BENEMÉRITA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DE BRECHA PROHIBIDA DE COMPUESTOS PRESENTES EN MEZCLAS DE POLVOS: SISTEMAS BIFÁSICOS”

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:
Licenciatura en Ingeniería en Materiales

PRESENTA:
Jairo Enrique Moreno Orea

Director de Tesis:
Dr. Alejandro Escobedo Morales

Co-Director de Tesis:
Dr. Lorenzo

Puebla, Pue. Septiembre de 2018

Contenido

Resumen 3

Introducción 4

Justificación 6

Hipótesis 7

Objetivo General 7

Objetivos Específicos 7

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES 8

1.1. Materiales Semiconductores 9

1.2. Estructura Electrónica 13

1.3. Propiedades Eléctricas, Ópticas y Optoelectrónicas 17

1.4. Determinación de la Energía de Brecha Prohibida 21

1.4.1. Espectroscopia de Absorción Óptica (Transmitancia y Absorbancia) . 21

1.4.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa 24

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA 29

2.1. Preparación de Muestras 30

2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X 32

2.3. Caracterización por Espectroscopia de Reflectancia Difusa 33

2.4. Determinación de la energía de brecha prohibida 35

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 39

3.1. Análisis de fases (Difracción de rayos X) 41

3.2. Espectros de reflectancia difusa 43

3.3. Determinación de la energía de brecha prohibida 47

3.3.1. Método simple 48

3.3.2. Método de línea base 52

3.3.3. Método de sustracción 55

3.3.4. Método compuesto (sustracción con línea base) 60

3.3.5. Comparación de los métodos 62

Conclusiones 70

Bibliografía 71

APENDICE A1: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA Al_2O_3-ZnO. 75

APENDICE A2: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO. 76

APENDICE A3: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO. 77

APENDICE B2: GRÁFICOS FUNCIÓN DE REMISIÓN VS LONGITUD DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO. 79

APENDICE B3: GRÁFICOS FUNCIÓN DE REMISIÓN VS LONGITUD DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO. 80

APENDICE C1: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA Al_2O_3-ZnO. 81

APENDICE C2: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO. 82

APENDICE C3: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO. 83

APENDICE D1: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA Al_2O_3-ZnO. 84

APENDICE D2: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA CdO-ZnO. 85

APENDICE D3: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA CoO-ZnO. 86

Resumen

En el presente trabajo se proponen cuatro metodologías para la determinación de la energía de brecha prohibida (E_g) de componentes presente en mezclas de polvos bifásicas. Estas metodologías se basan en la teoría de Kubelka y Munk y en las metodologías propuestas por Tauc (1968) y Escobedo (2007) para muestras monofásicas. Para este fin se prepararon tres mezclas de polvos bifásicas diferentes, estas consistían de óxido de zinc (ZnO) mezclado con tres polvos diferentes: óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de cadmio (CdO) y óxido de cobalto (CoO) en diferentes proporciones (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 y 0:100 en porcentaje másico), cada una de estas mezclas fue caracterizada mediante espectroscopia de reflectancia difusa y a partir de la información extraída de esta se estudiaron diferentes comportamientos con cada uno de los sistemas propuestos para entonces generar las cuatro metodologías antes mencionadas tomando en cuenta diferentes consideraciones a partir de lo cual se obtuvieron valores de E_g para el ZnO y el CdO. Los resultados obtenidos fueron sometidos a comparación para evaluar el desempeño de cada metodología en diferentes escenarios y así definir las ventajas y desventajas de la aplicación de cada una de estas.

Introducción

Actualmente existe un interés generalizado en el desarrollo e innovación en diversos campos tecnológicos con la finalidad de satisfacer necesidades emergentes de la sociedad. Es bien sabido, además, que el adelanto tecnológico tiene un impacto positivo en el crecimiento económico de una nación.

Los campos de estudio que se encuentran actualmente en desarrollo tecnológico son innumerables, en particular la óptica y optoelectrónica llaman particularmente la atención pues tienen especial importancia debido al rápido crecimiento que han experimentado en las últimas décadas. En estas disciplinas, una de las líneas de investigación consiste en el diseño de materiales cuyas propiedades ópticas sean controladas eficientemente, de modo tal que estos puedan ser incorporados en dispositivos funcionales. Entre las principales características ópticas de interés se pueden mencionar: el coeficiente de absorción óptica (α), el índice de refracción (n) y la energía de brecha prohibida (E_g), ya que de éstas depende la potencial aplicación del material en un dispositivo optoelectrónico funcional.

La energía de brecha prohibida (E_g) es una propiedad característica en materiales aislantes y semiconductores, en estos últimos determina su utilidad en procesos de conversión energética (Aricò, Bruce, Scrosati, Tarascon, & van Schalkwijk, 2005), fotocatálisis (Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015; Linsebigler et al., 1995) o para la elaboración de dispositivos optoelectrónicos como diodos emisores de luz (Fujita, 2015; Takahashi, Yoshikawa, & Sandhu, 2007) entre otras aplicaciones que hacen que la comunidad científica tenga su atención en estos materiales y en la determinación precisa de la E_g. Actualmente, existen técnicas como la espectroscopia de absorción óptica UV-Vis (Tauc, 1968; Viezbicke, Patel, Davis, & Birnie, 2015), cuyo desempeño para la determinación de E_g es satisfactorio para materiales en forma de películas delgadas. No obstante, la mayor parte de muestras que se producen se encuentran en forma de polvos, sin embargo, a pesar que estas pueden ser estudiadas por espectroscopia de absorción UV-Vis dispersando los polvos en un medio líquido, los resultados obtenidos suelen ser difíciles de

interpretar y consecuentemente se tiene una inherente imprecisión en los valores estimados de la E_g.

En la literatura es posible encontrar trabajos relacionados con las propiedades ópticas de materiales no-soportados (como son los polvos) por medio de técnicas de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) (López & Gómez, 2012; Morales, Sanchez Mora, & Pal, 2007) y espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS, por sus siglas en inglés) (Sangiorgi, Aversa, Tatti, Verucchi, & Sanson, 2017; Suram, Newhouse, & Gregoire, 2016; Viezbicke et al., 2015) los cuales exploran sistemas monofásicos y presentan resultados reproducibles y satisfactorios en la obtención de la energía de brecha prohibida. Resulta importante considerar, sin embargo, que los materiales en forma de polvos difícilmente se encuentran u obtienen como fases puras, y que es usual, en cambio, encontrarlos cómo mezclas polifásicas. Existen estudios en los que se exploran las propiedades ópticas de mezclas de polvos por medio de DRS (Richard C. Meininger, 1992; Schatz, 1968) que servirían de antesala para la determinación de la E_g en mezclas de polvos bifásicas. Recientemente se ha reportado una primera aproximación que permite determinar la E_g en mezclas bifásicas (Suram et al., 2016). Sin embargo, esta es válida cuando alguno de los componentes se encuentra en baja proporción.

En el presente trabajo se proponen diferentes métodos en los que la información obtenida empleando la técnica DRS en muestras de sistemas monofásicos permita la obtención no ambigua de la E_g de los componentes presentes en muestras bifásicas preparadas con componentes determinados y composiciones específicas.

Los sistemas bifásicos establecidos, fueron compuestos por un componente semiconductor bien conocido como lo es el óxido de zinc (ZnO) mezclado con diferentes óxidos metálicos (Al_2O_3, CdO y CoO) que tendrían impactos variables en el comportamiento de la mezcla al ser caracterizados mediante DRS. Así a partir de los resultados de dicha caracterización y un adecuado tratamiento basado en la teoría de Kubelka-Munk y la metodología de Tauc se desarrollaron los métodos mencionados anteriormente.

Justificación

El estudio y obtención de materiales cuyas propiedades ópticas, específicamente su E_g, sean controladas, radica en que esta característica determina frecuentemente su aplicación en dispositivos ópticos y optoelectrónicos, por ejemplo, filtros, detectores ópticos y de gases, dispositivos emisores de luz, celdas solares, diodos, transistores, capacitores, catalizadores, entre otros. Así, para el caso de compuestos presentes en materiales polifásicos, la determinación adecuada de las propiedades ópticas de los componentes individuales permite determinar el potencial uso de estas mezclas en las aplicaciones de interés. Esto sin la necesidad de recurrir a procesos de purificación, los cuales a su vez puedan modificar las propiedades actuales. Por lo anterior, el contar con un método que permita el estudio de las propiedades ópticas de mezclas bifásicas es altamente deseable.

Se propone que la información disponible en relación al estudio de propiedades ópticas de sistemas monofásicos empleando DRS, puede servir de soporte para el desarrollo de un método que resuelva la problemática planteada; inicialmente para el caso particular de sistemas bifásicos. Para este fin se propondrá, inicialmente, un procedimiento para la obtención no ambigua de la E_g de los componentes presentes en muestras bifásicas. La propuesta estará soportada en las teorías y metodologías que se conocen al momento, así como en los trabajos previos reportados para muestras monofásicas. Existen trabajos que muestran procedimientos eficaces para la determinación de valores de E_g basándose en técnicas espectroscópicas con un posterior análisis con el formalismo Kubelka-Munk (López & Gómez, 2012; Morales et al., 2007) y gráficos de Tauc (Sangiorgi et al., 2017; Suram et al., 2016; Viezbicke et al., 2015). De obtenerse el método, se generaría conocimiento aplicable al área de materiales semiconductores, cuyo desempeño está íntimamente relacionado al valor de E_g, y de esta forma se tendría una nueva herramienta que, directamente se destinaría a la caracterización de propiedades ópticas e indirectamente apoyaría al crecimiento y desarrollo de tecnologías en las que el control de las propiedades ya mencionadas es necesario.

Hipótesis

Es posible determinar el valor de la energía de brecha prohibida de los compuestos individuales presentes en muestras bifásicas en forma de polvo a partir del análisis del correspondiente espectro de reflectancia difusa.

Objetivo General

Proponer un método para la determinación de la energía de brecha prohibida de los compuestos individuales presentes en mezclas bifásicas en forma de polvos a partir de su espectro de reflectancia difusa.

Objetivos Específicos

1) Preparar mezclas de polvos de CoO-ZnO, CdO-ZnO y Al_2O_3-ZnO con diferentes proporciones de los constituyentes.

2) Caracterizar las muestras obtenidas por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés).

3) Determinar la energía de brecha prohibida de los compuestos puros (CoO, CdO, ZnO y Al_2O_3) aplicando el formalismo Kubelka-Munk y haciendo uso de las gráficas de Tauc.

4) Proponer un método para determinar la energía de brecha prohibida de los constituyentes individuales presentes en las muestras bifásicas.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

1.1. Materiales Semiconductores

Los materiales pueden ser clasificados de diversas maneras, una de las formas más generales y clásicas de clasificarlos consiste en dividir a los materiales sólidos en tres grupos principales: metales, cerámicos y polímeros, cada grupo posee propiedades específicas (William & Callister, 1995). Los materiales metálicos conducen perfectamente el calor y la electricidad, son opacos a la luz visible y además son resistentes aunque deformables, lo que atribuye su aplicación. Los materiales cerámicos son constituidos por elementos metálicos y no metálicos; por lo general son aislantes eléctricos y térmicos; a elevadas temperaturas y en ambientes agresivos son más resistentes que los metales y los polímeros, son muy duros y frágiles. Los polímeros por su parte comprenden compuestos orgánicos, basados en carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos caracterizados por la gran longitud de sus estructuras moleculares, además, poseen densidades bajas y extraordinaria flexibilidad.

Las propiedades de cada material denotan que este se encuentra expuesto a estímulos externos que provocan algún tipo de respuesta. Así las propiedades físicas y químicas de los materiales se expresan en términos de la magnitud de la respuesta a un estímulo específico impuesto. Además, las propiedades de los materiales están profundamente influenciadas por la estructura molecular de un material (Askeland, Donald R., 2004).

Todas las propiedades importantes de los materiales sólidos se agrupan en seis categorías (Michael Ashby, 2008; William & Callister, 1995): mecánicas, térmicas, magnéticas, químicas, ópticas y eléctricas. Estas definen la funcionalidad de un material en una aplicación específica.

Las propiedades eléctricas, tales como conductividad eléctrica o la constante dieléctrica, tienen como estímulo presente un campo eléctrico. La conductividad eléctrica está definida por la resistividad eléctrica de un material ρ_e y su inverso la conductividad eléctrica κ_e y permite la diferenciación de estos en tres grupos: conductores, aislantes y semiconductores de acuerdo a la capacidad de conducción de un flujo de electrones. (Michael Ashby, 2008). Inicialmente, la conductividad

eléctrica fue explicada fenológicamente empleando el modelo de Drude (Ashcroft & Mermin, 1976). Si bien empleando esta teoría es posible derivar la ley de Ohm y explicar las diferencias en la conductividad eléctrica entre los metales, no da cuenta del origen de la conductividad en los semiconductores. Fue hasta el desarrollo de la Mecánica Cuántica, que fue posible explicar el origen del comportamiento eléctrico de las distintas clases de materiales vía su estructura electrónica.

Un semiconductor usualmente es definido como un material con una resistividad eléctrica que cae en un rango de $10^{-2}\Omega$cm a10^{9} Ωcm (Yu & Cardona, 1997). Alternativamente, este puede ser definido como un material en el que su energía de brecha prohibida (la cual se define en la sección 1.2) tiene un valor menor a 4eV (Yu & Cardona, 2010).

Los semiconductores tienen múltiples composiciones químicas y pueden existir en una gran variedad de estructuras cristalinas. Pueden ser semicondutores elementales tal como el silicio, de igual forma pueden presentarse como compuestos binarios, tal es el caso del arsenuro de galio (GaAs) por ejemplo. Un semiconductor que no contiene impurezas es considerado un semiconductor intrínseco, el cual a una temperatura de 0 K se comporta como aislante; más a temperaturas por debajo de su punto de fusión, los electrones de la banda de valencia pueden promoverse a la banda de conducción (modelo basado en la Teoría de Bandas) mediante excitación térmica (Rockett, 2008). Por otra parte, un semiconductor extrínseco es una sustancia que se vuelve semiconductora por la adición de impurezas. Cuando se agregan impurezas a semiconductores, la estructura de bandas es modificada, este proceso es llamado impurificación o dopamiento. Cuando un semiconductor es dopado con átomos aceptores, este es conocido como semiconductor de tipo-p. Semiconductores dopados con impurezas donadoras que proveen electrones a la banda de conducción son de tipo-n, porque la mayoría de los portadores de carga son electrones.

