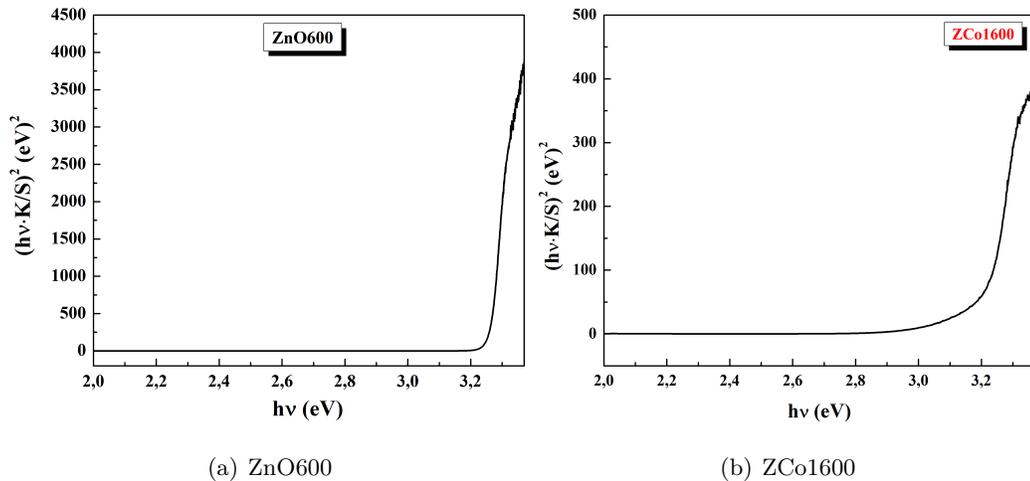
$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (5-6)$$

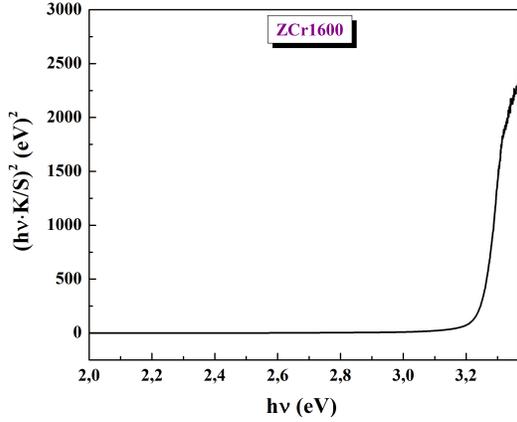
Al cambiar el valor del coeficiente α de absorción por la razón K/S , se obtiene la ecuación de Tauc modificada, o simplemente ecuación de Kubelka–Munk (Acosta–Humánez et al., 2019; Buchheit et al., 2016; Hapke, 2012; Kortüm, 1969; Murphy, 2007):

$$(K/S \cdot h\nu)^2 = C(E_g - h\nu) \quad (5-7)$$

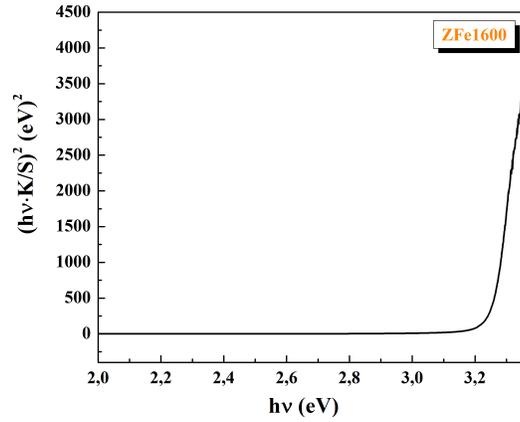
Esta modificación permite graficar $(h\nu \cdot K/S)^2$ Vs. $h\nu$ y obtener, a partir de la parte lineal del espectro, el *gap* del material. En la Figura 5-5 están mostradas las gráficas de Kubelka–Munk, inicialmente para los materiales sintetizados a la relación molar de dopado $x = 0,01$, e incluyendo a la muestra de óxido de zinc (ZnO600). Se hace esto para resaltar que a este nivel de dopado no hay cambios apreciables en la parte lineal de las figuras y se espera que tampoco en el valor del *gap* esperado, a esta concentración.

Figura 5-5: Gráfica Kubelka–Munk (K–M) representativa para la relación molar de dopado $x = 0,01$.

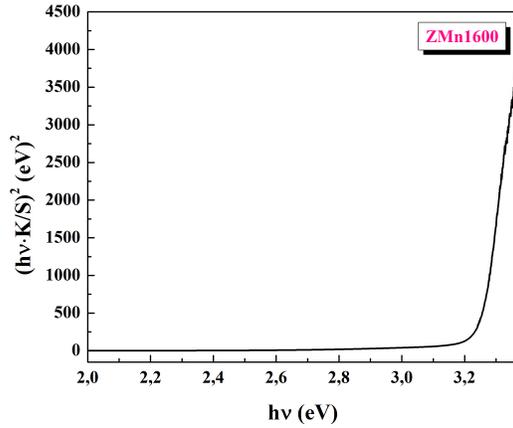




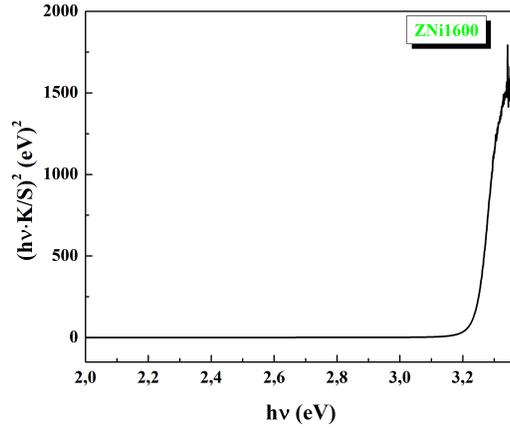
(c) ZCr1600



(d) ZFe1600



(e) ZMn1600



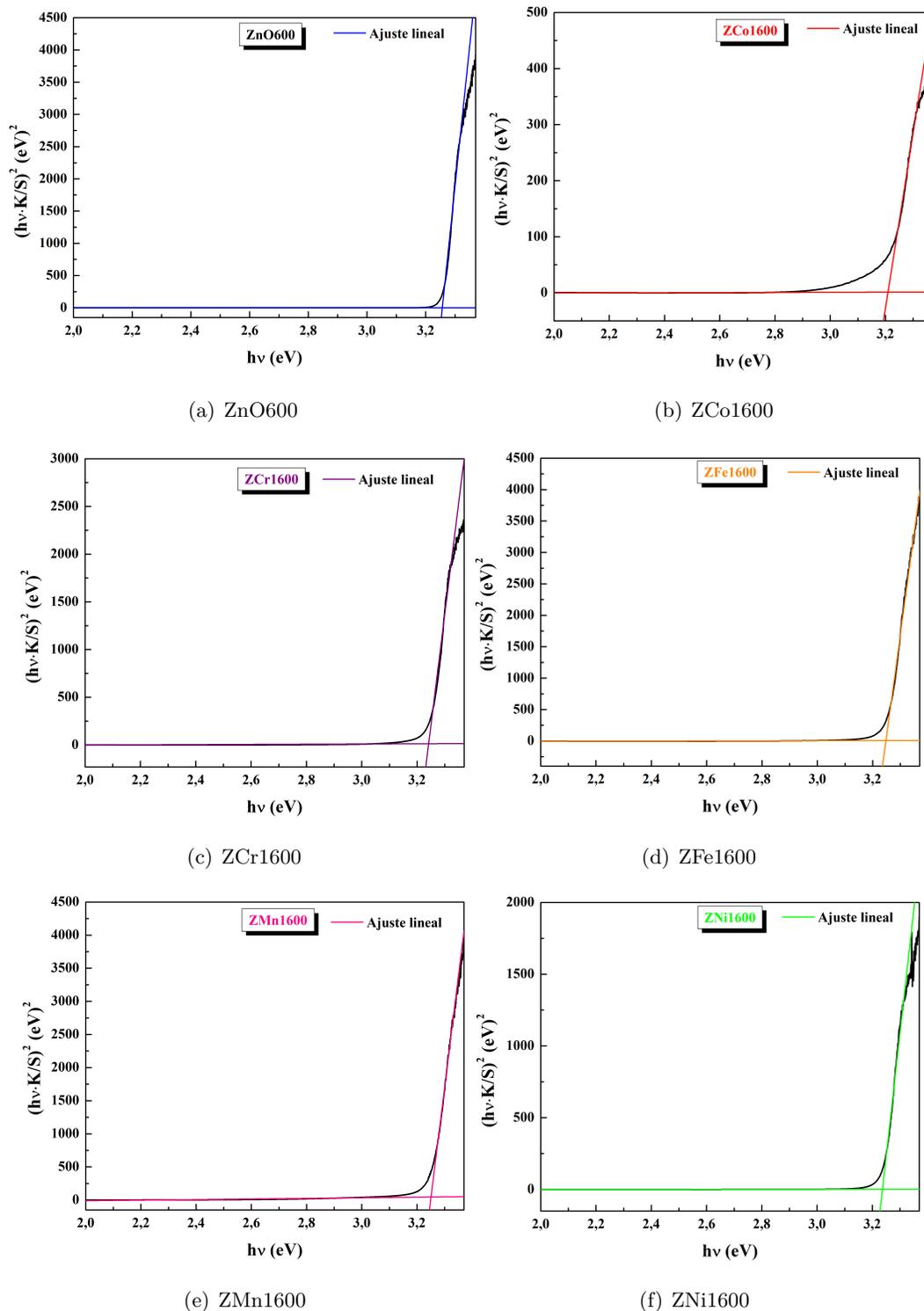
(f) ZNi1600

Nota: elaboración propia.

La Figura 5-6 muestra el ajuste de la parte línea de la figura para la relación molar de dopado $x = 0,01$. Usando la ecuación (5-8), el valor del *gap* E_g se obtiene de la siguiente relación (Acosta-Huménez et al., 2019; Buchheit et al., 2016):

$$E_g = -\frac{a}{b} \quad (5-8)$$

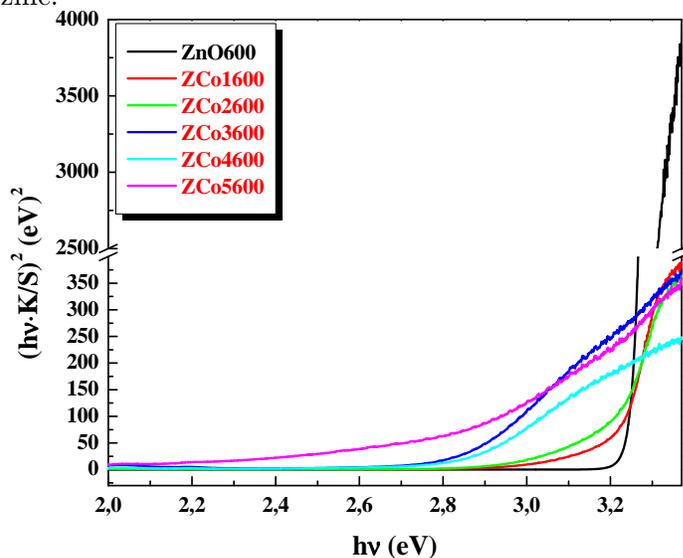
Donde E_g es el valor del *gap*, a es el intercepto y b la pendiente de la porción lineal superior. La línea trazada al inferior de la función K-M se realiza con el fin de mostrar mejor el intercepto de la línea superior, con el valor de la energía $h\nu$. Los valores del *gap* obtenidos con esta función K-M se registran en la Tabla 5-2, para todos los materiales sintetizados. En esta tabla también se incluyen los valores de las incertidumbres y los porcentajes de error.

Figura 5-6: Linealización de la gráfica Kubelka–Munk para la relación molar de dopado $x = 0,01$.

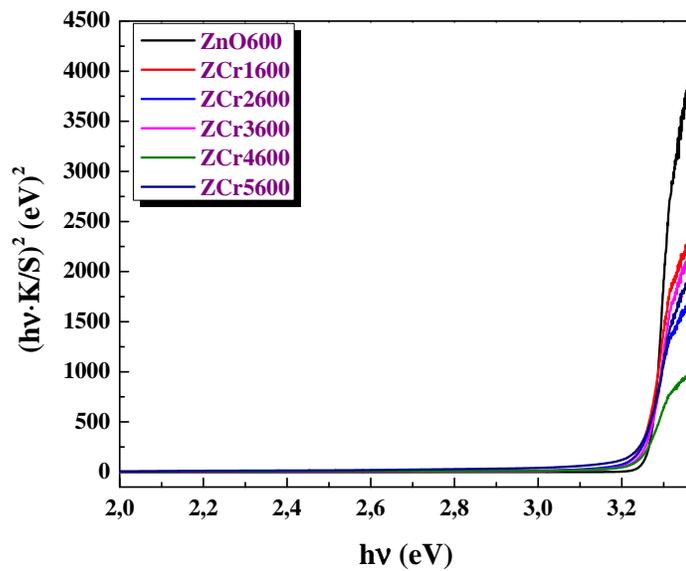
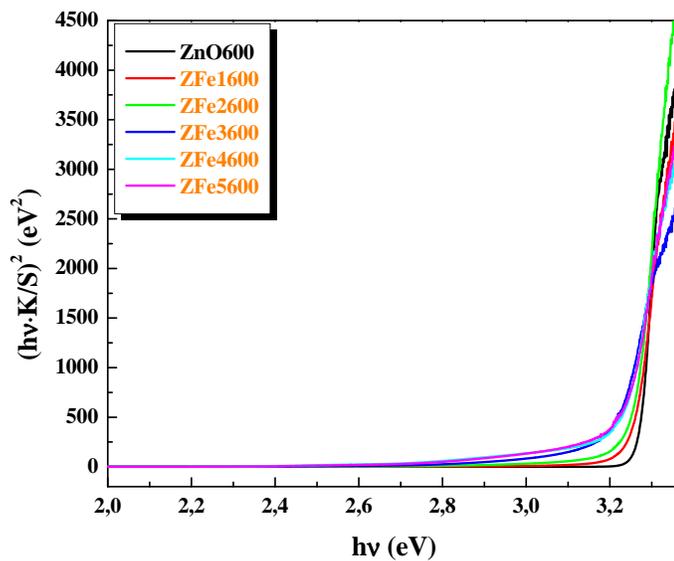
Nota: elaboración propia.

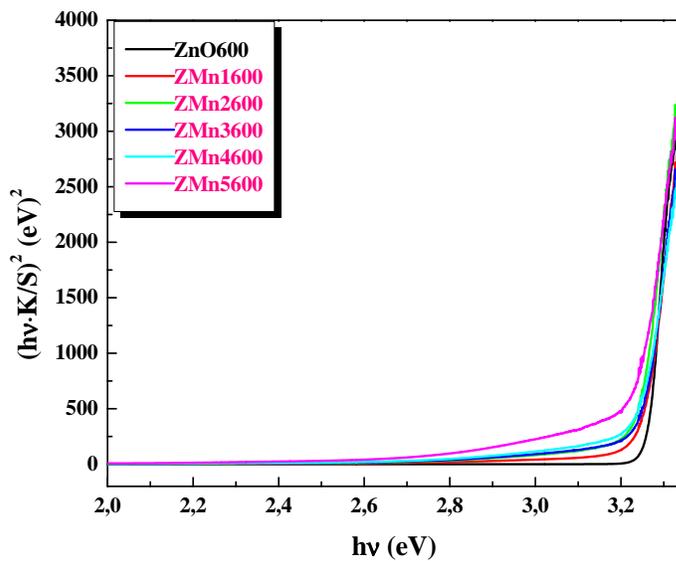
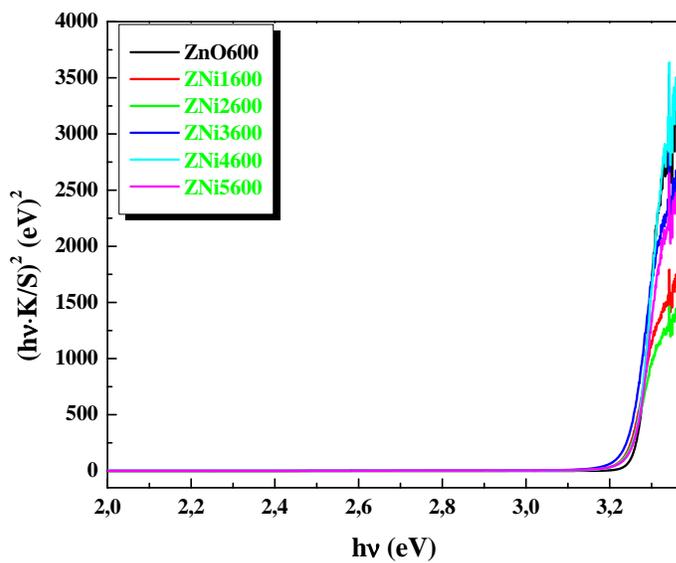
No ocurre lo mismo para muestras con nivel de dopado mayor a 0,1 (Figura 5-7). Para las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto, por ejemplo, como se muestra en la Figura 5-7(a), es evidente que la gran diferencia en la parte lineal de los espectros, cuando el nivel de dopado excede el 3 % at. Esto significa que la presencia de Co ha cambiado en valor del *gap*. No ocurre lo mismo para muestras dopadas con Cr, Fe, Mn y Ni, donde la variación en el valor del *gap* obtenido es casi comparable con el valor del *gap* del ZnO.

Figura 5-7: Gráfica Kubelka–Munk en función de la relación molar de dopado x , incluida la muestra de óxido de zinc.



(a) $Zn_{1-x}Co_xO$.

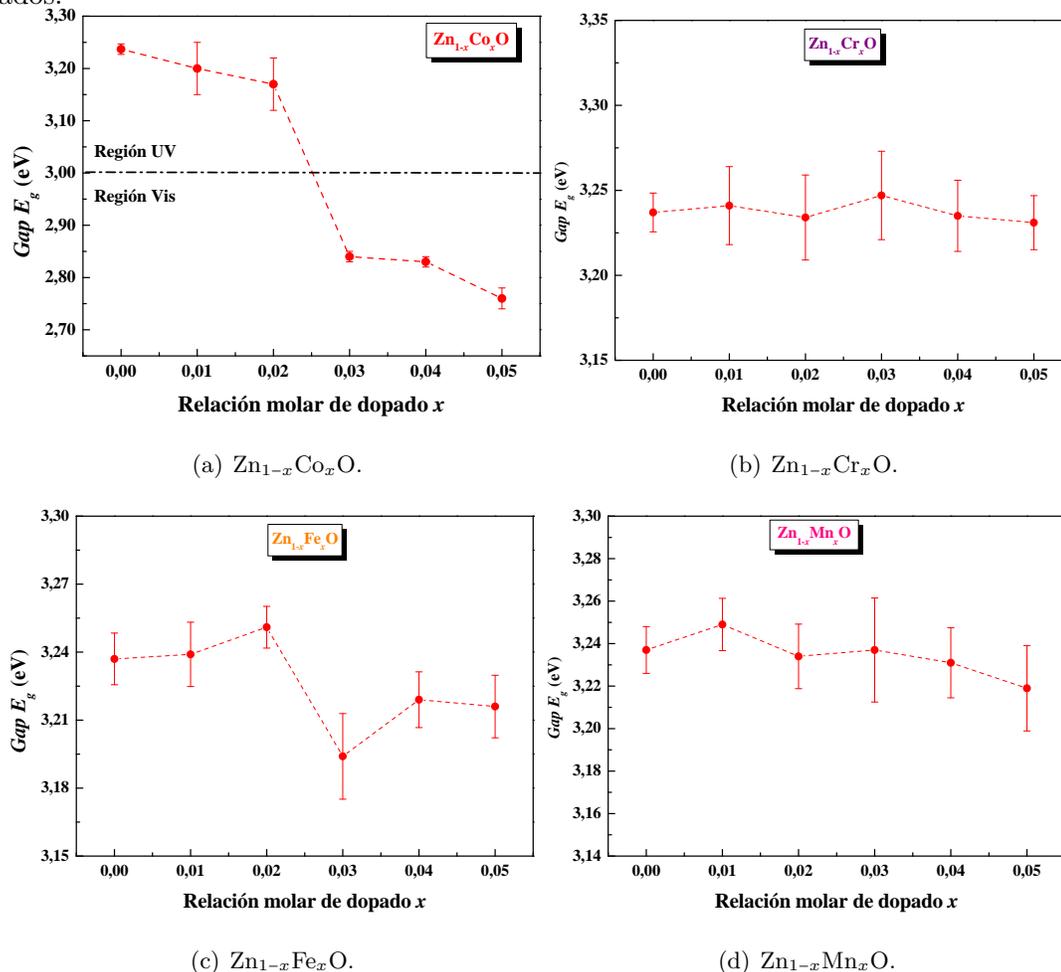
(b) $Zn_{1-x}Cr_xO$.(c) $Zn_{1-x}Fe_xO$.

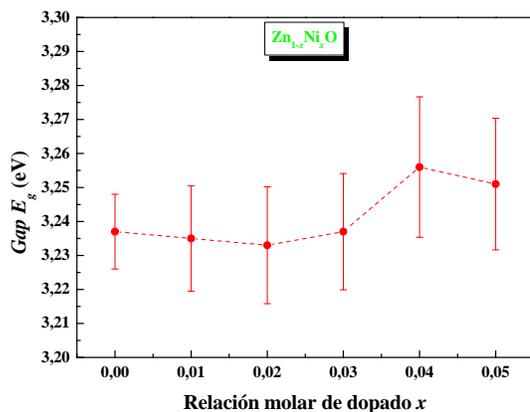
(d) $Zn_{1-x}Mn_xO$.(e) $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Nota: elaboración propia.

La Figura 5-8 muestra las variaciones del *gap*, para todas muestras estudiadas, en función del nivel de dopado con los metales. Como se puede observar, las muestras dopadas con Co, con un nivel superior al 3 % at., tienen un *gap* menor al *gap* obtenido para la muestra de ZnO (3,237 eV). La disminución progresiva del valor de E_g con la cantidad de Co introducida dio como resultado un desplazamiento significativo hacia la región visible; es decir, las muestras pasaron de absorber significativamente en el ultravioleta (UV) a absorber en el visible. Las muestras más concentradas, ZCo4600 y ZCo5600, son las de menor *gap*. Este es un resultado interesante, el cual será utilizado en el capítulo 7 (actividad fotocatalítica: degradación de compuestos orgánicos contaminantes (colorante orgánico)).

Figura 5-8: Variación del *gap* (•) en función de la relación molar de dopado x para los metales estudiados.



(e) Zn_{1-x}Ni_xO.

Nota: elaboración propia.

La variación de los valores obtenidos experimentalmente, de las muestras dopadas, con respecto a la de óxido de zinc sintetizada a las mismas condiciones, se registró en la Tabla 5-2. Para las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto, con el incremento de la concentración de este metal, la variación del gap tendió a aumentar, siendo las muestras más concentradas con la mayor variación registrada (1,23 a 14,81 %). Esta serie no estequiométrica fue la única capaz de pasar de la región del UV al visible. Con el resto de muestras dopadas, la variación del *gap* medido no sobrepasa el 1,6 %, comparado con el valor del ZnO.

Tabla 5-2: Valor del *gap* (E_g) con su respectiva incertidumbre (ΔE_g) y el porcentaje de error ($\% e E_g$) para todas las muestras estudiadas, así como el porcentaje de variación del *gap* para las muestras dopadas con respecto al valor obtenido para el óxido de zinc.

Muestra	E_g (eV)	ΔE_g (eV)	$\% e E_g$	$\% \text{ Variación}$
ZnO600	3,24	0,01	0,34	–
ZCo1600	3,20	0,05	1,42	1,23
ZCo2600	3,17	0,05	1,45	2,16
ZCo3600	2,84	0,01	0,33	12,35
ZCo4600	2,83	0,01	0,48	12,65
ZCo5600	2,76	0,02	0,71	14,81

(Continuación).

Muestra	E_g (eV)	ΔE_g (eV)	% $e E_g$	% Variación
ZCr1600	3,24	0,07	2,29	0,00
ZCr2600	3,23	0,08	2,50	0,31
ZCr3600	3,25	0,08	2,60	0,31
ZCr4600	3,24	0,07	2,09	0,00
ZCr5600	3,23	0,05	1,59	0,31
ZFe1600	3,24	0,05	1,42	0,00
ZFe2600	3,25	0,03	0,92	0,31
ZFe3600	3,19	0,06	1,89	1,54
ZFe4600	3,22	0,04	1,23	0,62
ZFe5600	3,21	0,04	1,38	0,93
ZMn1600	3,24	0,07	2,10	0,00
ZMn2600	3,23	0,05	1,52	0,31
ZMn3600	3,24	0,08	2,45	0,00
ZMn4600	3,23	0,05	1,65	0,31
ZMn5600	3,22	0,07	2,01	0,62
ZNi1600	3,24	0,05	1,55	0,00
ZNi2600	3,23	0,06	1,72	0,31
ZNi3600	3,24	0,06	1,71	0,00
ZNi4600	3,26	0,07	2,07	0,62
ZNi5600	3,25	0,06	1,94	0,31

Nota: elaboración propia.

Un efecto asociado a la dimensión y el *gap* es el confinamiento cuántico (*quantum confinement*), en la que los electrones y huecos del material semiconductor están “apretados” o confinados en un espacio que se acerca a una dimensión cuántica crítica, denominado radio excitónico de Bohr (o solo radio de Bohr), cuyo valor es $a_B \sim 2,34 \text{ nm}$ para el ZnO en bloque (Gu et al., 2004). El confinamiento máximo existe cuando la dimensión del confinamiento es menor que el radio de Bohr, por lo que, cuando esto ocurre, se produce un incremento en el valor de la banda *gap* que es consistente con la disminución de la dimensión, además de la pérdida de la simetría traslacional,

resultando en estados cuantizados para los electrones y huecos en la BV y BC, en vez de las bandas continuas del sólido ideal. El confinamiento también mejora la velocidad de recombinación radiativa, en materiales con *gap* directo e indirecto, así como su efecto en espectros Raman (Jimenez & Tomm, 2016; Takagahara & Takeda, 1992; Tanaka et al., 1992). Esto se ha observado en la literatura para el ZnO (Gu et al., 2004; Li et al., 2013; Manzoor et al., 2009), así como el ZnO dopado con los átomos de cobalto (Volbers et al., 2007), cromo (El-Hagary et al., 2019), hierro (X. Wu et al., 2014), manganeso (Norberg et al., 2004) y níquel (Schwartz et al., 2003). Al tomar el término ‘dimensión’ como tamaño de cristal, el cual está registrado en la Sección 4.5 (exactamente en la sección 4.5.2, tamaño de cristal determinado por la ecuación de Scherrer) no se puede asociar el confinamiento cuántico a la posible relación entre los valores del *gap* de todos los materiales calcinados, debido a que todos los valores del tamaño de cristal D_S son mucho mayores que el radio de Bohr ($D_S \gg a_B$). Por lo tanto, para todos los materiales dopados, sus variaciones en el valor de la energía *gap* podrían asociarse a los cambios introducidos por el metal dopante M en la estructura tipo wurtzita del ZnO, lo cual es consistente con lo expresado en los capítulos 3 (análisis químico, morfología y espectroscopía vibracional) y 4 (difracción de rayos X).

Las muestras con menor cantidad de Fe introducido, ZFe1600 y ZFe2600, presentaron el efecto Burstein–Moss, el cual se refiere al incremento de la concentración de los portadores de carga (electrones), que influyen en el llenado de las bandas, dando como resultado un incremento en el valor del *gap* (Jimenez & Tomm, 2016). Estas muestras, presentan un ligero incremento en el valor de E_g y así un desplazamiento hacia el azul (*blueshift*), un resultado similar reportaron Kayani et al. (2018). A mayor concentración de Fe en la estructura del ZnO, se observa una ligera disminución de los valores de E_g con respecto a la muestra control ZnO puro, pero no lo suficiente como para estar dentro de la zona visible.

La longitud de onda asociada λ a cada valor del *gap* de energía para todos los materiales sintetizados está dado en la ecuación (5-9)

$$\lambda = \frac{1240}{E_g} \quad (5-9)$$

En la Tabla 5-3 se registraron los valores de la longitud de onda correspondiente a la energía del *gap* para todos los materiales sintetizados, así como los valores de incertidumbre y porcentaje de error de la medición.

Tabla 5-3: Valor de la longitud de onda (λ) con su respectiva incertidumbre ($\Delta\lambda$) y el porcentaje de error ($\% e \lambda$) para todos los materiales sintetizados.

Muestra	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\% e \lambda$	Muestra	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	$\% e \lambda$
ZnO600	383,28	6,50	1,70	ZFe3600	388,44	7,32	1,88
ZCo1600	387,71	5,89	1,52	ZFe4600	385,42	4,23	1,10
ZCo2600	391,38	5,66	1,45	ZFe5600	385,78	5,33	1,38
ZCo3600	436,86	1,44	0,33	ZMn1600	382,69	8,03	2,10
ZCo4600	438,40	2,09	0,48	ZMn2600	383,64	5,84	1,52
ZCo5600	449,52	3,18	0,71	ZMn3600	383,28	9,39	2,45
ZCr1600	382,81	8,78	2,29	ZMn4600	383,99	6,32	1,65
ZCr2600	383,64	9,58	2,50	ZMn5600	385,42	7,75	2,01
ZCr3600	382,10	9,94	2,60	ZNi1600	383,52	5,95	1,55
ZCr4600	383,52	8,02	2,09	ZNi2600	383,76	6,60	1,72
ZCr5600	383,99	6,20	1,59	ZNi3600	383,28	6,55	1,71
ZFe1600	383,04	5,43	1,42	ZNi4600	381,04	7,87	2,07
ZFe2600	381,63	3,52	0,92	ZNi5600	381,63	7,39	1,94

Nota: elaboración propia.

5.2 Fotoluminiscencia

5.2.1 Espectro PL Material De Referencia (Monocristal De ZnO)

Después de realizar el suavizado de los espectros obtenidos, es posible verificar de forma inicial la existencia de los picos en el espectro que están asociados a la muestra. En la Figura 5-9(a) se observa el espectro PL para la muestra de referencia, monocristal de óxido de zinc. A simple vista, sólo aparecen dos señales, la más intensa antes de 400 nm (zona UV) y una segunda señal amplia entre 450 y 700 nm. Esta emisión está en la zona visible, desde el azul hasta el rojo, centrada en la zona verde del visible. Esto ha sido reportado para el ZnO (Behera & Acharya, 2008; Galdámez-Martínez et al., 2020; Hur et al., 2003; Knutsen et al., 2012; Lee et al., 2001; Lin et al., 2001; McCluskey, 2018; Talib et al., 2016; Thapa et al., 2016; Vempati, Mitra, & Dawson, 2012). La asimetría de las señales hace pensar que cada una de ellas puede ser la suma de varias señales traslapadas. La separación de ellas es posible hacerla por deconvolución usando una función

Gaussiana modificada.

La función Gaussiana modificada ha sido ampliamente usada en el ajuste de señales derivadas de medidas espectroscópicas (Liang et al., 2018; Q. Sun et al., 2017; Wiens et al., 2019), expresada en la ecuación (5-10)

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/4\ln 2}} \cdot \exp\left[-\frac{4\ln 2(x - x_c)^2}{w^2}\right] \quad (5-10)$$

En este tipo de ajuste existen 4 parámetros, las cuales son y_0 (*offset*), A = área, x_c = centro del pico y w es el ancho a la altura media (*Full width at half maximum*, FWHM). Luego, los valores de cada valor central x_c se registran en la Tabla 5-7 como posición λ de cada pico que genera el ajuste del espectro PL. La Tabla 5-4 registra los parámetros del ajuste Gaussiano (*Gaussian*) para el material de referencia, el monocristal de óxido de zinc. El valor del coeficiente de correlación R^2 indica que hay buena correspondencia entre los picos obtenidos y el espectro PL del material.

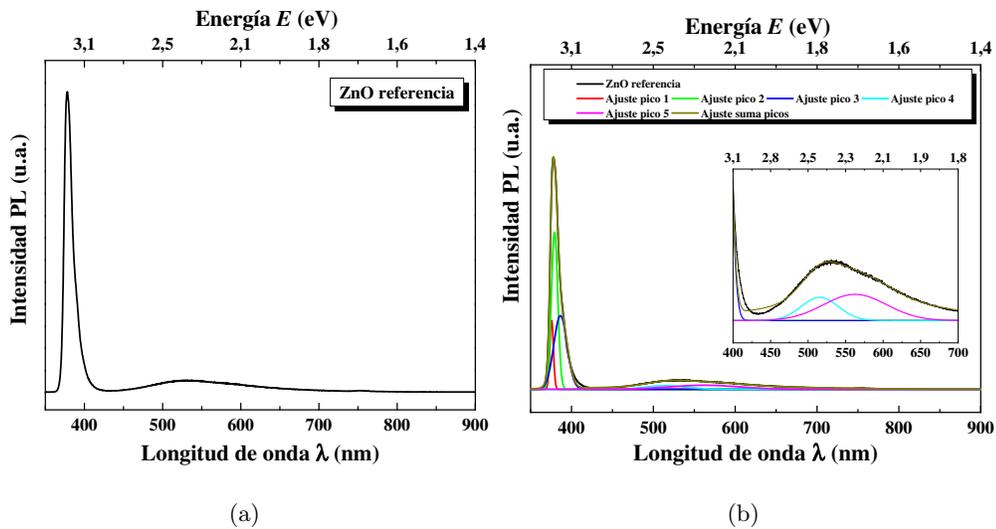
Tabla 5-4: Parámetros y valores obtenidos del ajuste del espectro del material de referencia (monocristal de ZnO) usando el programa Origin. Los valores de los parámetros χ^2 reducido y coeficiente de correlación R^2 fueron $1,15814 \times 10^{-5}$ y 0,9993 respectivamente.

Pico	Parámetro	Valor	Error estándar	Pico	Parámetro	Valor	Error estándar
1	y_0	$-2,24 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$	4	y_0	$-2,24 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$
	x_c	375,67	0,017		x_c	515,58	1,70
	A	1,65	0,096		A	0,95	0,49
	w	5,20	0,086		w	58,40	7,36
2	y_0	$-2,24 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$	5	y_0	$-2,24 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$
	x_c	379,29	0,063		x_c	562,66	12,56
	A	6,65	0,166		A	1,82	0,70
	w	9,21	0,086		w	98,96	17,57
3	y_0	$-2,24 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$				
	x_c	386,47	0,11				
	A	6,47	0,090				
	w	19,12	0,12				

Nota: elaboración propia.