Los compuestos formados por elementos de los grupos III y V de la tabla periódica (como el GaAs) tienen propiedades muy similares a sus contrapartes del grupo IV. Al ir de los elementos del grupo IV a los compuestos de los grupos III-V, el enlace

se vuelve parcialmente iónico debido a la transferencia de carga electrónica del átomo del grupo III al átomo del grupo IV. Esto genera cambios significantes en las propiedades del semiconductor. En primer lugar, aumenta la interacción culómbica entre los iones e incluso la energía de la brecha fundamental en la estructura electrónica de bandas (Rajeshwar, 1993). Los compuestos de los grupos II-VI tienen energías de brecha prohibida mayores a 1eV y gracias a esto tienen potenciales aplicaciones en láseres y pantallas, los semiconductores II-V con valores menores de E_g son materiales importantes para la fabricación de detectores infrarrojos (Adachi, 2009).

Los nitruros (como AlN, GaN o InN) tienen propiedades de semiconductores y cubren rangos de E_g entre 1.9 y 6.2 eV, lo que los hace viables para aplicaciones tales como detectores UV, diodos emisores de luz (LEDs) o diodos láser (LDs) para escritura y lectura digital, aplicaciones importantes en el desarrollo tecnológico optoelectrónico (Ren & Zolper, 2003).

Otra clase importante de semiconductores son los óxidos metálicos, si bien la mayoría de óxidos son considerados como buenos aislantes, algunos como el CuO son bien conocidos por sus propiedades como material semiconductor. En general los óxidos semiconductores no son bien conocidos y sus aplicaciones son limitadas. No obstante, algunos óxidos metálicos como el óxido de zinc (ZnO) son una excepción pues este se ha convertido en un semiconductor sumamente estudiado por su potencial aplicación en diodos emisores de luz en el rango UV, láseres y detectores (Triboulet & Munoz, 2005).

De forma general los materiales semiconductores tienen una gran importancia tecnológica en la industria de la electrónica, optoelectrónica, química, farmacia, remediación ambiental, entre otros muchos campos. La relación entre la E_g y el borde de absorción/emisión del material, la cual se hace evidente al observar en un espectro de absorbancia o transmitancia que alrededor de los valores de energía de fotón cercanos a los correspondientes valores de E_g, la capacidad de absorción óptica de un material específico es más intensa. Como se discutió en párrafos anteriores, el valor de E_g y por lo tanto, directa o indirectamente, las longitudes de

onda en las que se presenta una mayor absorción óptica determinan las aplicaciones de diferentes semiconductores en múltiples áreas de investigación y desarrollo. Como ejemplo general, en la Figura 1.1 se muestra gráficamente la relación entre la distancia de enlace y la E_g junto con la longitud de onda correspondiente alrededor de la cual se espera el borde de absorción. Estas características son de interés para la fabricación de dispositivos ópticos (Takahashi et al., 2007) y puede verse una variedad de valores de E_g, cada caso conlleva, por su parte a una potencial aplicación particular lo que nos ayuda a denotar la importancia de este tipo de materiales.

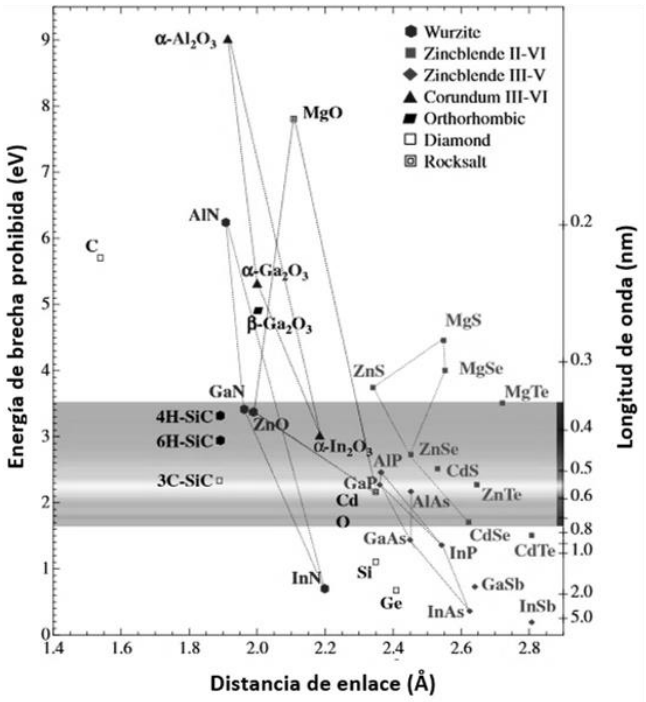


Figura 1.1. Relación entre la distancia de enlace y la energía de brecha prohibida para algunos compuestos de interés tecnológico (Fujita, 2015).

Como un caso específico, en procesos fotocatalíticos, los cuales involucran la absorción de luz por parte de un catalizador, los materiales semiconductores cumplen las características para desempeñar este papel debido a su estructura electrónica de bandas que permiten la existencia de bordes de absorción que están relacionados, como se mencionó con la E_g. Estos tienen aplicación en el área de

remediación ambiental para fotodegradar contaminantes. Debido a que existen una variedad de estos con características diferentes, se necesita también una variedad de materiales semiconductores, la cual afortunadamente se tiene, como ejemplo se tiene la tabla 1.1 con sólo algunos de los más comunes.

Tabla 1.1. Semiconductores fotocatalíticos comunes, Energía de brecha prohibida y borde de absorción (Hernández-Ramírez & Medina-Ramírez, 2015)

Semiconductor	E_g (eV)	Borde de absorción (nm)
Ag_2O	1.2	1033
TiO_2	3.0	413
ZnO	3.2	388
ZrO_2	5.0	248
Ga_2O_3	4.8	258
CdSe	1.7	729
GaAs	1.4	886
$LiBi_4Nb_3O_{14}$	3.0	413

1.2. Estructura Electrónica

Cuando un gran número de átomos se enlazan para formar un sólido, sus orbitales atómicos externos se superponen, generando niveles o estados electrónicos con un espaciamiento cercano, constituyendo una banda continua de niveles de energía (Serway & Jewett, 2008). El teorema de Bloch establece que la función de onda o estado (solución de la ecuación de Schrödinger) de un electrón inmerso en un potencial periódico (como en un sólido cristalino) es el producto de una onda plana y una función con la misma periodicidad. El conjunto de estados en un potencial periodico resulta en bandas de energía continuas, en lugar de estados de energía discretos cuantizados, como los observados en átomos individuales o moléculas (Yu & Cardona, 2010). En general, un sólido tiene diferentes bandas de energías permitidas, las cuales pueden ser ocupadas por electrones, asimismo, es posible la formación de bandas donde no existan estados permitidos, de modo que el espectro de energías que puede poseer un electrón en el sólido en cuestión no siempre es un continuo. Esta es la base de la Teoría de Bandas en sólidos.

La teoría de bandas permite construir modelos sencillos para comprender el comportamiento de conductores, aislantes y semiconductores estableciendo dos bandas principales, las cuales son:

- **La banda de valencia** (BV) está ocupada por los electrones de valencia de los átomos. En general, los electrones más energéticos ocupan niveles localizados en esta banda.
- **La banda de conducción** (BC) está banda está ocupada por electrones libres, es decir, aquellos que mediante un mecanismo de excitación se han desligado de sus átomos y pueden desplazarse a través del sólido. Estos electrones son los responsables de generar la corriente eléctrica bajo la acción de una fuerza electromotriz.

A una temperatura de cero absoluto (0 K), la banda de valencia corresponde a la banda con los estados ocupados más energéticos, mientras que la banda de conducción corresponde a los estados desocupados de menor energía (Jimenez & Tomm, 2016).

Otra característica importante de la estructura electrónica de los materiales, es la energía de brecha prohibida (E_g). Ésta se refiere a la diferencia entre la energía máxima de un estado de la banda de valencia y el mínimo de un estado de la banda de conducción, conocidos como bordes de banda (ver Figura 1.2). Por otra parte, en un material ideal (sin defectos) no es posible la existencia de estados electrónicos cuya energía esté en el rango que determinan la energía de brecha prohibida. Así, la E_g corresponde a la energía mínima necesaria para promover un electrón desde la banda valencia a la de conducción.

El valor de la energía de brecha prohibida es mayor a 0 eV para materiales aislantes y semiconductores, con la diferencia que para los aislantes ésta es superior a ~4 eV (Serway & Jewett, 2008).

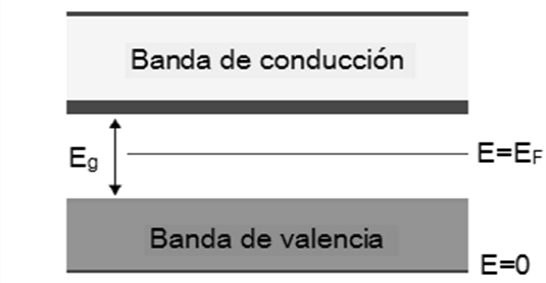


Figura 1.2. Representación gráfica simplificada de la estructura electrónica de bandas, la energía de brecha prohibida (*Eg*) y la energía de Fermi (E_F).

Otro aspecto importante en la teoría de bandas es el nivel de Fermi. A 0 K, los electrones del material ocupan los estados permitidos de las bandas electrónicas en concordancia con la regla de Hund. Así, el nivel energético ocupado más alto en un sólido a esta temperatura es conocido como el nivel de Fermi y su correspondiente energía, como energía de Fermi (E_F). Para metales, la E_F se encuentra dentro de la banda de conducción, mientras que para semiconductores y aislantes ésta se localiza dentro de energía de brecha prohibida. En la Figura 1.3 se muestra una banda semillena de un metal a T = 0 K, donde la región gris oscuro representa niveles llenos de electrones. A temperaturas ligeramente mayores a 0 K, algunos electrones son excitados térmicamente a niveles por encima de E_F, la distribución de electrones en los niveles alrededor de la E_F está determinada por la función de Fermi-Dirac. Por otra parte, si al metal se le aplica una diferencia de potencial, los electrones con energía cercana a la E_F requieren sólo una pequeña cantidad de energía adicional, por ejemplo, aquella proporcionada por un campo eléctrico, para promoverse a estados de energía mayores a la E_F y generar una corriente eléctrica. Esto es posible porque hay numerosos niveles desocupados disponibles en las inmediaciones del nivel de Fermi. Así, la teoría de bandas explica por qué los metales son buenos conductores eléctricos (Serway & Jewett, 2008).

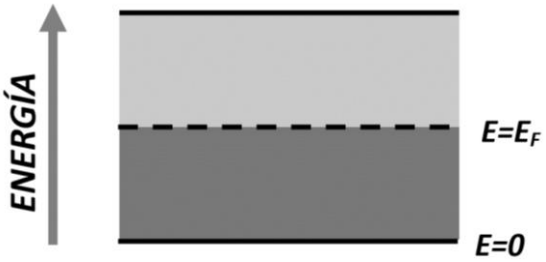


Figura 1.3. Banda semillena de un metal (T = 0 K).

En un material semiconductor, si el mínimo de la banda de conducción coincide con el máximo de la banda de valencia en un punto del espacio-k, el cual es el conjunto de todos los vectores de onda, entonces el valor de E_g puede ser determinado directamente del umbral óptico por lo que las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y conducción tendrán involucrada la absorción o emisión de un fotón, este tipo de transiciones son conocidas como directas. Por otro lado, si el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no ocurren en el mismo punto del espacio-k, entonces para que se conserve el momento cristalino debe existir la participación de un fonón en el proceso de transición, la cual se denomina entonces indirecta. Dado que el fonón proveerá no solo el momento cristalino perdido $\hbar k$, sino también una energía $\hbar\omega(k)$, la energía del fotón en el umbral óptico será menor que E_g por un valor en el orden de $\hbar\omega_\rho$ (Ashcroft & Mermin, 1976).

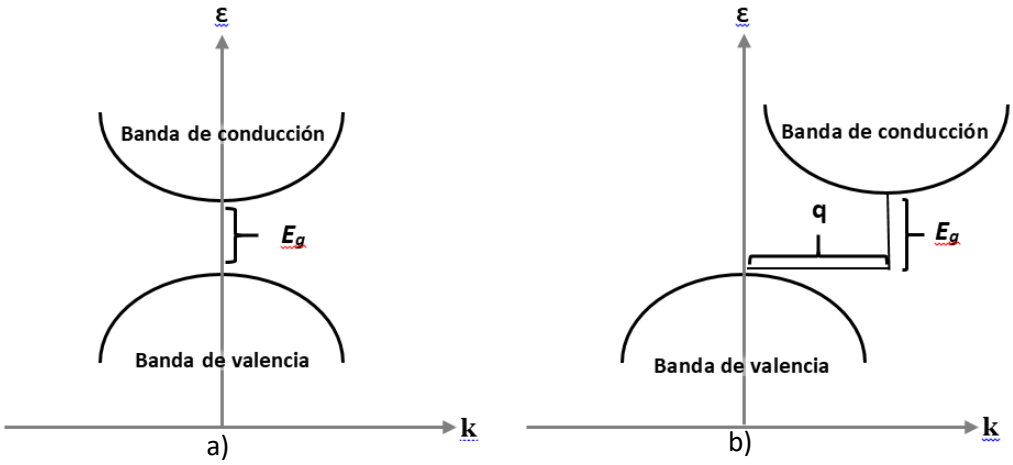


Figura 1.4. Absorción de fotón vía a) transición directa y b) transición indirecta

1.3. Propiedades Eléctricas, Ópticas y Optoelectrónicas

La conductividad eléctrica de un material es la capacidad de este para permitir el paso de corriente eléctrica a través de él. Esta depende de la estructura atómica y molecular del material.