Se puede apreciar que la primera señal, centrada en 400 nm , es en realidad la suma de 3 emisiones en el ultravioleta centradas en $\sim 376\text{ nm}$ ($\sim 3,30\text{ eV}$), $\sim 379\text{ nm}$ ($\sim 3,27\text{ eV}$), $\sim 386\text{ nm}$ ($\sim 3,21\text{ eV}$) (Figura 5-9(b) y Tabla 5-4). Las otras características de cada pico ajustado, están mostradas en la Tabla 5-4. Las dos primeras señales ($\sim 376\text{ nm}$ y 379 nm) pueden asociarse a recombinaciones interbandas, entre fotoportadores generados desde la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia. El pico reportado en 386 nm podría asociarse a transiciones entre bandas energéticas asociadas a defectos estructurales del ZnO, ligados a la dimensionalidad de los cristales y huecos en la banda de valencia.

Figura 5-9: (a) Espectro PL del monocristal de óxido de zinc medido. (b) Ajuste (*fit*) del espectro.



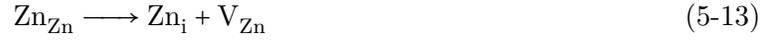
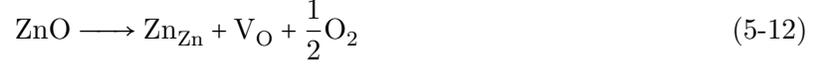
Nota: elaboración propia.

La deconvolución de la banda entre $450\text{ y }700\text{ nm}$, emisión en el visible, resulta en dos picos centrados en 516 nm ($\sim 2,41\text{ eV}$) y 563 nm ($\sim 2,20\text{ eV}$) (recuadro de la Figura 5-9(b)). Esto es, centradas en la zona verde del visible y que ha sido reportada para este material (referencias (Behera & Acharya, 2008; Galdámez-Martinez et al., 2020; Hur et al., 2003; Knutsen et al., 2012; Lee et al., 2001; Lin et al., 2001; McCluskey, 2018; Talib et al., 2016; Thapa et al., 2016; Vempati, Mitra, & Dawson, 2012)). Las energías fueron calculadas a partir de la ecuación (5-11).

$$E_{PL} = \frac{1240}{\lambda_{PL}} \quad (5-11)$$

La señal reportada a 516 nm ($\sim 2,41\text{ eV}$) es atribuida a la transición causada entre la banda de conducción y el nivel energético del defecto antisitio oxígeno (O_{Zn}), la cual proviene de las siguientes

reacciones (para el ZnO, ecuaciones (5-12) a (5-14)) (Hur et al., 2003; Lee et al., 2001; Lin et al., 2001)



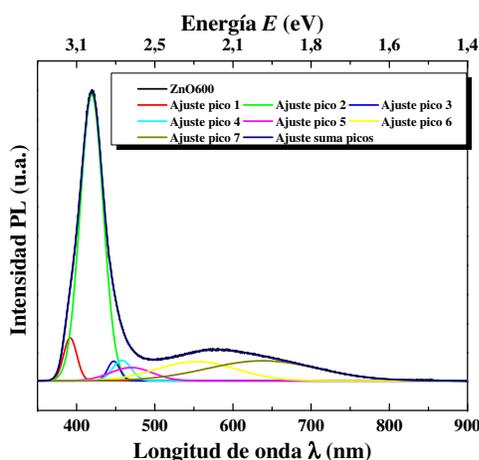
Donde Zn_{Zn} representa la subred del zinc, V_{O} la vacancia de oxígeno, Zn_i es el zinc intersticial, V_{Zn} es la vacancia de zinc y O_i es el intersticio de oxígeno. El antisitio de oxígeno aparece comúnmente cuando en la síntesis del material existe un ambiente rico en oxígeno (O_2) (Hur et al., 2003; Lee et al., 2001; Lin et al., 2001). La señal encontrada a 563 nm ($\sim 2,20 \text{ eV}$) es atribuida a transiciones hacia el nivel energético del intersticio de oxígeno (O_i). Esta especie química se ha predicho que es un aceptor que compensa carga en muestras de ZnO irradiadas con electrones. A partir de estudios teóricos, se ha visto que en este sitio, en su configuración más estable, los dos átomos de oxígeno comparten un sitio sustitucional y un sitio octaédrico intersticial. Esta configuración es eléctricamente neutra. En el sitio octaédrico, el sitio O_i actúa como un doble aceptor profundo (*deep double acceptor*) (Galdámez-Martínez et al., 2020; Knutsen et al., 2012; McCluskey, 2018; Talib et al., 2016).

En resumen, las dos señales PL observadas en una muestra patrón monocristalina, son la suma de tres y dos señales traslapadas, respectivamente. Estas señales están asociadas a transiciones interbandas del ZnO y transiciones entre banda de conducción y sitios o niveles energéticos generados por los defectos de la estructura cristalina de la muestra.

En la Figura 5-10 se observa el espectro PL para la muestra óxido de zinc, sintetizado a las mismas condiciones que los materiales dopados. En ella también se observan los dos picos asimétricos observados en la muestra patrón. La señal más intensa aparece antes de 450 nm y la segunda señal un hombro entre 470 y 750 nm . Todo el espectro pareciera estar más ensanchado, comparado con el espectro obtenido en el monocristal. Esto podría deberse a que ésta última muestra analizada es policristalina y de tamaño nanométrico. Estas últimas condiciones podrían estar haciendo que aparezcan más de las 5 señales observadas en la muestra patrón monocristalina. En total se observan 7 señales. Nuevamente, las dos primeras señales ($\sim 392 \text{ nm}$ y 419 nm) asociadas con la emisión cercana al límite de la banda (*near band edge emission*, NBE) o *gap* del ZnO, que resulta en la recombinación directa de los portadores de carga fotogenerados (Husairi et al., 2013). La mayor cantidad de señales obtenidas para el ZnO policristalino, podría deberse al

método de producción del ZnO, sol-gel, que estaría generando mayor cantidad y distintos tipos de defectos estructurales en el ZnO, sumado a la nueva dimensionalidad de los cristales. Cada defecto genera niveles energéticos distintos en el *gap* del semiconductor y por ello diferentes posibilidades de transiciones energéticas. Aparecen dos señales centradas en $\sim 447 \text{ nm}$ y $\sim 458 \text{ nm}$, ambos ($\sim 2,77$ y $2,71 \text{ eV}$) asociadas a transiciones desde los límites de las bandas de conducción a niveles energéticos generados por vacancias de Zn. Para la segunda señal, entre 470 y 750 nm , las causas que la generan siguen siendo las mismas expuesta para el monocristal de ZnO.

Figura 5-10: Espectro PL experimental y ajuste de la muestra ZnO sintetizada a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.



Nota: elaboración propia.

La Tabla 5-5 muestra los parámetros del ajuste. El valor de R^2 para esta muestra indica que la cantidad y forma de los picos encontrados ajustan al espectro PL medido experimentalmente.

Tabla 5-5: Parámetros y valores obtenidos del ajuste del espectro de la muestra ZnO600 usando el programa *Origin*. Los valores de los parámetros χ^2 reducido y coeficiente de correlación R^2 fueron $4,796151 \times 10^{-6}$ y 0,99989 respectivamente.

Pico	Parámetro	Valor	Error estándar	Pico	Parámetro	Valor	Error estándar
1	y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$	5	A	2,09	1,76
	x_c	391,81	0,079		w	27,97	7,06
	A	3,13	0,071		y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$
	w	19,96	0,15		x_c	470,01	14,18
2	y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$	6	A	3,05	1,94
	x_c	419,33	0,16		w	63,21	15,43
	A	36,39	0,69		y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$
	w	34,78	0,18		x_c	553,24	1,30
3	y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$	7	A	8,44	1,52
	x_c	447,46	0,31		w	120,15	6,81
	A	1,30	0,82		y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$
	w	18,14	1,82		x_c	637,90	6,98
4	y_0	0,0019	$1,34 \times 10^{-4}$		A	12,30	1,32
	x_c	457,99	5,78		w	168,64	5,87

Nota: elaboración propia.

En la Tabla 5-6 se resumen las posiciones de los picos PL encontrados en materiales de óxido de zinc, sintetizados de diferentes formas y presentaciones (polvos, monocristal, *nanorods*, entre otras). Como puede notarse, hay aproximadamente 8 posibles transiciones entre niveles energéticos, asociados a defectos estructurales del ZnO.

Tabla 5-6: Posiciones de los picos PL comúnmente reportadas para el ZnO.

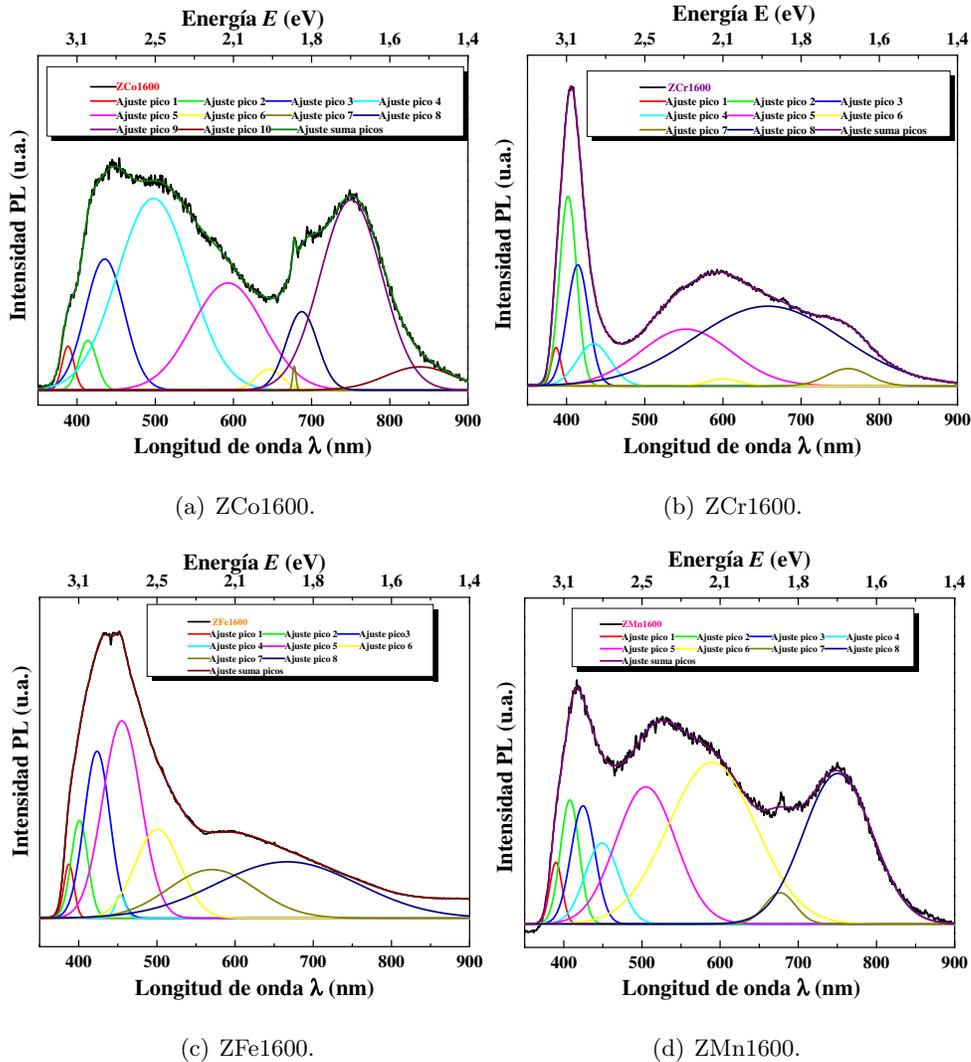
Posición pico λ (nm)	Energía E (nm)	Características	Referencias
390	3,18	Emisión excitónica.	Behera and Acharya (2008) and Hur et al. (2003)
419	2,96	Transición entre la banda de conducción (BC) y la vacancia de zinc (V_{Zn}).	Knutsen et al. (2012) and Lin et al. (2001)
449	2,76	Transición entre el nivel excitónico (E) y el oxígeno intersticial (O_i).	Vempati, Mitra, and Dawson (2012)
480	2,58	Transición entre el donador superficial (<i>shallow donor</i>) Zn_i y el aceptor profundo (<i>deep acceptor</i>) V_{Zn} .	Thapa et al. (2016)
515	2,41	Transición entre el antisitio O_{Zn} y la banda de conducción (BC).	Lee et al. (2001)
525	2,36	Transición entre $V_{O}Zn_i$ y la banda de Valencia (BV).	McCluskey (2018)
563	2,20	Transición entre el intersticio de oxígeno O_i y la banda de valencia (BV).	Talib et al. (2016)
574	2,16	Transición entre $V_{O}Zn_i$ y la banda de Valencia (BV) o entre el nivel excitónico y el antisitio de oxígeno (O_{Zn}).	Galdámez-Martinez et al. (2020)

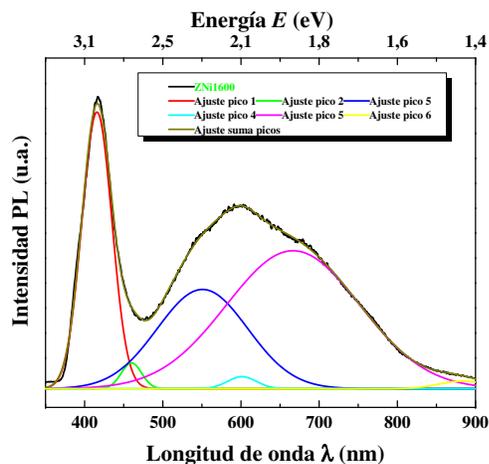
Nota: elaboración propia.

5.2.2 Espectros PL Muestras Sintetizadas

Los espectros PL medidos a temperatura ambiente para la muestra de óxido de zinc y materiales dopados con los metales de transición, M, a la relación molar $x = 0,01$ se muestran en la Figura 5-11, junto con los ajustes, para todas las muestras calcinadas, realizados con el modelo Gaussiano modificado.

Figura 5-11: Ajuste (*fit*) de los espectros PL para las muestras pertenecientes a la relación molar de dopado $x = 0,01$.





(e) ZNi1600.

Nota: elaboración propia.

Los valores de las posiciones de los picos PL, en longitud de onda λ y la energía asociada E se registran en la Tabla 5-7, en la que también están registrados los valores de las incertidumbres $\Delta\lambda$ y ΔE , así como sus porcentajes de error. La energía correspondiente a cada pico se calculó mediante la ecuación (5-11).

Tabla 5-7: Posiciones de los picos λ obtenidos por fotoluminiscencia, número de pico N y energía E , para todos los materiales obtenidos.

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% $e\lambda$	E (eV)	ΔE (eV)	% eE
	1	392,0	0,1	0,03	3,16	0,0006	0,020
	2	419,0	0,1	0,02	2,96	0,0008	0,027
	3	447,0	0,3	0,07	2,77	0,002	0,070
ZnO600	4	458	6	1,3	2,71	0,034	1,26
	5	470	14	3,0	2,64	0,080	3,02
	6	553	1	0,2	2,24	0,005	0,23
	7	638	7	1,10	1,94	0,021	1,09

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% e λ	E (eV)	ΔE (eV)	% e E
ZCo1600	1	388,0	0,2	0,05	3,19	0,002	0,051
	2	414,0	0,4	0,1	3,00	0,003	0,098
	3	435	2	0,5	2,85	0,011	0,398
	4	498	5	1,0	2,49	0,026	1,032
	5	593	16	2,7	2,09	0,056	2,702
	6	646	2	0,3	1,92	0,006	0,300
	7	678,0	0,1	0,01	1,83	0,0001	0,013
	8	687	1	0,1	1,80	0,002	0,096
	9	751	1	0,1	1,65	0,002	0,110
	10	839	9	1,1	1,48	0,016	1,085
ZCo2600	1	386,0	0,2	0,05	3,21	0,001	0,040
	2	412	1	0,2	3,01	0,010	0,326
	3	440	6	1,4	2,82	0,037	1,329
	4	497	2	0,4	2,50	0,011	0,427
	5	577	17	2,9	2,15	0,065	3,041
	6	683	1	0,1	1,82	0,002	0,088
	7	704	1	0,1	1,76	0,003	0,145
	8	749,0	0,5	0,07	1,66	0,001	0,062
ZCo3600	1	425	1	0,2	2,92	0,006	0,210
	2	463	2	0,4	2,68	0,010	0,374
	3	504	2	0,4	2,46	0,010	0,388
	4	574	12	2,1	2,16	0,046	2,139
	5	684,0	0,2	0,03	1,81	0,001	0,034
	6	752,0	0,2	0,03	1,65	0,001	0,032
ZCo4600	1	384,0	0,2	0,05	3,23	0,0015	0,046
	2	421,0	0,4	0,1	2,95	0,0025	0,085
	3	530	0,4	0,08	2,34	0,0015	0,064
	4	689,0	0,03	0,004	1,80	0,0001	0,004
	5	730,0	0,4	0,05	1,70	0,0009	0,053

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% $e\lambda$	E (eV)	ΔE (eV)	% $e E$
ZCo5600	1	391,0	0,7	0,2	3,17	0,0054	0,171
	2	408	2	0,5	3,04	0,0164	0,539
	3	433	7	1,6	2,86	0,0452	1,579
	4	502	4	0,8	2,47	0,0187	0,756
	5	585	13	2,2	2,12	0,0485	2,290
	6	687,0	0,1	0,01	1,80	0,0003	0,018
	7	745,0	0,5	0,07	1,67	0,0011	0,067
ZCr1600	1	387,0	0,2	0,05	3,21	0,0017	0,054
	2	402	1	0,2	3,08	0,0100	0,325
	3	414	13	3,1	2,99	0,0924	3,087
	4	435	9	2	2,85	0,0586	2,052
	5	553	3	0,5	2,24	0,0140	0,623
	6	601,0	0,6	0,1	2,06	0,0019	0,093
	7	657	16	2,4	1,89	0,0455	2,415
	8	760,0	0,4	0,05	1,63	0,0008	0,048
ZCr2600	1	381,0	0,5	0,1	3,26	0,0041	0,124
	2	389	1	0,3	3,19	0,0077	0,240
	3	400	3	0,8	3,10	0,0204	0,658
	4	416	4	1	2,98	0,0293	0,984
	5	438	12	2,7	2,83	0,0760	2,684
	6	520	19	3,7	2,38	0,0860	3,60
	7	613	9	1	2,02	0,0295	1,460
	8	675,0	0,8	0,1	1,84	0,0022	0,12
	9	738	2	0,3	1,68	0,0054	0,320

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	%e λ	E (eV)	ΔE (eV)	%e E
ZCr3600	1	387,0	0,2	0,05	3,20	0,0015	0,047
	2	398	2	0,5	3,12	0,0150	0,483
	3	424,0	0,3	0,07	2,92	0,0020	0,067
	4	459	8	1,7	2,70	0,0462	1,709
	5	631	1	0,2	1,97	0,0043	0,219
	6	752	1	0,20	1,65	0,0033	0,199
	7	880	1	0,1	1,41	0,0020	0,140
ZCr4600	1	387,0	0,05	0,01	3,21	0,0004	0,013
	2	405,0	0,1	0,04	3,07	0,0012	0,038
	3	425	3	0,8	2,92	0,0229	0,783
	4	612,0	0,6	0,10	2,03	0,0021	0,102
	5	758,0	0,7	0,10	1,64	0,0016	0,097
ZCr5600	1	385,0	0,2	0,05	3,22	0,0015	0,045
	2	394	1	0,3	3,14	0,0107	0,340
	3	412,0	0,9	0,2	3,01	0,0067	0,224
	4	434	4	0,9	2,85	0,0247	0,867
	5	637,0	0,2	0,03	1,95	0,0006	0,033
	6	754,0	0,3	0,04	1,64	0,0006	0,036
ZFe1600	1	387,0	0,1	0,04	3,20	0,001	0,04
	2	401,0	0,3	0,08	3,09	0,003	0,08
	3	423	1	0,3	2,93	0,009	0,31
	4	453,0	0,2	0,04	2,74	0,001	0,04
	5	455	2	0,4	2,72	0,010	0,38
	6	501	6	1,0	2,48	0,028	1,14
	7	571	3	0,6	2,17	0,012	0,57
	8	666	27	4,0	1,86	0,075	4,04

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% $e\lambda$	E (eV)	ΔE (eV)	% $e E$
ZFe2600	1	423,0	0,9	0,2	2,93	0,006	0,2
	2	452	2	0,5	2,74	0,014	0,50
	3	489	4	0,8	2,54	0,020	0,80
	4	578	3	0,5	2,15	0,012	0,54
	5	677	20	3,0	1,83	0,055	2,98
	6	762,0	0,6	0,08	1,63	0,001	0,08
ZFe3600	1	395	1	0,3	3,14	0,010	0,31
	2	411	1	0,4	3,01	0,013	0,42
	3	436	4	0,9	2,84	0,026	0,93
	4	602,0	0,2	0,04	2,06	0,001	0,04
	5	651,0	0,1	0,01	1,91	0,0003	0,01
	6	882	2	0,2	1,41	0,003	0,18
ZFe4600	1	414,0	0,5	0,1	3,00	0,003	0,11
	2	442	3	0,7	2,81	0,017	0,61
	3	487	7	1,0	2,55	0,037	1,4
	4	591	1	0,2	2,10	0,004	0,2
	5	722	3	0,4	1,72	0,007	0,4
ZFe5600	1	400,0	0,1	0,03	3,10	0,001	0,03
	2	472,0	0,3	0,06	2,63	0,001	0,05
	3	536	4	0,77	2,31	0,018	0,77
	4	667	16	2,4	1,86	0,044	2,4
	5	759,0	0,4	0,06	1,63	0,001	0,06

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% e λ	E (eV)	ΔE (eV)	% e E
ZMn1600	1	390	1	0,3	3,18	0,008	0,3
	2	408	6	2	3,04	0,047	1,56
	3	425	29	6,8	2,92	0,197	6,73
	4	449	33	7,3	2,76	0,202	7,31
	5	505	2	0,5	2,46	0,011	0,46
	6	590	11	1,8	2,10	0,039	1,8
	7	677,0	0,5	0,07	1,83	0,001	0,07
	8	751,0	0,5	0,07	1,65	0,001	0,07
ZMn2600	1	391,0	0,2	0,04	3,17	0,001	0,04
	2	407,0	0,6	0,1	3,05	0,004	0,1
	3	427	3	0,8	2,90	0,023	0,78
	4	554	14	2,5	2,24	0,057	2,5
	5	610	3	0,5	2,03	0,010	0,50
	6	675	1	0,2	1,84	0,004	0,2
	7	729	292	40,1	1,70	0,683	40,15
	8	753	6	0,8	1,65	0,014	0,84
ZMn3600	1	391,0	0,4	0,1	3,17	0,003	0,10
	2	416	2	0,4	2,98	0,012	0,41
	3	444	7	1,6	2,79	0,045	1,60
	4	507	15	3,0	2,45	0,074	3,03
	5	584	28	4,7	2,12	0,101	4,75
	6	649	3	0,50	1,91	0,010	0,50
	7	681	1	0,2	1,82	0,003	0,16
	8	753,0	0,4	0,05	1,65	0,001	0,05
ZMn4600	1	420	3	0,7	2,95	0,020	0,69
	2	450	21	4,7	2,75	0,13	4,7
	3	506	7	1,34	2,45	0,033	1,34
	4	586	23	4,0	2,11	0,085	4,0
	5	681,0	0,3	0,04	1,82	0,001	0,04
	6	754,0	0,5	0,07	1,64	0,001	0,07

(Continuación).

Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% $e\lambda$	E (eV)	ΔE (eV)	% $e E$
ZMn5600	1	395	1	0,3	3,14	0,010	0,3
	2	410	3	0,7	3,03	0,022	0,71
	3	434	7	2,0	2,86	0,043	1,5
	4	509	7	1,0	2,44	0,032	1,3
	5	598	10	1,7	2,07	0,036	1,7
	6	679,0	0,4	0,06	1,83	0,001	0,06
	7	752,0	0,7	0,1	1,65	0,02	0,1
ZNi1600	1	416,0	0,04	0,01	2,98	0,0003	0,01
	2	460,0	0,4	0,08	2,70	0,0021	0,08
	3	551	2	0,4	2,25	0,0087	0,38
	4	601,0	0,6	0,1	2,06	0,0022	0,11
	5	667	4	0,6	1,86	0,0105	0,57
	6	883	2	0,3	1,40	0,0039	0,28
ZNi2600	1	387	1	0,3	3,20	0,0104	0,32
	2	398	3	0,7	3,12	0,021	0,68
	3	414	4	0,9	2,99	0,0267	0,89
	4	442	8	2	2,81	0,0510	1,82
	5	475	5	1	2,61	0,0297	1,14
	6	495	3	0,7	2,51	0,0166	0,66
	7	541	1	0,2	2,29	0,0036	0,16
	8	586	5	0,8	2,12	0,0170	0,80
	9	674	2	0,3	1,84	0,0050	0,27
	10	720	3	0,5	1,72	0,0083	0,48
ZNi3600	1	396	1	0,3	3,14	0,0088	0,28
	2	409	5	1,0	3,03	0,0349	1,15
	3	431	7	2,0	2,88	0,0459	1,59
	4	565,0	0,4	0,08	2,19	0,002	0,08
	5	674	1	0,2	1,84	0,0036	0,19
	6	879	2	0,2	1,41	0,0034	0,24

(Continuación).

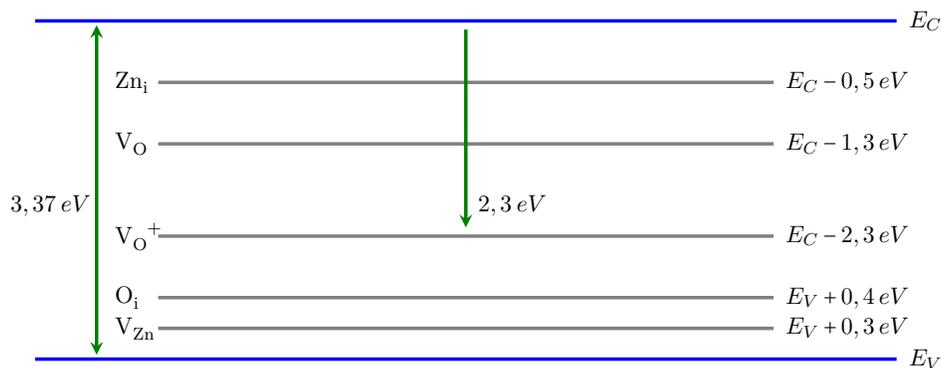
Muestra	N	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	% e λ	E (eV)	ΔE (eV)	% e E
ZNi4600	1	420,0	0,05	0,01	2,95	0,0004	0,01
	2	470,0	0,8	0,2	2,64	0,0045	0,17
	3	559	2	0,4	2,22	0,0078	0,35
	4	599	1	0,2	2,07	0,0045	0,22
	5	727	3	0,5	1,70	0,0077	0,45
	6	888	2	0,25	1,40	0,0035	0,25
ZNi5600	1	387,0	0,08	0,02	3,20	0,0007	0,02
	2	404,0	0,09	0,02	3,07	0,0007	0,02
	3	425	3	0,6	2,92	0,018	0,60
	4	563,0	0,80	0,1	2,20	0,0031	0,14
	5	601,0	0,4	0,06	2,06	0,001	0,06
	6	674	2	0,3	1,84	0,0057	0,31
	7	883	2	0,2	1,40	0,0032	0,23

Nota: elaboración propia.

De manera general, todas las muestras dopadas presentan la señal asociados a la emisión UV, excepto las muestras ZNi1600, ZFe2600, ZCo3600, ZNi4600, ZFe4600 y ZMn3600 (Tabla 5-7), para las cuales el primer pico de emisión está dentro del violeta visible, con absorciones mayores a los 400 nm, equivalente a energías menores a 3,0 eV. Esto corresponde a una energía menor a la energía del *band gap* del ZnO puro (3,27 eV), sugiriendo que las muestras de ZnO dopadas con estos metales, a estas concentraciones se han generado niveles energéticos dentro del *gap* del ZnO, que pudieran hacer pensar en un estrechamiento del *band-gap* en más de 0,27 eV (Figura 5-11(a)). Se observa en todas las muestras, la presencia de las emisiones PL en el visible se incrementan con la incorporación de metales de transición, comparado con las observadas en la muestra de óxido de zinc, ZnO600. Esto se ha visto para este tipo de materiales dopados, con diferentes métodos de síntesis (Altintas Yildirim et al., 2016; Elilarassi & Chandrasekaran, 2011a; Loan et al., 2009; Pushpa & Kokila, 2017; Tarwal et al., 2014; Vempati, Shetty, et al., 2012). Al incrementar la relación molar de dopado x , se generan diferentes tipos de defectos en el material que implican tener varios subniveles energéticos dentro del *gap* del ZnO, asociados a ellos. Esto trae como

consecuencia diferentes emisiones hacia estos subniveles que están en la región visible del espectro. Es típica la fuerte emisión en el verde y la aparición de emisiones en el rojo, producto de transiciones desde la banda de conducción hacia niveles energéticos de vacancias de zinc y oxígeno, a intersticios Zn_i y O_i , así como a antisitios de oxígeno, o entre ellos (Ver Tabla 5-5 y Figura 5-12).

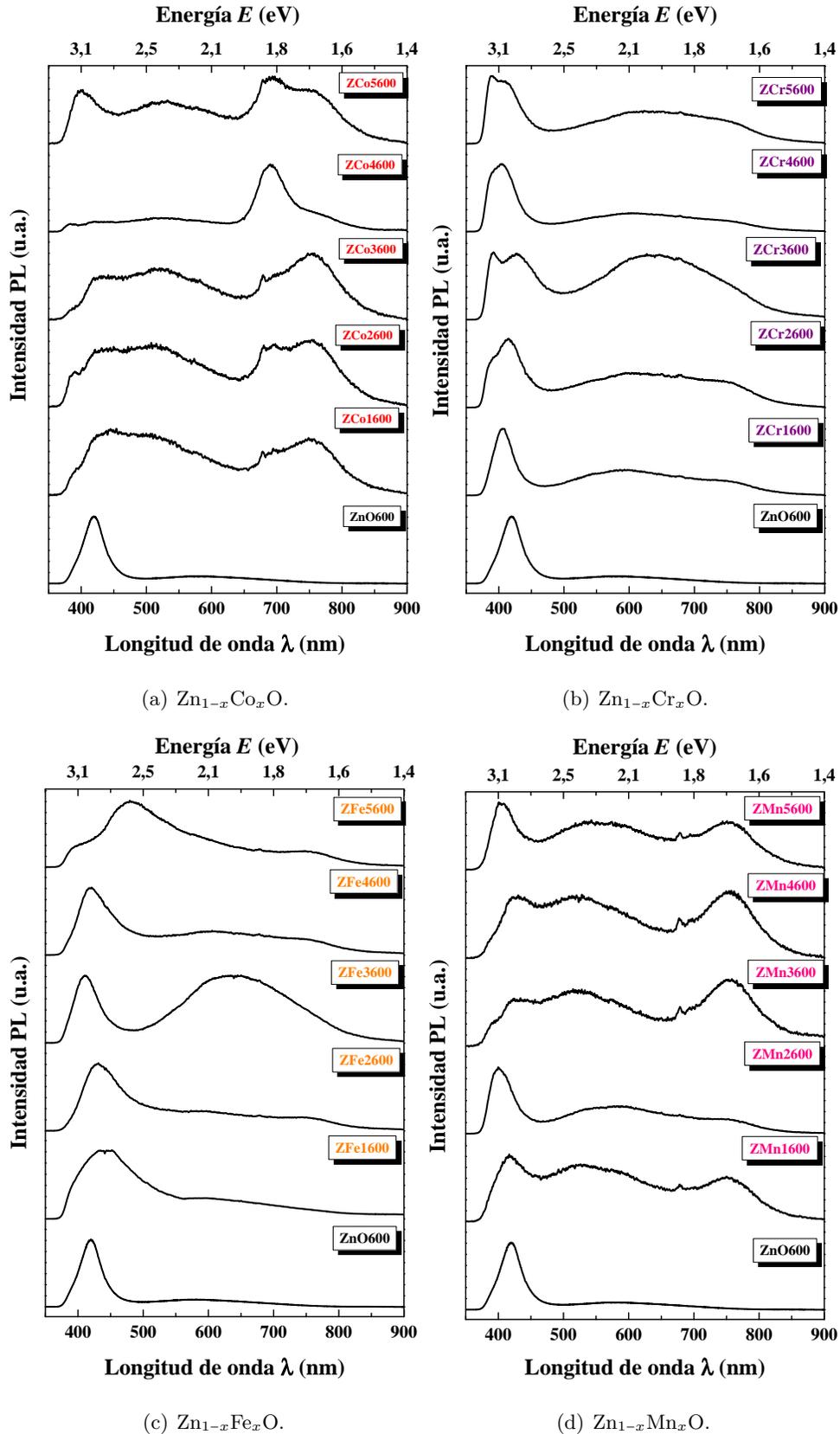
Figura 5-12: Esquema de los niveles de defectos para el óxido de zinc dopado con cobalto.

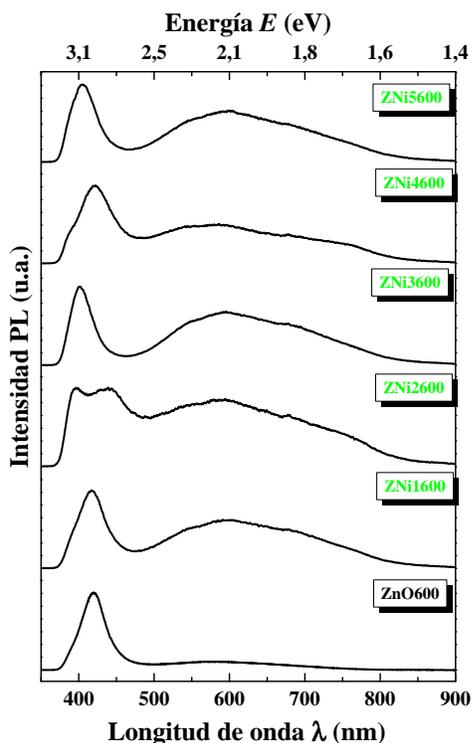


Nota: datos tomados de Huang et al. (2018) y Xu et al. (2003). Elaboración propia.