El modelo clásico de conducción eléctrica en los metales fue propuesto por primera vez por Paul Drude (Serway & Jewett, 2008), en este se propone la estructura de un conductor como un arreglo regular de átomos más un conjunto de electrones libres, llamados comúnmente como electrones de conducción. Estos electrones, aunque están unidos a sus átomos respectivos cuando estos no forman parte de un sólido, obtienen movilidad cuando los átomos libres se condensan en un sólido. Los electrones de conducción presentan el siguiente comportamiento:

a) En ausencia de un campo eléctrico, los electrones de conducción se mueven al azar a través del conductor de forma similar al movimiento de las moléculas de un gas confinado en un recipiente.
b) Cuando es aplicado un campo eléctrico, los electrones libres se arrastran lentamente en una dirección opuesta a la del campo eléctrico, con una rapidez de arrastre promedio v_d que es mucho más pequeña (típicamente 10^{-4} m/s) que su rapidez promedio v_{prom} entre colisiones (típicamente 10^6 m/s).
c) El movimiento del electrón después de una colisión es independiente de su movimiento antes de la colisión. La energía adquirida en exceso por los electrones debido al trabajo hecho sobre ellos en el campo eléctrico se pierde en los átomos del conductor cuando chocan electrones y átomos.

Cuando un electrón libre de masa m_e y carga $q\ (= -e)$ se somete a un campo eléctrico $\vec{E}$, este se somete a una fuerza $\vec{F} = q\vec{E}$. Utilizando la segunda ley de Newton para calcular la aceleración del electrón se obtiene la Ecuación 1.1.

$$\vec{a} = \frac{\sum \vec{F}}{m} = \frac{q\vec{E}}{m_e} \quad \textbf{(1.1)}$$

Ya que el campo eléctrico es uniforme, la aceleración del electrón es constante, de modo que el electrón se modela como una partícula bajo aceleración constante. Si $\overrightarrow{v_i}$ es la velocidad inicial del electrón en el instante posterior a una colisión (presentada en un tiempo $t = 0$), la velocidad del electrón en un tiempo muy breve t posterior es:

$$\overrightarrow{v_f} = \overrightarrow{v_i} + \vec{a}t = \overrightarrow{v_i} + \frac{q\vec{E}}{m_e}t \quad \textbf{(1.2)}$$

Ahora, el valor promedio $\overrightarrow{v_f}$ para todos los posibles tiempos de colisión t y todos los posibles valores de $\overrightarrow{v_i}$ de los electrones en el metal. Si se supone que las velocidades iniciales están distribuidas aleatoriamente sobre todas las posibles direcciones, el valor promedio de $\overrightarrow{v_i}$ es cero. El valor promedio del segundo término de la ecuación 1.2 wa $(q\vec{E}/m_e)\tau$, donde τ es el intervalo de tiempo promedio entre colisiones sucesivas, Ya que el valor promedio de $\overrightarrow{v_f}$ es igual a la velocidad de arrastre:

$$\vec{v}_{f,prom} = \overrightarrow{v_d} = \frac{q\vec{E}}{m_e}\tau \quad \textbf{(1.3)}$$

El valor de τ depende del tamaño de los átomos del metal y del número de electrones por unidad de volumen. Al sustituir la magnitud de la velocidad a partir de la ecuación 1.3 en la ecuación que define la corriente promedio $I_{prom} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = nqv_dA$, donde ΔQ es la carga total, n el número de portadores de carga móviles y A el área de sección transversal de un conductor con forma cilíndrica, la corriente promedio en el conductor está dada por:

$$I_{prom} = nq\left(\frac{q\vec{E}}{m_e}\tau\right)A = \frac{nq^2E}{m_e}\tau A \quad \textbf{(1.4)}$$

Debido a que la densidad de corriente J es la corriente dividida entre el área A,

$$J = \frac{nq^2E}{m_e}\tau \quad \textbf{(1.5)}$$

Donde, para este caso, n es el número de electrones por unidad de volumen. Al comparar esta expresión con la ley de Ohm, $J = \sigma E$, se obtienen las siguientes relaciones para la conductividad (σ) y la resistividad (ρ) de un conductor:

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m_e} \quad \textbf{(1.6)}$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m_e}{nq^2\tau} \quad \textbf{(1.7)}$$

En un material es posible observar diferentes respuestas ópticas al hacer incidir luz en este, estas respuestas constituyen la base de herramientas experimentales usadas para la caracterización óptica. Estas permiten la medición de diferentes magnitudes físicas, dando información de propiedades relevantes en un material.

Dependiendo de las características físicas del material analizado, cuando luz incide sobre la superficie de este, parte del flujo radiante puede ser reflejado, absorbido o transmitido. La reflectancia (*R*) es la cantidad base que caracteriza a los procesos de reflexión, y es definida como la razón entre el flujo radiante reflejado y el flujo radiante incidente. Por otra parte, la transmitancia (T) se define como la razón entre la intensidad de luz incidente (I_0) y la intensidad de luz transmitida (I):

$$T = \frac{I}{I_0} \tag{1.8}$$

La absorbancia A de un medio se define mediante la ecuación:

$$A = -log_{10}T = log\frac{I_0}{I} \tag{1.9}$$

Al contrario de la transmitancia, la absorbancia de un medio aumenta cuando se incrementa la atenuación de un haz.

En el caso de la radiación monocromática, la absorbancia es directamente proporcional a la longitud b de la trayectoria a través de un medio y la concentración c de la especie absorbente. Esta relación se representa con la ecuación 1.10

$$A = \varepsilon bc \tag{1.10}$$

Donde ε es una constante de proporcionalidad conocida como absortividad. La absortividad es una constante para una especie molecular dada, sin embargo es dependiente de la longitud de onda (Skoog, Holler, & Crouch, 1998).

Un valor importante en los procesos de absorción óptica es el coeficiente de absorción lineal (α), el cual corresponde al valor de la absorbancia dividido por la longitud del camino óptico a través del material absorbente, así, α se define en la ecuación 1.11 (“Absorption Coefficient,” 2014).

$$\alpha = \frac{A}{b} = \varepsilon c \tag{1.11}$$

La energía de brecha prohibida E_g definida como el intervalo entre el valor mínimo de la banda de conducción (BC) y el máximo de la banda de valencia (BV), ya sea de naturaleza directa o indirecta tiene consecuencias relevantes para las propiedades ópticas de los materiales semiconductores y es esencial pues determina el umbral para la absorción de luz intrínseca, además de la energía máxima a la cual un material semiconductor en bulto dado puede emitir luz. Unos de los puntos importantes en el diseño de materiales semiconductores y su potencial aplicación en dispositivos optoelectrónicos modernos es la posibilidad de manipular la E_g combinando diferentes semiconductores (Jimenez & Tomm, 2016)

1.4. Determinación de la Energía de Brecha Prohibida

1.4.1. Espectroscopia de Absorción Óptica (Transmitancia y Absorbancia)

La espectroscopia es básicamente un tema experimental que involucra principalmente seis fenómenos, a saber, 1) absorción, 2) fluorescencia, 3) fosforescencia, 4) dispersión, 5) emisión y 6) quimioluminiscencia como respuesta de la interacción de radiación electromagnética con átomos o moléculas. La radiación electromagnética incluye, en adición a lo que comúnmente conocemos como luz, radiación de longitudes de onda más largas y más cortas (Hollas, 2004).

La región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético es generalmente considerada en un rango de 200 a 400 nm y la región visible (Vis) de 400 a 800 nm. Las energías correspondientes para estas regiones (que oscilan entre 1.5 eV y 6.2 eV) suelen corresponder a la diferencia energética entre estados electrónicos de muchas moléculas. Bandas de absorción también pueden surgir de ciertas moléculas donde la energía requerida para remover un electrón de un átomo y colocarlo en otro cae dentro de la región UV-Vis. Estos y entre otros aspectos propiciaron el interés de desarrollo de técnicas espectroscópicas en esta región del espectro electromagnético y, en general, la espectroscopia de absorción óptica en regiones ultravioleta y visible se utiliza ampliamente para la determinación

cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas (Settle, 1998).

La espectroscopia de absorción se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de soluciones que se encuentran en celdas transparentes que tienen una longitud de trayectoria b. Normalmente la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal de acuerdo a la ley de Beer-Lambert (definida en las ecuaciones 1.9 y 1.10). Esta ley tiene ciertas limitaciones impuestas al sistema, las cuales son:

a) La radiación incidente, I_0, es monocromática.
b) Todos los rayos de la radiación incidente, I_0, viajan en caminos paralelos y equidistantes a través de la muestra absorbente (es decir, un haz altamente colimado sin reflexión interna).
c) I_0 no es suficiente para alterar significativamente el estado base de las moléculas absorbentes (se evitan ópticos no-lineales tales como fuentes de luz láser de alta potencia).
d) La muestra absorbente debe ser homogénea y no dispersar o reflejar la radiación incidente.
e) Las especies absorbentes deben comportarse como componentes independientes (no interacciones moleculares con otras moléculas similares o diferentes)

Los instrumentos que miden cada uno de los fenómenos en los que se apoyan los métodos espectroscópicos tienen configuraciones similares y la mayor parte de los componentes básicos de estos son los mismos sin importar si se aplican a las regiones ultravioleta, visible o infrarroja del espectro.

Las mediciones de transmisión o reflexión son llevadas a cabo en instrumentos espectroscópicos o espectrofotómetros (Jimenez & Tomm, 2016; Skoog et al., 1998). Su arquitectura incluye:

a) Una fuente estable de energía radiante. Las lámparas adecuadas son de halógenos para las regiones Uv-Vis y de infrarrojo cercano, mientras que

fuentes térmicas de radiación (SiC) cumplen los requerimientos en el Infrarrojo medio y lejano.

b) Monocromadores que contienen rejillas o (menos comúnmente) prismas.
c) Equipo óptico que incluye lentes, espejos, fibras, diafragmas, entre otros.
d) Uno o varios detectores de radiación que convierten la energía radiante en una señal eléctrica útil.
e) Una unidad que procesa las señales y despliega resultados, la cual exhibe la señal que presenta el transductor en la escala de un medidor, una pantalla de computadora, un medidor digital u otro dispositivo de registro.

En la figura 1.5 se muestra la configuración para poder ejecutar las mediciones espectroscópicas de absorción.

Figura 1.5. Acomodo para las mediciones de absorción. La fuente de radiación de la longitud de onda seleccionada se envía desde la fuente a través de la muestra, y la radiación transmitida se mide por medio de la unidad detector-procesador de la señal y sistema de lectura. En algunos instrumentos las posiciones de la muestra y del selector de longitud de onda están invertidas.

A partir de un espectro de absorción o transmisión obtenido a partir de un espectrofotómetro es posible obtener información valiosa del material analizado, como lo son el coeficiente de absorción óptica (α) o la energía de brecha prohibida (E_g).

El coeficiente de absorción (α) es un parámetro que brinda información de la capacidad de absorción del medio, también, es empleado para la determinación de

la E_g de semiconductores y aislantes. El método de análisis propuesto por Tauc emplea la información del espectro absorción óptica, que puede ser graficada respecto a la energía del fotón incidente (Tauc, 1968). Al respecto, se ha demostrado que existe una relación entre α y la diferencia entre la energía del fotón incidente, $h\nu$, y la E_g del material de estudio, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1\left(h\nu - E_g\right) \qquad \textbf{(1.12)}$$

Donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación incidente y C_1 es una constante de proporcionalidad. El exponente, *n*, denota la naturaleza del material en base a la transición electrónica que presenta, de acuerdo a su estructura de bandas, toma valores de $^1/_2$, $^3/_2$, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, prohibidas directas, permitidas indirectas y prohibidas indirectas, respectivamente. El procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir el espectro de absorbancia (o transmitancia) para la muestra de interés en un rango de energías que contengan a la E_g esperada, luego se determina el valor de α empleando las ecuaciones 1.9 y 1.11, entonces, se grafica $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ versus $h\nu$, y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g.

La caracterización de materiales por medio de espectroscopia UV-Vis y la aplicación de la metodología de Tauc para la determinación de la E_g es especialmente útil para materiales que se encuentran en forma de película delgada o en un medio líquido, no obstante se presentan problemas al intentar analizar materiales en forma de polvo.

1.4.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

El calcular la absorción a partir de la reflexión y la transmisión supone propagación unidireccional de la luz por el medio material iluminado. Esta suposición sólo es válida para materiales en las que la rugosidad de las interfaces de la película es

pequeña comparada con la λ de la luz incidente, y cuando la morfología interna de las partículas es homogénea. No obstante, en el entorno también existen materiales cuya estructura no es homogénea, como las pinturas que contienen pigmentos pequeños que absorben la luz solar, los suelos o los polvos. En el caso de polvos de partículas orientadas aleatoriamente, parte de la radiación incidente es reflejada en todos los ángulos dentro del hemisferio de procedencia de la luz. El fenómeno resultante de la reflexión, refracción, difracción y absorción por partículas orientadas en todas direcciones es llamada reflexión difusa (o de volumen), en contraste con la reflexión directa (o especular) (Torrent & Barrón, 2008).

Con la finalidad de entender el fenómeno de reflexión difusa la teoría de Kubelka-Munk asume que una capa plana-paralela de espesor X es capaz de dispersar y absorber radiación que es irradiada en la dirección $-x$ con un flujo de radiación difusa monocromática I (Figura 1.6).

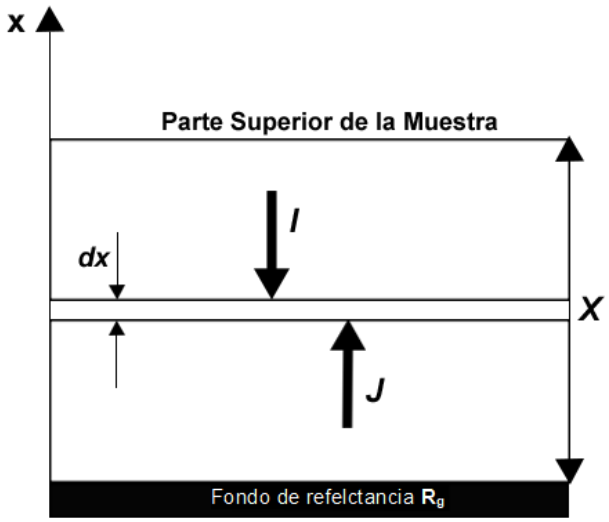


Figura 1.6. Diagrama de sección transversal de una capa de polvos propuesto por Kubelka y Munk (Nobbs, 1985).