La Figura 5-13 muestra los espectros PL de todas muestras dopadas con metales de transición, a todas las concentraciones estudiadas en este trabajo. En la Figura 5-13 ((a) y (d)), al incrementar la relación molar de dopado con Co y Mn, respectivamente, es muy apreciable el incremento significativo de las señales en la zona de emisión roja del espectro. Se registra un pico PL en $\sim 1,48 eV$, en la región PL del infrarrojo cercano (NIR), que se ha atribuido a transición hacia el nivel energético de vacancias de oxígeno cargado negativamente (O_i^-) (Biroju & Giri, 2017).

Figura 5-13: Espectros PL para todas las muestras sintetizadas en función del metal dopante M y la relación molar de dopado x .



(e) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

Nota: elaboración propia.

5.3 Conclusiones

Las propiedades ópticas del óxido de zinc dopado con los metales cobalto, cromo, hierro, manganeso y níquel a las relaciones molares de dopado x de 0,01 a 0,05 se evaluaron mediante las espectroscopías de fotoluminiscencia (PL) y ultravioleta–visible con reflectancia difusa (UV–Vis DRS). Se puede concluir que:

- ★ Los espectros UV–Vis en absorbancia mostraron las transiciones electrónicas presentes en los materiales sintetizados, siendo la señal común la transición d–d característica del ZnO. Para los materiales dopados, aparecieron las transiciones asociadas a los metales dopantes. La intensidad de la absorbancia para la banda asociada a ν_0 tiende a disminuir con el incremento del dopado, mientras que la absorbancia debida a la presencia de los metales dopantes aumenta cuando la concentración del metal M lo hace.
- ★ La simetría en la cual los metales dopantes Co, Fe, Mn y Ni están inmersos en la matriz del óxido de zinc es tetraédrica, excepto para el cromo, cuya simetría es octaédrica. En el caso

del Ni, se encuentra también una transición asociada a la simetría octaédrica. Las valencias de los metales dopados en la estructura del óxido de zinc son iguales a la valencia de los reactivos iniciales, es decir, se tiene Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} .

- ★ Los espectros DRS muestrann las señales provenientes, tanto de la parte del óxido de zinc semiconductor, como de los metales de transición estudiados. Con la información de estos espectros, se realizaron las transformaciones de reflectancia R usando la función de Kubelka–Munk.
- ★ Los valores de la energía *gap* E_g para todos los materiales sintetizados se muestran, usando la función de Kubelka–Munk, Los valores de gap muestran que no existe confinamiento cuántico ($D_S \gg a_B$), por lo que los cambios en el *gap* se deben a la introducción de los metales dopantes M en la estructura del óxido de zinc.
- ★ Los valores de la longitud de onda λ equivalentes a la energía del *gap* aumenta significativamente, y pasó de la región del UV a la región del visible, para las muestras dopadas con cobalto. Es la única serie de muestras que “reducen” su *gap* hasta la región visible del espectro electromagnético.
- ★ Los espectros de fotoluminiscencia medidos a temperatura ambiente realizados a todos los materiales calcinados evidenciaron la formación de especies reactivas en la matriz del ZnO, en la que para casi todas las muestras obtenidas el pico PL asociado al límite de absorción cercano (NBE) estuvo presente para la mayoría de los materiales (excepto para las muestras ZCo3600, ZFe2600, ZFe4600, ZFe5600, ZMn4600, ZNi1600 y ZNi4600). La posición de este pico varía ligeramente con el tipo de metal dopante y la relación molar de dopado x .
- ★ La presencia de picos en la región del visible se incrementa con la introducción de los metales dopantes y el nivel de dopado x . Las muestras dopadas evidencian que la región verde del espectro de emisión estuvo presente en todas las muestras, así como la región azul, amarilla y roja. Estas regiones se asocian a la existencia de vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), intersticios de oxígeno (O_i) y antisitios de oxígeno (O_{Zn}).
- ★ En las muestras ZCo1600, ZCr3600, ZFe3600, ZNi1600, ZNi3600, ZNi4600 y ZNi5600 se presenta un pico PL asociado a la región infrarroja cercana (NIR) del espectro, y es atribuida al intersticio de zinc cargado negativamente (O_i^-). En el caso de las muestras dopadas con

Ni, ya que casi todas las muestras presentaron este pico, podría afirmarse que su presencia hizo que existiera esta especie química, causando un desplazamiento hacia la zona IR del espectro.

Referencias

- Acosta-Humánez, F., Montes-Vides, L., & Almanza, O. (2019). Structural, Optical and EPR Study of Mn-Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 195(5-6), 391–402.
- Ahmed, S. A. (2017). Structural, optical, and magnetic properties of Mn-doped ZnO samples. *Results in Physics*, 7, 604–610.
- Altintas Yildirim, O., Arslan, H., & Sönmezoglu, S. (2016). Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts. *Applied Surface Science*, 390, 111–121.
- Babu, B., Manjari, V. P., Aswani, T., Rao, G. T., Stella, R. J., & Ravikumar, R. V. (2014). Structural, optical and magnetic properties of Cr³⁺ doped ZnO nanopowder. *Indian Journal of Physics*, 88(7), 683–690.
- Baer, D. R., & Thevuthasan, S. (2010). Characterization of Thin Films and Coatings. In P. Martin (Ed.), *Handbook of deposition technologies for films and coatings* (3rd). Elsevier Ltd.
- Balti, I., Mezni, A., Dakhlaoui-Omrani, A., Léone, P., Viana, B., Brinza, O., Smiri, L. S., & Jouini, N. (2011). Comparative study of Ni- and Co-substituted ZnO nanoparticles: Synthesis, optical, and magnetic properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(32), 15758–15766.
- Becerra, A. M., & Castro-Luna, A. E. (2005). An investigation on the presence of NiAl₂O₄ in a stable Ni on alumina catalyst for dry reforming. *Journal of Chilean Chemical Society*, 50(2), 465–469.
- Behera, D., & Acharya, B. S. (2008). Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 128(10), 1577–1586.
- Biroju, R. K., & Giri, P. K. (2017). Strong visible and near infrared photoluminescence from ZnO nanorods/nanowires grown on single layer graphene studied using sub-band gap excitation. *Journal of Applied Physics*, 122(4), 044302.

- Buchheit, R., Acosta-Humanez, F., & Almanza, O. (2016). Structural, EPR and optical studies on Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by the sol-gel method at different calcination temperatures. *Revista Cubana de Fisica*, *33*(1), 4–11.
- Chandra, S., & Kumar, R. (2004). Synthesis and spectral studies on mononuclear complexes of chromium(III) and manganese(II) with 12-membered tetradentate N_2O_2 , N_2S_2 and N_4 donor macrocyclic ligands. *Transition Metal Chemistry*, *29*(3), 269–275.
- Chauhan, R., Kumar, A., & Chaudhary, R. P. (2012). Structures and optical properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanoparticles by coprecipitation method. *Research on Chemical Intermediates*, *38*(7), 1483–1493.
- El-Hagary, M., Shaaban, E. R., Moustafa, S. H., & Gad, G. M. A. (2019). Variations of energy band gap and magnetic properties upon quantum confinement effects on the Cr doped ZnO nanoparticles. *Materials Research Express*, *6*, 015030.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2011a). Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *14*(2), 179–183.
- Elilarassi, R., & Chandrasekaran, G. (2011b). Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *22*(7), 751–756.
- Fabbiyola, S., Kennedy, L. J., Aruldoss, U., Bououdina, M., Dakhel, A. A., & JudithVijaya, J. (2015). Synthesis of Co-doped ZnO nanoparticles via co-precipitation: Structural, optical and magnetic properties. *Powder Technology*, *286*, 757–765.
- Galdámez-Martínez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO nanowires: A review. *Nanomaterials*, *10*(5), 1–23.
- Gaudon, M., Toulemonde, O., & Demourgues, A. (2007). Green coloration of Co-doped ZnO explained from structural refinement and bond Considerations. *Inorganic Chemistry*, *46*(26), 10996–11002.
- Gu, Y., Kuskovsky, I. L., Yin, M., O'Brien, S., & Neumark, G. F. (2004). Quantum confinement in ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, *85*(17), 3833–3835.
- Hapke, B. (2012). *Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy* (2nd). Cambridge University Press.

- He, R., Tang, B., Ton-That, C., Phillips, M., & Tsuzuki, T. (2013). Physical structure and optical properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(11), 2030(1–8).
- Heitz, R., Hoffmann, A., & Broser, I. (1992). Fe³⁺ center in ZnO. *Physical Review B*, 45(16), 8977–8988.
- Huang, L., Hao, Y., & Hu, M. (2018). Optical and magnetic properties of Co-doped ZnO synthesized by magnetic assisted hydrothermal method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, 303–308.
- Hur, T. B., Jeon, G. S., Hwang, Y. H., & Kim, H. K. (2003). Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions. *Journal of Applied Physics*, 94(9), 5787–5790.
- Husairi, F. S., Azlinda, A., Rusop, M., & Abdullah, S. (2013). Photoluminescence properties of Zinc Oxide nanostructures on different substrates obtained by an immersion method. *Microelectronic Engineering*, 108, 145–149.
- Jimenez, J., & Tomm, J. W. (2016). *Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors*. Springer.
- Kayani, Z. N., Abbas, E., Saddiqe, Z., Riaz, S., & Naseem, S. (2018). Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 88, 109–119.
- Khokhra, R., Bharti, B., Lee, H. N., & Kumar, R. (2017). Visible and UV photo-detection in ZnO nanostructured thin films via simple tuning of solution method. *Scientific Reports*, 7(1), 1–14.
- Khorsand Zak, A., Razali, R., Abd Majid, W. H., & Darroudi, M. (2011). Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine*, 6(1), 1399–1403.
- Klingshirn, C. (2005). *Semiconductor Optics*. Springer.
- Knutsen, K. E., Galeckas, A., Zubiaga, A., Tuomisto, F., Farlow, G. C., Svensson, B. G., & Kuznetsov, A. Y. (2012). Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(12), 1–5.
- Kortüm, G. (1969). *Reflectance spectroscopy. Principles, Methods, Applications*. Springer-Verlag.

- Lakshmana Rao, J., Narendra, G. L., & Lakshman, S. V. (1990). Optical absorption spectra of cobalt(II) and nickel(II) ions in lead acetate glasses. *Polyhedron*, *9*(12), 1475–1477.
- Lee, E. C., Kim, Y. S., Jin, Y. G., & Chang, K. J. (2001). First-principles study of the compensation mechanism in N-doped ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, *308-310*, 912–915.
- Li, X., Chen, T. P., Liu, P., Liu, Y., & Leong, K. C. (2013). Effects of free electrons and quantum confinement in ultrathin ZnO films: a comparison between undoped and Al-doped ZnO. *Optics Express*, *21*(12), 14131(1–8).
- Liang, B. B., Hou, L. P., Zou, S. Y., Zhang, L., Guo, Y. C., Liu, Y. T., Farooq, M. U., Shi, L. J., Liu, R. B., & Zou, B. S. (2018). The aggregation of Fe³⁺ and their d–d radiative transitions in ZnSe:Fe³⁺ nanobelts by CVD growth. *RSC Advances*, *8*(6), 3133–3139.
- Lin, B., Fu, Z., & Jia, Y. (2001). Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, *79*(7), 943–945.
- Loan, T. T., Long, N. N., & Ha, L. H. (2009). Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *42*(6), 065412.
- Ma, Q., Lv, X., Wang, Y., & Chen, J. (2016). Optical and photocatalytic properties of Mn doped flower-like ZnO hierarchical structures. *Optical Materials*, *60*, 86–93.
- Machado, I. E. C., Prado, L., Gomes, L., Prison, J. M., & Martinelli, J. R. (2004). Optical properties of manganese in barium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *348*, 113–117.
- Manzoor, U., Islam, M., Tabassam, L., & Rahman, S. U. (2009). Quantum confinement effect in ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitate method. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, *41*(9), 1669–1672.
- McCluskey, M. D. (2018). Defects in ZnO. In J. Stehr, I. Buyanova, & W. Chen (Eds.), *Defects in advanced electronic materials and novel low dimensional structures*. Elsevier Ltd.
- Mehedi Hassan, M., Khan, W., Azam, A., & Naqvi, A. H. (2015). Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *21*, 283–291.
- Moussa, D., El-Said Bakeer, D., Awad, R., & Abdel-Gaber, A. (2017). Physical properties of ZnO nanoparticles doped with Mn and Fe. *Journal of Physics: Conference Series*, *869*(1), 012021.

- Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *91*(14), 1326–1337.
- Norberg, N. S., Kittilstved, K. R., Amonette, J. E., Kukkadapu, R. K., Schwartz, D. A., & Gamelin, D. R. (2004). Synthesis of Colloidal $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ Quantum Dots and High- T_C Ferromagnetic Nanocrystalline Thin Films. *Journal of the American Chemical Society*, *126*(30), 9387–9398.
- Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., & Morkoç. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, *98*(4), 041301.
- Pankove, J. I. (1971). *Optical processes in semiconductors*. Dover Publications Inc.
- Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity. *Journal of Cluster Science*, *26*(4), 1187–1201.
- Pushpa, N., & Kokila, M. K. (2017). Effect of cobalt doping on structural, thermo and photoluminescent properties of ZnO nanopowders. *Journal of Luminescence*, *190*, 100–107.
- Raja, K., Ramesh, P. S., & Geetha, D. (2014). Synthesis, structural and optical properties of ZnO and Ni-doped ZnO hexagonal nanorods by Co-precipitation method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *120*, 19–24.
- Ryba-Romanowski, W., Gołab, S., Pisarski, W. A., Podsiadła, D., & Czapla, Z. (1997). Optical spectroscopy of a chromium doped $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single crystal in the ferroelectric phase. *Chemical Physics Letters*, *264*(3-4), 323–326.
- Schwartz, D. A., Norberg, N. S., Nguyen, Q. P., Parker, J. M., & Gamelin, D. R. (2003). Magnetic Quantum Dots: Synthesis, Spectroscopy, and Magnetism of Co^{2+} - and Ni^{2+} -Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, *125*(43), 13205–13218.
- Segets, D., Gradl, J., Taylor, R. K., & Vassilev, V. (2009). Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility. *ACS Nano*, *3*(7), 1703–1710.
- Shatnawi, M., Alsmadi, A. M., Bsoul, I., Salameh, B., Mathai, M., Alnawashi, G., Alzoubi, G. M., Al-Dweri, F., & Bawa'aneh, M. S. (2016). Magnetic and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystalline particles. *Journal of Alloys and Compounds*, *6*, 244–252.
- Sherman, D. M., & Waite, T. D. (1985). Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, *70*(11-12), 1262–1269.

- Sun, J. H., Dong, S. Y., Feng, J. L., Yin, X. J., & Zhao, X. C. (2011). Enhanced sunlight photocatalytic performance of Sn-doped ZnO for Methylene Blue degradation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *335*(1-2), 145–150.
- Sun, Q., Berkelbach, T. C., McClain, J. D., & G. K.-L. Chan. (2017). Gaussian and plane-wave mixed density fitting for periodic systems. *The Journal of Chemical Physics*, *147*(16), 164119.
- Takagahara, T., & Takeda, K. (1992). Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Physical Review B*, *46*(23), 15578–15581.
- Talib, R. A., Abdullah, M. J., Mohammad, S. M., Ahmed, N. M., & Allam, N. K. (2016). ZnO Nanorods/Polyaniline-Based Inorganic/Organic Heterojunctions for Enhanced Light Sensing Applications. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *5*(3), P142–P147.
- Tanaka, A., Onari, S., & Arai, T. (1992). Raman scattering from CdSe microcrystals embedded in a germanate glass matrix. *Physical Review B*, *45*(12), 6587–6592.
- Taran, M. N., Koch-Müller, M., & Feenstra, A. (2009). Optical spectroscopic study of tetrahedrally coordinated Co^{2+} in natural spinel and staurolite at different temperatures and pressures. *American Mineralogist*, *94*(11-12), 1647–1652.
- Tarwal, N. L., Gurav, K. V., Prem Kumar, T., Jeong, Y. K., Shim, H. S., Kim, I. Y., Kim, J. H., Jang, J. H., & Patil, P. S. (2014). Structure, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence investigations of the spray deposited cobalt doped ZnO thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *106*, 26–32.
- Thapa, D., Huso, J., Morrison, J. L., Corolewski, C. D., McCluskey, M. D., & Bergman, L. (2016). Achieving highly-enhanced UV photoluminescence and its origin in ZnO nanocrystalline films. *Optical Materials*, *58*, 382–389.
- Türkyılmaz, Ş. Ş., Güy, N., & Özacar, M. (2017). Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *341*, 39–50.
- Vempati, S., Mitra, J., & Dawson, P. (2012). One-step synthesis of ZnO nanosheets: A blue-white fluorophore. *Nanoscale Research Letters*, *7*, 1–10.
- Vempati, S., Shetty, A., Dawson, P., Nanda, K. K., & Krupanidhi, S. B. (2012). Solution-based synthesis of cobalt-doped ZnO thin films. *Thin Solid Films*, *524*, 137–143.

- Volbers, N., Zhou, H., Knies, C., Pfisterer, D., Sann, J., Hofmann, D. M., & Meyer, B. K. (2007). Synthesis and characterization of ZnO:Co²⁺ nanoparticles. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 88(1), 153–155.
- Wiens, A. E., Copan, A. V., & Schaefer, H. F. (2019). Multi-fidelity Gaussian process modeling for chemical energy surfaces. *Chemical Physics Letters: X*, 3, 100022.
- Wu, B., Li, J., & Li, Q. (2019). Preparation and photoluminescence behavior of Mn-doped nano-ZnO. *Optik*, 188, 205–211.
- Wu, X., Wei, Z., Zhang, L., Wang, X., Yang, H., & Jiang, J. (2014). Optical and magnetic properties of Fe doped ZnO nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 792102.
- Xia, H., Wang, J., Wang, H., Zhang, J., Zhang, Y., & Xu, T. (2006). Optical spectroscopy and crystal-field strength of Cr³⁺ in various solid matrixes. *Rare Metals*, 25(1), 51–57.
- Xu, P. S., Sun, Y. M., Shi, C. S., Xu, F. Q., & Pan, H. B. (2003). The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199, 286–290.
- Yu, P. P., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties* (4th). Springer.
- Zak, A. K., Abrishami, M. E., Majid, W. H., Yousefi, R., & Hosseini, S. M. (2011). Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. *Ceramics International*, 37(1), 393–398.
- Zak, A. K., Majid, W. H., Darroudi, M., & Yousefi, R. (2011). Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. *Materials Letters*, 65(1), 70–73.
- Zhou, D., & Kittilstved, K. R. (2015). Control over Fe³⁺ speciation in colloidal ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(17), 4352–4358.

6 Propiedades Magnéticas: Resonancia Paramagnética Electrónica

Los metales de transición escogidos han sido estudiados por la resonancia paramagnética electrónica (EPR). Esta técnica espectroscópica tiene la particularidad de que puede brindar información detallada sobre las especies paramagnéticas, y que se requiere poca cantidad de muestra para generar señal (Abragam & Bleaney, 1970; Acosta Humánez, 2014).

La observación de los espectros EPR obtenidos en los metales de transición, a baja concentración, generalmente no debe generar menores inconvenientes que cuando se estudian radicales libres, aunque los anchos de línea para los metales de transición son mucho mayores y se requieren mediciones a baja temperatura para observar el espectro de manera correcta. Los resultados de un análisis detallado de un espectro EPR, pueden generar (Abragam & Bleaney, 1970; Bramley & Strach, 1983; Coey, 2009; Mabbs & Collison, 1992; Poole, 1983; Poole & Farach, 1987; Shukla, 2017; Weil & Bolton, 2007; Wertz & Bolton, 1986):

- (i). la identificación del elemento, su valencia y configuración específica,
- (ii). la simetría del campo cristalino en la que el ión se encuentra inmerso,
- (iii). los valores de los parámetros del Hamiltoniano de espín.

Cabe resaltar que los metales de transición presentan características comunes (electrones d desapareados) pero, su análisis y discusión serán tratados de manera diferencial, toda vez que su configuración electrónica, ambiente químico, valencia, simetría y parámetros del Hamiltoniano de espín, son diferentes.

Es importante hacer claridad entre sistemas con espín neto semientero, $S = n/2$ ($3/2$, $5/2$, etc.), o sistemas Kramers, y sistemas con espín neto entero, $S = n$ (1 , 2 , etc.), o sistemas no Kramers. En los primeros, a campo magnético cero, el nivel energético base está degenerado, tantas veces como $2S + 1$. Una pequeña distorsión de la simetría local del ion, separa este singlete en dobletes de

Kramers, que son a su vez desdoblado en presencia de un campo magnético B externo. Con $B = 0$, los dobletes de Kramers están separados, en energía, por valores energéticos significativamente mayores a la energía de un fotón de microondas $h\nu$. Estos espaciamientos son llamados también separación a campo cero o ZFS.

Todos los entes magnéticos aquí estudiados, son sistemas Kramers. Es decir, todos ellos tienen un espín efectivo semientero. El análisis del espectro EPR obtenido en ellos se realiza haciendo uso de un hamiltoniano de espín simplificado, como se muestra en la ecuación (6-1).

$$H_S = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot D \cdot \vec{S} \quad (6-1)$$

Donde β es el magnetón de Bohr ($\beta = 9,274 \times 10^{-24} J \cdot T$), \vec{H} , \vec{g} , \vec{S} son los tensores del campo magnético, valor de g y el espín, respectivamente. El término $\vec{S} \cdot D \cdot \vec{S}$ es la interacción espín-espín y es la responsable del desdoblamiento a campo cero. Está compuesto por los términos D (parámetro de desdoblamiento axial) y E (parámetro de desdoblamiento rómbico), por lo que el Hamiltoniano de la ecuación (6-1) puede escribirse como:

$$\hat{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (6-2)$$

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos por resonancia paramagnética electrónica de las mediciones realizadas al óxido de zinc (ZnO) (Sección 6.1), así como las mediciones llevadas a cabo tanto a temperatura ambiente como a baja temperatura, para el óxido de zinc dopado con cada uno de los metales de transición estudiados: cobalto (Sección 6.2), cromo (Sección 6.3), hierro (Sección 6.4), manganeso, Sección 6.5 y níquel, Sección 6.6. En la Sección 6.7 se enumeraron las conclusiones del capítulo. Para cada espectro se muestra la simulación usando el hamiltoniano de la ecuación (6-2).

6.1 Óxido De Zinc (ZnO)

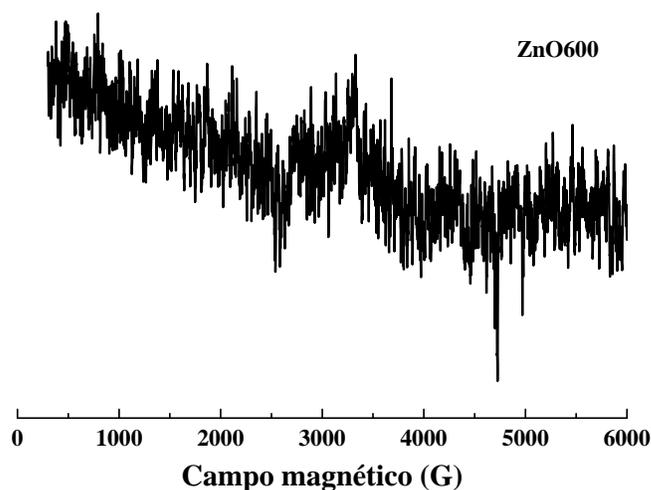
Teóricamente, el óxido de zinc (ZnO) no debe generar señal en EPR, al no estar presentes electrones desapareados en la estructura. Sin embargo, se han obtenido señales para el isótopo ^{67}Zn (4 % abundancia) en EPR de alta frecuencia, eco de espín electrónico (ESE), resonancia doble electrón-núcleo (ENDOR) y resonancia magnética ópticamente detectada (ODMR) (Baranov et al., 2016).

Para este compuesto generalmente las señales reportadas han sido asociadas a vacancias e intersticios de zinc y oxígeno respectivamente, denominados V_{O} , O_{i} , V_{Zn} y Zn_{i} . Las vacancias

de oxígeno (V_O) se ha registrado a un valor de $g = 1,96$ en la literatura (Acosta Humánez, 2014; McCluskey, 2018; Vlasenko, 2010), de igual forma, el parámetro g para el oxígeno intersticial (O_i) son 1,9948 (g_{\parallel}) y 1,9961 (g_{\perp}) (McCluskey, 2018; Vlasenko, 2010). En el caso de las vacancias (V_{Zn}) e intersticios (Zn_i) de zinc, los valores de g se han reportado en $\sim 2,00$ y $\sim 2,04$ respectivamente (Janotti & Van De Walle, 2007). Otros autores han reportado que este mismo conjunto de señales son característica de donores superficiales, shallow donors, y que tienen una pequeña anisotropía asociada a la estructura del óxido de zinc (Acosta Humánez, 2014; Baranov et al., 2010; Stehr et al., 2010).

En la Figura 6-1 se muestra el espectro EPR (banda X) para la muestra de óxido de zinc (ZnO600), registrado en este trabajo. No es posible observar señal alguna asociada a las vacancias e intersticios de zinc (Acosta Humánez, 2014; Acosta Humánez et al., 2016). Esto puede deberse a que no se tiene suficiente densidad de estos defectos como para ser detectados con el equipo (densidad menor al límite de detección de esta técnica), o a la no presencia del isótopo ^{67}Zn . Sin embargo, aunque por EPR no se observaron estas señales asociadas a las vacancias e intersticios, ellas fueron registradas por otras técnicas experimentales (espectroscopías Raman y espectroscopía de fotoluminiscencia) que sí brindaron información importante sobre la existencia de ellas (Sección 3.4 y Sección 5.2, respectivamente).

Figura 6-1: Espectro EPR para la muestra de ZnO calcinada a $600\text{ }^{\circ}C$ (ZnO600).



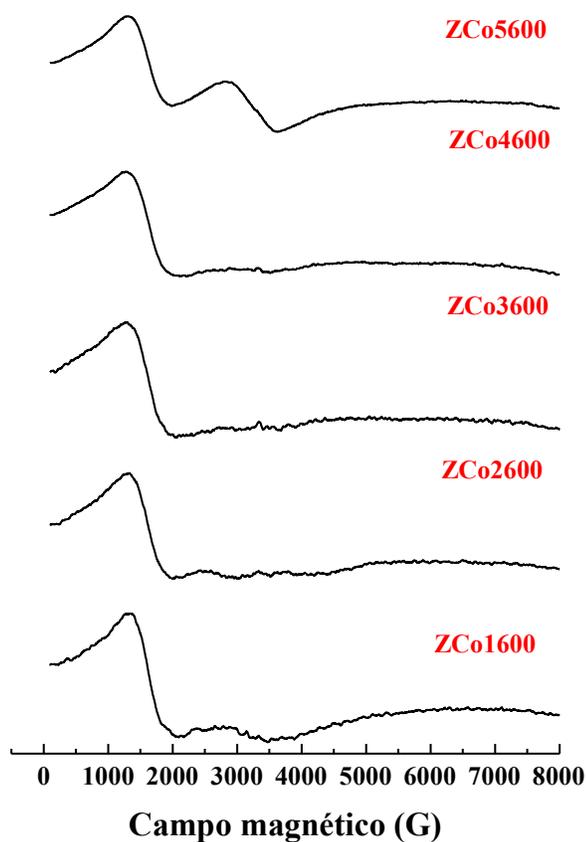
Nota: elaboración propia.

6.2 Óxido De Zinc Dopado Con Cobalto ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$)

Los átomos de Co^{2+} en configuración tetraédrica ha sido extensamente estudiado, debido principalmente a su relevancia en sistemas biológicos. Los espectros EPR convencionales para los átomos de cobalto (II), tetraédricos generalmente, exhiben líneas muy anchas, a temperatura ambiente (Bencini et al., 1981; Bertini et al., 2001; Sahu et al., 2013; Telser, 2006). Esto también ha sido observado en materiales dopados con cobalto introducidos en la estructura del óxido de zinc, sintetizados de maneras diferentes a la reportada en esta tesis (Acosta Humánez, 2014; Acosta-Humánez et al., 2013; Popa et al., 2011; Raita et al., 2011).

Los espectros EPR apilados, en función de la concentración de cobalto, se muestran en la Figura 6-2.

Figura 6-2: Espectros EPR medidos a temperatura ambiente de las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto en función de la relación molar de dopado x .

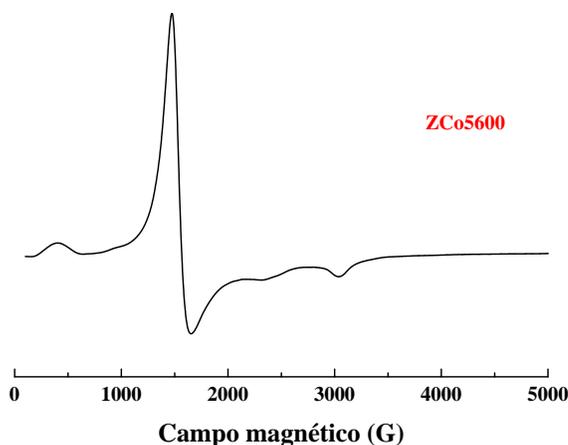


Nota: elaboración propia.

Las señales presentes son similares a las reportadas en la literatura para este ion (Acosta Humánez, 2014; Acosta–Humánez et al., 2013; Bencini et al., 1981; Bertini et al., 2001; Popa et al., 2011; Raita et al., 2011; Sahu et al., 2013; Telser, 2006). Aún a bajas concentraciones se observan dos señales en 1500 G y 2800 G , aproximadamente. Ésta última es más notoria cuando la concentración de Co es del 5 % at. En este punto, aunque las señales registradas se asociaron a los iones de cobalto en configuración tetraédrica, dichas señales tienen poca resolución para establecer la simetría local de los átomos de Co introducidas en la estructura del óxido de zinc, por lo que es necesario realizar las mediciones a baja temperatura.

En la Figura 6-3 se muestra el espectro EPR para la muestra ZCo5600, medida a 10 K .

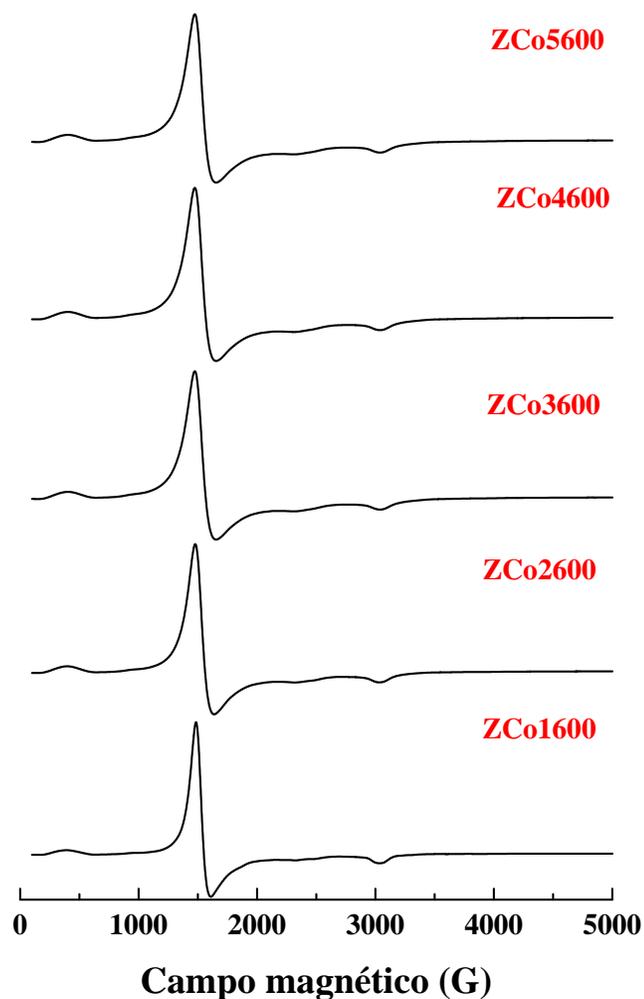
Figura 6-3: Espectro EPR de la muestra ZCo5600 medido a 10 K .



Nota: elaboración propia.

Se observan varias señales, la primera en aproximadamente 450 G , no observada en el espectro a temperatura ambiente, la segunda y más intensa, localizada en aproximadamente 1500 G , la tercera en aproximadamente 2300 G y la cuarta a 3100 G aproximadamente. De manera similar, las señales encontradas se han reportado previamente (Acosta–Humánez et al., 2013; Çolak & Artürk, 2017). Los espectros EPR para las concentraciones restantes presentan forma similar, como puede observarse en la Figura 6-4.

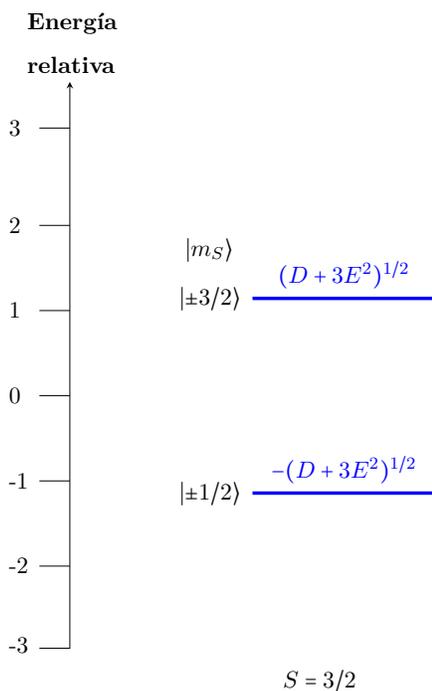
Figura 6-4: Espectros EPR medidos a 10 K para todas las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto.



Nota: elaboración propia.

Los iones Co^{2+} ($3d^7$) tienen un estado fundamental $^4A_2(F)$ y espín $S = 3/2$. El orbital más bajo del ion Co^{2+} libre es un singlete, el cual está cuatro veces degenerado. Una distorsión axial del campo cristalino local donde se encuentra alojado el Co, contribuye a la separación de este singlete en dos dobletes de Kramers: $|S, m_s\rangle = |S, \pm 3/2\rangle$ y $|S \pm 1/2\rangle$, separados en energía, como se registra en la Figura 6-5. En ausencia de campo magnético externo, para un sistema axial, la separación en energía es $2D$. Para sistemas con distorsiones rómbicas, pero con $|E| \leq |D|/3$, la separación en energía puede llegar a ser de $2\sqrt{D^2 + 3E^2}$ (Figura 6-5).

Figura 6-5: Niveles de energía relativos para un espín $S = 3/2$ y la contribución de desdoblamiento a campo cero rómbica ($|E/D| = 0, 1$).