En este modelo, el espesor de la capa del material es considerablemente mayor a X, y puede ser dividida en capas infinitas de espesor dx. Los flujos de radiación difusa en las direcciones negativas y positivas de x son designados con I y J respectivamente. Si al pasar a través de dx, I decrece una cantidad de $KIdx$ por

absorción y aumenta en $SIdx$ por dispersión, y aplicando un razonamiento similar para el flujo J, entonces se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales acopladas (Torrent & Barrón, 2008):

$$-\frac{dI}{dx} = -(K+S)I + SJ \quad \textbf{(1.13)}$$

$$\frac{dJ}{dx} = -(K+S)J + SI \quad \textbf{(1.14)}$$

Donde K y S son los coeficientes de absorción y dispersión K-M de la muestra respectivamente y que son propiedades inherentes de cada material. La solución general de este sistema de ecuaciones es:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b\coth bSX)}{a - R_g + b\coth bSX} \quad \textbf{(1.15)}$$

Donde R es la reflectancia de la capa sobre un fondo de reflectancia R_g, $\coth bSX$ la cotangente hiperbólica de bSX, X es grosor de la capa, $a = 1 + K/S$ y $b = (a^2 - 1)^{0.5}$.

La reflectancia, siendo una cantidad base que describe el fenómeno de reflexión en un material puede ser obtenida mediante mediciones en espectrofotómetros. En muchos casos, las medidas de reflectancia difusa son hechas en capas lo suficientemente gruesas para asegurar que un incremento adicional no tendrá impacto en el valor de la reflectancia. Bajo estas condiciones, la reflectancia *R* está dada por R_∞ y la ecuación 1.15 se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad \textbf{(1.16)}$$

Donde $F(R_\infty)$ es conocida como función de reemisión Kubelka-Munk (o simplemente función K-M) y R_∞ es la reflentancia absoluta definida como: $R_\infty = R_{muestra}/R_{estándar}$ (Frei & Zeitlin, 1971; Morales et al., 2007).

Los coeficientes de absorción de una mezcla son funciones aditivas de los respectivos coeficientes de los componentes de la mezcla ponderados de acuerdo a sus proporciones en peso, por lo tanto, la función de reemisión para una mezcla se puede escribir como la ecuación 1.17(Duncan, 1940; Richard C. Meininger, 1992).

$$F(R_M) = \frac{(1-R_M)^2}{2R_M} = (\frac{K}{S})_M = \frac{\sum C_i K_i}{\sum C_i S_i} \qquad \textbf{(1.17)}$$

Donde el subíndice M se refiere a la mezcla, R_M es el análogo a R_∞ para la mezcla y C_i es la fracción másica del componente i con coeficientes de absorción y dispersión K_i y S_i respectivamente. La ecuación 1.17 puede simplificarse para mezclas que contienen un exceso de diluyente, de tal forma que el coeficiente de dispersión está determinado completamente por este último. Así la ecuación anterior se reescribe como (Duncan, 1940; Torrent & Barrón, 2008)

$$F(R_M) = \frac{1}{S}\sum C_i K_i \qquad \textbf{(1.18)}$$

Para la realización de mediciones de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés) usualmente se utiliza un espectrofotómetro Uv-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera integradora), la cual es capaz de recolectar el flujo reflejado. Una esfera integradora es, en esencia, una esfera hueca cubierta internamente con un material blanco con un valor de reflectancia cercano a 1. La

esfera integradora permite la medición tanto de espectros de reflexión y transmisión total, como de sus componentes difusas y directas (Vargas, 2011).

Análogamente a la metodología de Tauc es posible obtener el valor de E_g para materiales en forma de polvo haciendo uso de la información brindada por DRS. Esto último se realiza considerando que cuando un material dispersa la luz de manera perfectamente difusa (o cuando es iluminada a un ángulo de incidencia de 60°), el coeficiente de absorción de K-M es igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso, y si el coeficiente de dispersión K-M es constante respecto a la longitud de onda, la ecuación 1.12 se puede expresar en términos de la función de reemisión, $F(R_\infty)$, de la siguiente manera:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = C_2\left(h\upsilon - E_g\right) \qquad \textbf{(1.19)}$$

Así, graficando $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$, el valor de E_g de muestras en forma de polvo puede ser calculado de manera análoga a los gráficos de Tauc (Morales et al., 2007).

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

2.1. Preparación de Muestras

Se eligieron tres sistemas bifásicos como objeto de estudio, los cuales consistían en mezclas de dos especies químicas en forma de polvo: CoO-ZnO, CdO-ZnO y Al_2O_3-ZnO. Cabe aclarar que cada uno de los componentes fue comprado y no sintetizado.

En cada sistema, se prepararon cinco diferentes muestras variando las proporciones en peso de cada componente de la mezcla, las proporciones que se utilizaron para este fin se resumen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición de las muestras a estudiar para cada sistema (SX).

Muestra	Componente 1 (wt%)	Componente 2 (wt%)
SX-1	100	0
SX-2	75	25
SX-3	50	50
SX-4	25	75
SX-5	0	100

Para encontrar los parámetros óptimos para la preparación de las muestras que serían sujetas a estudio en primera instancia, se elaboró una mezcla de óxido de aluminio (Al_2O_3) con carbón activado, para observar el oscurecimiento de la primera, la mezcla se realizó en una relación de 90:10 en porcentaje de peso de Al_2O_3 y Carbón respectivamente. Con el fin de encontrar un método que ayudara a favorecer la homogeneidad en el producto final, se realizaron tres muestras de prueba donde además de someterse a un exhaustivo mezclado llevado a cabo en un mortero de ágata, se sometieron dos muestras de prueba a un tratamiento en una lavadora de ultrasonido durante 1 y 5 minutos suspendiendo la mezcla en acetona. Posteriormente las pruebas fueron analizadas mediantes espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y se llegó a la conclusión de que el ultrasonido favorecía a la homogeneidad de la mezcla pero no existían diferencias de impacto

en los tiempos propuestos, por lo que se optó por someter las muestras a estudiar a 1 minuto de ultrasonido.

Así pues la metodología final para la elaboración de las muestras consistió en preparar la cantidad de un gramo para cada una, pesando inicialmente cada componente en la proporción establecida en la Tabla 2.1. Las cantidades pesadas de cada componente para cada muestra y sistema se presentan a continuación en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Composición peso real de los sistemas y sus respectivas variantes

Sistema CoO-ZnO		
Composición (%wt)	CoO pesado (g)	ZnO pesado (g)
100-0	0.9979	0
75-25	0.7503	0.2498
50-50	0.5001	0.5002
25-75	0.2497	0.7496
0-100	0	1.0009
Sistema Al2O3-ZnO		
Composición (%wt)	Al2O3 pesado (g)	ZnO pesado (g)
100-0	0.9984	0
75-25	0.7506	0.2502
50-50	0.5012	0.5016
25-75	0.2486	0.7471
0-100	0	1.0012
Sistema CdO-ZnO		
Composición (%wt)	CdO pesado (g)	ZnO pesado (g)
100-0	1.0001	0
75-25	0.7505	0.2501
50-50	0.502	0.5018
25-75	0.252	0.753
0-100	0	0.9988

Posterior al pesado, los polvos fueron mezclados en un mortero de ágata durante un periodo de 30 minutos en un movimiento constante, agregando acetona por

medio de una piceta hasta lograr una consistencia pastosa y evitar así pérdidas de componentes durante el proceso de mezclado.

Como se mencionó anteriormente, cada muestra fue sometida también a un tratamiento en una lavadora de ultrasonido durante 1 minuto, lo cual se llevó a cabo colocando la mezcla en un vaso de precipitado y agregando aproximadamente 10ml de acetona. El vaso sería sumergido aproximadamente 2cm en agua dentro de la lavadora con el apoyo de un soporte universal, una pinza de tres dedos y un alambre de cobre, buscando una estabilidad.

Finalmente, con el objetivo de eliminar el exceso de acetona e incluso humedad presente en la mezcla sacada de la lavadora de ultrasonido esta sería secada vertiendo el contenido del vaso en crisoles de teflón y colocando estos en una parrilla de calentamiento preparada a 65°C, al cabo de dos horas las muestras eran retiradas y trasladadas a viales debidamente etiquetados, listas para el análisis espectroscópico.

2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

Los sistemas preparados fueron caracterizados mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Con fines comparativos se realizó la caracterización a las muestras correspondientes a las fases puras y a los sistemas preparados (CoO-ZnO, CdO-ZnO y Al_2O_3-ZnO), específicamente a las mezclas preparadas al 50% en porcentaje másico de cada óxido en cada sistema.

La caracterización se llevó a cabo colocando las muestras en forma de polvo en una cinta doble cara para que fuera adherida a un porta muestras que sería colocado en el difractómetro. La muestra se corrió en un rango de ángulos (2θ) desde 20° hasta 80° a una razón de 0.1° para todas las muestras analizadas.

2.3. Caracterización por Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los sistemas bifásicos CoO-ZnO, CdO-ZnO y Al_2O_3-ZnO fueron caracterizados mediante la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

Las mediciones de reflectancia se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Agilent® UV-Vis-Nir modelo Cary 5000 equipado con una esfera integradora (Figura 2.1) el cual estaba soportado en el software Cary WinUV.

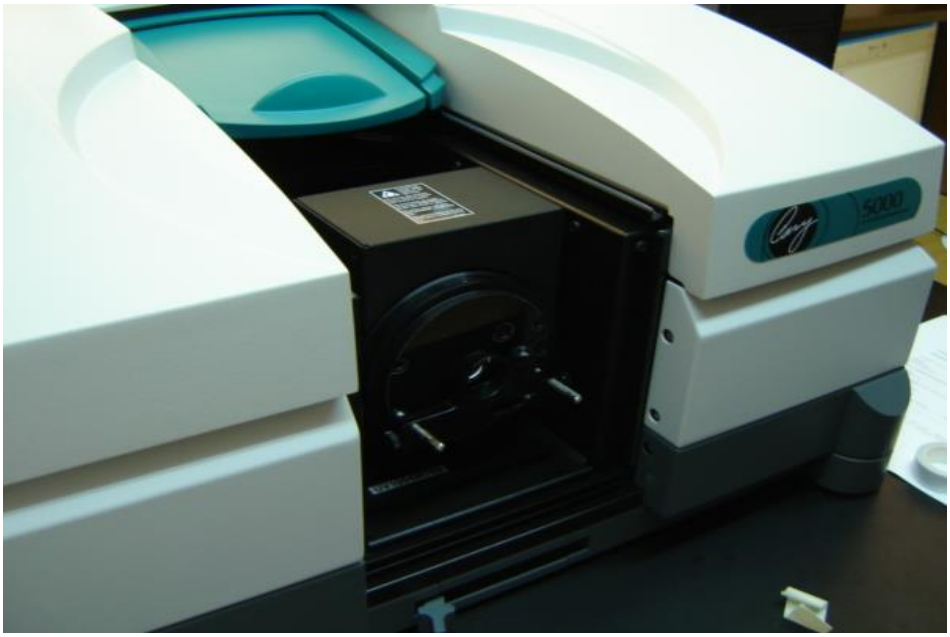


Figura 2.1. Cary 500 equipado con esfera integradora (recuadro azul).

Con el fin de obtener una región del espectro electromagnético en la cual se pudiera observar el borde de absorción de, principalmente, el ZnO se escogió un intervalo de longitud de onda (**λ**) de 800nm a 300nm, otros parámetros utilizados se sumarizan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Parámetros establecidos para la obtención del espectro de R

Menú: Cary		Menú: Opciones	
Submenú: Modo X		Submenú: SBW/Energía	
Variable	**Valor**	**Variable**	**Valor**
Modo	nanómetros	SBW	2nm
Iniciar	800nm	Modo haz:	Doble
Parar	300nm	Alt. rendija:	Completa
Submenú: Modo Y		Submenú: Fuente/Detector	
Variable	**Valor**	**Variable**	**Valor**
Modo	%R	Autoap. lamp	off
Y min.	-5	UV-Vid	On
Y max.	110	Cambio fuente	350 nm
Submenú: Controles Barrido		Cambio detector	800nm
Variable	**Valor**	Cambio red dif.	800nm
Tiempo med.	0.1 s	Menú Línea Base	
Intervalo datos	0.2 nm	Correc. Línea Base	on

El total de 15 muestras correspondientes a los 3 sistemas estudiados se sometieron a pruebas de reflectancia difusa por triplicado, dando un total de 45 espectros de R generados, la metodología experimental para la obtención de estos espectros es la siguiente:

1. En primer lugar las muestras a estudiar debían ser pesadas con una cantidad fija y adecuada para llenar la celda que sería utilizada durante el experimento para así evitar que la cantidad muestreada fuese una variable a tomar en cuenta. La cantidad establecida fue de 0.5g.
2. Posteriormente, se llevaba a cabo la generación de la línea base y la corrida de espectro de la muestra referencia (SiO_2) en el espectrofotómetro, la referencia se encuentra en una celda de cuarzo (Figura 2.2a) y es colocada en el accesorio de la esfera integradora como se muestra en la Figura 2.2b.
3. Generados la línea base y el espectro de referencia la muestra a estudiar (previamente pesada) era colocada y comprimida en una celda (Figura 2.2c)

la cual fue lavada exhaustivamente con anticipación para evitar la contaminación con alguna muestra que haya sido estudiada anteriormente. La celda es colocada en el accesorio de la misma forma que la referencia (Figura 2.2b) y cerradas las compuertas del equipo la corrida se lleva a cabo.

4. Finalizada la corrida, el espectro obtenido era salvado y la muestra devuelta a su vial de origen.
5. Se repite la metodología a partir del paso 3 para las siguientes muestras y cada 5 corridas la línea base y la referencia repiten el procedimiento descrito en el paso 2.