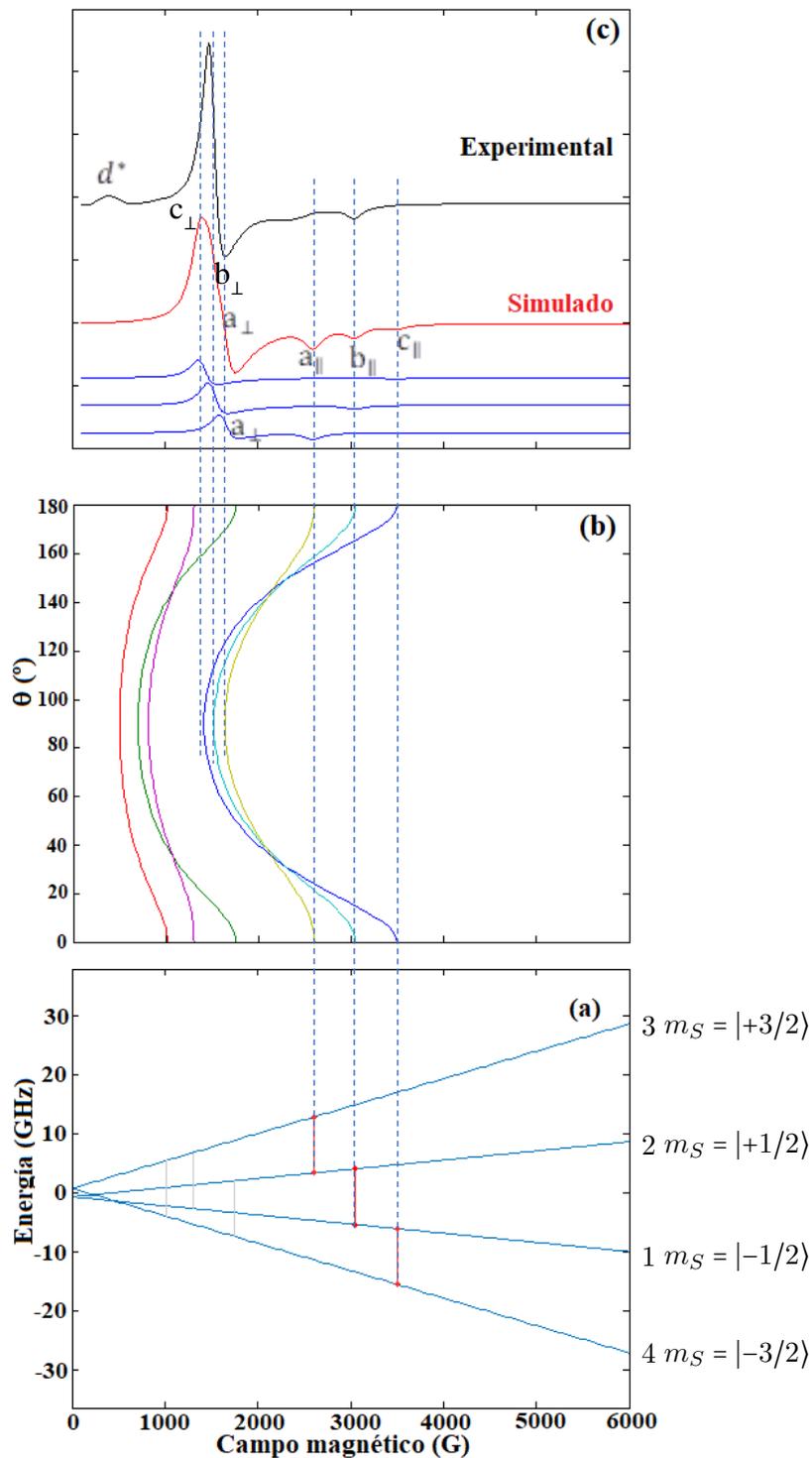


Nota: adaptado de Telser (2018).

En presencia de campo magnético externo, cada doblete degenerado es separado en energía y tres transiciones permitidas ($\Delta m_S = \pm 1$) entre los estados $|S, m_{S \text{ inicial}}\rangle \rightarrow |S, m_{S \text{ final}}\rangle$: $|3/2, -3/2\rangle \rightarrow |3/2, -1/2\rangle$, $|3/2, -1/2\rangle \rightarrow |3/2, +1/2\rangle$ y $|3/2, +1/2\rangle \rightarrow |3/2, +3/2\rangle$ pueden ocurrir.

La Figura 6-6(a) muestra el diagrama de niveles energético, para $\theta = 0$ (ángulo entre el campo magnético externo aplicado y la dirección de la componente z de D), en función del campo externo aplicado. Se muestran las posibles transiciones entre niveles energéticos vecinos (transiciones permitidas, en rojo) y las transiciones “prohibidas” en gris. Los niveles están enumerados del 1 al 4. Así, las 3 transiciones observadas ocurren entre los niveles 1–2, 2–3, 1–4. A esta figura se le suele llamar “levelplot”. Estas líneas resonantes pueden estudiarse en función del ángulo θ , como se muestra en la Figura 6-6(b). Las consideraciones simétricas exigen el mismo resultado para $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$, pero para valores intermedios hay corrimientos en la posición resonante. A la Figura 6-6(b) se le suele llamar **resfields**.

Figura 6-6: (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZCo5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Posición resonante de las líneas permitidas y prohibidas, ángulo θ entre el campo magnético externo aplicada y la dirección z de D . Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: $9,44148\text{ GHz}$. (c) Espectro medido y simulado.



Nota: elaboración propia.

Resolviendo la ecuación (6-3) con un valor del espín efectivo de $3/2$ para el Co^{2+} , y suponiendo ausencia del parámetro de desdoblamiento rómbico, E , se tiene que

$$\hat{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + D \left[S_z^2 - \frac{5}{4} \right] \quad (6-3)$$

La simulación del espectro se puede realizar usando la ecuación (6-3) y el `Easyspin`, como herramienta (Stoll & Schweiger, 2006), nativa de *Matlab*.

La Figura 6-6(c) muestra la comparación entre el espectro simulado (abajo) y el espectro medido (arriba) para la muestra ZCo5600. La coincidencia entre ambos espectros es notoria, indicando un buen ajuste. Esto permite enfatizar la tenencia de un espín efectivo $S = 3/2$ y obtener los valores del tensor g ($g_{\perp} = g_{1,2} = 4,41$ y $g_{\parallel} = g_3 = 2,21$), desdoblamiento a campo cero axial $D = 700 \text{ MHz}$ y ancho pico a pico ($lwpp$) de 15 G . Los parámetros de simulación para todas las muestras dopadas, se registran en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1: Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto.

Muestra	g_1	g_2	g_3	S	$D \text{ (MHz)}$	$D \text{ (}\cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}\text{)}$	Energía $(\cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1})$	$lwpp \text{ (G)}$
ZCo1600	4,43	4,43	2,2	$3/2$	700	2,34	4,68	15
ZCo2600	4,45	4,45	2,2	$3/2$	700	2,34	4,68	15
ZCo3600	4,34	4,34	2,21	$3/2$	700	2,34	4,68	15
ZCo4600	4,44	4,44	2,14	$3/2$	700	2,34	4,68	15
ZCo5600	4,44	4,44	2,21	$3/2$	700	2,34	4,68	15

Nota: elaboración propia.

Los valores de g varían muy poco dentro de la serie con el incremento de la relación molar de dopado x , indicando que el Co se aloja en el mismo ambiente cristalino local, independientemente de la concentración de este metal. El valor del parámetro D es igual para todas las muestras dopadas, evidenciando que los átomos de Co se introdujeron en la estructura del óxido de zinc en simetría axial no deformada. Esto quizás debido a que los iones de Co^{2+} y los iones de Zn^{2+} , tienen aproximadamente el mismo radio iónico. El ion Co^{2+} reemplazó al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina. El valor del ancho pico a pico ($lwpp$) muestra que el ensanchamiento isotrópico es el mismo para todas las muestras sintetizadas. Además, la coincidencia entre todas las señales

observadas experimentalmente y las simuladas, permite asegurar que ninguna de ellas se debe a donores superficiales y/o radicales libres: solo al Co.

En la Figura 6-6 se asocia cada señal característica del espectro a una transición entre niveles energéticos. Por ejemplo, si se considera solamente transición entre el par de niveles de energía 2-3, hay una transición que ocurre a $\theta = 0$, con campo resonante en aproximadamente 2600 G (marcada como a_{\parallel}). Cuando se incrementa θ , el campo de resonancia, asociado con esta transición puede aparecer en valores de campo más bajos, representado por la línea dorada en la Figura 6-6(b). Se alcanza un máximo de desplazamiento en $\theta = 90^\circ$ y se observa una transición con campo resonante de aproximadamente 1600 G (marcada como a_{\perp}). En resumen, el espectro en primera derivada asociado a la transición entre los niveles 2-3 ($|+3/2, +1/2\rangle \rightarrow |+3/2, +3/2\rangle$), corresponde a una contribución angular alrededor de $\theta = 0$ denotada como a_{\parallel} , y otra alrededor de $\theta = 90^\circ$ denominada a_{\perp} . Este procedimiento se hace para todos los pares de niveles de energía. Las señales marcadas como b_{\parallel} y c_{\parallel} están asociadas a transiciones entre los niveles 1-2 ($|+3/2, -1/2\rangle \rightarrow |+3/2, +1/2\rangle$) y 4-1 ($|+3/2, -3/2\rangle \rightarrow |+3/2, -1/2\rangle$) a una contribución angular alrededor de $\theta = 0$, mientras que las señales b_{\perp} y c_{\perp} son las correspondientes señales provenientes de una contribución angular alrededor de $\theta = 90^\circ$ para esas transiciones. Las Figuras 6-6(b), en azul, son los espectros simulados, que se obtienen para cada una de las posibles transiciones. Así pues, podría considerarse que la línea experimental observada en aproximadamente 1500 G, es el traslapamiento de las señales a_{\perp} , b_{\perp} y c_{\perp} , estas últimas también marcadas en la figura. Debido a la complejidad del problema, otra señal marcadas con *, se asocia a transiciones prohibidas y/o no alineadas con las direcciones de los ejes D o a orientación intermedia. Esta señal es caracterizada como d^* .

6.3 Óxido De Zinc Dopado Con Cromo ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$)

Los iones libres de Cr^{3+} tienen una configuración electrónica $[\text{Ar}]d^3$, es decir, tienen tres electrones desapareados, para un espín efectivo $S = 3/2$. El Hamiltoniano de espín \hat{H} es el mismo de la ecuación (6-2).

$$\hat{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2)$$

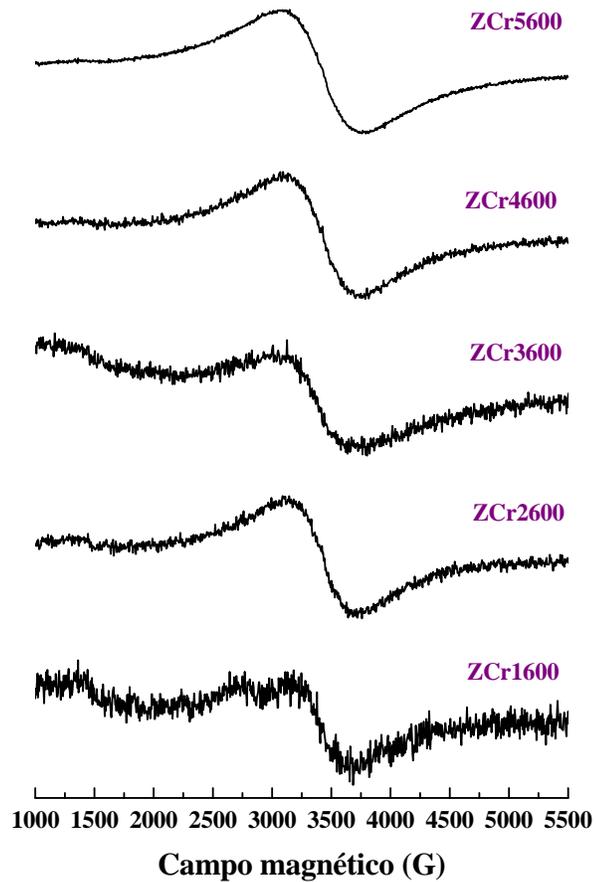
Aquí, D y E son los términos de campo cristalino axial y rómbico, respectivamente.

El orbital más bajo del ion Cr^{3+} libre es un singlete, el cual está cuatro veces degenerado. Una distorsión del campo cristalino local donde se encuentra alojado el Cr, contribuye a la

separación de este singlete en dos dobletes de Kramers: $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$. La separación de estos dobletes es $2D$. Aquí D representa el parámetro de separación a campo cero, para un campo cristalino axial. La degeneración de cada doblete solo puede ser levantada con la aplicación de un campo magnético externo, caso en el cual se observarían 3 posibles transiciones permitidas, correspondientes a transiciones entre los niveles energéticos $1 - 2$, $2 - 3$ y $4 - 1$ ($|-1/2\rangle \leftrightarrow |1/2\rangle$; $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ y $|-3/2\rangle \leftrightarrow |-1/2\rangle$ respectivamente). En un espectro en polvo, g_{\perp} es la componente visible (y g_{\parallel} está ausente). Cuando las tres transiciones están presentes, la separación entre las líneas externas es de $4D$. Sin embargo, normalmente se observa una sola línea resonante con un $g \sim 1,98$, para $D = 0$.

La Figura 6-7 muestra los espectros EPR medidos, a temperatura ambiente, en las muestras de ZnO, dopadas con Cr. Se observa solo una línea resonante con un $g \sim 1,97$ (Campo resonante = $3440 G$). La señal EPR de la muestra ZCr1600 es ruidosa y con algunos picos EPR no observados en las muestras dopadas con 2, 3, 4 y 5 % at. Lo anterior podría indicar que probablemente el Cr en la muestra ZCr1600 esté alojado en una configuración cristalina local distinta al que tiene el cromo en las muestras con nivel de dopado mayor. Al lado de esta línea ancha, se observan pequeñas líneas resonantes en todas las muestras, pero es la muestra ZCr1600 la que presenta otras líneas apreciables en campos resonantes de $1400 G$, $1880 G$, $2300 G$ y $2800 G$ aproximadamente.

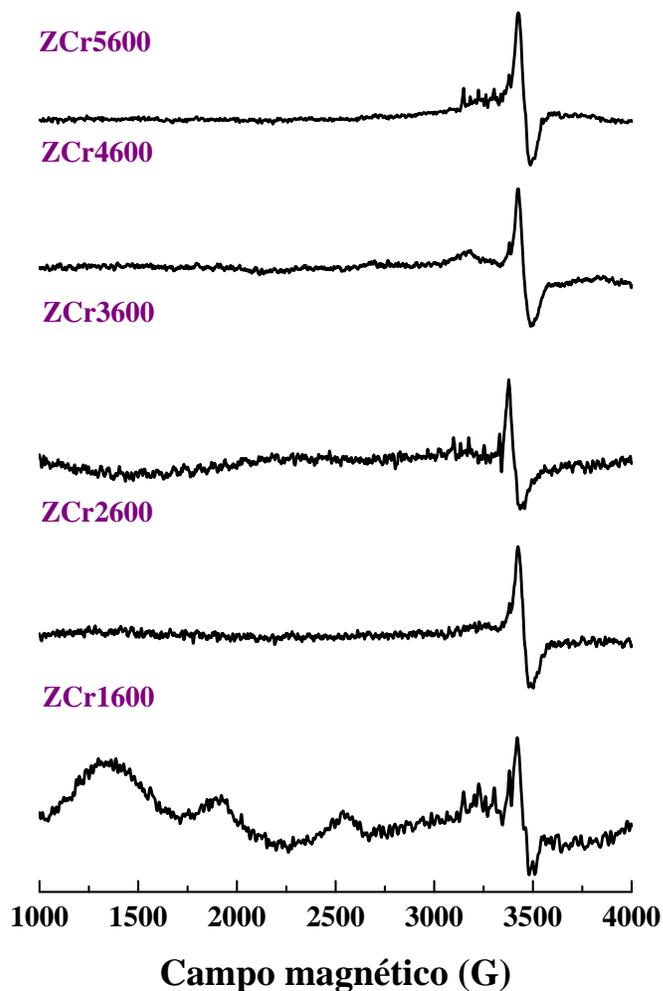
Figura 6-7: Espectros EPR medidos a temperatura ambiente de las muestras de óxido de zinc dopadas con cromo en función de la relación molar de dopado x .



Nota: elaboración propia.

Para mejorar la visualización de las líneas resonantes, se mide a bajas temperaturas. Estos espectros son mostrados en la Figura 6-8. El espectro a bajas temperatura de la muestra ZCr1600 es distinto a los registrados para las otras muestras dopadas, aunque todos muestran una línea resonante amplia en aproximadamente $g = 1,97$ (Campo resonante = 3442 G).

Figura 6-8: Espectros EPR medidos a 10 K en las muestras de óxido de zinc dopadas con cromo en función de la relación molar de dopado x .



Nota: elaboración propia.

6.3.1 Muestras ZCr_x600 $x = 2, 3, 4$ y 5 % at

La Figura 6-9(a) (levelsplit) muestra el diagrama de niveles energético de la muestra ZCr5600, para $\theta = 0$. Esta figura es representativa de todas las muestras ZnO dopadas con 2, 3, 4 y 5 % at. Se muestran las tres posibles transiciones entre niveles energéticos vecinos (transiciones permitidas, en rojo) y las transiciones “prohibidas” en gris. Ellas son las transiciones entre los niveles 2-3 ($|3/2, +1/2\rangle \leftrightarrow |3/2, +3/2\rangle$), 1-2 ($|3/2, -1/2\rangle \leftrightarrow |3/2, +1/2\rangle$) y 4-1 ($|3/2, -3/2\rangle \leftrightarrow |3/2, -1/2\rangle$). La Figura 6-9(b) es la figura resfields. Nuevamente, las consideraciones simétricas exigen el mismo resultado para $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$, pero para valores intermedios hay corrimientos

en la posición resonante. En la Figura 6-9(c) se muestra el espectro EPR del ZCr5600, medido y simulado. Los parámetros de simulación para esta muestra se registran en la Tabla 6-2. La simulación se hizo para un valor g isotrópico de 1,96 y valor de espín $S = 3/2$.

Tabla 6-2: Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con cromo.

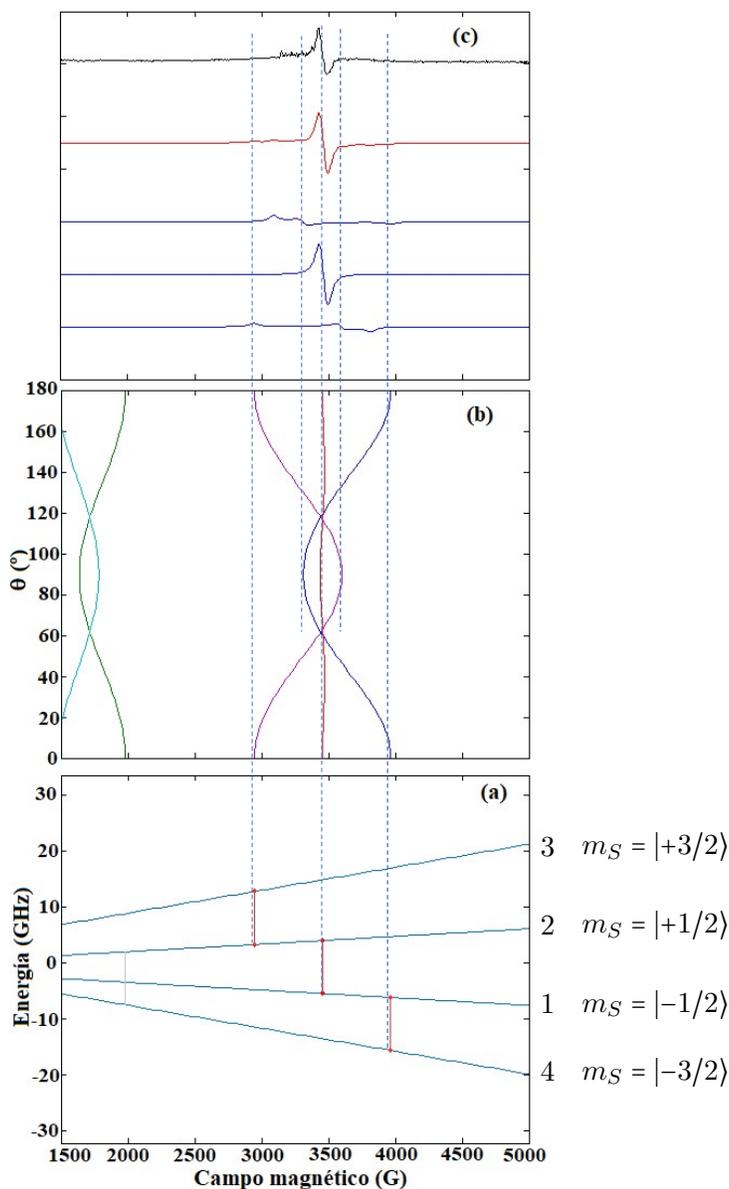
Muestra	g_1	g_2	g_3	S	$D (MHz)$	$E (MHz)$	$lwpp (G)$
ZCr1600	1,98	1,98	1,98	3/2	500	1500	5
ZCr2600	1,96	1,96	1,97	3/2	700	100	5
ZCr3600	1,96	1,96	1,97	3/2	700	100	5
ZCr4600	1,96	1,96	1,97	3/2	700	100	5
ZCr5600	1,96	1,96	1,96	3/2	700	100	5

Nota: elaboración propia.

Los resultados sugieren que la simetría en la que se encuentra alojado el Cr^{3+} , en la matriz de ZnO, es axial, con una casi despreciable deformación rómbica. Esto está soportado porque los valores de E son distintos de cero, aun cuando los valores de D son mucho mayores a los valores de E , en todas las muestras (700 MHz y 100 MHz, respectivamente). Todas las señales obtenidas en el espectro simulado, son las que aparecen en el espectro experimental, incluidas las pequeñas líneas cercanas a la línea intensa ubicada en $H_{res} \sim 3300 G$. En ninguna de las muestras sintetizadas se observaron señales EPR asociadas a donores superficiales.

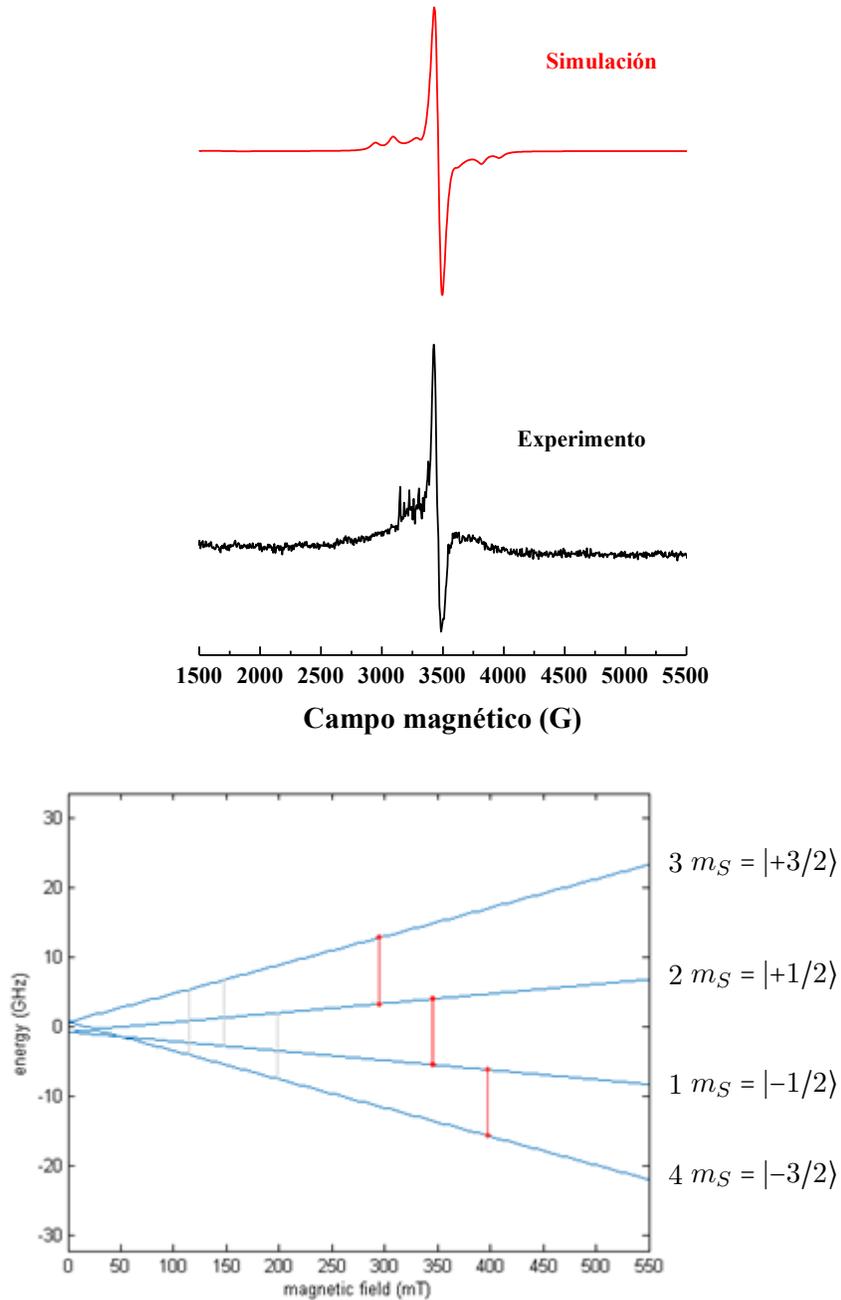
En la Figura 6-9 se asocia cada señal característica del espectro a una transición entre niveles energéticos. Por ejemplo, la señal intensa observada en aproximadamente 3400 G, se debe a la transición entre los niveles energéticos 1-2 ($|3/2, -1/2\rangle \rightarrow |3/2, +1/2\rangle$). Es una señal isotrópica. Las pequeñas señales al lado izquierdo de la señal intensa (ver Figura 6-10 ampliada), se deben a transiciones anisotrópicas entre los niveles 2-3 ($|3/2, +1/2\rangle \rightarrow |3/2, +3/2\rangle$) y 4-1 ($|3/2, -3/2\rangle \rightarrow |3/2, -1/2\rangle$). Las Figuras 6-9(c), en azul, son los espectros simulados, que se obtienen para cada una de las posibles transiciones.

Figura 6-9: (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZCr5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función `resfields`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color rosa. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZCr5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función `pepper` de *Easyspin* y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-2). Las líneas azules muestran las transiciones asociadas entre cada nivel energético.



Nota: elaboración propia.

Figura 6-10: Espectro EPR experimental para la muestra ZCr5600, medido a 10 K (color negro, abajo) y simulado (color rojo, arriba, realizada con la función *pepper* de *Easyspin* y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-2)).



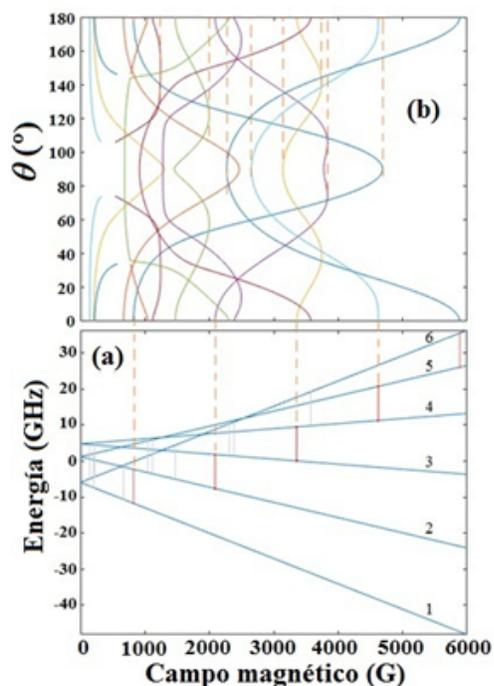
Nota: elaboración propia.

Las señales observadas en las muestras con nivel de dopaje 2, 3, 4 y 5 % at de Cr, también están presentes en la muestra con dopaje al 1 % de Cr, pero esta última muestra presenta otras señales que no se han podido explicar. Lo más probable es que el Cr en esta muestra esté en una configuración cristalina local distinta al que tiene el cromo en las muestras con nivel de dopado mayor y por ello tenga valores de D y E muy distintos que dan una anisotropía compleja. También es probable que esas señales se asocien a transiciones prohibidas y/o no alineadas con las direcciones de los ejes D o a orientaciones intermedias.

6.4 Óxido De Zinc Dopado Con Hierro ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$)

Los iones Fe^{3+} ($3d^5$) tienen un estado fundamental ${}^6A_1(S)$ y espín $S = 5/2$. El orbital más bajo del ion Fe^{3+} libre es un singlete, el cual está seis veces degenerado. Una distorsión axial del campo cristalino local, donde se encuentra el ión, separa este singlete en tres dobletes de Kramers: $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$. Finalmente, la degeneración de cada doblete es levantada con la aplicación de un campo magnético externo. La Figura 6-11(a) muestra el diagrama de niveles energético, para $\theta = 0$ (ángulo entre el campo magnético externo aplicado y la dirección de la componente z de D), en función del campo externo aplicado. Se muestran las posibles transiciones entre niveles energéticos vecinos (transiciones permitidas, en rojo) y las transiciones “prohibidas” en gris. Los niveles están enumerados del 1 al 6. Así, las 5 transiciones observadas ocurren entre los niveles 1–2, 2–3, 3–4, 4–5 y 5–6. Estas líneas resonantes pueden estudiarse en función del ángulo θ , como se muestra en la figura 6-11(b). Las consideraciones simétricas exigen el mismo resultado para $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$, pero para valores intermedios hay corrimientos en la posición resonante tan grandes como unos miles de gauss. A la Figura 6-11(b) se le suele llamar **resfields**.

Figura 6-11: (a) Diagrama de niveles de energía y transiciones de resonancia para $\theta = 0$ en función del campo magnético, calculado por la función `levelsplot`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Las líneas punteadas marcan la posición de las transiciones permitidas. Los números 1–6 denotan los niveles de energía. (b) Posiciones de las líneas resonantes en función de θ , calculado por la función `resfields`.



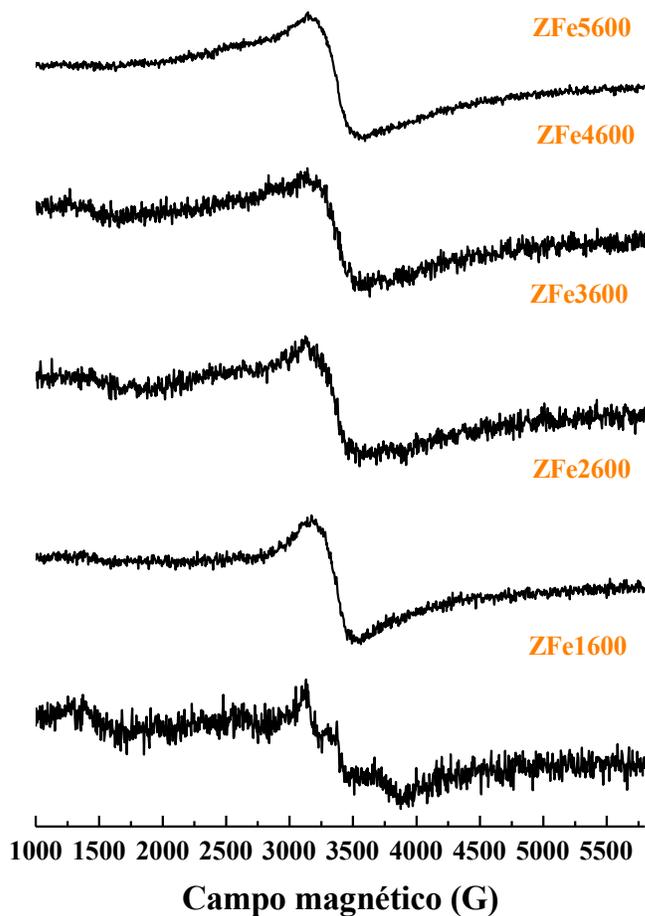
Nota: modificado de Acosta–Humánez et al. (2021).

6.4.1 Mediciones A Temperatura Ambiente

En la Figura 6-12 se muestran los espectros EPR de todas las muestras de óxido de zinc dopado con hierro, medidos a temperatura ambiente. Para el caso de la muestra con la menor cantidad de hierro, ZFe1600, la señal EPR se ve muy afectada por el ruido, es decir es una señal débil pero es una señal característica de este metal, en la estructura del ZnO, como también fue reportado por Reddy et al. (2012). A esta temperatura de medición, es difícil realizar la caracterización plena del material.

La Figura 6-12 muestra el espectro EPR para la muestra con mayor concentración de hierro (5 % at.). Se observa una señal menos ruidosa, más definida y centrada alrededor de 3300 G. Si bien esta señal ancha ya ha sido reportada en la literatura, atribuida a átomos de Fe^{3+} (Limaye et

Figura 6-12: Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con hierro en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente.



Nota: elaboración propia.

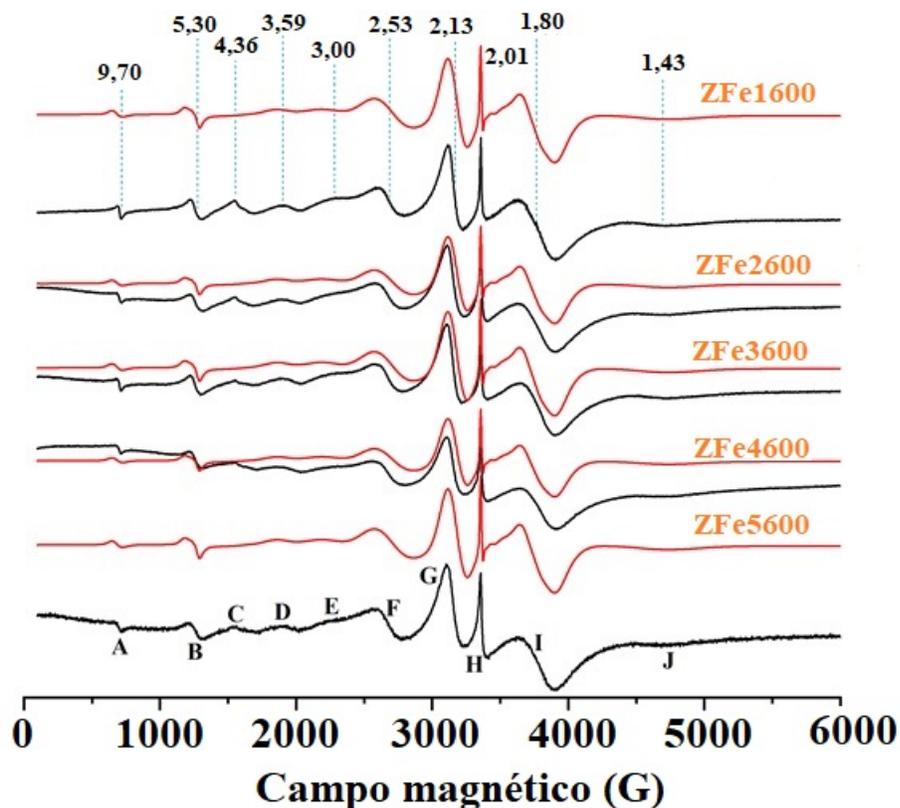
al., 2011), con la señal obtenida a temperatura ambiente para esta muestra, no es posible obtener información sobre la simetría local de los átomos de hierro en ella. Se hace necesario entonces, realizar mediciones a baja temperatura.