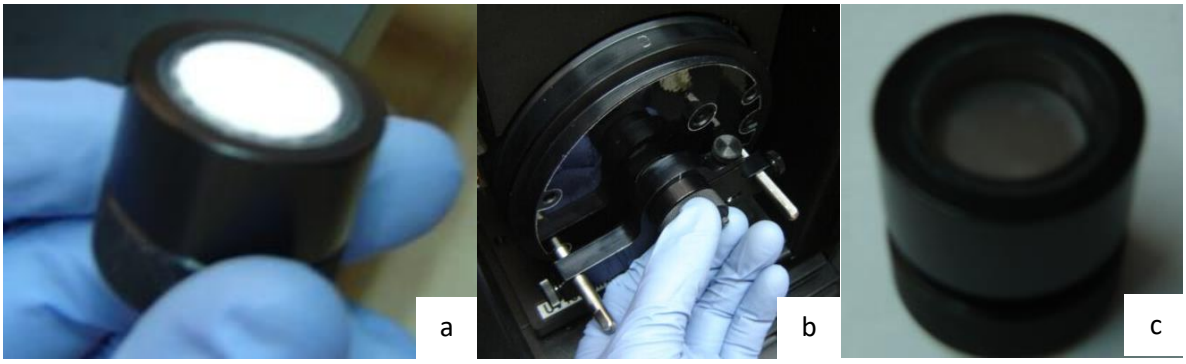


Figura 2.2. a) Referencia de SiO2. b) Colocación de celda. c) Celda para comprimir la muestra a estudiar

2.4. Determinación de la energía de brecha prohibida

A partir de la información obtenida a partir de los espectros de reflectancia difusa se obtuvo el valor de energía de brecha prohibida del óxido de zinc mezclado con óxido de aluminio, óxido de cobalto y óxido de cadmio en las proporciones anteriormente descritas. Además, al encontrarse su borde de absorción en un valor de longitud de onda dentro del intervalo establecido para el análisis por DRS, la energía de brecha del óxido de cadmio también fue obtenida.

Para la determinación de los valores de E_g se siguieron cuatro metodologías (dependientes en algunos casos del tipo de muestra), las cuales se desarrollaron

en base a la metodología de Tauc y la teoría de Kubelka-Munk. Estos métodos se resumen en los diagramas de flujo presentados en las figuras 2.3 y 2.4 y se explican a continuación.

En la metodología uno y la metodología dos (nombradas posteriormente método simple y método de línea base respectivamente) se hizo uso de los valores de porcentaje de reflectancia a diferentes longitudes de onda arrojados en el espectro de reflectancia difusa, estos valores fueron convertidos debidamente a valores de reflectancia y posteriormente, haciendo uso de la ecuación 1.16, se calcularon los valores de la función de remisión F(R), además, se hizo la conversión de valores de longitud de onda a valores de energía, para de esta forma hacer la generación adecuada de gráficos análogos a los de Tauc al graficar los valores de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$ contra $h\nu$, al ser el ZnO y el CdO semiconductores de brecha directa, $n = 2$.

El siguiente paso constó de la identificación de una zona lineal (o dos zonas lineales para el caso de muestras bifásicas) con el mayor valor de pendiente, de forma análoga a la línea de Tauc, esta zona (zonas) fueron ajustadas a una línea recta por medio de un ajuste por mínimos cuadrados con ayuda del software Origin® 9.2, con lo cual se pudo obtener el valor de la pendiente e intersección con el eje Y. Así en el primer método se extrapoló la línea recta hasta intersectar con el eje X ($h\nu$), este valor correspondería entonces al valor de E_g.

En el segundo método se creó una línea base para cada segmento lineal realizando un ajuste lineal y se extrapoló la línea recta modelada equivalente a la línea de Tauc hasta la línea base creada en lugar de intersectar con el eje X como en la metodología 1. De esta forma se generó una nueva colección de valores calculados de E_g.

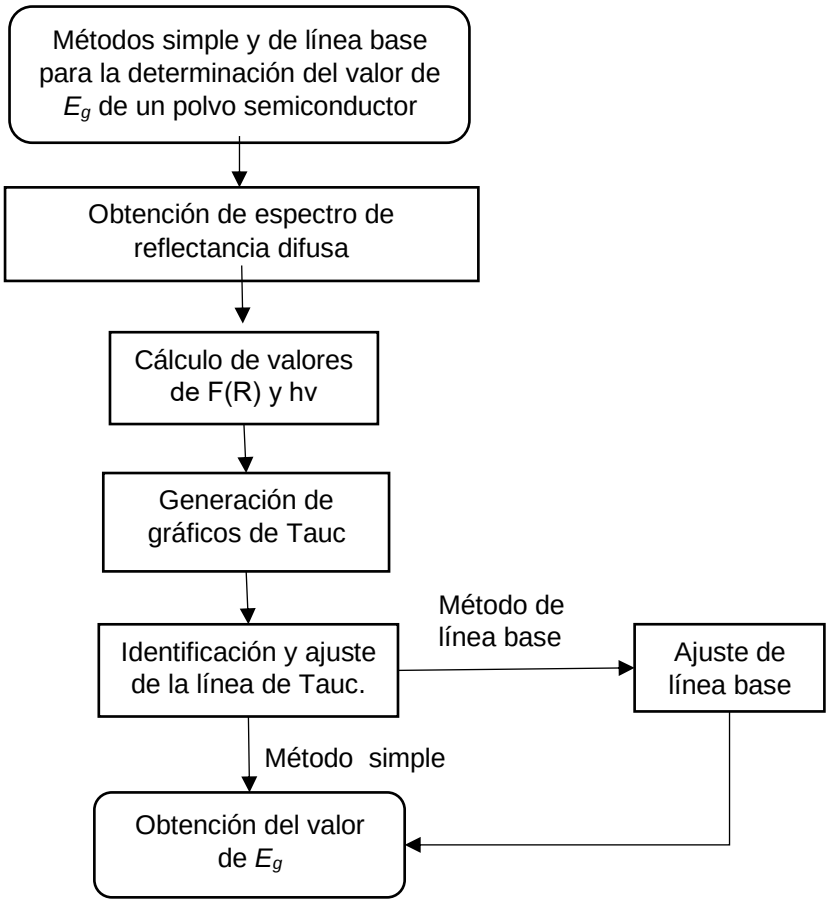


Figura 2.3. Diagrama de flujo de las metodologías 1 y 2 para la determinación de E_g.

Para los siguientes 2 métodos (método de sustracción y método compuesto) se tomó en consideración el efecto de los valores individuales de los coeficientes de dispersión y absorción de Kubelka-Munk y para fines prácticos para el presente trabajo se utilizó la ecuación 1.18 como base, asumiendo el valor del coeficiente de dispersión de K-M (S) como constante, de tal forma que la función de remisión de la muestra bifásica en forma de polvo sería el resultado de la suma de las dos funciones de remisión individuales multiplicadas por su respectiva fracción en peso. De esta forma, para muestras que se encontraran en mezcla se realizaba la "sustracción" de los valores de reflectancia de la muestra de interés para el cálculo de E_g. Para dicha "sustracción" era necesario conocer los valores de F(R) (y por lo tanto de reflectancia) de la mezcla y del componente de la mezcla que no era de interés en estado puro, así como las fracciones másicas de los componentes en la

mezcla, para mediante una operación aritmética sencilla a la ecuación 1.18 obtener los valores de %R y F(R) extraídos. Posterior a esto se realizaban los mismos pasos y variaciones que en las metodologías 1 y 2, referentes a la respectiva generación de gráficos, identificación de la zona lineal y ajuste de línea base.

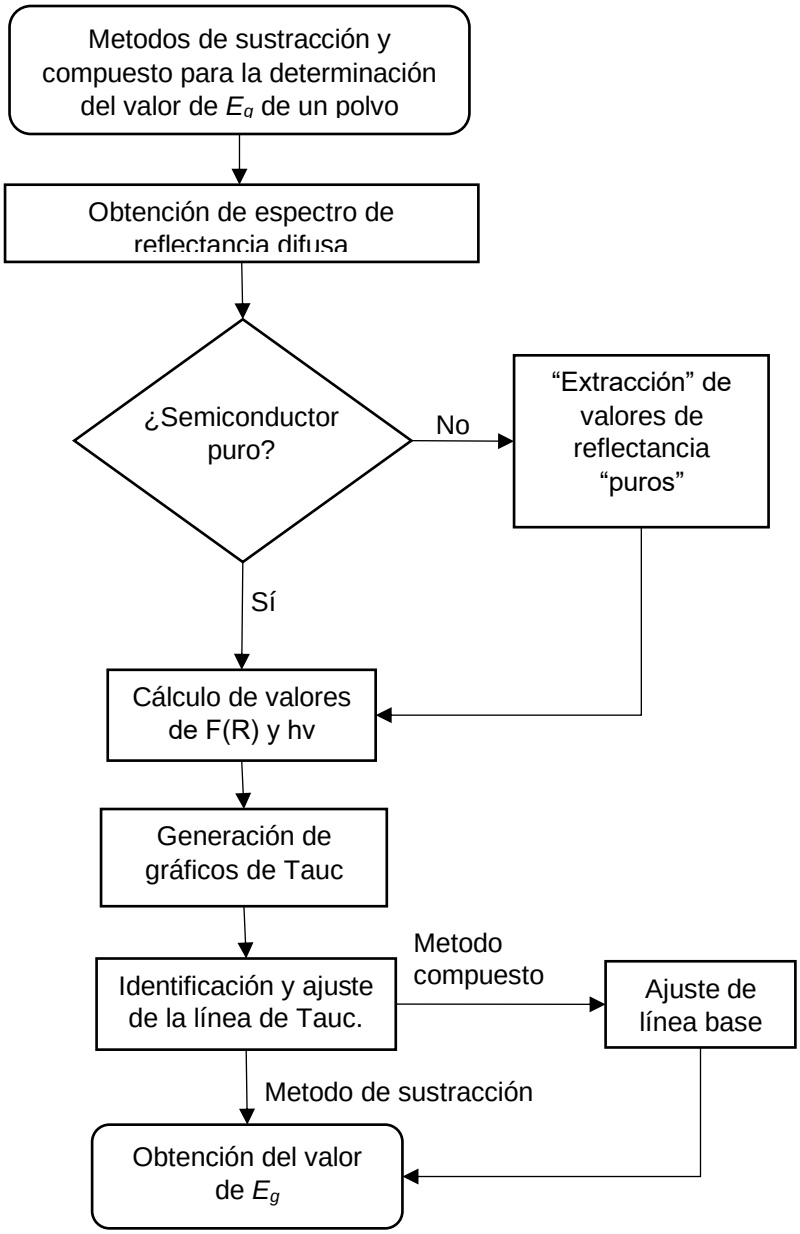


Figura 2.4. Diagrama de flujo de las metodologías 3 y 4 para la determinación de E_g.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos a partir de la caracterización por medio de espectroscopia de reflectancia difusa de los polvos preparados para el cumplimiento de los objetivos de este trabajo, en el que se evaluó el comportamiento del ZnO al ser mezclado con polvos semiconductores de diferente naturaleza. Para esto se generaron un total de 70 gráficos, los cuales, se presentan en un apéndice al final de este documento y para la discusión y análisis de resultados se seleccionarán algunos gráficos representativos que apoyen el entendimiento de los resultados obtenidos.

La elección de los polvos semiconductores que complementarían las mezclas bifásicas con el ZnO se llevó a cabo tomando en cuenta, en primera instancia que fuesen accesibles y bien conocidos, es decir, con suficientes reportes de sus propiedades para que pudiesen ser comparados con el presente trabajo. Además, se buscaron con la intención de generar tres escenarios representativos de mezclas. En nuestra investigación utilizamos Al_2O_3 como polvo "blanqueador" debido a que presenta valores de %R cercanos a 100 en la región estudiada, esto presumiblemente favorecería a mantener valores altos de %R en las mezclas, además el borde de absorción del Al_2O_3 se presenta entre longitudes de onda menores que el del ZnO y fuera de la región seleccionada para la caracterización por DRS (300nm a 800nm). Por otra parte, se eligió CoO por ser un semiconductor que absorbe fuera del espectro visible y a longitudes de onda mayores a 800nm, presentando valores muy bajos de %R con lo cual se esperaría que la mezcla fuese opacada, es decir, que los valores de %R disminuyeran con respecto a los del ZnO puro. Finalmente el CdO presenta un borde de absorción dentro del intervalo seleccionado, lo que permitió el análisis e identificación de dos bordes de absorción diferentes en un mismo intervalo.

Así pues los objetivos principales de este trabajo fueron observar el efecto en los valores de porcentaje de reflectancia de las mezclas con diferentes composiciones, específicamente el corrimiento en los bordes de absorción presentados en el intervalo de longitudes de onda seleccionado ya que a partir de la observación de

esto se generaron metodologías para la obtención de valores de energía de brecha prohibida.

3.1. Análisis de fases (Difracción de rayos X)

En esta sección se abordará la identificación de las fases presentes en cada mezcla así como la identificación de cada componente utilizado para la elaboración de las diferentes muestras estudiadas.

En la figura 3.1 se presentan los difractogramas obtenidos para todos los óxidos semiconductores en estado puro. La figura 3.1a corresponde al difractograma obtenido para el óxido de zinc, el cual se presenta en fase hexagonal y grupo espacial $P6_3mc$ (ficha JCPDS No. 36-1451). También se identificó el óxido se aluminio con estructura trigonal y grupo espacial R3c (figura 3.1b) al compararse con la ficha JCPDS No. 46-1212. El óxido de cobalto muestra una estructura de cloruro de sodio (cúbica centrada en las caras) con grupo espacial Fm3m de acuerdo a la comparación del difractograma (figura 3.1c) con la ficha JCPDS No. 48-1719 y finalmente se comprobó la pureza del óxido de cadmio comparándolo con la ficha JCPDS No. 05-0640 para el CdO con estructura cúbica centrada en las caras y grupo espacia Fm3m.