6.4.2 Mediciones A Baja Temperatura

En la Figura 6-13 se muestran los espectros de EPR medidos a 10 K (color negro) y simulados (color rojo) para todas las muestras de óxido de zinc dopado con hierro a todos los valores de la relación molar de dopado x . Todos los espectros son muy similares y muestran las mismas diez señales, con valores de g desde 1,43 (señal **J**) hasta 9,70 (señal **A**). Otra característica,

que está presente en todas las muestras, es la señal a un valor de $g \approx 2,01$ (**H**).

Figura 6-13: Espectros EPR medidos (color negro) y simulado (color rojo) para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro en función de la relación molar de dopado x . Los valores en la parte superior de la gráfica son los valores de g , denominadas con las letras **A–J**.



Nota: modificado de Acosta–Humánez et al. (2021).

El Hamiltoniano de espín \hat{H} , usado para identificar el metal en su ambiente cristalino, es el mismo registrado en la ecuación (6-2), pero con un g isotrópico. Se tiene así:

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = g\beta\mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (6-4)$$

Nuevamente, S es el espín del sistema, g es el valor de g isotrópico y β es el magnetón de Bohr. El primer término de la ecuación (6-4) representa la interacción Zeemann electrónica, la interacción del operador de espín $S = (S_x, S_y, S_z)$, con el campo magnético externo aplicado \mathbf{H} . Los dos últimos términos de esta ecuación representan el desdoblamiento a campo cero (*Zero Field Splitting*, ZFS) de segundo orden, parametrizados por los parámetros D y E . Es habitual definir

los valores principales del tensor \mathbf{D} tal que:

$$\text{Tr}(\mathbf{D}) = D_x + D_y + D_z = 0 \quad (6-5)$$

$$|D_z| \leq |D_y| \leq |D_x| \quad (6-6)$$

En este caso, $D_x = -D/3 + E$, $D_y = -D/3 - E$ y $D_z = 2D/3$. Luego, la relación E/D es siempre positiva y está en el intervalo entre 0 y $1/3$.

Los parámetros de ensanchamiento tienen en cuenta modelos tanto isotrópicos como anisotrópicos. El parámetro que describe el ensanchamiento isotrópico es el ancho pico a pico (*lwpp*, linewidth *peak-to-peak*), en unidades de campo magnético, y su uso es requerido para la deconvolución del espectro, con una forma de línea Lorentziana o Gaussiana. El término ‘pico a pico’ es la distancia entre los valores máximo y mínimo de la primera derivada de la línea. Para los materiales aquí estudiados, solo la deconvolución Lorentziana es usada. El ensanchamiento anisotrópico se describe mediante los valores escalares de los parámetros de desdoblamiento a campo cero de simetría axial, D , y de simetría rómbica E , denominados por `Easyspin` $D\text{Strain}$ y $E\text{Strain}$. En este trabajo se usa la notación ΔD y ΔE , respectivamente, y están expresados en unidades de frecuencia o energía. Ellos representan el ancho a la altura media (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) de los parámetros mencionados anteriormente. En el caso de las muestras de óxido de zinc dopado con hierro, las distribuciones ΔD y ΔE no se consideran correlacionadas (Acosta–Humánez et al., 2021).

La simulación de estos espectros se realiza con la ayuda del Hamiltoniano de espín descrito en la ecuación (6-4). Los parámetros de simulación se registran en la Tabla 6-3. Existe concordancia entre el espectro medido y el simulado, para todos los valores de x . El único componente espectral, no asociado al Hamiltoniano usado para simular el sistema, es la señal con valor de $g \approx 4,36$ (C), la cual podría estar asociada a átomos de Fe^{3+} en simetría rómbica (Acosta–Humánez et al., 2021). Como los parámetros de desdoblamiento a campo cero, registrados en la Tabla 6-3, satisfacen la condición $E/D \ll 1$ (o $E \approx 0$), se puede concluir que el tensor \mathbf{D} tiene aproximadamente una simetría axial, con valores $D_{\perp} = D_x = D_y = -D/3$ y $D_{\parallel} = D_z = 2D/3$ (Acosta–Humánez et al., 2021) (Ver Tabla 6-3).

En ninguno de los espectros mostrados en la Figura 6-13 se observa una señal ancha localizada a un valor de $g \approx 2,1$ y un ancho de línea de 1250 G , como ha sido reportado en los trabajos de Misra *et al.* y Zhou (Acosta–Humánez et al., 2021; Misra et al., 2014; Zhou & Kitilstved, 2015). Ačkögöz et al. (2014) han comentado que la aparición de esta señal ancha podría

Tabla 6-3: Parámetros de simulación obtenidos que mejor ajustaron con el Hamiltoniano de la ecuación (6-4), para todas las muestras dopadas con Fe.

Parámetro	Valor
g	2,01
D	-1780 MHz
E	-90 MHz
ΔD	720 MHz
ΔE	90 MHz
$lwpp$	5,0 G
D_{\parallel}	-593,3 MHz
D_{\perp}	-1186,7 MHz
Frecuencia microondas	9,439 GHz

Nota: modificado de Acosta-Humánez et al. (2021).

atribuirse a la presencia de interacciones ferromagnéticas entre los cationes de hierro o la presencia de óxido de hierro(III), en Fe_2O_3 , como una fase secundaria. Esta última podría formarse en los límites de la frontera del grano durante el proceso de síntesis de los materiales (Açkgöz et al., 2014; Acosta-Humánez et al., 2021). Al no observarse esta señal en nuestras muestras, indica que el compuesto es de una sola fase y que el hierro está perfectamente diluido en toda la matriz de ZnO , despreciando las posibles interacciones entre iones vecinos. La señal observada a $g \approx 4,36$, posiblemente atribuida al Fe^{3+} en simetría rómbica, podría indicar la existencia de estructuras adicionales en los materiales sintetizados, sin embargo, esta señal resonante asimétrica no se desplaza ni ensancha con el incremento de la concentración de Fe. Si bien este hecho es relativamente importante, no se profundizó sobre ello. Todas las demás señales observadas en el espectro, han sido asignadas a iones Fe^{3+} aislados, localizados en sitios axialmente distorsionados. La amplia distribución de los parámetros de desdoblamiento a campo cero, caracterizados por un valor grande en ΔD , podría ser debido a la gran razón superficie/volumen de las partículas, así como a la gran diferencia entre los radios iónicos del Fe^{3+} y del Zn^{2+} (Acosta-Humánez et al., 2021) (valores registrados en la Sección 2.1.3). Zhou and Kittilstved (2015) reportaron que estos dos hechos podrían causar tensiones en la estructura y consecuentemente variaciones estructurales en los lugares de los centros

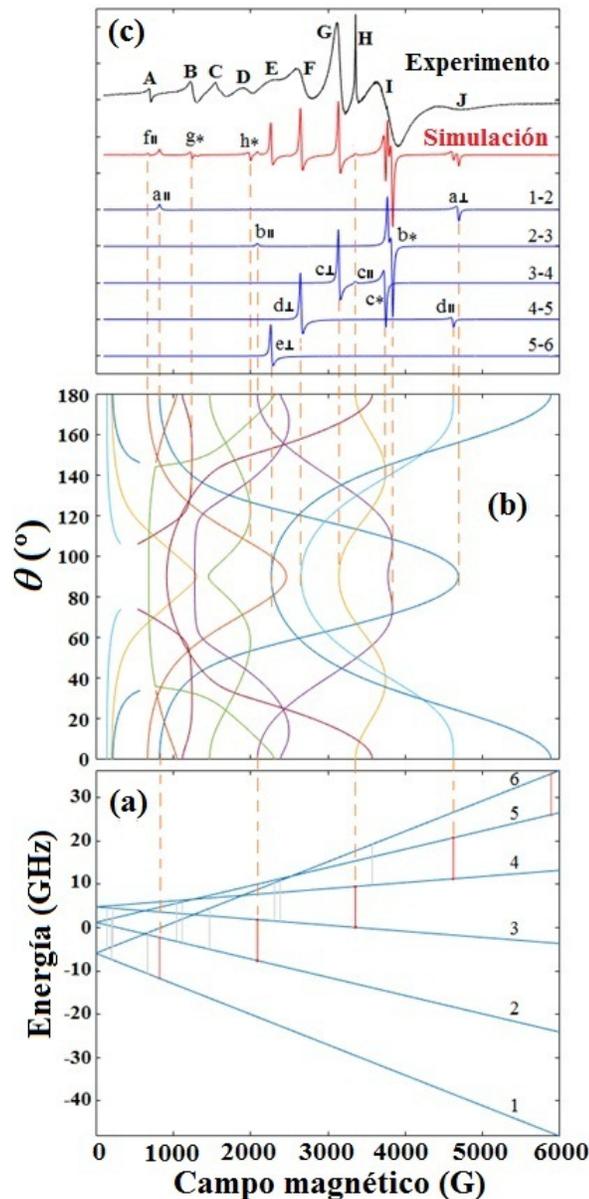
paramagnéticos, lo que produciría ensanchamientos en la forma de línea de EPR (Acosta–Humánez et al., 2021).

Hasta ahora, los esfuerzos se han concentrado en establecer un modelo en el que todos los espectros EPR puedan simularse, razonablemente bien, mediante un único conjunto de parámetros del hamiltoniano de espín más simple posible. Este enfoque se utiliza debido a que la simulación de estos espectros EPR constituye un desafío considerable de muchos parámetros, especialmente si se incluyen términos del desdoblamiento a campo cero de orden superior en el Hamiltoniano de espín, por lo que el enfoque será dar una interpretación de los espectros simulados asignando cada característica observada a transiciones específicas entre los niveles de energía de los iones de Fe^{3+} en un entorno axialmente simétrico. La asignación de las características espectrales permite establecer, a partir de los datos experimentales disponibles, una estrategia eficiente para la determinación del Hamiltoniano de espín y los parámetros de ensanchamiento de línea (Acosta–Humánez et al., 2021).

La Figura 6-14, es casi igual a la Figura 6-13, pero con los espectros simulados y medidos. En ella se asocia cada señal característica del espectro a una transición entre niveles energéticos. Por ejemplo, si se considera solamente transición entre el par de niveles de energía 1–2, hay una transición que ocurre a $\theta = 0$, con campo resonante en aproximadamente 820 G (marcada como a_{\parallel}). Cuando se incrementa θ , el campo de resonancia asociado con esta transición, puede aparecer en valores de campo más grandes, representado por la línea azul en la Figura 6-14. Se alcanza un máximo de desplazamiento en $\theta = 0$ y se observa una transición con campo resonante de aproximadamente 4670 G (marcada como a_{\parallel}) (Acosta–Humánez et al., 2021). En resumen, el espectro en primera derivada asociado a la transición entre los niveles 1–2, corresponde a una contribución angular alrededor de $\theta = 0$ denotada como a_{\parallel} , y otra alrededor de $\theta = 90^\circ$ denominada a_{\perp} . Este procedimiento se hace para todos los pares de niveles de energía, y es mostrado en la Figura 6-14(c). Debido a la complejidad del problema, otras señales marcadas con $*$, se asocian a transiciones prohibidas y/o no alineadas las direcciones de los ejes D o a orientaciones intermedias. Estas señales son caracterizadas como b^* , c^* , g^* y h^* (Acosta–Humánez et al., 2021).

A partir de estos cálculos, es evidente entonces que cada una de las señales encontradas en el espectro experimental, están asignadas a transiciones entre niveles energéticos. Ellas son denotadas con las letras **A–J**, en la Figura 6-14(c), **A** (f_{\parallel}), **B** (g_{\perp}), **D** (h^*), **E** (e_{\perp}), **F** (d_{\perp}), **G** (c_{\perp}), **H** (c_{\parallel}), **I** (c_{\perp}, b_{\perp}) y **J** (d_{\parallel}, a_{\perp}) Sin embargo, las amplitudes de las señales simuladas no encajaron con la intensidad de la señal experimental. Por ejemplo, la señal experimental **H** ($g \approx 2$), el cual es

Figura 6-14: (a) Diagrama de niveles de energía y transiciones de resonancia para $\theta = 0$ en función del campo magnético, calculado por la función *levelsplot*. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Las líneas punteadas marcaron la posición de las transiciones permitidas. Los números 1–6 denotaron los niveles de energía. (b) Posiciones de las líneas resonantes en función de θ , calculado por la función *resfields*. (c) Espectro EPR medido de la muestra ZFe1600 (color negro) y el espectro EPR simulado (color rojo) sujeto a pequeños valores de ensanchamiento isotrópico y ausencia de tensiones. En color azul están graficados las contribuciones parciales simuladas de las transiciones permitidas provenientes de los pares de energía, como se calculó usando la función *pepper*.



Nota: modificado de Acosta-Humánez et al. (2021)

un pico agudo prominente, se asignó a una transición débil en el espectro simulado ($c \parallel$).

Para entender estas discrepancias, es necesario tener en cuenta los efectos causados por las tensiones de manera específica. Finalmente, es de anotar que la escogencia del signo de D es arbitraria y está de acuerdo con la literatura (Zhou & Kittilstved, 2015). Si el signo se cambia a positivo, los niveles de energía en la Figura 6-14(a) se invierten, tal que el nivel 1 se vuelve el más energético y el nivel 6 el menos energético, pero los campos magnéticos resonantes en la Figura 6-14(b) y todos los espectros en la Figura 6-14(c) permanecen sin cambios (Acosta-Huménez et al., 2021).

6.5 Óxido De Zinc Dopado Con Manganeso ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$)

Los átomos de manganeso son uno de los metales de transición más estudiados por resonancia paramagnética electrónica. Se han reportado estudios EPR para Mn en proteínas (Misra, 2006), materiales organometálicos dopados como el bromuro de tiourea potasio (PTB): $\text{K}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]\text{Br}_4:\text{Mn}^{2+}$ (Sudhakar Reddy et al., 2005), y por supuesto, estructuras de óxido de zinc dopadas con este metal de transición (Alaria et al., 2006; Jayakumar et al., 2006; Toloman et al., 2013).

Los iones libres de Mn^{2+} tienen una configuración electrónica $[\text{Ar}]d^5$, es decir, tiene cinco electrones desapareados, para un espín efectivo $S = 5/2$. A diferencia de los otros elementos dopantes aquí estudiados, el ^{55}Mn tiene un espín nuclear $I = 5/2$ que provoca una interacción hiperfina, del tipo, $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$, la cual proviene de las interacciones entre el núcleo magnético y el espín del electrón. A es el parámetro de acoplamiento hiperfino e \mathbf{I} es el operador de espín nuclear.

Al Hamiltoniano de espín \hat{H} de la ecuación (6-2) hay que sumarle entonces el término $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$

$$\hat{H} = \beta (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}) + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E (S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \quad (6-7)$$

Aquí, D y E nuevamente son los términos de campo cristalino axial y rómbico, respectivamente. Los sistemas con $S > 2$ pueden mostrar efectos de ZFS de cuarto orden y no solo los términos de segundo orden mostrados en la ecuación (6-7). El hamiltoniano es ahora más complejo y podría escribirse como:

$$\hat{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{35}{12} \right) + E (S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \frac{a}{6} \left[\hat{S}_\xi^4 + \hat{S}_\eta^4 + \hat{S}_\zeta^4 - \frac{707}{16} \right] + \frac{7F}{36} \left[\hat{S}_z^4 + \left(\frac{95}{12} \right) \hat{S}_z^2 + \frac{81}{16} \right] \quad (6-8)$$

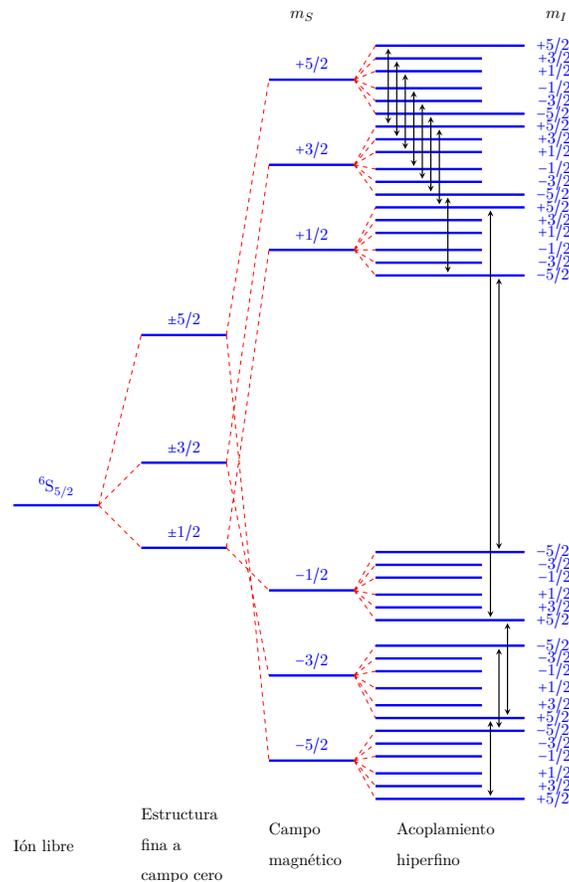
Donde los parámetros a y F son los parámetros de separación a campo cero cúbico (tetragonal y trigonal) de cuarto orden (Abragam & Bleaney, 1970; Acosta-Huménez et al., 2019; Böttcher

et al., 2015; Černý, 1992; Lorenz et al., 2014). Usaremos en este trabajo este hamiltoniano para obtener mejores resultados de identificación de la simetría local en la que se encuentra el ión Mn.

El orbital más bajo del ion Mn^{2+} libre es un singlete, el cual está seis veces degenerado. Una distorsión del campo cristalino local donde se encuentra alojado el Mn^{2+} , separa este singlete en tres dobletes de Kramers: $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ y $\pm 1/2$. La degeneración de cada doblete solo puede ser levantada con la aplicación de un campo magnético externo. Cuando esto ocurre, se observan pues, 6 niveles energéticos (Figura 6-15), que a su vez se desdoblan, por la interacción hiperfina entre electrones y núcleos, en 6 subniveles. Cada uno de estos subniveles tiene números cuánticos $|m_S, m_I\rangle$, como se muestra en la figura.

Se tiene así, teóricamente, 30 líneas resonantes, asociadas a transiciones entre los niveles energéticos con $|m_S, m_I\rangle$, que satisfagan las condiciones resonantes $\Delta m_S = 1$ y $\Delta m_I = 0$. Pueden verse como 5 bloques de 6 transiciones cada uno, que satisfacen las condiciones arriba expuestas.

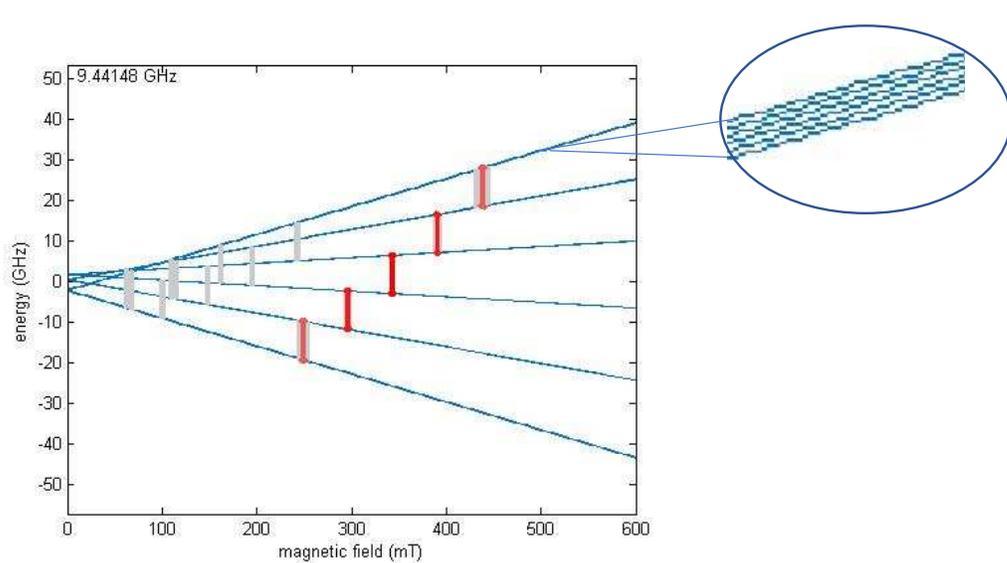
Figura 6-15: Diagrama esquemático de los niveles de energía para el ion Mn^{2+} .



Nota: modificado de Sudhakar Reddy et al. (2005).

La Figura 6-16 es un diagrama más elaborado de los niveles de energía de Mn, pues se nota la linealidad entre las diferencias de energía entre niveles energéticos y el campo magnético externo aplicado. El recuadro ampliado muestra la separación de cada nivel energético en los 6 subniveles, debido a la interacción hiperfina.

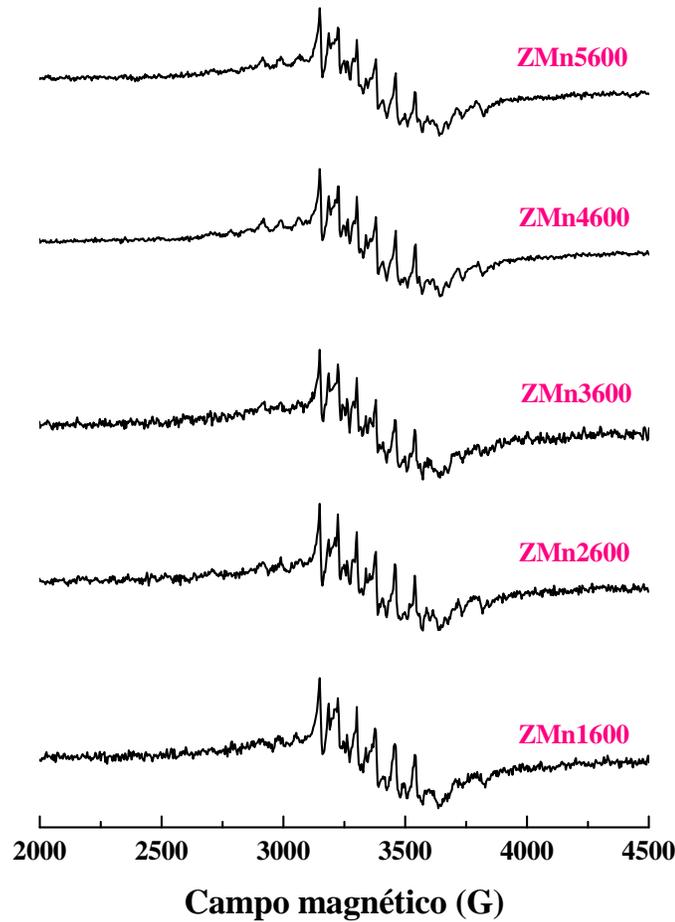
Figura 6-16: Diagrama esquemático de los niveles de energía para el ion Mn^{2+} .



Nota: elaboración propia.

La Figura 6-17 muestra el espectro EPR obtenido las muestras de ZnO dopadas con Mn, a todas las concentraciones molares estudiadas. Se observan 6 líneas resonantes de gran intensidad y otras líneas menores, pero no muy bien resueltas. Debido a la baja resolución de los espectros, ocasionado por la temperatura de medición (ambiente), no es posible analizar la simetría local donde se encuentran alojados los átomos de Mn. Así pues, es necesario realizar las mediciones a baja temperatura.

Figura 6-17: Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con manganeseo en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente.

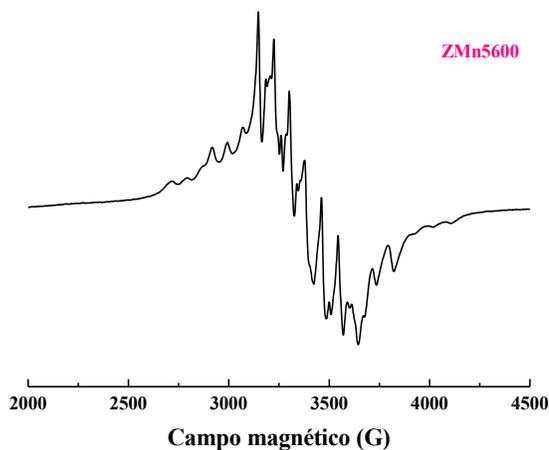


Nota: elaboración propia.

6.5.1 Medición A Baja Temperatura

El espectro EPR para la muestra ZMn5600, medido a 10 K, se muestra en la Figura 6-18. Algunas de las líneas pueden ser resultado del traslapamiento de muchas líneas de menor intensidad (Acosta-Huménez et al., 2019). Los espectros EPR para las muestras de ZnO dopadas con manganeseo restantes son de forma similar.

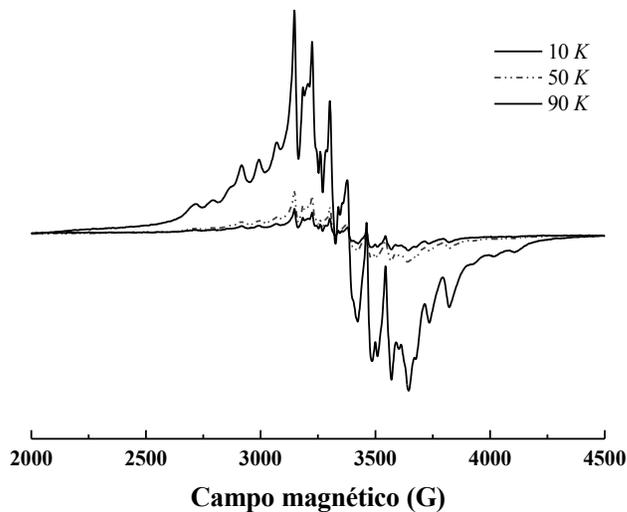
Figura 6-18: Espectro EPR medido a 10 K para la muestra ZMn5600.



Nota: elaboración propia.

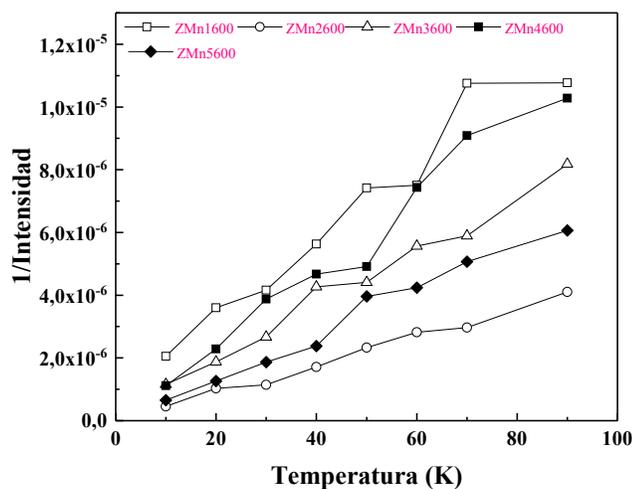
La Figura 6-19 muestra los espectros EPR medidos a tres temperaturas diferentes para la muestra ZMn5600. La intensidad de la señal disminuye notablemente cuando la temperatura de medición incrementa; por ello fue necesario realizar las simulaciones, para las señales obtenidas, a 10 K. La intensidad de la señal fue calculada a partir de la doble integral de la señal de EPR, en rangos de campo fijos, y el inverso de este valor, graficado en función de la temperatura de medición y la concentración de dopado (Figura 6-20).

Figura 6-19: Espectros EPR medidos a diferentes temperaturas para la muestra ZMn5600.



Nota: modificado de Acosta-Huménez et al. (2019).

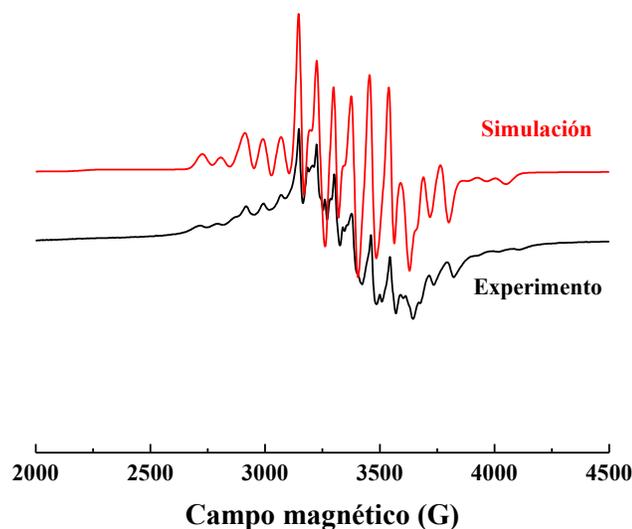
Figura 6-20: Inverso de la línea EPR integrada en función de la temperatura, para todas las muestras dopadas. Las líneas se usaron como guía óptica.



Nota: modificado de Acosta-Huménez et al. (2019).

La Figura 6-21 muestra la simulación del espectro EPR para la muestra ZMn5600, medida a 10 K. Se elige este espectro para la simulación debido a que es el más intenso de los espectros, como se muestra en la Figura 6-19. Las simulaciones para las otras muestras dopadas son similares. El Hamiltoniano de espín usado es el que se muestra en la ecuación (6-7).

Figura 6-21: Espectro EPR medido a 10 K y simulado para la muestra ZMn5600.



Nota: modificado de Acosta-Huménez et al. (2019).

El parámetro hiperfino A fue de -207 MHz , para todas las simulaciones. El signo negativo del parámetro A está asociado a la variación del espacio hiperfino debido a efectos de segundo orden (Abragam & Bleaney, 1970); en el capítulo 3 de esta referencia puede encontrarse con rigor matemático dicha explicación. Las simulaciones fueron realizadas varias veces, mostrando que la variación en la interacción hiperfina no mejoraba el ajuste. Esto podría asociarse al ensanchamiento de la señal, haciendo que no sea importante cualquier variación en el espectro EPR cuando se cambia dicho valor. Las simulaciones revelaron un parámetro de desdoblamiento a campo cero D de -650 MHz , con ancho de distribución anisotrópica ΔD alrededor de 80 MHz . El valor de E obtenido fue cero ($E = 0$), pero un ancho de distribución anisotrópica ΔE de 20 MHz . Este último da cuenta de la posible distorsión rómbica de la simetría local axial en la que se encuentra el ion Mn (Acosta–Humánez et al., 2019). Los parámetros D y ΔE están dentro de lo reportado para los iones Mn^{2+} incorporados en los sitios de los iones Zn^{2+} de la estructura del ZnO (Acosta–Humánez et al., 2019; Lorenz et al., 2014). El parámetro D es constante, indicando que los iones Mn^{2+} están en la misma simetría geométrica independientemente de su concentración en el ZnO ocupando lugares con simetría local axial rómbicamente distorsionada. Los parámetros de simulación para esta muestra se registran en la Tabla 6-4.

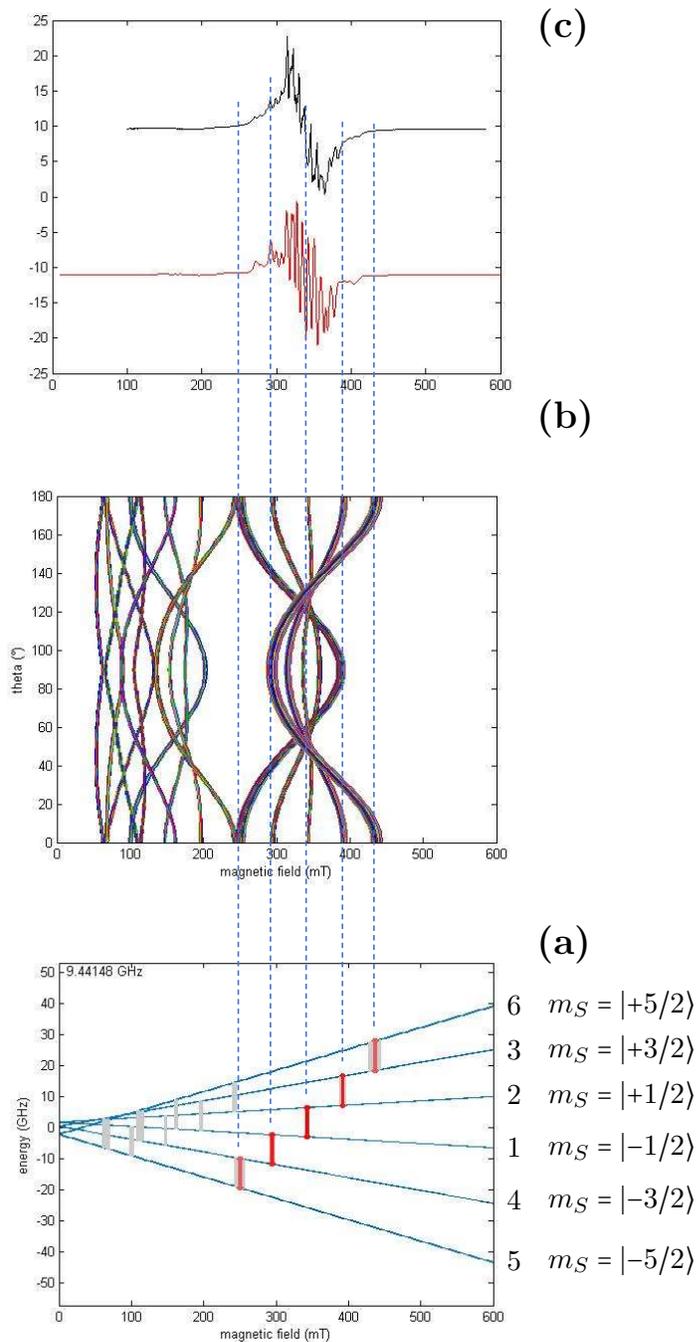
Tabla 6-4: Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopado con manganeso.

Muestra	g_1	g_2	g_3	$\Delta D \text{ (MHz)}$	$\Delta E \text{ (MHz)}$	$a \text{ (MHz)}$	$F \text{ (MHz)}$
ZMn1600	1,992	2,016	1,965	81,7	24	13,5	7,7
ZMn2600	1,968	2,015	1,956	89,0	25	22,9	6,9
ZMn3600	2,034	1,995	2,002	70,9	20	17,9	7,7
ZMn4600	1,986	2,026	1,974	82,0	20	17,2	8,1
ZMn5600	1,971	2,007	1,973	83,0	22	12,9	6,8

Nota: modificado de Acosta–Humánez et al. (2019).

La Figura 6-22(a) (`levelsplot`) muestra el diagrama de niveles energéticos de la muestra ZMn5600, para $\theta = 0$. Esta figura es representativa de todas las muestras de ZnO dopadas con 1, 2, 3, 4 y 5 % at. de Mn. Se muestran las cinco posibles transiciones entre niveles energéticos vecinos (transiciones permitidas, en rojo) y las transiciones “prohibidas” en gris.

Figura 6-22: (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZMn5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función `resfields`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZMn5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función `pepper` de `Easyspin` y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-8)). A usado fue pequeño ($A = 20$ G).



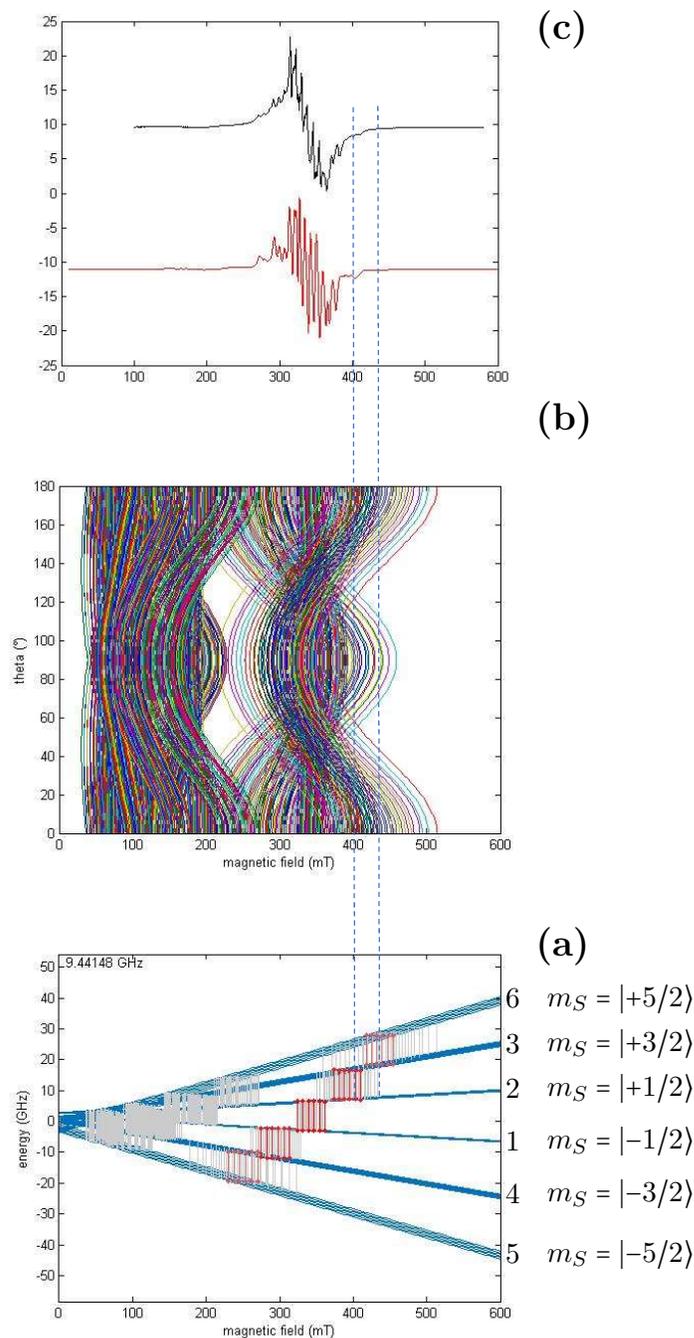
Nota: elaboración propia.

Se ha tomado valores de A muy pequeños, para que se pueda visualizar los niveles de energía. Con los valores de A obtenidos en la simulación, los niveles obtenidos son como en la Figura 6-23(a). Es importante destacar el hecho de que g es anisotrópico, pero la diferencia entre estos valores no supera el 4 %, por lo que en la literatura se toma el valor de g como isotrópico, con un valor cercano al del electrón libre ($g_{\text{electrón libre}} = 2,0023$) (Acosta-Humánez et al., 2019). El valor de espín usado fue $S = 5/2$. Las transiciones ocurren entre los niveles niveles (5-4) $|-5/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$, (4-1) $|-3/2\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$, (1-2) $|-1/2\rangle \rightarrow |1/2\rangle$, (2-3) $|1/2\rangle \rightarrow |-3/2\rangle$ y (3-6) $|3/2\rangle \rightarrow |5/2\rangle$.

La Figura 6-22(b) es la figura `resfields`. Nuevamente, las consideraciones simétricas exigen el mismo resultado para $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$, pero para valores intermedios hay corrimientos en la posición resonante. En la Figura 6-22(c) se muestra el espectro EPR del ZMn5600, medido y simulado. Los parámetros de simulación para esta muestra se registran en la Tabla 6-4. Lo anterior es para los valores de A pequeños, para que se pueda visualizar los niveles de energía en función del ángulo θ .

Con los valores de A obtenidos en la simulación, los niveles obtenidos son como en la Figura 6-23(b). Claramente en estas figuras “reales” es posible asignar una línea del espectro simulado, a una transición entre niveles energéticos a ángulo cero o a ángulo 90° , pero no sería visible.

Figura 6-23: (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZMn5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función `resfields`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZMn5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo, realizada con la función `pepper` de `Easyspin` y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-8)). A usado es el obtenido en la simulación de espectro.



Nota: elaboración propia.

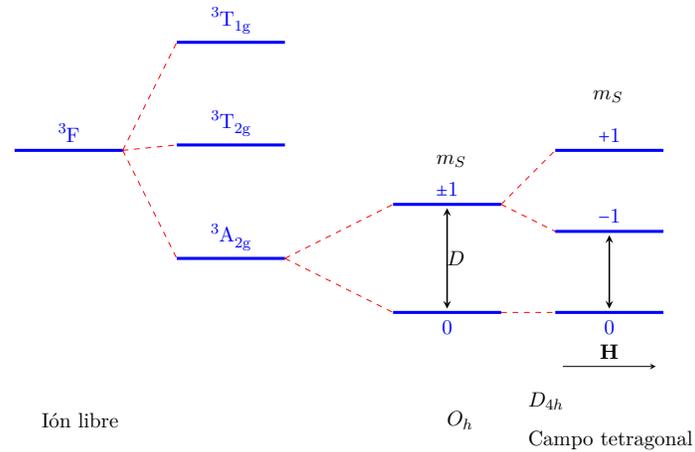
6.6 Óxido De Zinc Dopado Con Níquel ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$)

Los iones Ni^{2+} ($3d^8$) tienen un estado fundamental ${}^3T_1(F)$ y espín $S = 1$. Este es un sistema no Kramers, por tanto, no es posible tener dobletes separados a campo magnético cero (ZFS). En ausencia de efectos ZFS, ya sea por acoplamiento espín-espín (*Spin - Spin Coupling*, SSC) o por acoplamiento espín - órbita (*Spin - Orbit Coupling*, SOC), el espectro EPR de un triplete de espín es indistinguible del de un doblete de espín simple (Telser, 2018). Las dos transiciones permitidas del dipolo magnético, $\Delta m_S = \pm 1$, son $|S, m_S\rangle = |1, 0\rangle \leftrightarrow |1, \pm 1\rangle$ y están degeneradas. Puede parecer improbable que se produzca un espectro EPR simple a partir de un complejo de iones en bloque de triplete d de espín, pero este es de hecho el caso. Algunos complejos de níquel, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$, ($\text{Ni}(\text{II})$ ($3d^8$, $S = 1$)) muestran una única transición de EPR para el complejo en polvo, registrada usando un espectrómetro de EPR de rutina, operando a una frecuencia de banda X y a la temperatura de nitrógeno líquido sugiriendo una despreciable contribución del ZFS en este sistema (Telser, 2018). Más importante aún, es que este espectro simple desafía la creencia generalizada de que los sistemas de espín entero (no Kramers) son “EPR silenciosos”. Aunque ZFS puede tener un gran efecto en un espectro EPR, si la magnitud de ZFS está dentro del rango de la energía del fotón de microondas y/o campos magnéticos disponibles, entonces los espectros EPR de sistemas de espín entero con $S = 1, 2, 3, \dots$ se pueden observar fácilmente (Telser, 2018).

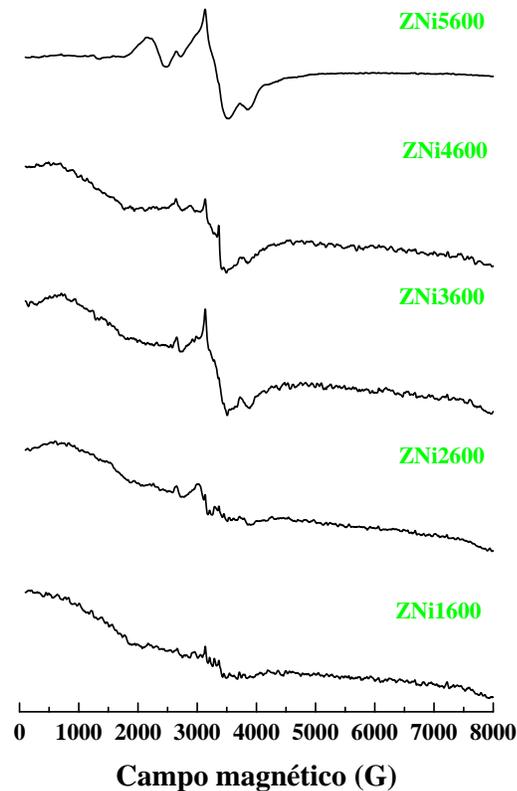
El orbital más bajo del ion Ni^{2+} libre es un singlete, el cual está tres veces degenerado. Una distorsión rómbica del campo cristalino local, donde se encuentra el ion, separa este singlete en tres niveles energéticos: $|1, 0\rangle$ y $|1, 1\rangle$. Si la magnitud de esta separación es menor, en energía, a la energía de un fotón de microondas usado en EPR, entonces es posible observar espectros de resonancia en una espectrómetro convencional EPR Banda X.

La Figura 6-24 muestra los diagramas de niveles de energía para el Ni, en distintas configuraciones de simetría local, a campo cero.

La Figura 6-25 muestra los espectros EPR para las muestras ZNi_x600 ($x = 1, 2, 3, 4$ y 5 % at.), medidos a temperatura ambiente. Debido a la baja resolución de los espectros, se hicieron mediciones a bajas temperaturas. La Figura 6-26 muestra estos espectros para todas las muestras dopadas con níquel. La simulación se hizo para la muestra $\text{ZNi}5600$, por considerar que tenía las mismas transiciones, pero mejor definidas, que las demás muestras dopadas.

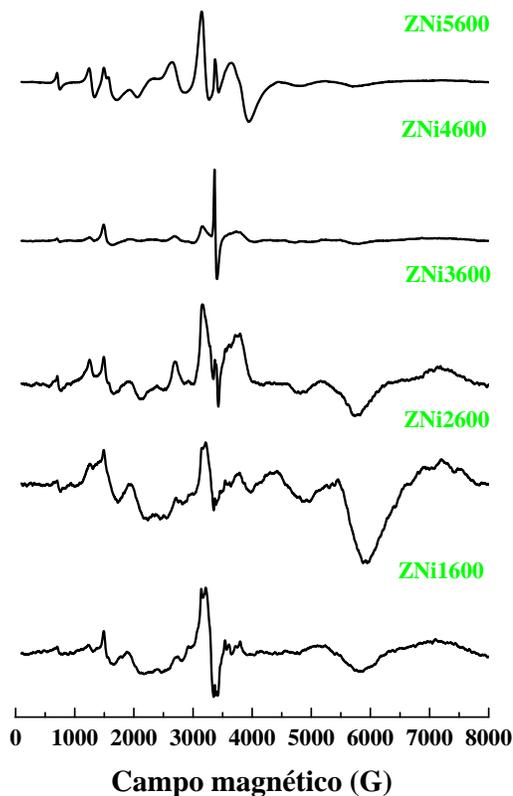
Figura 6-24: Diagrama de niveles de energía para los iones Ni^{2+} .

Nota: modificado de Karunakaran et al. (2018).

Figura 6-25: Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel en función de la relación molar de dopado x , medidos a temperatura ambiente.

Nota: elaboración propia.

Figura 6-26: Espectros EPR de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel en función de la relación molar de dopado x , medidos a baja temperatura.



Nota: elaboración propia.

El Hamiltoniano de espín \hat{H} , usado para identificar el metal en su ambiente cristalino, es el mismo registrado en la ecuación (6-2), pero con un g anisotrópico y la interacción hiperfina. Se tiene así:

$$\hat{H} = \beta \cdot \mathbf{H} \cdot g \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} = g\beta H + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{I} \quad (6-9)$$

Nuevamente, S es el espín del sistema, g es el valor de g anisotrópico y β es el magnetón de Bohr. El primer término de la ecuación (6-9) representa la interacción Zeeman electrónica, la interacción del operador de espín $S = (S_x, S_y, S_z)$, con el campo magnético externo aplicado \mathbf{H} . Los tres últimos términos de esta ecuación representan el desdoblamiento a campo cero (*Zero Field Splitting*, ZFS) de segundo orden, parametrizados por los parámetros D y E y la interacción hiperfina.

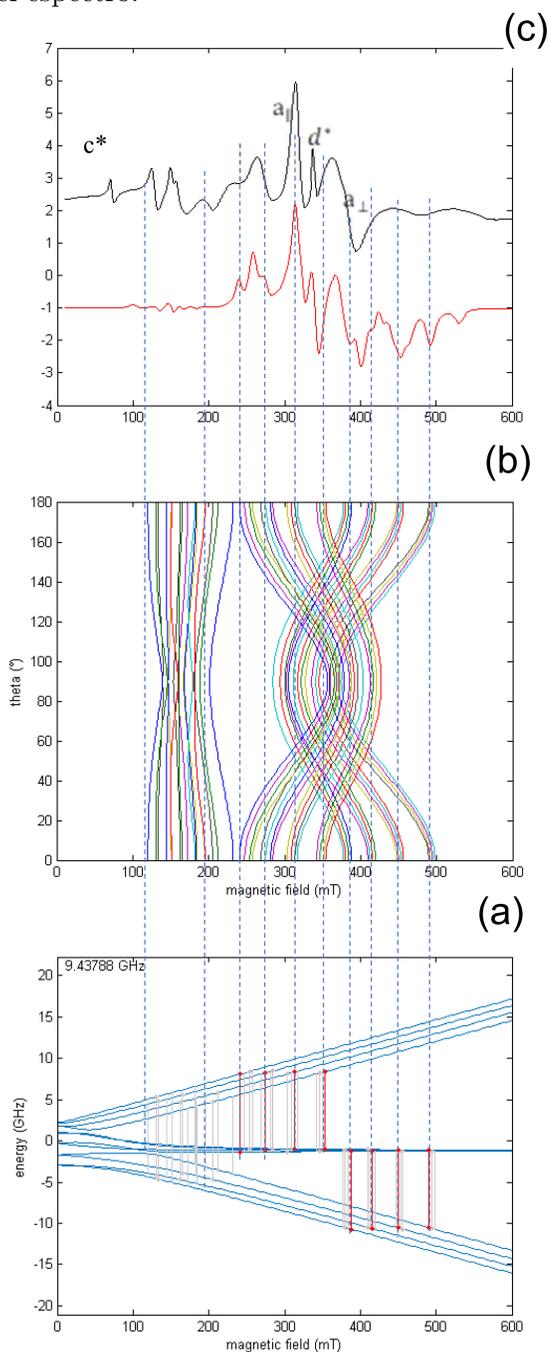
Se ha introducido la interacción hiperfina en este hamiltoniano por considerar la posible tenencia de algún isótopo de Ni, con espín nuclear. La abundancia natural de los isótopos del

níquel, estable, ^{58}Ni y ^{60}Ni son 68,077 % y 26, 23 % respectivamente. Ambos tienen un espín nuclear $I = 0$. El isótopo estable ^{61}Ni con abundancia natural de 1,14 %, tiene un espín nuclear de $3/2$. Al parecer este es el isótopo del níquel presente en esta muestra, pues es el que permite lograr un ajuste de casi todas las líneas espectrales en EPR.

La Figura 6-27(a) muestra el diagrama de niveles energético, para $\theta = 0$ (ángulo entre el campo magnético externo aplicado y la dirección de la componente z de D), en función del campo externo aplicado. Se muestran las posibles transiciones entre niveles energéticos vecinos (transiciones permitidas, en rojo) y las transiciones “prohibidas” en gris. Cada nivel está caracterizado por $|S, m_S\rangle$ y están enumerados del 1 al 3. Así, las 2 transiciones observadas ocurren entre los niveles 1-2 ($|1, 0\rangle \rightarrow |1, +1\rangle$) y 3-1 ($|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle$). Estas líneas resonantes pueden estudiarse en función del ángulo θ , como se muestra en la Figura 6-27(b). Las consideraciones simétricas exigen el mismo resultado para $\theta = 0$ y $\theta = 180^\circ$, pero para valores intermedios hay corrimientos en la posición resonante tan grandes como unos miles de gauss.

En la Figura 6-27(c) se muestra el espectro EPR del ZNi5600, medido y simulado. Los parámetros de simulación para esta muestra se registran en la Tabla 6-5. La simulación arrojó valores para un g y A anisotrópicos (Tabla 6-5). Que g sea anisotrópico puede ser el resultado de un fuerte acoplamiento espín-órbita, que además causa la separación de los niveles energéticos a campo cero para sistemas con S entero. Los resultados sugieren además, que la simetría en la que se encuentra alojado el Ni, en la matriz de ZnO, es axial, con una casi despreciable deformación rómbica. Esto está soportado porque los valores de D son mucho mayores a los valores de E , en todas las muestras (1830 MHz y 90 MHz, respectivamente). Todas las señales obtenidas en el espectro simulado son las que aparecen en el espectro experimental. En ninguna de las muestras sintetizadas se observaron señales EPR asociadas a donores superficiales.

Figura 6-27: (a) Diagrama de niveles de energía para la muestra ZNi5600, obtenido mediante la función `levelsplot`. (b) Ángulo θ en función del campo magnético, determinado usando la función `resfields`. Las transiciones ‘permitidas’ se graficaron en color rojo y las transiciones restantes en color gris. Frecuencia: 9,44143 GHz. (c) Espectro EPR para la muestra ZNi5600, medido a 10 K (color negro, arriba) y simulado (color rojo, abajo), realizada con la función `pepper` de Easyspin y usando el Hamiltoniano de espín de la ecuación (6-9). La constante hiperfina, A , usada, es la obtenida en la simulación del espectro.



Nota: elaboración propia.

Tabla 6-5: Parámetros del Hamiltoniano de espín usado en la simulación de los espectros EPR de la muestra de óxido de zinc dopado con níquel al 5 % at.

Muestra	g_1	g_2	g_3	$A_1 (MHz)$	$A_2 (MHz)$	$A_3 (MHz)$	$D (MHz)$	$E (MHz)$	$\Delta D (MHz)$	$\Delta E (MHz)$	$lwpp (MHz)$
ZNi5600	1,8309	1,7011	1,8141	540	1480	890	1830	90	100	90	6

Nota: elaboración propia.

En la Figura 6-27 se asocia cada señal característica del espectro a una transición entre niveles energéticos. Por ejemplo, las dos señales más intensas, observadas en aproximadamente 3200 G y 3800 G y marcadas como a_{\parallel} y a_{\perp} se deben a transición entre los niveles energéticos $1-2 (|1, 0\rangle \rightarrow |1, +1\rangle)$, para un campo paralelo y perpendicular a la componente Z del ZFS, respectivamente. Las transiciones son entre niveles hiperfinos que satisfacen $\Delta m_I = 0$. La pequeña señal observada en aproximadamente 4800 G se debe a transición entre los niveles $3-1 (|1, -1\rangle \rightarrow |1, 0\rangle)$. Con $\Delta m_I = 0$. Las señales entre 1300 G y 2000 G pueden asociarse a transiciones prohibidas entre niveles energéticos. Hay una señal, marcada a aproximadamente 700 G que no pudo ser asociada a transición alguna entre niveles del Ni^{2+} , pero que podría deberse a Ni en simetría octaédrica, es decir a Ni intersticial.

6.7 Conclusiones

Las conclusiones en este capítulo se han dividido para cada serie de materiales dopados, incluyendo el óxido de zinc.

- ★ En el caso de la muestra de óxido de zinc (ZnO600), dada las condiciones de síntesis utilizadas, no se obtuvo señal EPR, en la que se evidenciara la formación de defectos asociados con las vacancias e intersticios de zinc y oxígeno.
- ★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$), se concluyó lo siguiente:
 - ☆ La simulación de los espectros obtenidos a baja temperatura, revelaron que el sistema pudo ser analizado con un Hamiltoniano de espín que incluye dos términos: la interacción Zeeman y el desdoblamiento a campo cero (ZFS).
 - ☆ Los parámetros del Hamiltoniano que mejor ajustaron fueron $S = 3/2$, $D = 700 MHz$ y $lwpp = 15 G$. Los valores de g anisotrópico son aproximadamente 4,42 y 2,19, las cuales

se registraron en la Tabla 6-1.

- ☆ Los valores obtenidos para el hamiltoniano de espín, en el ajuste del espectro experimental, sugieren que los átomos de Co se introdujeron en la estructura del óxido de zinc en simetría axial no deformada. La no deformación es posible que se deba a que los iones de Co^{2+} y los iones de Zn^{2+} , tienen aproximadamente el mismo radio iónico (0,58 Å y 0,60 Å, respectivamente). El ion Co^{2+} reemplazó al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina.
 - ☆ La coincidencia entre todas las señales observadas experimentalmente y las simuladas, permite asegurar que ninguna de ellas se debe a donores superficiales y/o radicales libres: solo al Co.
 - ☆ Todas las señales observadas por EPR fueron asignadas a una transición entre niveles energéticos del ion Co^{2+} .
- ★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con cromo ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$), las conclusiones se han enumerado a continuación:
- ☆ La simulación de las mediciones a 10 K reveló que todas las muestras dopadas ajustaron con un Hamiltoniano de espín que solo contiene las interacciones Zeeman y de desdoblamiento a campo cero (ZFS).
 - ☆ Los valores obtenidos para el hamiltoniano de espín, en el ajuste del espectro experimental, sugieren que la simetría en la que se encuentra alojado el Cr, en la matriz de ZnO, es axial, con una casi despreciable deformación rómbica. Esto está soportado porque los valores de D son mucho mayores a los valores de $E \neq 0$, en todas las muestras (700 MHz y 100 MHz, respectivamente). La ligera deformación de la simetría local es posible que se deba a que los iones de Cr^{3+} y los iones de Zn^{2+} , tienen radio iónico distinto, lo que causa una pequeña distorsión en los sitios donde el Cr^{3+} reemplaza al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina.
 - ☆ La simulación del espectro de EPR del Cr^{3+} , sugiere un valor g isotrópico de 1,98 y valor de espín $S = 3/2$.
 - ☆ La coincidencia entre todas las señales observadas experimentalmente y las simuladas, permite asegurar que ninguna de ellas se debe a donores superficiales y/o radicales libres: solo al Cr.

- ☆ Todas las señales observadas por EPR, fueron asignadas a una transición entre niveles energéticos del ion Cr^{3+} .
- ★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con hierro ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$), las conclusiones se han enumerado a continuación:
 - ☆ El conjunto de parámetros las cuales ajustaron mejor a los espectros EPR experimentales fueron $g = 2,01$, $D = -1780 \text{ MHz}$, $E = -90 \text{ MHz}$, $\Delta D = 720 \text{ MHz}$, $\Delta E = 90 \text{ MHz}$ y $lwpp = 5 \text{ G}$.
 - ☆ Los espectros EPR obtenidos fueron simulados de manera única para un Hamiltoniano de espín, teniendo en cuenta los iones Fe^{3+} que la configuración electrónica es $3d^5$ con un valor de $S = 5/2$.
 - ☆ Al no observarse ninguna señal ancha, asociada a clústeres de Fe o a este elemento en otra fase, indica que el hierro está perfectamente diluido en toda la matriz de ZnO, despreciando las posibles interacciones entre iones vecinos.
 - ☆ Todas las señales observadas en el espectro han sido asignadas a iones Fe^{3+} aislados, localizados en sitios axialmente distorsionados. La amplia distribución de los parámetros de desdoblamiento a campo cero, caracterizados por un valor grande en ΔD , podría ser debido a la gran razón superficie/volumen de las partículas, así como a la gran diferencia entre los radios iónicos del Fe^{3+} y del Zn^{2+} (0,49 Å y 0,60 Å, respectivamente).
- ★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con manganeso ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$), se concluye lo siguiente:
 - ☆ La simulación del espectro de EPR del Mn^{2+} , sugiere un g anisotrópico, con valores de 1,990; 2,012 y 1,974. Valor de espín $S = 5/2$ y espín nuclear $I = 5/2$.
 - ☆ El parámetro hiperfino A usado fue de -207 MHz , para todas las simulaciones. El signo negativo del parámetro A está asociado a la variación del espacio hiperfino debido a efectos de segundo orden (Abragam & Bleaney, 1970).
 - ☆ El valor de E obtenido fue cero ($E = 0$), pero con un ancho de distribución anisotrópica ΔE de 20 MHz . Este último da cuenta de la posible distorsión rómbica de la simetría local axial en la que se encuentra el ion Mn. Esto podría ser debido a la gran razón superficie/volumen de las partículas, así como a la gran diferencia entre los radios iónicos del Mn^{2+} y del Zn^{2+} (0,66 Å y 0,60 Å, respectivamente).

- ☆ No se observaron las líneas asociadas a donores superficiales, o estuvieron solapadas con las líneas correspondientes al ion Mn^{2+} .
- ☆ Los iones Mn se incorporaron en la estructura del ZnO en el lugar de los iones Zn^{2+} .
- ★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con níquel ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$), se concluyó lo siguiente:
 - ☆ Se ha introducido la interacción hiperfina en este hamiltoniano por considerar la posible tenencia de algún isótopo de Ni, con espín nuclear. La abundancia natural de los isótopos del níquel, estable, ^{58}Ni y ^{60}Ni son 68,077 % y 26,23 % respectivamente. Ambos tienen un espín nuclear $I = 0$. El isótopo estable ^{61}Ni con abundancia natural de 1,14 %, tiene un espín nuclear de $3/2$. Al parecer este es el isótopo del níquel presente en esta muestra, pues es el que permite lograr un ajuste de casi todas las líneas espectrales en EPR.
 - ☆ La simulación arrojó valores para un g y A anisotrópicos (Tabla 6-5). Que g sea anisotrópico puede ser el resultado de un fuerte acoplamiento espín-órbita, que además causa la separación de los niveles energéticos a campo cero para sistemas con S entero.
 - ☆ No se observaron las líneas asociadas a donores superficiales, o estuvieron solapadas con las líneas correspondientes al ión Ni^{2+} .
 - ☆ Los iones Ni^{2+} se incorporaron en la estructura del ZnO en el lugar de los iones Zn^{2+} .

Referencias

- Abragam, A., & Bleaney, B. (1970). *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (W. Marshall & D. H. Wilkinson, Eds.). Clarendon Press - Oxford.
- Açkgöz, M., Drahus, M. D., Ozarowski, A., Van Tol, J., Weber, S., & Erdem, E. (2014). Local coordination of Fe^{3+} in ZnO nanoparticles: Multi-frequency electron paramagnetic resonance (EPR) and Newman superposition model analysis. *Journal of Physics Condensed Matter*, 26, 15583.
- Acosta Humánez, M. F. (2014). *Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto* [Tesis de maestría]. Universidad Nacional de Colombia.
- Acosta Humánez, M. F., Montes Vides, L. A., & Almanza-Montero, O. A. (2016). Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR. *DYNA*, 83(195), 224–228.

- Acosta–Humánez, F., Cogollo Pitalúa, R., & Almanza, O. (2013). Electron paramagnetic resonance in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 329, 39–42.
- Acosta–Humánez, F., Magon, C. J., Montes–Vides, L., & Almanza, O. (2021). Structural, Optical and EPR Study of $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 202(1–2), 29–47.
- Acosta–Humánez, F., Montes–Vides, L., & Almanza, O. (2019). Structural, Optical and EPR Study of Mn–Doped ZnO Nanocrystals. *Journal of Low Temperature Physics*, 195(5–6), 391–402.
- Alaria, J., Bouloudenine, M., Schmerber, G., Colis, S., Dinia, A., Turek, P., & Bernard, M. (2006). Pure paramagnetic behavior in Mn-doped ZnO semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 99(8), 54–56.
- Baranov, P. G., Romanov, N. G., Bundakova, A. P., Orlinskii, S. B., Donegá, C. D. M., & Schmidt, J. (2016). Electronic Structure of ZnO Quantum Dots Studied by High-Frequency EPR, ESE, ENDOR and ODMR Spectroscopy. *Materials Today: Proceedings*, 3(3), 816–824.
- Baranov, P. G., Orlinskii, S. B., de Mello Donegá, C., & Schmidt, J. (2010). High-Frequency EPR and ENDOR Spectroscopy on Semiconductor Quantum Dots. *Applied Magnetic Resonance*, 39(1), 151–183.
- Bencini, A., Bertini, I., Canti, G., Gatteschi, D., & Luchinat, C. (1981). The epr spectra of the inhibitor derivatives of cobalt carbonic anhydrase. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 14(1), 81–93.
- Bertini, I., Luchinat, C., & Piccioli, M. (2001). Paramagnetic probes in metalloproteins. In T. L. James, V. Dötsch, & U. Schmitz (Eds.), *Nuclear Magnetic Resonance of Biological Macromolecules - Part B* (Vol. 339). Elsevier Masson SAS.
- Böttcher, R., Lorenz, M., Pöpl, A., Spemann, D., & Grundmann, M. (2015). Local zincblende coordination in heteroepitaxial wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}:\text{Mn}$ thin films with $0.01 \leq x \leq 0.04$ identified by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(45), 11918–11929.
- Bramley, R., & Strach, S. J. (1983). Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy at Zero Magnetic Field. *Chemical Reviews*, 83(1), 49–82.
- Černý, V. (1992). Experimental and theoretical reasons for inclusion of fourth–order terms into spin hamiltonian of glasses doped by d^5 impurities with ${}^6\text{A}_1$ ground states. *Philosophical*

Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties, 65(3), 401–420.

- Coey, J. M. D. (2009). *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press.
- Çolak, S., & Artürk, C. (2017). Synthesis and Characterization of Undoped and Doped (Mn,Cu,Co) ZnO Nanoparticles: An EPR study. In A. K. Shukla (Ed.), *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*. Springer.
- Janotti, A., & Van De Walle, C. G. (2007). Native point defects in ZnO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16), 165202.
- Jayakumar, O. D., Salunke, H. G., Kadam, R. M., Mohapatra, M., Yaswant, G., & Kulshreshtha, S. K. (2006). Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method. *Nanotechnology*, 17(5), 1278–1285.
- Karunakaran, C., Balamurugan, M., & Karthikeyan, M. (2018). *Applications of Electron Paramagnetic Resonance*. Elsevier Inc.
- Limaye, M. V., Singh, S. B., Das, R., Poddar, P., & Kulkarni, S. K. (2011). Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2), 391–400.
- Lorenz, M., Böttcher, R., Friedländer, S., Pöppl, A., Spemann, D., & Grundmann, M. (2014). Local lattice distortions in oxygen deficient Mn-doped ZnO thin films, probed by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(25), 4947–4956.
- Mabbs, F. E., & Collison, D. (Eds.). (1992). *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*. Elsevier.
- McCluskey, M. D. (2018). Defects in ZnO. In J. Stehr, I. Buyanova, & W. Chen (Eds.), *Defects in advanced electronic materials and novel low dimensional structures*. Elsevier Ltd.
- Misra, S. K. (2006). New Methods of Simulation of Mn(II) EPR Spectra: Single Crystal, Polycrystalline and Amorphous (Biological) Materials. In C. J. Bender & L. J. Berliner (Eds.), *Biological Magnetic Resonance. Computational and Instrumental Methods in EPR*. Springer.
- Misra, S. K., Andronenko, S. I., Thurber, A., Punnoose, A., & Nalepa, A. (2014). An X- and Q-band Fe³⁺ EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor Zn_{1-x}Fe_xO. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 363, 82–87.
- Poole, C. P. (1983). *Electron Spin Resonance. A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques* (2nd). John Wiley & Sons.

- Poole, C. P., & Farach, H. A. (1987). *Theory of magnetic resonance* (2nd ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Popa, A., Toloman, D., Raita, O., Biris, A. R., Borodi, G., Mustafa, T., Watanabe, F., Biris, A. S., Darabont, A., & Giurgiu, L. M. (2011). Co doped ZnO semiconductor materials: Structural, morphological and magnetic properties. *Central European Journal of Physics*, *9*(6), 1446–1451.
- Raita, O., Popa, A., Toloman, D., Stan, M., Darabont, A., & Giurgiu, L. (2011). Co²⁺ ions in ZnO powders as seen by magnetic resonance. *Applied Magnetic Resonance*, *40*(2), 245–250.
- Reddy, A. J., Kokila, M. K., Nagabhushana, H., Sharma, S. C., Rao, J. L., Shivakumara, C., Nagabhushana, B. M., & Chakradhar, R. P. (2012). Structural, EPR, photo and thermoluminescence properties of ZnO:Fe nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *133*(2-3), 876–883.
- Sahu, I. D., McCarrick, R. M., & Lorigan, G. A. (2013). Use of electron paramagnetic resonance to solve biochemical problems. *Biochemistry*, *52*(35), 5967–5984.
- Shukla, A. K. (Ed.). (2017). *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*. Springer.
- Stehr, J. E., Meyer, B. K., & Hofmann, D. M. (2010). Magnetic Resonance of Impurities, Intrinsic Defects and Dopants in ZnO. *Applied Magnetic Resonance*, *39*(1), 137–150.
- Stoll, S., & Schweiger, A. (2006). EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance*, *178*, 42–55.
- Sudhakar Reddy, B., Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V., Linga Raju, C., Rao, J. L., & Reddy, B. C. (2005). EPR and optical absorption spectral studies on Mn²⁺ ions doped in potassium thiourea bromide single crystals. *Journal of Molecular Structure*, *751*(1-3), 161–167.
- Telser, J. (2018). EPR Interactions - Zero-field Splittings. In D. Goldfarb & S. Stoll (Eds.), *Epr spectroscopy: Fundamentals and methods*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Telser, J. (2006). A perspective on applications of ligand-field analysis: Inspiration from electron paramagnetic resonance spectroscopy of coordination complexes of transition metal ions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, *17*(8), 1501–1515.
- Toloman, D., Mesaros, A., Popa, A., Raita, O., Silipas, T. D., Vasile, B. S., Pana, O., & Giurgiu, L. M. (2013). Evidence by EPR of ferromagnetic phase in Mn-doped ZnO nanoparticles annealed at different temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, *551*, 502–507.