Como se puede observar en la figura 3.1, se realizó la indexación de índices de Miller de cada pico presentado en cada muestra para posteriormente usarlos como punto de comparación para la identificación de las fases y descartar la presencia de posibles fases extras en las muestras preparadas, específicamente en las que correspondían a mezclas 50-50 wt% que fueron seleccionadas como muestras representativas de cada sistema. Los difractogramas de las mezclas seleccionadas se muestran en la figura 3.2.

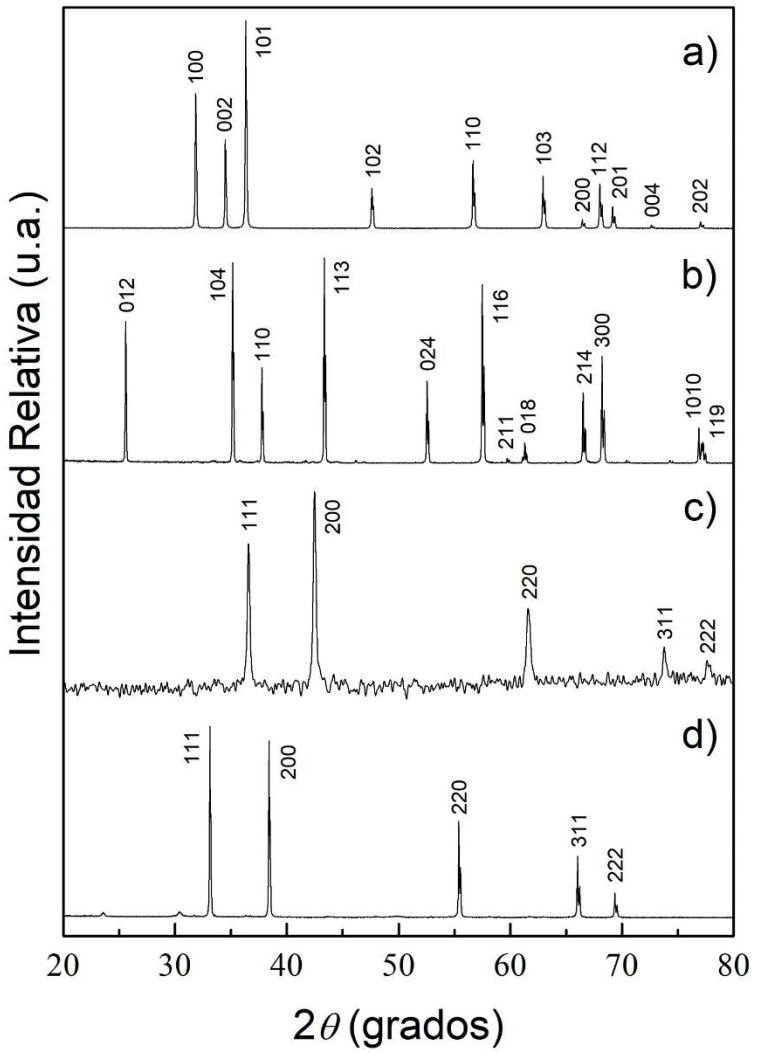


Figura 3.1. Difractogramas de óxidos semiconductores. a) ZnO, b) Al_2O_3, c) CoO, d) CdO

A partir de la figura 3.2 podemos notar que en la mezcla ZnO-Al_2O_3 se observan los mismos picos del óxido de zinc presentes en la muestra pura, además de que se identifican los picos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300) y (101) al compararse con la ficha JCPDS No. 46-1212 y el difractograma del óxido de aluminio puro. El comportamiento de las dos muestras restantes continúa con un comportamiento similar, donde se logran indexar los índices de Miller del CoO y CdO en sus respectivas mezclas con el ZnO, a partir de esta caracterización se pudo concluir sin ambigüedad que no existen fases contaminantes en los sistemas que pudiesen haber resultado de una preparación errónea al corresponderse todos

los picos de difracción con los correspondientes a los óxidos semiconductores utilizados en la preparación de los sistemas.

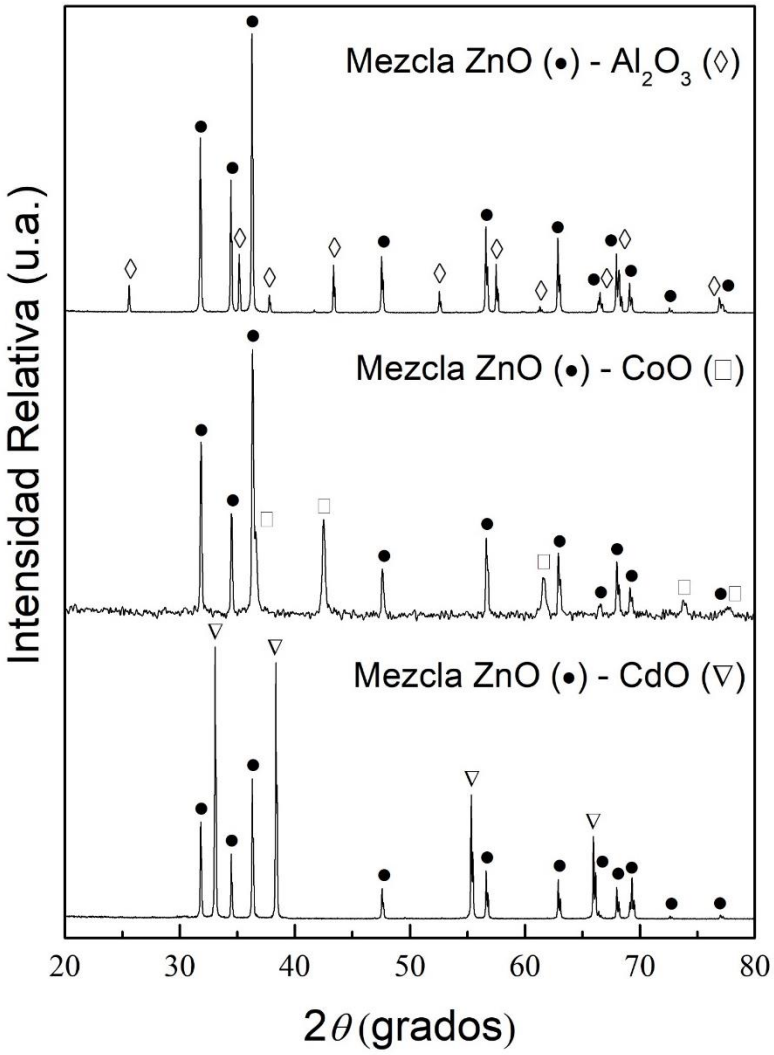


Figura 3.2. Difractogramas correspondientes a las muestras representativas de cada sistema (mezclas 50-50 wt%)

3.2. Espectros de reflectancia difusa

La caracterización por medio de espectroscopia de reflectancia difusa se realizó por triplicado para cada muestra. En las figura 3.3, 3.4 y 3.5 se muestran los espectros

de reflectancia difusa (%R)- para los sistemas Al_2O_3-ZnO, CdO-ZnO y CoO-ZnO con sus respectivos triplicados. Los espectros obtenidos primeramente son los correspondientes a líneas negras, mientras que los espectros correspondientes a duplicado y triplicado se pueden observar como líneas de color gris.

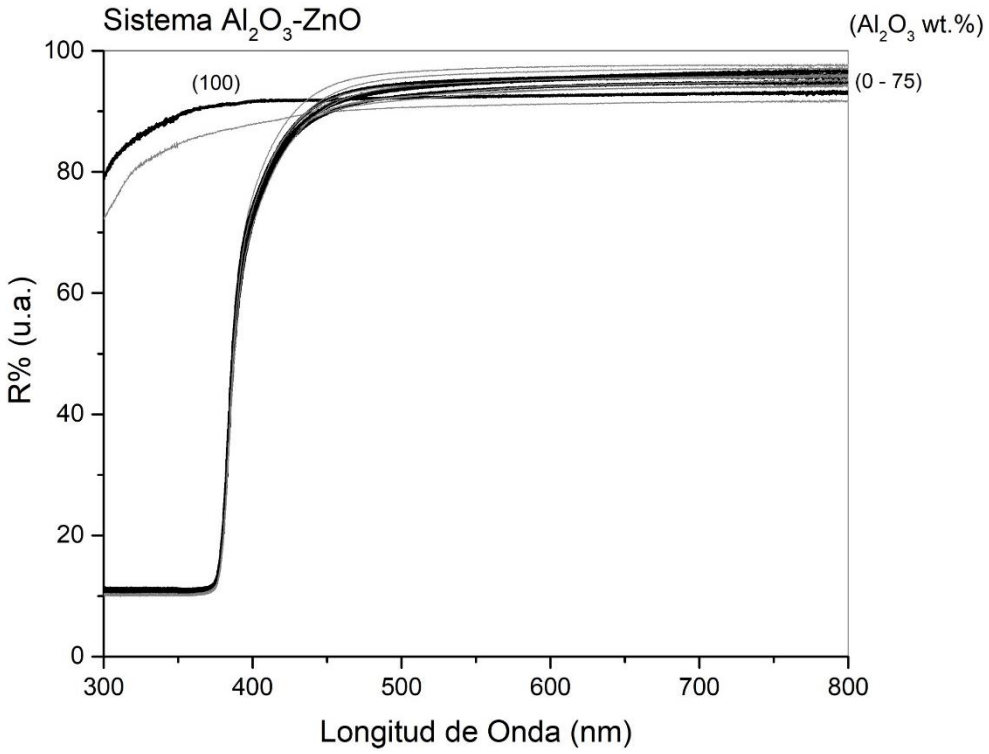


Figura 3.3. Imagen comparativa de los espectros de reflectancia difusa para el sistema Al_2O_3-ZnO. Las líneas más oscuras corresponden a los espectros originales mientras que las más claras corresponden a la duplicación y triplicación del experimento

La finalidad de realizar los experimentos por triplicado fue observar la reproducibilidad de la metodología y suprimir la posible presencia de errores sistemáticos al realizar la obtención de los espectros. En las tres figuras comparativas se presentan variaciones despreciables al comparar en los bordes de absorción (entre 350 y 450 nm para el ZnO y entre 500 y 600 nm para el CdO), que eran las principales zonas de interés de cada espectro.

En general no se observaron cambios significativos al comparar el espectro de reflectancia del ZnO puro con los espectros del mismo mezclado con Al_2O_3, así que a partir de este sistema se pudo observar que el ZnO es altamente absorbente en

la zona seleccionada (300 a 800 nm) respecto al Al_2O_3 pues se puede notar que el comportamiento que este presenta en estado puro muestra una disminución de los valores de %R a partir de alrededor de 400nm, comportamiento que no se repite al ser mezclado con ZnO pues la disminución de los valores de %R se observan a partir de aproximadamente 480nm, lo cual se asemeja más al comportamiento del ZnO y borra rastro del inicio del borde de absorción del Al_2O_3.

Para el caso del sistema CdO-ZnO los espectros de reflectancia difusa muestran variaciones despreciables en los tres experimentos realizados para cada muestra, sobre todo al tomar en cuenta que los bordes de absorción se encuentran bien definidos y prácticamente traslapados. El comportamiento de las mezclas de este sistema es claramente diferente a lo observado en el anterior.

En la figura 3.4 es fácilmente identificable el comportamiento de las mezclas a diferentes composiciones y es posible observar una tendencia a la disminución de los valores de %R a diferentes longitudes de onda al aumentar la cantidad de CdO presente en la mezcla.

El borde de absorción de CdO puede verse en el espectro (entre 500 y 600nm), a pesar de no ser tan pronunciado como en el caso del ZnO (intervalo de 350 a 450nm) y para el caso de la mezcla se pueden observar dos bordes diferentes, correspondientes, como era de esperarse, a los componentes del sistema. Además, si bien la disminución de valores de %R entre longitudes de onda de 800nm y 550nm es determinado por el comportamiento de la parte compuesta por CdO, en la zona en la que se encuentra el borde de absorción del ZnO se puede deducir de nueva cuenta el dominio de este último al ser altamente absorbente y determinar los valores mínimos de %R, pues es notorio que el borde de absorción correspondiente al ZnO se traslapa en los espectros de todas las mezclas y en el del compuesto puro.

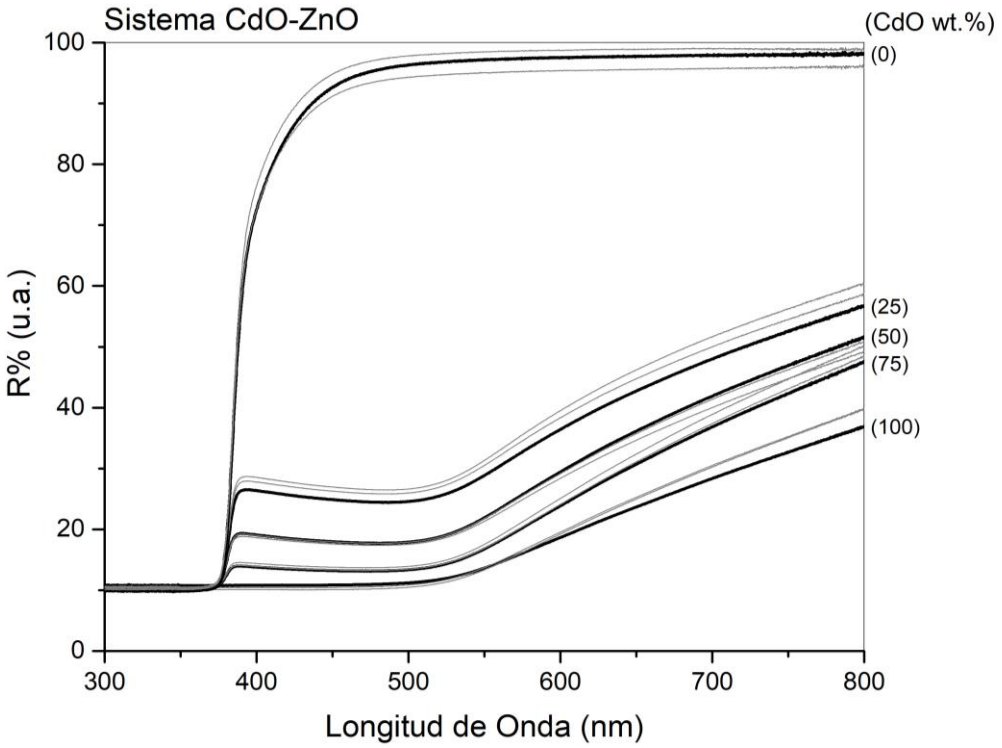


Figura 3.4. Imagen comparativa de los espectros de reflectancia difusa para el sistema CdO-ZnO. Las líneas más oscuras corresponden a los espectros originales mientras que las más claras corresponden a la duplicación y triplicación del experimento.