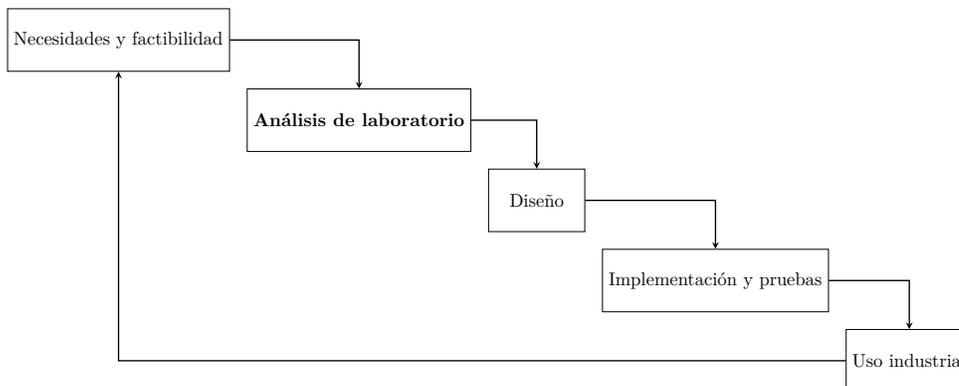
- Vlasenko, L. S. (2010). Magnetic Resonance Studies of Intrinsic Defects in ZnO: Oxygen Vacancy. *Applied Magnetic Resonance*, 39(1), 103–111.
- Weil, J. A., & Bolton, J. R. (2007). *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications* (2nd). John Wiley & Sons, Inc.
- Wertz, J. E., & Bolton, J. R. (1986). *Electron Spin Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. Chapman and Hall.
- Zhou, D., & Kittilstved, K. R. (2015). Control over Fe³⁺ speciation in colloidal ZnO nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(17), 4352–4358.

7 Actividad Fotocatalítica: Degradación De Compuestos Orgánicos Contaminantes (Colorante Orgánico)

Si bien la fotocatálisis mediada por materiales semiconductores se ha desarrollado en varios aspectos y finalidades, como ha sido reportado en la literatura, su principal enfoque ha sido como una poderosa herramienta en su uso para la neutralización de compuestos nocivos para el medio ambiente. Entonces, para el avance de la ciencia e ingeniería, ligada al proceso fotocatalítico, generalmente se habla de un modelo de cascada, como puede apreciarse en la Figura 7-1. En la primera etapa, todas las ideas y propuestas entran en discusión, y por eso es denominada: etapa de factibilidad. La siguiente etapa es el trabajo minucioso en el laboratorio con el fin de obtener los mejores parámetros. Posteriormente, se realiza el diseño de una planta piloto con el fin de reproducir lo obtenido en el laboratorio y así poder generar las reacciones a gran escala. Al realizar los controles a la planta, pueden generarse nuevas posibilidades, por lo que se repite el proceso (Gaya, 2014).

En la literatura han aparecido reportes de varios materiales, tipo óxido, en los que se ha estudiado la fotodegradación de compuestos orgánicos, en especial colorantes. Ellos son el óxido de titanio (TiO_2) y el óxido de zinc (ZnO) para los cuales sus mecanismos de acción ya se han establecido (Di Mauro et al., 2017; Fox & Dulay, 1993; Herrmann et al., 1993; Lam et al., 2012; Samadi et al., 2015). De igual forma, se ha llevado a cabo estudios de la degradación del rojo Congo, dada su importancia en la industria textil (Hunger, 2003), así como en otros tipos de sustancias contaminantes, en las que se ha mostrado la efectividad fotocatalítica de estos óxidos (Erdemoğlu et al., 2008; Lachheb et al., 2002; Ma et al., 2007; Thomas et al., 2016). En la Sección 7.1 se muestran las curvas de degradación del colorante rojo Congo (RC), por la acción de los materiales aquí estudiados, la Sección 7.2 registra la degradación fotocatalítica η_{ZMO} . Los parámetros de

Figura 7-1: Modelo de cascada (*Waterfall*) para el desarrollo del proceso fotocatalítico.



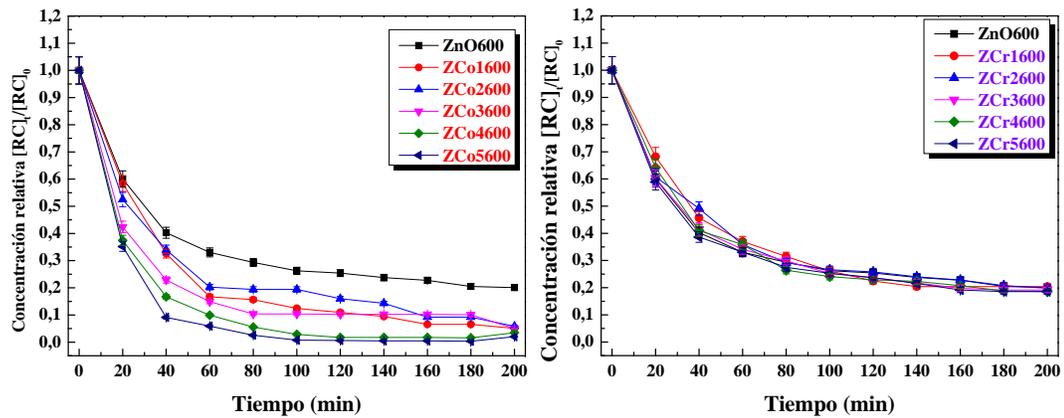
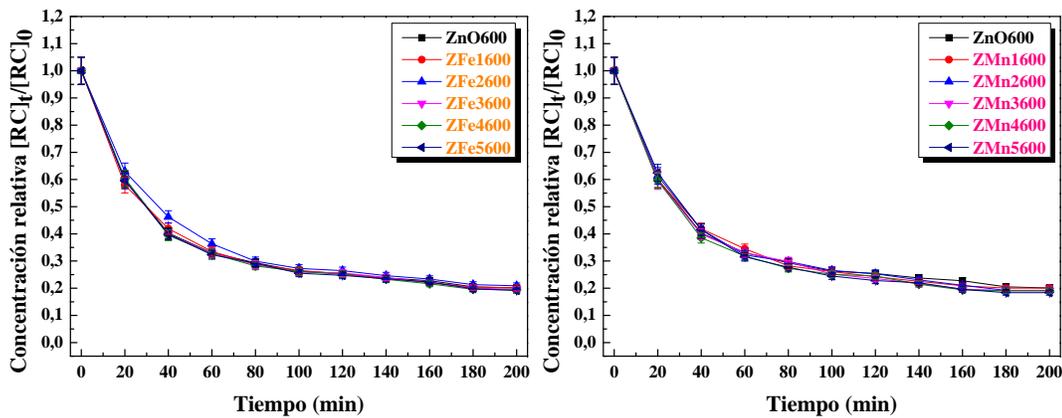
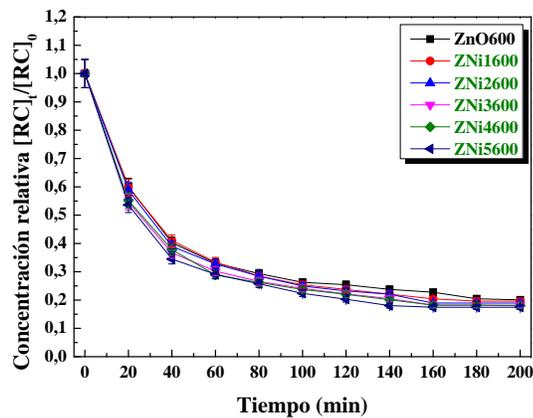
Nota: tomado y adaptado de Gaya (2014).

la cinética de pseudo–primer orden (k_{ap} y τ) se muestran en la Sección 7.3. Las conclusiones se enumeraron en la Sección 7.4.

7.1 Curvas De Degradación Del Colorante Rojo Congo

El colorante objeto de estudio, el rojo Congo RC, se ha usado para evaluar su degradación fotocatalítica en presencia de ZnO y ZnO dopado con metales de transición, tales como Pd, Ag, Au, Ni, Mn y Fe, sintetizados por varios métodos de síntesis (Elaziouti et al., 2011; Güy & Özacar, 2016; Nadjia et al., 2011; Türkyılmaz et al., 2017). En este trabajo, la obtención de las curvas de degradación, consumo o transformación del colorante rojo Congo (RC), en presencia de materiales semiconductores, (ZnO y ZnO dopado con los metales Co, Cr, Mn, Fe y Ni a varios niveles de dopado) y de luz ultravioleta, son mostradas en la Figura 7-2. Para la obtención de estas curvas se prepara una suspensión del semiconductor con soluciones acuosas diluidas de RC, expuestas a luz ultravioleta. La absorbancia que presenta la solución, a la longitud de onda $\lambda_{m\acute{a}x} = 490 \text{ nm}$, se toma como referencia para determinar la cantidad de RC presente en la solución, en función del tiempo. Así, es posible tener la concentración relativa $[RC]_t/[RC]_0$, usando la ley de Beer-Lambert (Sección 2.7.3), de RC en la solución estudiada. A un tiempo inicial $t = 0$, la concentración relativa toma un valor de 1, indicando que la reacción de degradación no ha empezado a llevarse a cabo. A medida que transcurre el tiempo t , la disminución de la absorbancia a la longitud de onda $\lambda_{m\acute{a}x} = 490 \text{ nm}$, es un indicativo de una disminución en la concentración de RC inicial; es decir, que la

Figura 7-2: Gráficas de concentraciones relativas $\lambda_{\text{máx}} = 490 \text{ nm}$ en función del tiempo, para cada serie de materiales dopados.

(a) $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.(b) $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$.(c) $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.(d) $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$.(e) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

Nota: elaboración propia.

reacción de degradación del rojo Congo está ocurriendo, hasta llegar a una concentración muy baja de colorante.

Para la solución de RC con óxido de zinc, puro, Figura 7-2(a), la concentración relativa de rojo Congo $[RC]_t/[RC]_0$ ha disminuido 60 %, aproximadamente, en un tiempo de reacción de 40 minutos. Es decir, solo queda aproximadamente un 40 % de la concentración inicial de RC en la solución, el 60 % se ha degradado. En esta misma solución, a los 100 *min* de haber iniciado la degradación la concentración relativa del Rojo Congo ha caído al 25 % aproximadamente y ya no ocurre degradación apreciable para tiempos mayores. Es decir, el ZnO en presencia de luz ultravioleta, degrada un 75 % del RC, al cabo de 100 *min* de reacción.

En las reacciones de RC con presencia de ZnO dopado con Co, a los niveles de dopados estudiadas en esta tesis (1, 2, 3, 4 y 5 % at.), la degradación del colorante rojo Congo es superior, hasta en un 50 %, cuando es comparada con la degradación que produce el ZnO puro ($Zn_{1-x}Co_xO$, Figura 7-2); es decir, se tiene una apreciable mejora en la degradación de este colorante, cuando el fotocatalizador es ZnO dopado con cobalto. La muestra con una concentración molar de dopado del 5 % at. es la de mayor eficiencia como fotocatalizador, degradando más del 90 % del RC a los 40 *min* de haberse iniciado la degradación. A los 100 *min* de transcurrido el inicio de la reacción, las muestras de ZnO dopadas con 4 y 5 % de Co han degradado prácticamente todo el RC (más del 98 % de la concentración inicial). Esto es un logro importante, significando que se ha limpiado toda la solución de RC con los materiales semiconductores de ZnO dopados con 4 y 5 % de cobalto. La mejora de la capacidad catalítica del óxido de zinc, debido a la presencia de Co en la estructura, no ha sido reportada en la literatura, hasta donde este autor conoce, mostrando un importante logro de este trabajo de investigación.

En las soluciones de RC, con presencia de ZnO dopado con Cr, Mn, Fe, Ni y luz ultravioleta (Figura 7-2(b)–(e)), no se observan mejoras en la actividad catalítica, comparadas con las que tiene esta solución en presencia de ZnO sin dopar. Es decir, los valores de la concentración relativa del rojo Congo $[RC]_t/[RC]_0$ en las soluciones donde hay presencia de ZnO dopado con Cr, Mn, Fe, Ni, están muy cercanos a los valores de la misma concentración de las soluciones donde solo hay ZnO sin dopar. Esto ocurre para todas las muestras independientes del nivel de dopado.

7.2 Eficiencia De La Degradación Fotocatalítica Del Rojo Congo

La eficiencia de la degradación fotocatalítica del rojo Congo (η_{ZMO}) se calcula mediante la expresión matemática mostrada en la ecuación (7-1) (Güy & Özacar, 2016; Saravanan et al., 2013; Türkyılmaz et al., 2017)

$$\eta_{ZMO}(\%) = \left(\frac{[RC]_0 - [RC]_t}{[RC]_0} \right) \times 100\% \quad (7-1)$$

Donde $[RC]_0$ es la concentración inicial de colorante rojo Congo y $[RC]_t$ es la concentración medida del colorante en el tiempo. Dicha eficiencia está relacionada con la cantidad de colorante que reacciona, a medida que el tiempo de reacción transcurre, y su valor está influenciado por la dinámica de la formación de los portadores de carga (Chiu et al., 2019). La Tabla 7-1 registra los valores experimentales de la eficiencia de la degradación fotocatalítica del rojo Congo, mediante

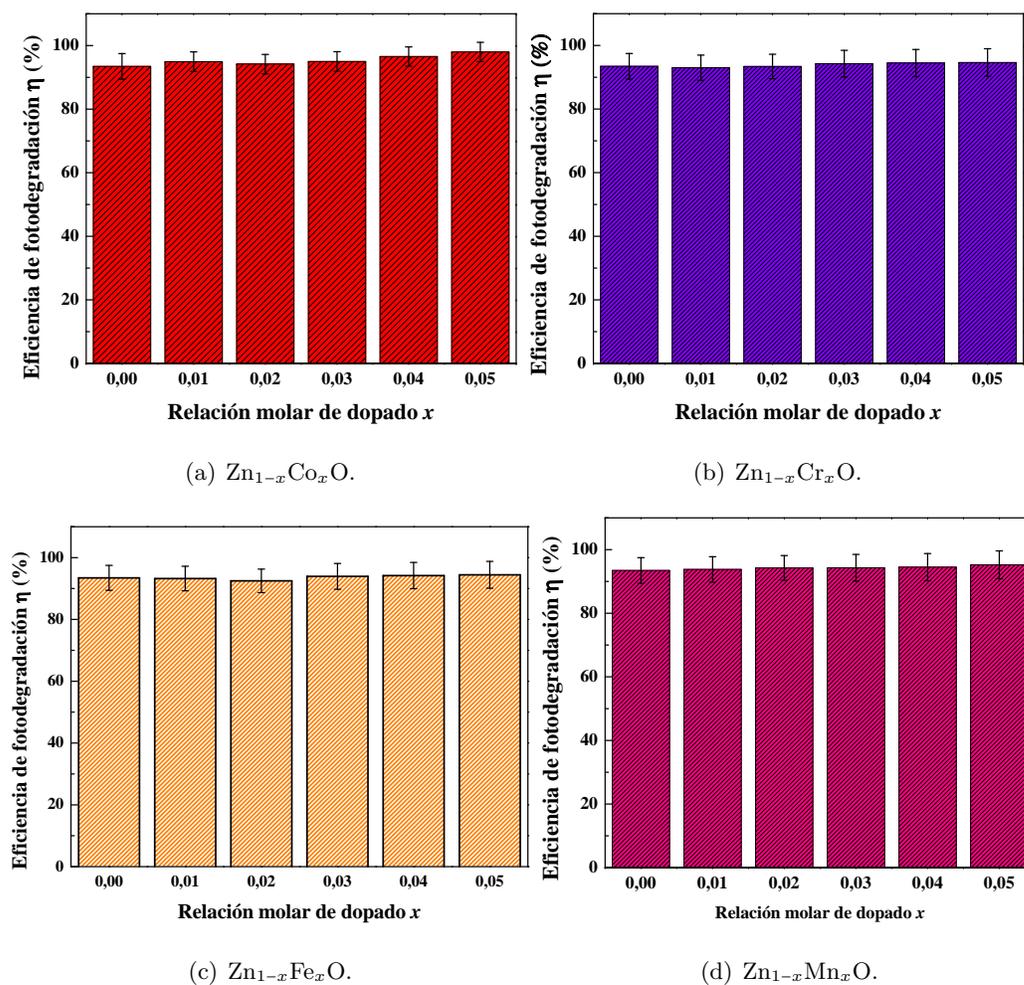
Tabla 7-1: Valores de la degradación fotocatalítica η_{ZMO} para todas las muestras sintetizadas. $\Delta\eta_{ZMO}$ es la incertidumbre asociada y $e \eta_{ZMO}$ es el porcentaje de error.

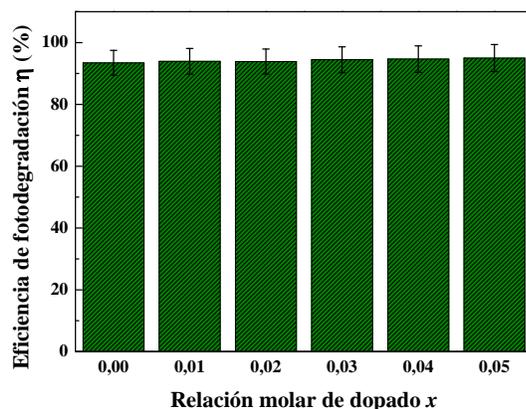
Muestra	η_{ZMO} (%)	$\Delta\eta_{ZMO}$ (%)	$e \eta_{ZMO}$ (%)	Muestra	η_{ZMO} (%)	$\Delta\eta_{ZMO}$ (%)	$e \eta_{ZMO}$ (%)
ZnO600	79,9	0,4	0,55	ZFe3600	80,4	0,4	0,54
ZCo1600	94,9	0,2	0,17	ZFe4600	80,6	0,4	0,53
ZCo2600	94,2	0,2	0,19	ZFe5600	80,8	0,4	0,52
ZCo3600	95,0	0,2	0,17	ZMn1600	80,0	0,5	0,57
ZCo4600	96,6	0,2	0,16	ZMn2600	80,8	0,5	0,57
ZCo5600	98,0	0,2	0,17	ZMn3600	80,9	0,4	0,52
ZCr1600	79,6	0,4	0,55	ZMn4600	81,0	0,4	0,52
ZCr2600	80,2	0,5	0,57	ZMn5600	81,6	0,4	0,51
ZCr3600	80,9	0,4	0,52	ZNi1600	80,4	1,8	2,20
ZCr4600	81,4	0,4	0,50	ZNi2600	81,1	1,8	2,19
ZCr5600	81,4	0,4	0,50	ZNi3600	81,8	1,8	2,21
ZFe1600	79,8	0,5	0,43	ZNi4600	82,0	1,8	2,21
ZFe2600	79,1	0,5	0,42	ZNi5600	82,5	1,8	2,21

Nota: elaboración propia.

la degradación vía fotocatalisis mediada por la luz UV, con cada uno de los materiales sintetizados, y la Figura 7-3 muestra la variación de la eficiencia de degradación para cada metal dopante, en función de la relación molar de dopado x .

Figura 7-3: Eficiencias del proceso de degradación catalítica del rojo Congo (%) para cada uno de los metales dopantes, con la variación de la relación molar de dopado x .



(e) $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$.

Nota: elaboración propia.

Los valores de degradación registrados indican una alta eficiencia en la degradación fotocatalítica del colorante rojo Congo, iniciando con el óxido de zinc, reafirmando que este es un buen material como material fotocatalizador. Para el caso de las muestras dopadas con cobalto, como se muestra en la Figura 7-3(a), la eficiencia de degradación del rojo Congo η_{ZMO} es mucho mayor, comparada con el valor de η determinado para el óxido de zinc e incrementa su valor a medida que la relación molar de dopado x aumenta, por lo que dicho incremento en la eficiencia de la degradación estaría ligada a la introducción de átomos de cobalto en la estructura del óxido de zinc. La introducción de metales dopantes en la estructura de fotocatalizadores como el ZnO debería disminuir el tiempo de recombinación del par electrón–hueco, como se ha reportado (Chiu et al., 2019), favoreciendo la eficiencia de degradación.

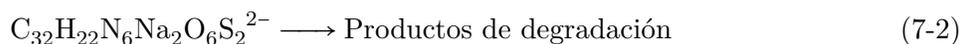
Para el resto de las muestras sintetizadas, donde $M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ (Figura 7-3(b)–(e)), no se observan mejoras en la eficiencia, comparadas con las que tiene esta solución en presencia de ZnO sin dopar.

7.3 Cinética De Pseudo–Primer Orden

La degradación fotocatalítica de colorantes se considera como una reacción de segundo orden y está descrita mediante el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood. Este mecanismo se basa en el hecho de que si la velocidad de reacciones superficiales fotogeneradas por electrones y huecos es más lenta que la velocidad de adsorción del soluto (en este caso el colorante), la concentración en la superficie del material catalizador siempre estará en equilibrio de adsorción, y el paso determinante

de la reacción se vuelve dependiente de la reactividad de la superficie generada por la luz. Por lo tanto, a pesar de que el mecanismo de Langmuir–Hinshelwood describe una reacción de segundo orden (Elaziouti et al., 2011; Gaya, 2014; Nadjia et al., 2011) es posible pasar de un orden de reacción más complejo como el de segundo orden, a uno de pseudo–primer orden, con el argumento de que la concentración del colorante utilizada es muy baja (ver Sección 2.7.2), por lo que el término asociado a la reacción de adsorción del colorante se vuelve muy pequeña comparada con la reacción de degradación del colorante (Elaziouti et al., 2011; Gaya, 2014; Nadjia et al., 2011).

Al estudiar la reacción de fotodegradación del rojo Congo, cuya fórmula química puede escribirse como $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2^{2-}$ y simplificado como RC, se tiene que este reactivo se transforma en productos de degradación, como se muestra en la ecuación (7-2), la cual se asemeja a la reacción típica que representa una cinética química de primer orden (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003; Li et al., 2006)



Los productos de degradación del rojo Congo son compuestos orgánicos intermedios, y que podrían seguir reaccionando hasta la formación de CO_2 , H_2O , NH_4^+ y NO_3^- (Fox & Dulay, 1993). La velocidad de reacción de degradación o consumo del colorante rojo Congo, es decir, la razón entre la concentración, expresada como [RC], y el tiempo t , se escribe como en la ecuación (7-3). Aparece una constante, en este caso denominada constante aparente de velocidad de primer orden, que está influenciada por la concentración del colorante

$$-\frac{d[RC]}{dt} = k_{ap}[RC] \quad (7-3)$$

Reordenando se obtiene la expresión de la velocidad de degradación

$$\frac{d[RC]}{[RC]} = -k_{ap}t \quad (7-4)$$

Ahora, realizando las integraciones a ambos lados de la ecuación (7-4), desde un tiempo inicial o tiempo cero ($t = 0$) con un concentración inicial de colorante rojo Congo $[RC]_0$, y un tiempo t , en la que la concentración es $[RC]_t$, y resolviendo la ecuación diferencial, se llega al resultado que se muestra generalmente en la literatura (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003; Li et al., 2006): ecuación (7-5).

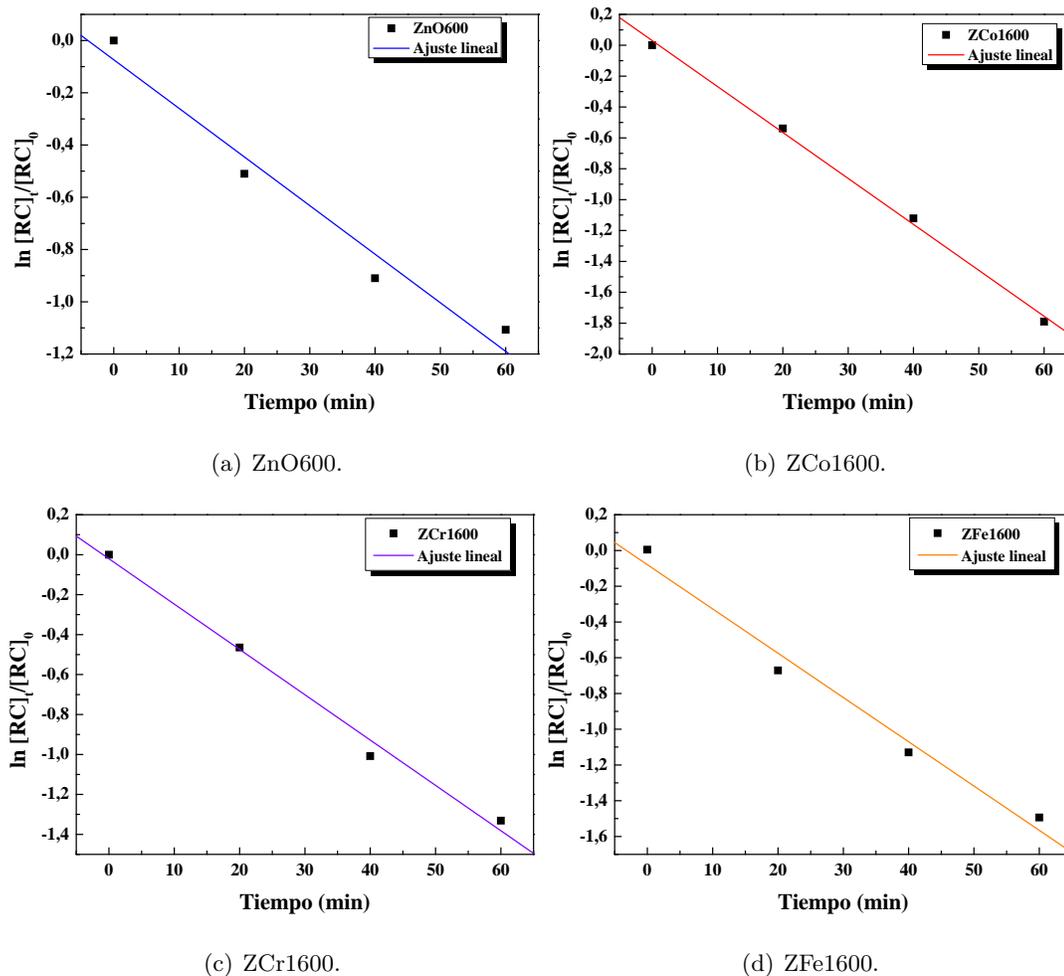
$$\ln\left(\frac{[RC]_t}{[RC]_0}\right) = -k_{ap}t \quad (7-5)$$

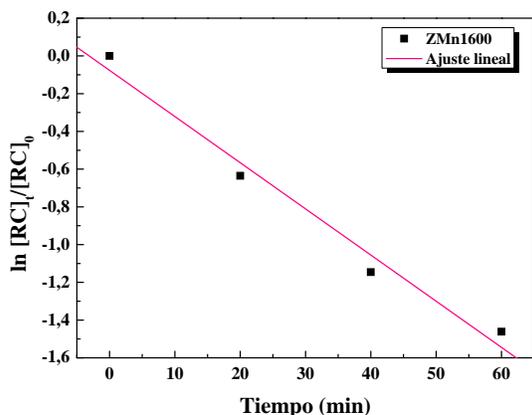
Al graficar el logaritmo de la razón de concentraciones $[RC]_t/[RC]_0$ Vs el tiempo, la función resultante es una recta, con pendiente b negativa, por lo que

$$k_{ap} = -b \quad (7-6)$$

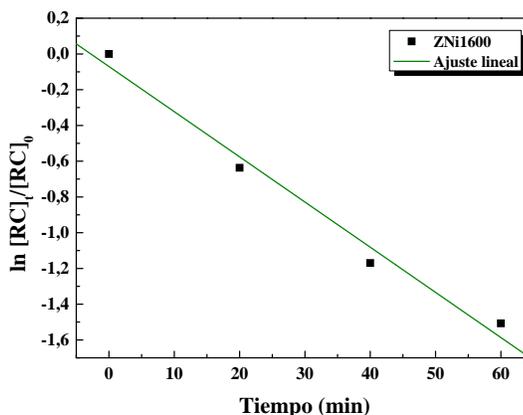
La Figura 7-4 muestra las determinaciones de las constantes de pseudo primer orden, en las que el ajuste se realiza solo tomando la parte lineal de la gráfica (Ohtani, 2010; Ramirez-Canon et al., 2018), debido a que sólo en esta región la cinética de reacción de la degradación del colorante rojo Congo es dependiente de la concentración del colorante (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003; Li et al., 2006; Ohtani, 2010; Ramirez-Canon et al., 2018). Este procedimiento se realiza para todas las muestras en estudio.

Figura 7-4: Determinación de la constante aparente de velocidad (k_{ap}) para los materiales sintetizados con relación molar de dopado $x = 0,01$.





(e) ZMn1600.



(f) ZNi1600.

Nota: elaboración propia.

En la Tabla 7-2 se registran los valores de la constante de pseudo–primer orden k_{ap} para todas las muestras, incluyendo las incertidumbres, y los porcentajes de esta incertidumbre en el

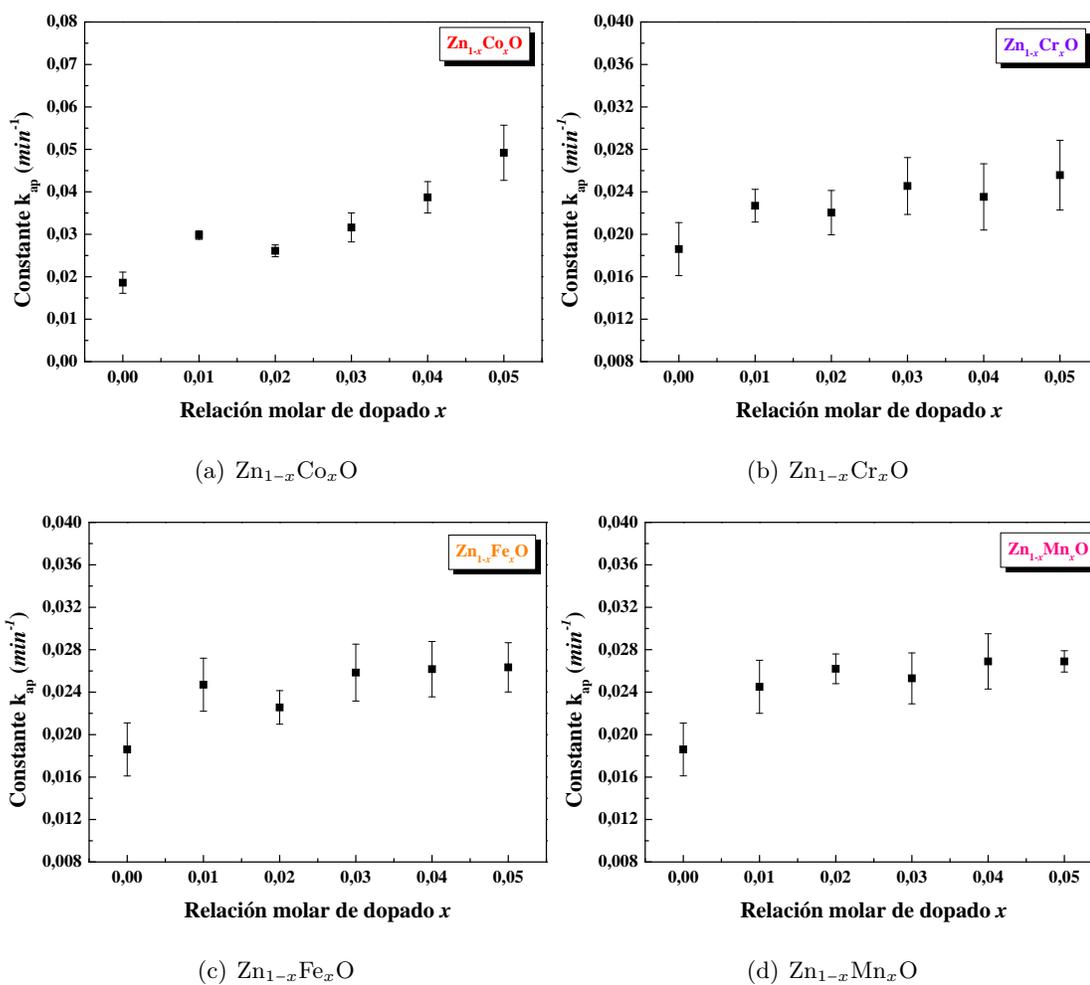
Tabla 7-2: Constante de pseudo–primer orden k_{ap} para todas las muestras sintetizadas. Δk_{ap} es la incertidumbre asociada y $e k_{ap}$ es el porcentaje de error.