Finalmente, en el último sistema (CoO-ZnO) se logra observar en los espectros correspondientes una disminución bien marcada de los valores de %R al aumentar la fracción en peso de la parte utilizada para opacar la mezcla, el CoO, en el cual el borde de absorción de esta no es observable en el intervalo seleccionado por lo que solo se presenta el del ZnO. No se observaron cambios respecto a los resultados obtenidos de los experimentos por duplicado y triplicado.

De la misma forma a lo presentado por los sistemas anteriores, se puede ver que el ZnO es altamente absorbente respecto al CoO. Además, se puede observar que la disminución de los valores de %R atribuidos al borde de absorción del ZnO inician a longitudes de onda menores (alrededor de 380nm) respecto a lo observado en el ZnO puro (el cual inicia en una longitud de onda de aproximadamente 450nm), aunado a esto también se puede mencionar que los valores de longitud de onda en los que se comienza a presentar la disminución de valores de %R disminuyen conforme aumenta la presencia de CoO en las mezclas (esto es que la disminución

de %R es más pronunciada en 390, 387 y 385 nanómetros aproximadamente para mezclas con 25%, 50% y 75% de CoO respectivamente).

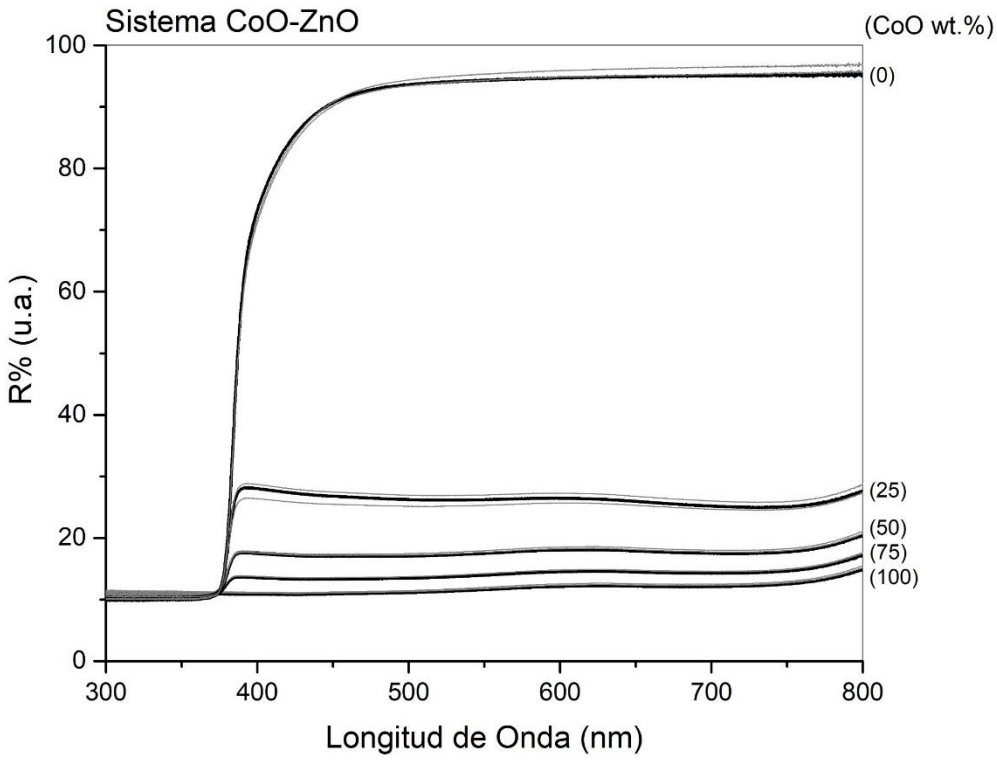


Figura 3.5. Imagen comparativa de los espectros de reflectancia difusa para el sistema CoO-ZnO. Las líneas más oscuras corresponden a los espectros originales mientras que las más claras corresponden a la duplicación y triplicación del experimento.

3.3. Determinación de la energía de brecha prohibida

La determinación de la energía de brecha prohibida se realizó siguiendo, fundamentalmente, la metodología de Tauc en conjunto con la teoría desarrollada por Kubelka y Munk según lo descrito en la sección 1.4.2. Al ser un objetivo generar una metodología para la determinación de la energía de brecha prohibida en mezclas de polvos se realizaron diversos razonamientos que desbocaron en el desarrollo final de cuatro metodologías diferentes, todas usando como esencia la metodología descrita en la sección 1.4.2 pero con variaciones que sirven para

discriminar uno de otro y que a su vez tendrán aplicaciones y condiciones particulares, las cuales se presentarán como ventajas y desventajas al término de la discusión de cada una.

Para presentar la discusión de resultados se utilizó como especie representativa el sistema ZnO-CdO 50:50 en porcentaje peso, a fin de ejemplificar como se obtienen las energías de brecha prohibida de ambos componentes. Finalmente se muestran los resultados obtenidos para todos los sistemas.

3.3.1. Método simple

A partir del espectro de reflectancia (Figura 3.6) se obtuvieron los valores de la función de remisión utilizando la ecuación 1.16 para así generar el gráfico análogo a los gráficos de Tauc (Figura 3.7). Al ser el ZnO y el CdO (los cuales son los únicos componentes que presentan su borde de absorción en el intervalo seleccionado para la caracterización y por lo tanto los únicos para los cuales sería posible determinar E_g) semiconductores de banda directa, los valores del eje Y tendrían la forma correspondiente, la cual es $[F(R)h\nu]^2$ para todas las muestras.

A partir de los espectros de reflectancia correspondientes de los tres sistemas se pudo determinar la zona donde se encuentra el borde de absorción del ZnO, la cual se estableció entre 350 y 400nm aproximadamente, mientras que en el sistema CdO-ZnO se seleccionó una zona entre 500 y 600nm para la identificación del borde de absorción del CdO. La identificación de estas zonas se realizó con la finalidad de tener un intervalo de energías dentro del cual se podrían encontrar las regiones lineales de los gráficos análogos a los de Tauc, de esta forma se identificó la línea de Tauc que permite determinar la energía de brecha prohibida entre 3.1 y 3.5 eV para el ZnO y de entre 2.00 y 2.5 eV para el CdO.

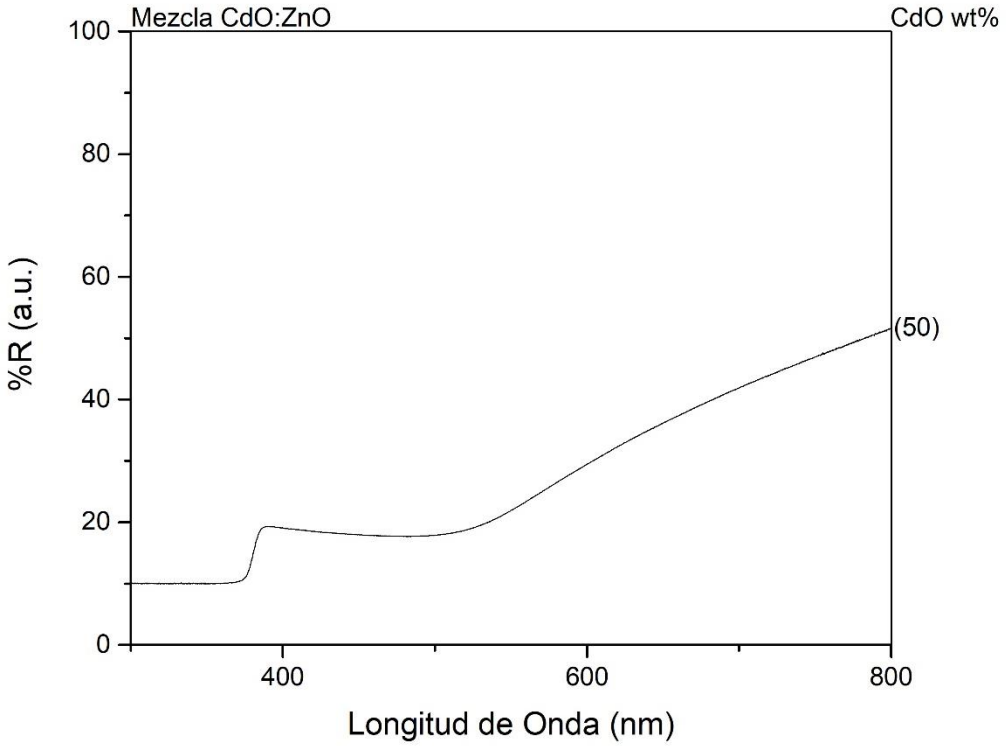


Figura 3.6. Espectro de Reflectancia Difusa correspondiente al sistema CdO-ZnO en proporción peso 50:50.

En la figura 3.7 se observan las líneas de Tauc que permiten la identificación de las energías de brecha prohibida de la Mezcla de polvos ZnO y el CdO, el gráfico se generó en el software Origin® 9.2 a partir de los datos obtenidos del espectro de reflectancia difusa debidamente tratados.

El ajuste lineal de los segmentos correspondientes se llevó a cabo mediante un ajuste de mínimos cuadrados, a partir de lo cual se lograron obtener valores de pendiente e intercepción con el eje $[F(R)h\nu]^2$ los resultados de este ajuste lineal, los datos obtenidos de este ajuste matemático se presentan en la tabla 3.1 para el ZnO y la tabla 3.2 para el CdO. Así, teniendo una ecuación lineal de la forma $y=mx+b$ siendo m el valor de pendiente y b la intersección, se pudo obtener el valor de la energía de brecha prohibida al ser este el valor de x cuando la línea de Tauc intersectaba con el eje x ($h\nu$), de forma simplificada, E_g es la razón que existe entre b y m cómo se describe en la ecuación 3.1.

$$E_g = \frac{-b}{m} \qquad \textbf{(3.1)}$$

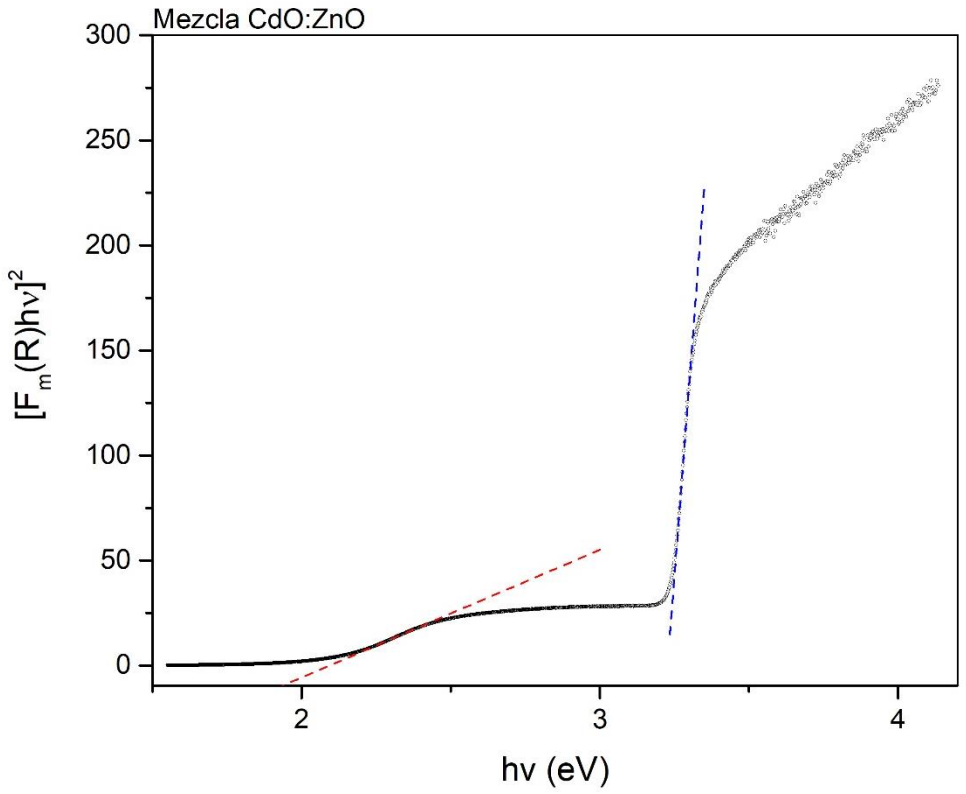


Figura 3.7. Gráfico de Tauc correspondiente a la mezcla CdO:ZnO en porcentaje en peso 50:50, la línea azul corresponde a la línea de Tauc para el ZnO; la roja pertenece a la línea de Tauc del CdO.

Con el fin de evaluar el desempeño de la metodología se evaluó la exactitud de los valores de E_g obtenidos al compararlos con los que se obtuvieron para los componentes de la mezcla en estado puro, para esto, además, se calculó un margen de error a partir de los errores estándar de los valores de intersección y pendiente arrojados por el ajuste lineal realizado en Origin® 9.2, de esta forma, el procedimiento para llevar a cabo este fin consistió en maximizar y minimizar el valor de E_g utilizando una modificación de la ecuación 3.1 y que se presenta en la ecuación 3.2, la cual describe la obtención del valor maximizado E_{gmax} como la razón de la suma del valor negativo de la intersección (*b*) con su respectivo error estándar

entre el valor de la pendiente (*m*) menos su respectivo error estándar, por lo contrario el valor minimizado E_{gmin} se obtiene al dividir valor de *–b* menos su error estándar entre el resultado de la suma de la pendiente *m* con su valor estándar.

$$E_{gmax} = \frac{-b + (error\ estándar\ de\ b)}{m - (error\ estándar\ de\ m)}$$

$$E_{gmin} = \frac{-b - (error\ estándar\ de\ b)}{m + error\ estándar\ de\ m)} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Tabla 3.1. Valores obtenidos a partir del ajuste de la línea de Tauc para los componentes de la mezcla bifásica ZnO:CdO (50:50).