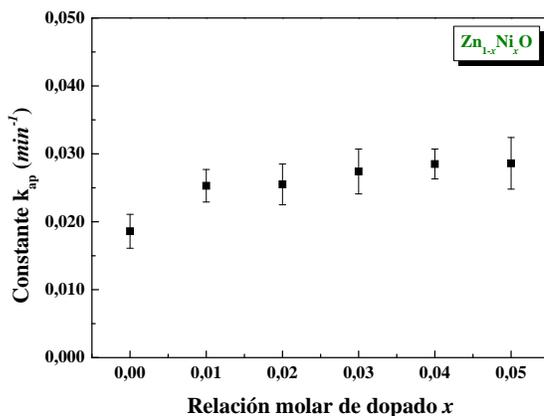
Muestra	$k_{ap}(min^{-1})$	$\Delta k_{ap}(min^{-1})$	$e k_{ap}(\%)$	Muestra	$k_{ap}(min^{-1})$	$\Delta k_{ap}(min^{-1})$	$e k_{ap}(\%)$
ZnO600	0,0186	0,0025	13,38	ZFe3600	0,0258	0,0027	9,37
ZCo1600	0,0298	0,001	3,49	ZFe4600	0,0262	0,0026	9,97
ZCo2600	0,0261	0,0014	5,51	ZFe5600	0,0263	0,0023	8,81
ZCo3600	0,0316	0,0034	10,71	ZMn1600	0,0245	0,0025	10,38
ZCo4600	0,0387	0,0037	9,49	ZMn2600	0,0262	0,0014	5,50
ZCo5600	0,0492	0,0065	13,18	ZMn3600	0,0253	0,0024	10,53
ZCr1600	0,0227	0,0015	6,79	ZMn4600	0,0269	0,0026	9,69
ZCr2600	0,0220	0,0021	9,48	ZMn5600	0,0269	0,0010	3,87
ZCr3600	0,0246	0,0027	10,92	ZNi1600	0,0253	0,0024	9,46
ZCr4600	0,0235	0,0031	13,27	ZNi2600	0,0255	0,0030	11,79
ZCr5600	0,0256	0,0033	12,87	ZNi3600	0,0274	0,033	12,03
ZFe1600	0,0248	0,0025	10,12	ZNi4600	0,0285	0,0022	7,68
ZFe2600	0,0226	0,0016	7,00	ZNi5600	0,0286	0,0038	13,28

Nota: elaboración propia.

valor de la constante. La Figura 7-5 muestra las respectivas figuras. En las muestras de óxido de zinc dopado con cobalto, como puede observarse en la Figura 7-5(a), el valor de la constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden k_{ap} aumenta al incrementar la cantidad de Co introducida en la estructura del óxido de zinc. Esto es lógico si se tiene en cuenta que a mayor cantidad de cobalto en el ZnO mayor es el la cantidad de RC degradado, al mismo tiempo de reacción.

Figura 7-5: Constantes aparentes de velocidad (k_{ap}) en función del metal dopante M y la relación molar de dopado x .





(e) Zn_{1-x}Ni_xO

Nota: elaboración propia.

Nuevamente, todas las muestras dopadas con cobalto registran un mayor valor de la constante de velocidad reacción de pseudo–primer orden k_{ap} , comparadas con la muestra de óxido de zinc, e indican que la presencia del Co incrementa la velocidad de reacción de degradación, en la zona que es dependiente de la concentración del colorante. Para el caso de las muestras de ZnO dopadas con los metales dopantes restantes, la diferencia entre las constantes de velocidad de reacción de las muestras dopadas no es apreciable, con respecto al ZnO.

Los valores de k_{ap} , para las muestras de ZnO con el metal dopante $M = Cr, Fe, Mn, Ni$ (Figura 7-5(b)–(e)) permanecen constante a medida que se aumenta la relación molar de dopado.

El tiempo de vida medio, τ , es el tiempo requerido para que en la reacción de degradación del RC, de primer o pseudo-primer orden, se haya degradado el 50 % del valor inicial de RC en la solución (Leskovac, 2003)). Este valor se obtiene con ayuda de la constante de velocidad de reacción de pseudo-primer orden, haciendo que en la ecuación (7-5) se introduzca esta condición expresada anteriormente, por lo que se llega a

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (7-7)$$

Entonces, el tiempo de vida media depende de la constante aparente de primer orden de la reacción (Leskovac, 2003)). En la Tabla 7-3 se registran los tiempos de vida media para todas las reacciones, donde están presente las muestras sintetizadas en este trabajo, así como su incertidumbre y el porcentaje de error que ésta representa sobre el valor de τ .

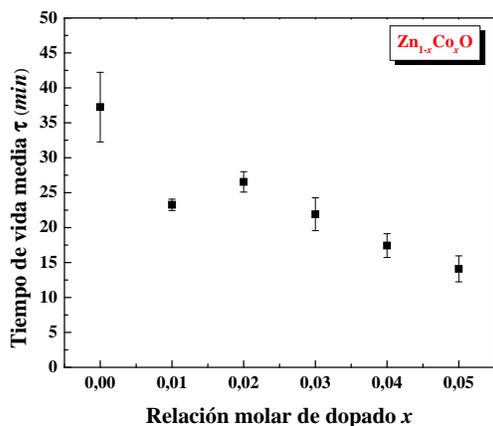
Tabla 7-3: Tiempo de vida media τ para todas las muestras sintetizadas. $\Delta\tau$ es la incertidumbre asociada y $e\tau$ es el porcentaje de error.

Muestra	$\tau(\text{min})$	$\Delta\tau(\text{min})$	$e\tau(\%)$	Muestra	$\tau(\text{min})$	$\Delta\tau(\text{min})$	$e\tau(\%)$
ZnO600	37	5	13,5	ZFe3600	37	5	13,5
ZCo1600	23	1	4,3	ZFe4600	37	5	13,5
ZCo2600	27	1	3,7	ZFe5600	38	5	13,2
ZCo3600	22	2	9,1	ZMn1600	39	6	15,4
ZCo4600	18	2	11,1	ZMn2600	37	4	10,8
ZCo5600	14	2	14,3	ZMn3600	37	5	13,5
ZCr1600	41	4	9,8	ZMn4600	36	5	13,9
ZCr2600	42	5	11,9	ZMn5600	36	3	8,3
ZCr3600	39	5	12,8	ZNi1600	38	5	13,2
ZCr4600	39	6	15,4	ZNi2600	37	6	16,2
ZCr5600	37	6	16,2	ZNi3600	35	6	17,1
ZFe1600	38	6	15,8	ZNi4600	34	4	11,8
ZFe2600	41	4	9,8	ZNi5600 33	6	18,2	

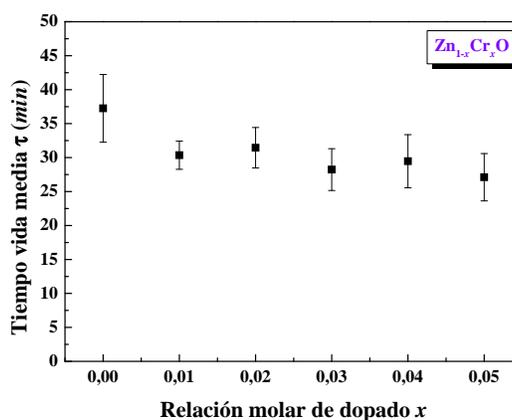
Nota: elaboración propia.

En la Figura 7-6 se muestran los valores de τ en función de cada metal dopante y la relación molar de dopado x . Al observar la variación del tiempo de vida media τ con respecto a cada metal dopante y relación molar de dopado x , las muestras de óxido de zinc dopadas con cobalto (Figura 7-6(a)) muestran que el tiempo de reacción para degradar la mitad del colorante, es menor al incrementar la cantidad de cobalto introducida en la estructura del ZnO, evidenciando que el dopado con estos metales reduce el tiempo en el cual ocurre la reacción de degradación del colorante rojo Congo. En el resto de las reacciones, como se muestra en la Figura 7-6(b)-(e), no se observan variaciones apreciables en el tiempo de vida media, asociadas al incremento de la relación molar de dopado.

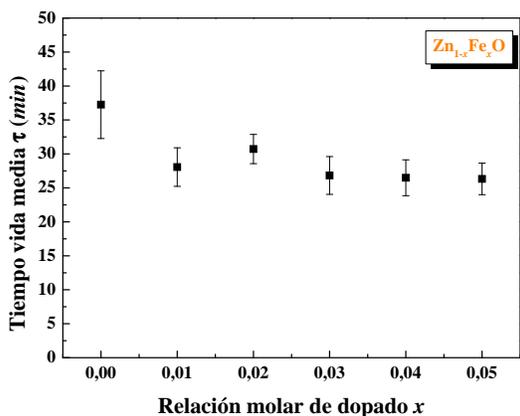
Figura 7-6: Variación del tiempo de vida media τ en función del metal dopante y la relación molar de dopado x .



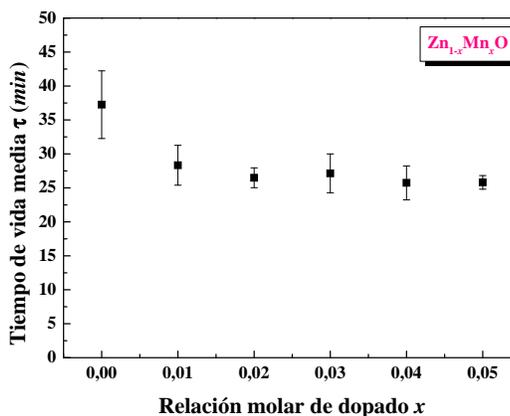
(a) Zn_{1-x}Co_xO



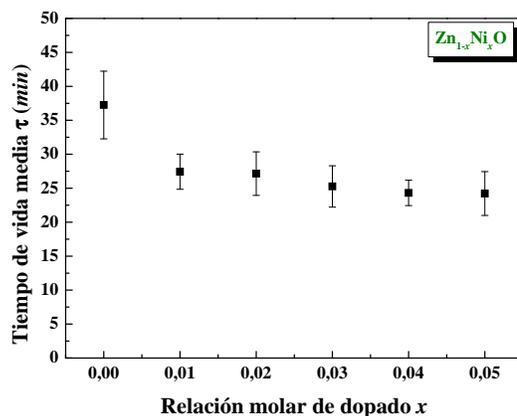
(b) Zn_{1-x}Cr_xO



(c) Zn_{1-x}Fe_xO



(d) Zn_{1-x}Mn_xO



(e) Zn_{1-x}Ni_xO

Nota: elaboración propia.

7.4 Conclusiones

Las conclusiones del capítulo se enumeraron a continuación:

- ★ En todos los casos hay disminución de la concentración del colorante rojo Congo en función del tiempo, producto de la degradación del colorante, ayudado por acción de la luz UV y los materiales semiconductores sintetizados en este trabajo.
- ★ Para las reacciones de degradación del RC, mediadas por óxido de zinc dopado con cobalto, la disminución de la concentración de RC es significativamente mayor, comparada con la degradación de este colorante cuando la mediación es el ZnO sin dopar. Esto quizás es debido a la “reducción” del *gap* del ZnO, cuando se introduce Co, o a la generación de niveles energéticos en la banda prohibida.
- ★ Para las reacciones de degradación del RC, mediadas por óxido de zinc dopado con Cr, Fe, Mn y Ni, no se observa variación en la disminución de la concentración de RC, comparada con la degradación de este colorante cuando la mediación es el ZnO sin dopar.
- ★ La serie del óxido de zinc dopado con cobalto tienen mayor eficiencia η y velocidad de reacción para degradar al RC. Esta es aún mayor a medida que se aumenta la concentración de Co en las muestras de ZnO. Los otros materiales ZnO dopados con Cr, Fe, Mn y Ni, tienen aproximadamente la misma eficiencia de degradación que en ZnO puro.
- ★ El tiempo de vida media para la degradación o consumo del colorante rojo Congo, hasta un 50 %, es menor cuando el fotocatalizador son las muestras de ZnO dopadas con cobalto. Los otros materiales ZnO dopados con Cr, Fe, Mn y Ni, tienen aproximadamente el mismo tiempo de vida medio de degradación que en ZnO puro.

Referencias

- Chiu, Y. H., Chang, T. F. M., Chen, C. Y., Sone, M., & Hsu, Y. J. (2019). Mechanistic insights into photodegradation of organic dyes using heterostructure photocatalysts. *Catalysts*, 9(5), 430.
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (Vol. 2005). Wiley-VCH.

- Di Mauro, A., Fragalà, M. E., Privitera, V., & Impellizzeri, G. (2017). ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *69*, 44–51.
- Elaziouti, A., Laouedj, N., & Ahmed, B. (2011). ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B in Aqueous Solution. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, *2*, 2–10.
- Erdemoğlu, S., Aksu, S. K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asiltürk, M., Sayilkan, H., Frimmel, F., & Güçer, Å. (2008). Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC – MS. *Journal of Hazardous Materials*, *155*(3), 469–476.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical Reviews*, *93*(1), 341–357.
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*. Springer.
- Güy, N., & Özacar, M. (2016). The influence of noble metals on photocatalytic activity of ZnO for Congo red degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*(44), 20100–20112.
- Herrmann, J. M., Guillard, C., & Pichat, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment. *Catalysis Today*, *17*(1-2), 7–20.
- Hunger, K. (Ed.). (2003). *Industrial Dyes. Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J. M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, *39*(1), 75–90.
- Lam, S. M., Sin, J. C., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2012). Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalysed by zinc oxide: A review. *Desalination and Water Treatment*, *41*(1-3), 131–169.
- Leskovac, V. (2003). *Comprehensive Enzyme Kinetics*. Kluwer Academic Publishers.
- Li, Y., Li, X., Li, J., & Yin, J. (2006). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO₂-coated activated carbon and kinetic study. *Water Research*, *40*(6), 1119–1126.
- Ma, H., Wang, M., Yang, R., Wang, W., Zhao, J., Shen, Z., & Yao, S. (2007). Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution. *Chemosphere*, *68*(6), 1098–1104.

- Nadjia, L., Abdelkader, E., & Ahmed, B. (2011). Photodegradation study of Congo Red in Aqueous Solution using ZnO/UV-A: Effect of pH And Band Gap of other Semiconductor Groups. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 2(2), 1–7.
- Ohtani, B. (2010). Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 157–178.
- Ramirez-Canon, A., Medina-Llamas, M., Vezzoli, M., & Mattia, D. (2018). Multiscale design of ZnO nanostructured photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(9), 6648–6656.
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E., & Moshfegh, A. Z. (2015). Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible – light photocatalysis. *Thin Solid Films*, 605, 2–19.
- Saravanan, R., Gupta, V. K., Narayanan, V., & Stephen, A. (2013). Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. *Journal of Molecular Liquids*, 181, 133–141.
- Thomas, M., Naikoo, G. A., Sheikh, M. U. D., Bano, M., & Khan, F. (2016). Effective photocatalytic degradation of Congo red dye using alginate/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposite hydrogel under direct sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 327, 33–43.
- Türkyılmaz, Ş. Ş., Güy, N., & Özacar, M. (2017). Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: The synergistic/antagonistic effect between ZnO and metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 341, 39–50.

8 Conclusiones generales

La preparación de materiales nanoparticulados de óxido de zinc (ZnO) tipo wurtzita dopado con metales de transición M (M = cobalto (Co), cromo (Cr), hierro (Fe), manganeso (Mn) y níquel (Ni)), fue posible a una relación molar de dopado x entre 0,01 y 0,05 (1 – 5 % at.), formando la familia no estequiométrica $Zn_{1-x}M_xO$. ZnO sin dopar fue la muestra de comparación ($x = 0,00$). Para el dopado sustitucional exitoso de los metales dopantes en la estructura del óxido de zinc, en la cual se tuvo en cuenta el estudio de los radios iónicos, los números de oxidación, la simetría de los nitratos metálicos y la temperatura de calcinación, se modificaron algunos parámetros incluidos en el proceso sol–gel, como la modificación del agente acomplejante (ruta citrato). Se mezclan los nitratos de zinc y los nitratos de cada uno de los metales dopantes y se someten a la acción del ácido cítrico, formando compuestos organometálicos intermedios. La posterior calcinación, a una temperatura relativamente baja (600 °C), forma los compuestos químicos deseados.

Del análisis químico, morfológico y vibracional, se concluye que:

- ★ A partir del análisis químico de las muestras de óxido de zinc, dopado con los metales de transición M ($Zn_{1-x}M_xO$, $M^{n+} = Co, Cr, Fe, Mn, Ni$), se determinaron las concentraciones tanto en *mg/g* como en *mol/L* de los materiales dopantes, en la matriz pura del ZnO. Los valores de la relación molar de dopado experimentales estuvieron muy cercanos a los valores nominales, no excediendo el 5 % de diferencia entre ellos. La ruta sintética escogida, sol–gel (citrato), es una técnica que presenta un buen control de la estequiometría de los materiales sintetizados, permitiendo, adicionalmente, que la preparación de los materiales estudiados se realice de manera más sencilla, en comparación a otros métodos de síntesis.
- ★ La morfología de los materiales sintetizados evidencia la presencia de porosidad, resultado de la formación de gran cantidad de gases producidos durante el proceso de síntesis. En esta fase no es posible establecer una relación entre los tamaños de grano y la concentración de metal dopante.

-
- ★ Es sabido que la capacidad de adsorción de gases de los materiales sintetizados está asociada a la presencia de agua y CO₂ unidos a la estructura del ZnO. Los modos vibracionales de estas moléculas evidencian su presencia en los compuestos sintetizados y fueron mostradas por FTIR.
 - ★ Las bandas en FTIR, asociadas al enlace Zn–O, localizada en 1100–900 cm^{-1} , se ensanchan con la presencia del metal dopante. La banda asociada al ZnO en coordinación tetraédrica disminuye cuando la concentración molar de los dopantes aumenta.
 - ★ La banda en FTIR, asociada al enlace Zn–O, ubicada en 700–400 cm^{-1} , cambia de posición con la introducción del metal dopante Mⁿ⁺, indicando que los iones Mⁿ⁺ están ocupando sitios en la matriz del óxido de zinc.
 - ★ Todas las muestras estudiadas de esta serie no estequiométrica muestran el modo vibracional E_2^{high} , característico de la estructura tipo wurtzita del ZnO, localizado a $\sim 440\text{ }cm^{-1}$.
 - ★ Por espectroscopía Raman se evidencian los modos vibracionales característicos de las señales del óxido de zinc y óxido de zinc dopado con los metales de transición Co, Cr, Fe, Mn y Ni. El carácter ruidoso de las señales Raman puede ser debido a la introducción del metal dopante que genera distorsiones en la estructura del ZnO. Los metales Co, Mn y Ni son los que mayor distorsión podrían estar generando en la red.
 - ★ Hay ligeros desplazamientos y traslapamiento de algunas de las señales Raman, atribuidas a los modos vibracionales. Esto último es el caso de los modos $2B_1^{low}$, $A_1(LO)$ y $E_1(LO)$.
 - ★ En las muestras dopadas con Co, la intensidad de la señal asociada a la subred del tetraedro del O (señal O (E_2^{high})) disminuye a medida que aumenta la concentración de Co. También aparecen dos bandas localizadas en aproximadamente 490 cm^{-1} y 540 cm^{-1} , asociadas con los defectos de la red (vacancias de oxígeno/intersticios de zinc) para concentraciones mayores al 3 % de dopado. Estas últimas bandas no se observan en ninguno de los otros materiales dopados.
 - ★ En las muestras sintetizadas de óxido de zinc dopado con hierro se muestra que las señales Raman de los modos vibracionales disminuyen con el aumento de la relación molar de dopado x .

A partir de difracción de rayos X es posible establecer que:

- ★ Se hizo la identificación de fases tanto de los materiales precursores como los calcinados. En el caso de los materiales precursores se evidencia la presencia de las fases correspondientes al ácido cítrico y los nitratos metálicos, formando los compuestos organometálicos. Al calcinar dichos materiales, todas estas fases desaparecen y se da la formación de la fase wurtzita del ZnO, con sus planos de difracción característicos. No hay presencia de fases secundarias en ninguna de las muestras calcinas y dopadas.
- ★ El desplazamiento del pico de difracción asociado al plano (101) da una idea de la incorporación de los átomos metales dopantes en la matriz de ZnO. Los corrimientos en la posición del pico, en todos los materiales dopados, tanto a menores como a mayores valores de 2θ dependen del metal dopante M. Este corrimiento del plano de difracción para muestras dopadas se asocia al efecto generado por el gradiente estequiométrico y las microtensiones que tienen lugar en las muestras, debido a la diferencia de radios iónicos entre los iones Zn^{2+} y los iones de metales dopantes.
- ★ La orientación preferencial de crecimiento cristalino para todos los materiales calcinados es determinado mediante los valores de $TC(hkl)$. En el caso del ZnO, la dirección en la que mayoritariamente se orientan los cristales es la dirección del plano (101).
- ★ La dirección preferencial de crecimiento para las muestras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ y $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ es la dirección del plano (100). En el caso de las muestras de ZnO dopadas con Fe y Mn las direcciones preferenciales de crecimiento son las direcciones de los planos (100) y (002), dependiendo de la cantidad de metal dopante introducido. En el caso de las muestras de óxido de zinc dopadas con níquel, todas las muestras tienen como dirección preferencial de crecimiento la dirección del plano (002).
- ★ La muestra dopada con Co es la única que tiene como dirección de crecimiento no preferencial, la dirección del plano (002).
- ★ Los parámetros de red se determinaron mediante el método Rietveld. Los parámetros de refinamiento están en concordancia con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales. La variación en los diferentes parámetros geométricos de la celda y del tetraedro donde está localizado el metal en las muestras de ZnO puras y dopadas, permiten concluir que la

estructura cristalina está afectada con la introducción de metales, pero no lo suficiente como para cambiar de fase de ordenamiento. Lo que se ha generado con el dopado son mayores microtensiones y con ello un perfil Gaussiano para los picos de difracción.

- ★ El tetraedro donde se encuentra alojado el Co, en la estructura del ZnO, sufre un alargamiento en la dirección c del tetraedro y un “encogimiento” de la base de este. Es el único de los materiales dopados donde se observa este hecho.
- ★ El tamaño de cristal fue evaluado para todos los materiales estudiados, tanto por el método de Scherrer, D_S , como por Williamson–Hall, D_{WH-G} ; así como las microtensiones (ε_G). El tamaño obtenido es nanométrico y en todos ellos las de menor tamaño de cristal son las muestras dopadas con cobalto. Para todas las demás muestras el tamaño promedio es del orden del tamaño medio de cristal obtenido para el ZnO. Las microtensiones pueden estar asociadas al gradiente estequiométrico causado por el dopado con los metales estudiados.

Las propiedades ópticas del óxido de zinc dopado con los metales cobalto, cromo, hierro, manganeso y níquel a las relaciones molares de dopado x de 0,01 a 0,05 se evaluaron mediante las espectroscopías de fotoluminiscencia (PL) y ultravioleta–visible con reflectancia difusa (UV–Vis DRS). Se puede concluir que:

- ★ Los espectros de fotoluminiscencia (PL) medidos a temperatura ambiente, realizados a todos los materiales calcinados, evidenciaron la formación de especies reactivas en la matriz del ZnO, en la que para casi todas las muestras obtenidas el pico PL asociado al límite de absorción cercano (NBE) estuvo presente en todos los materiales. La posición de este pico varía ligeramente con el tipo de metal dopante y la relación molar de dopado x .
- ★ La presencia de picos en el espectro PL, dentro de la región visible del espectro, se incrementa con la introducción de los metales dopantes y el nivel de dopado x . Las muestras dopadas evidencian que la región verde, azul, amarilla y roja del espectro de emisión están presente en todas las muestras. Estas regiones se asocian a la existencia de vacancias de oxígeno (V_O), vacancias de zinc (V_{Zn}), intersticios de oxígeno (O_i) y antisitios de oxígeno (O_{Zn}).
- ★ En las muestras dopadas con cobalto, la emisión típica del ZnO, cercana a los 400 nm, se desplaza grandemente hacia la zona visible del espectro, haciendo pensar en una mayor tenencia de vacancias de Zn u oxígeno intersticial que hacen notorios niveles energéticos interbanda,

muy bien definidos y entre los cuales pueden estar ocurriendo mayoritarias transiciones de electrones desde la banda de conducción.

- ★ Los espectros UV-Vis en absorbancia muestran transiciones típicas del ZnO. Estas transiciones están presentes en los materiales sintetizados. La señal común en todos los materiales es la transición Zn-O característica del ZnO. Para los materiales dopados, aparecieron las transiciones asociadas a los metales dopantes.
- ★ Al realizar la comparación de la señal nombrada como ν_0 en la muestra ZnO600 y la correspondiente señal en las muestras dopadas con Co, se observa una disminución en la absorción al incluirse el cobalto en las muestras, pero la misma señal permanece inalterable al aumentar la concentración de metal en el ZnO. Esto implica que las transiciones excitónicas en el ZnO disminuyen en favor de las transiciones hacia los niveles energéticos asociados a las vacancias de Zn (V_{Zn}) o al oxígeno intersticial (O_i), desde banda de conducción. Esto también está soportado por las mediciones de PL, donde también se observa una disminución de las transiciones en la zona ultravioleta: transiciones excitónicas.
- ★ Las tres señales asociadas a las transiciones electrónicas del ión Co^{2+} incrementan con la concentración de dopado de Co. Luego, teniendo en cuenta estos resultados se podría afirmar que en la estructura wurtzita del óxido de zinc se introducen iones de cobalto con valencia 2+ en simetría tetraédrica y que ellos aportan a mayores absorciones en la zona visible del espectro electromagnético.
- ★ Mientras el ZnO refleja toda la radiación en el visible, el ZnO dopado con Co la absorbe. La simetría en la cual los metales dopantes Co, Fe, Mn y Ni están inmersos en la matriz del óxido de zinc es tetraédrica, excepto para el cromo, cuya simetría es octaédrica. En el caso del Ni, se encuentra también una transición asociada a la simetría octaédrica. Las valencias de los metales dopados en la estructura del óxido de zinc son iguales a la valencia de los reactivos iniciales, es decir, se tiene Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Ni^{2+} .
- ★ Los espectros DRS muestran las señales provenientes, tanto de la parte del óxido de zinc semiconductor como de los metales de transición estudiados. Con la información de estos espectros, se realizaron las transformaciones de reflectancia R usando la función de Kubelka-Munk. Los valores de la energía *gap* E_g para todos los materiales sintetizados muestran que no existe con-

finamiento cuántico ($D_S \gg a_B$), por lo que los cambios en el *gap* se deben a la introducción de los metales dopantes M en la estructura del óxido de zinc.

- ★ Los valores de la longitud de onda λ equivalentes a la energía del *gap*, aumenta significativamente hasta “caer” dentro de la región visible del espectro electromagnético, para las muestras dopadas con cobalto superiores al 3 % at. Es la única serie de muestras que “reducen” su *gap* hasta la región visible del espectro electromagnético.

El estudio de la forma en que están localizados los metales dopantes, es decir, la simetría local de estos en la estructura del ZnO, se hizo mediante **resonancia paramagnética electrónica**. Esto permite concluir:

- ★ En el caso de la muestra de óxido de zinc (ZnO), dada las condiciones de síntesis utilizadas, no se obtuvo señal EPR en la que se evidenciara la formación de defectos asociados con las vacancias e intersticios de zinc y oxígeno.
- ★ Para los materiales sintetizados de óxido de zinc dopados con cobalto ($Zn_{1-x}Co_xO$), las conclusiones se han enumerado a continuación:
 - ☆ La simulación de los espectros obtenidos a baja temperatura, revelan que el sistema pudo ser analizado con un Hamiltoniano de espín que incluye dos términos: la interacción Zeemann y el desdoblamiento a campo cero (ZFS).
 - ☆ Los parámetros del Hamiltoniano que mejor ajustaron fueron $S = 3/2$, $D = 700 \text{ MHz}$ y $lwpp = 15 \text{ G}$. Los valores de g anisotrópico son aproximadamente 4,42 y 2,19.
 - ☆ Los valores obtenidos para el hamiltoniano de espín, en el ajuste del espectro experimental, sugieren que los átomos de Co se introdujeron en la estructura del óxido de zinc en simetría axial no deformada. La no deformación es posible que se deba a que los iones de Co^{2+} y los iones de Zn^{2+} , tienen aproximadamente el mismo radio iónico (0,58 Å y 0,60 Å, respectivamente). El ion Co^{2+} reemplazó al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina.
 - ☆ La coincidencia entre todas las señales observadas experimentalmente y las simuladas, permite asegurar que ninguna de ellas se debe a donores superficiales y/o radicales libres: solo al Co.
 - ☆ Todas las señales observadas por EPR fueron asignadas a una transición entre niveles energéticos del ion Co^{2+} .

- ★ Para los materiales sintetizados de óxido de zinc dopados con cromo ($\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$), se tiene:
- ☆ La simulación de las mediciones a 10 K reveló que todas las muestras dopadas ajustaron con un Hamiltoniano de espín que solo contiene las interacciones Zeemann y de desdoblamiento a campo cero (ZFS).
 - ☆ Los valores obtenidos para el hamiltoniano de espín, en el ajuste del espectro experimental, sugieren que la simetría en la que se encuentra alojado el Cr, en la matriz de ZnO, es axial, con una casi despreciable deformación rómbica. Esto está soportado porque los valores de D son mucho mayores a los valores de $E \neq 0$, en todas las muestras (700 MHz y 100 MHz, respectivamente). La ligera deformación de la simetría local es posible que se deba a que los iones de Cr^{3+} y los iones de Zn^{2+} , tienen radio iónico distinto, lo que causa una pequeño distorsión en los sitios donde el Cr^{3+} reemplaza al ion Zn^{2+} en la estructura cristalina.
 - ☆ La simulación del espectro de EPR del Cr^{3+} , sugiere un valor g isotrópico de 1,98 y valor de espín $S = 3/2$.
 - ☆ La coincidencia entre todas las señales observadas experimentalmente y las simuladas, permite asegurar que ninguna de ellas se debe a donores superficiales y/o radicales libres: solo al Cr.
 - ☆ Todas las señales observadas por EPR, fueron asignadas a una transición entre niveles energéticos del ion Cr^{3+} .
- ★ Para los materiales sintetizados de óxido de zinc dopados con hierro ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$), se tiene:
- ☆ El conjunto de parámetros que ajustan mejor a los espectros EPR experimentales son $S = 5/2$, $g = 2,01$, $D = -1780 \text{ MHz}$, $E = -90 \text{ MHz}$, $\Delta D = 720 \text{ MHz}$, $\Delta E = 90 \text{ MHz}$ y $lwpp = 5 \text{ G}$.
 - ☆ Al no observarse ninguna señal ancha, asociada a clústeres de Fe o a este elemento en otra fase, indica que el hierro está perfectamente diluido en toda la matriz de ZnO, despreciando las posibles interacciones entre iones vecinos.
 - ☆ Todas las señales observadas en el espectro han sido asignadas a iones Fe^{3+} aislados, localizados en sitios axialmente distorsionados. La amplia distribución de los parámetros de desdoblamiento a campo cero, caracterizados por un valor grande en ΔD , podría ser

debido a la gran razón superficie/volumen de las partículas, así como a la gran diferencia entre los radios iónicos del Fe^{3+} y del Zn^{2+} (0,49 Å y 0,60 Å, respectivamente).

- ☆ Los iones Fe^{3+} se incorporaron a la estructura del ZnO , sustituyendo los iones Zn^{2+} . Debido a la diferencia de radios iónicos entre ellos, la simetría local encontrada es axial ligeramente distorsionada hacia la simetría rómbica.
- ☆ Todas las señales observadas por EPR, están asignadas a una transición entre niveles energéticos del ion Fe^{3+} .

★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con manganeso ($\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$), se concluye que:

- ☆ La simulación del espectro de EPR del Mn^{2+} , sugiere un g anisotrópico, con valores de 1,990; 2,012 y 1,974. Valor de espín $S = 5/2$ y espín nuclear $I = 5/2$.
- ☆ El parámetro hiperfino A des de -207 MHz . El signo negativo del parámetro A está asociado a la variación del espacio hiperfino debido a efectos de segundo orden.
- ☆ El valor de E obtenido es cero ($E = 0$), pero con un ancho de distribución anisotrópica ΔE de 20 MHz . Este último da cuenta de la posible distorsión rómbica de la simetría local axial en la que se encuentra el ion Mn. Esto podría ser debido a la gran razón superficie/volumen de las partículas, así como a la gran diferencia entre los radios iónicos del Mn^{2+} y del Zn^{2+} (0,66 Å y 0,60 Å, respectivamente).
- ☆ No se observan líneas asociadas a donores superficiales, o estan solapadas con las líneas correspondientes al ion Mn^{2+} .
- ☆ Los iones Mn se incorporan en la estructura del ZnO en el lugar de los iones Mn^{2+} .

★ Para las muestras de óxido de zinc dopado con níquel ($\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$), se tiene que:

- ☆ El isótopo estable ^{61}Ni con abundancia natural de 1,14 %, tiene un espín nuclear de $3/2$. Al parecer este es el isótopo del níquel presente en esta muestra, pues es el que permite lograr un ajuste de casi todas las líneas espectrales en EPR.
- ☆ La simulación arroja que g y A son anisotrópicos. Que g sea anisotrópico puede ser el resultado de un fuerte acoplamiento espín-órbita, que además causa la separación de los niveles energéticos a campo cero para sistemas con S entero.
- ☆ Los resultados sugieren que la simetría en la que se encuentra alojado el Ni, en la matriz de ZnO , es axial, con una casi despreciable deformación rómbica. Esto está soportado

porque los valores de D son mucho mayores a los valores de E , en todas las muestras (1830 MHz y 90 MHz , respectivamente).

☆ No se observan las líneas asociadas a donores superficiales, o están solapadas con las líneas correspondientes al ion Ni^{2+} .

☆ Los iones Ni^{2+} se incorporaron en la estructura del ZnO en el lugar de los iones Ni^{2+} .

La degradación de fotocatalítica de un colorante orgánico, en este caso rojo Congo, mediado por luz ultravioleta y los materiales de óxido de zinc dopado con Co, Cr, Fe, Mn y Ni, permite concluir que:

- ★ En todos los casos hay disminución de la concentración del colorante rojo Congo en función del tiempo, producto de la degradación del colorante, ayudado por acción de la luz UV y los materiales semiconductores sintetizados en este trabajo.
- ★ Para las reacciones de degradación del RC, mediadas por óxido de zinc dopado con cobalto, la disminución de la concentración de RC es significativamente mayor, comparada con la degradación de este colorante cuando la mediación es el ZnO sin dopar. Esto quizás es debido a la “reducción” del *gap* del ZnO, cuando se introduce Co, o a la generación de niveles energéticos en la banda prohibida.
- ★ Para las reacciones de degradación del RC, mediadas por óxido de zinc dopado con Cr, Fe, Mn y Ni, no se observa variación en la disminución de la concentración de RC, comparada con la degradación de este colorante cuando la mediación es el ZnO sin dopar.
- ★ La serie del óxido de zinc dopado con cobalto tienen mayor eficiencia η y velocidad de reacción para degradar al RC. Esta es aún mayor a medida que se aumenta la concentración de Co en las muestras de ZnO. Los otros materiales ZnO dopados con Cr, Fe, Mn y Ni, tienen aproximadamente la misma eficiencia de degradación que en ZnO puro.
- ★ El tiempo de vida media para la degradación o consumo del colorante rojo Congo, hasta un 50 %, es menor cuando el fotocatalizador son las muestras de ZnO dopadas con cobalto. Los otros materiales ZnO dopados con Cr, Fe, Mn y Ni, tienen aproximadamente el mismo tiempo de vida medio de degradación que en ZnO puro.