Ecuación	y = a + b*x	
ZnO		
Adj. R^2	0.99783	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-5966.0611	54.39288
Pendiente	1848.8277	16.5844
CdO		
Adj. R^2	0.95389	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-127.25164	0.19574
Pendiente	60.80268	0.08449

De esta forma se obtuvieron valores de energía de brecha prohibida en eV de 3.22±0.06 para el ZnO y de 2.096±0.006 para el CdO, los cuales al ser comparados con los valores de E_g estimados para componentes en estado puro de 3.25±0.04 y 2.056±0.006 para el ZnO y el CdO respectivamente muestran una subestimación de los valores que se encuentra en el orden de 0.03eV para el ZnO y de 0.04eV para el CdO y si bien estos resultados solo representan una desviación de menos del 2% respecto a los valores para los semiconductores puros, se buscó en este trabajo

obtener resultados con un mayor grado de exactitud, en el que las variaciones se minimizaran en la manera de lo posible y que en general no presentaran una distribución entre los valores obtenidos, es decir, además de la exactitud en los valores de E_g se buscó precisión en los mismos. De esta forma se optó por el desarrollo de métodos alternativos para la obtención de los valores de E_g para muestras bifásicas.

3.3.2. Método de línea base

Un primer acercamiento para el desarrollo de un método con mejor desempeño para mezclas no puras o polifásicas (bifásicas) surgió de la consideración de que en múltiples reportes en los que se hace uso de la espectroscopia de reflectancia difusa para la determinación de E_g no se hace uso o no se toma en cuenta la existencia de una línea base al finalizar la línea de Tauc y comúnmente se extrapola la línea de Tauc hasta intersectar con el eje hν de la misma forma en que se hizo en el método simple antes descrito.

En la figura 3.7 se puede observar que posterior a la finalización de cada línea de Tauc se presentan zonas en intervalos de energías pequeños con un comportamiento polinomial, esta región es comúnmente denominada cola de banda y se ha demostrado que se relaciona con la pureza y estructura periódica del material (Wood & Tauc, 1972), si bien esta región no se estudió a detalle pues no tiene un impacto directo en los objetivos de este trabajo esta es de importancia para la identificación de una línea base, la cual es definida como la zona lineal con el mínimo valor de pendiente (m) y que se encuentra en valores de energía (hν) menores a la cola de banda y por consiguiente a la línea de Tauc (Suram et al., 2016), la cual sirve para eliminar la influencia de las zonas de gráfico que no son de interés y el aislamiento de las que si son deseables.

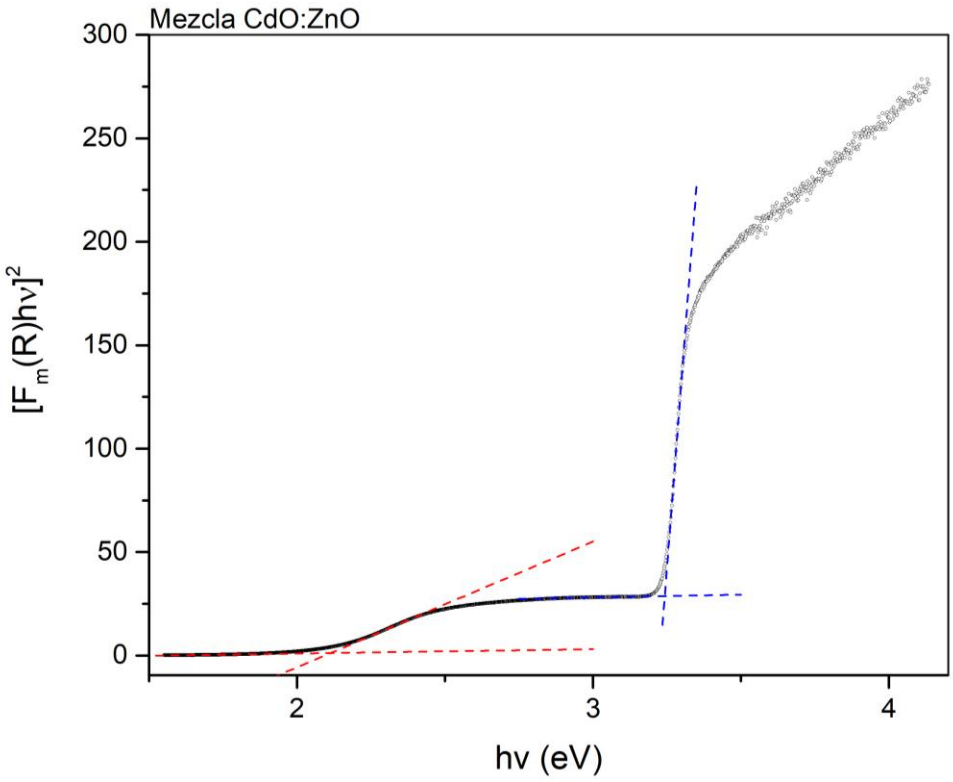


Figura 3.8. Gráfico de Tauc correspondiente a la mezcla CdO:ZnO en porcentaje en peso 50:50 con sus respectivas líneas base.

La cola de banda de ZnO se puede observar en un intervalo de energías de entre 3.17 y 3.25eV, mientras que para que para el CdO se presenta entre 1.18 y 2.23eV aproximadamente. En base a la identificación de esto es que se pudieron establecer los segmentos de línea base para cada línea de Tauc. Las líneas base generadas pueden observarse ya trazadas en la figura 3.8. Las líneas base fueron igualmente ajustadas mediante el método de mínimos cuadrados, y los datos obtenidos mediante estos ajustes se resumen en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Valores obtenidos a partir del ajuste de la línea base para ZnO y CdO.

Ecuación	y = a + b*x	
ZnO		
Adj. R^2	0.99352	
	Valor	Error Estándar
Intersección	19.90061	0.21377
Pendiente	2.73122	0.07094
CdO		
Adj. R^2	0.95629	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-3.22997	0.03119
Pendiente	2.11852	0.01844

La importancia de conocer los valores de intersección, pendiente y sus respectivos errores estándar de la línea base, en el método de línea base radica en la extrapolación de la línea de Tauc hasta intersectar la línea base en lugar del eje h**ν**, de esta forma las ecuaciones de recta de la línea de Tauc y la línea base se igualan para obtener el valor de E_g hasta obtener la ecuación 3.3.

$$\frac{b_1 - b_2}{m_2 - m_1} = E_g \qquad \textbf{(3.3)}$$

Donde b_1 y b_2 son los valores de intersección con el eje $[F(R)h\nu]^2$, así como, m_1 y m_2 son las pendientes de la línea base y la línea de Tauc respectivamente.

De forma similar que en la metodología simple, se obtuvieron los valores de E_g máximos y mínimos incluyendo los errores de las intersecciones y pendientes involucradas en la ecuación 3.3 para obtener las ecuaciones 3.4.

$$E_{gmáx} = \frac{(b_1 + error\ estándar\ de\ b_1) - (b_2 - error\ estándar\ de\ b_2)}{(m_2 - error\ estándar\ de\ m_2) - (m_1 + error\ estándar\ de\ m_1)}$$

$$E_{gmín} = \frac{(b_1 - error\ estándar\ de\ b_1) - (b_2 + error\ estándar\ de\ b_2)}{(m_2 + error\ estándar\ de\ m_2) - (m_1 - error\ estándar\ de\ m_1)} \quad \textbf{(3.4)}$$

De esta forma se obtuvo un nuevo lote de valores de energía de brecha prohibida, para el caso del sistema de estudio ZnO-CdO (50:50), se obtuvieron valores de 3.24±0.06 eV y 2.113±0.008 eV para el ZnO y CdO respectivamente, los cuales están en mejor acuerdo con los valores estimados de los componentes puros y con los valores reportados en literatura, 3.3eV para ZnO (Srikant & Clarke, 1998) y 2.1eV para CdO (Ueda, Maeda, Hosono, & Kawazoe, 1998). Estas observaciones confirman a importancia de considerar la línea base para eliminar la subestimación de los valores de E_g que se presenta en el método simple.

3.3.3. Método de sustracción

Como se discutió en la sección 3.1, al analizar la figura 3.3 se puede observar que el ZnO al ser tan absorbente, borra rastro del inicio del borde de absorción del Al_2O_3 y si bien en este trabajo se omitió la determinación de la energía de brecha prohibida de este último, debido a que el borde de absorción del Al_2O_3 queda fuera del intervalo de longitudes de onda en el que se llevaron a cabo los experimentos de reflectancia difusa, surge la inquietud respecto a los posibles conclusiones erróneas que se pudieran presentar o la imposibilidad del cálculo de la energía de brecha prohibida debido a la pérdida del borde de absorción de un material que quede absorbido por un material como lo es el ZnO. Una solución a este problema es la extracción de la parte de interés del espectro correspondiente a la mezcla eliminando de este la parte que absorba o interfiera el análisis del borde de

absorción que se desee estudiar. De esta forma el método de sustracción surge como posible solución a las inquietudes presentadas.

La función de remisión de una mezcla [F(R_M)] está en función de las funciones de remisión de sus componentes y sus respectivas fracciones en peso (Duncan, 1940), tal como se describe en la ecuación 1.17. Para fines prácticos que favorecen el presente trabajo, se hace la suposición de que el coeficiente de dispersión de Kubelka-Munk (S) es constante e igual para los componentes presentes en la mezcla bifásica, de tal forma que la ecuación 1.17 toma la forma de la ecuación 3.5.

$$F(R_M) = \frac{C_1K_1 + C_2K_2}{S} = \quad C_1\,F(R_1) + C_2F(R_2) \qquad \textbf{(3.5)}$$

Donde el subíndice M hace referencia a la mezcla bifásica, y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los dos componentes presentes en la mezcla, C corresponde a la fracción en peso de cada componente.

A partir de la ecuación 3.5 se puede generar la “sustracción” de la función de remisión del componente de interés de la mezcla para la obtención del valor de energía de brecha prohibida, dicha sustracción se lleva a cabo mediante un despeje de la ecuación 3.5, cabiendo destacar que para dicho proceder, deben ser conocidos los valores de las fracciones en peso de los componentes, la función de remisión de la mezcla y la función de remisión del componente que no es de interés.

Las funciones de remisión “sustraídas” y la función de remisión de la mezcla graficadas contra el valor de la longitud de onda son presentadas en la figura 3.9.

Podemos observar que las zonas de interés para la determinación de la energía de brecha prohibida (las cuales corresponden al borde de absorción de cada material) son bien identificables después de ser “sustraídas”, el borde correspondiente al ZnO que se puede notar a partir de la disminución de F(R) (y por lo tanto de los valores de reflectancia) no es observable al sustraer el espectro de CdO, por otra parte si se observa una disminución en valores a partir de aproximadamente 55nm,

esto está en concordancia con el inicio del borde de absorción del CdO, además, si bien se puede observar el borde de absorción del CdO en la línea correspondiente al ZnO, los valores del borde de absorción de este último resaltan y se encuentran bien definidos, a partir de esto se sugiere que la presente metodología puede apoyar a la resolución del problema de encontrar espectros de muestras bifásicas en los que uno de los componentes quede absorbido (como en el caso del sistema Al_2O_3-ZnO) sustrayendo la parte de interés.

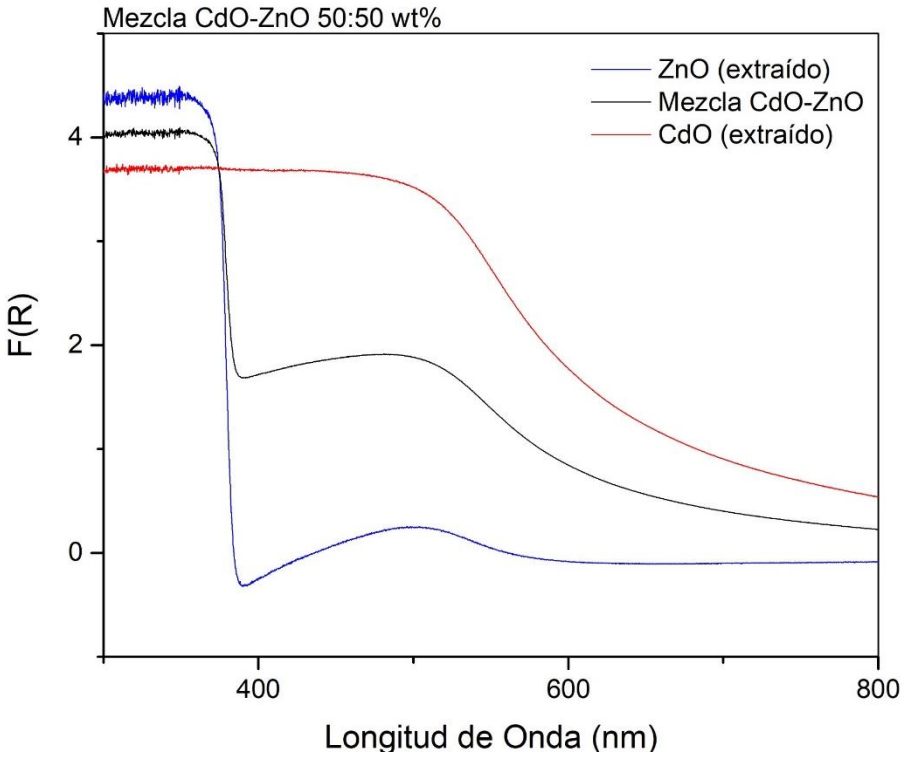


Figura 3.9. Gráfico comparativo (Función de remisión vs Longitud de onda) de la mezcla CdO-ZnO 50:50 wt% con sus respectivos componente sustraídos.

De igual forma a lo seguido anteriormente, se generaron los gráficos equivalentes a los de Tauc con los valores de F(R) sustraídos. En las figuras 3.10 y 3.11 se presentan las gráficas Tauc sustraídas para el ZnO y el CdO respectivamente.

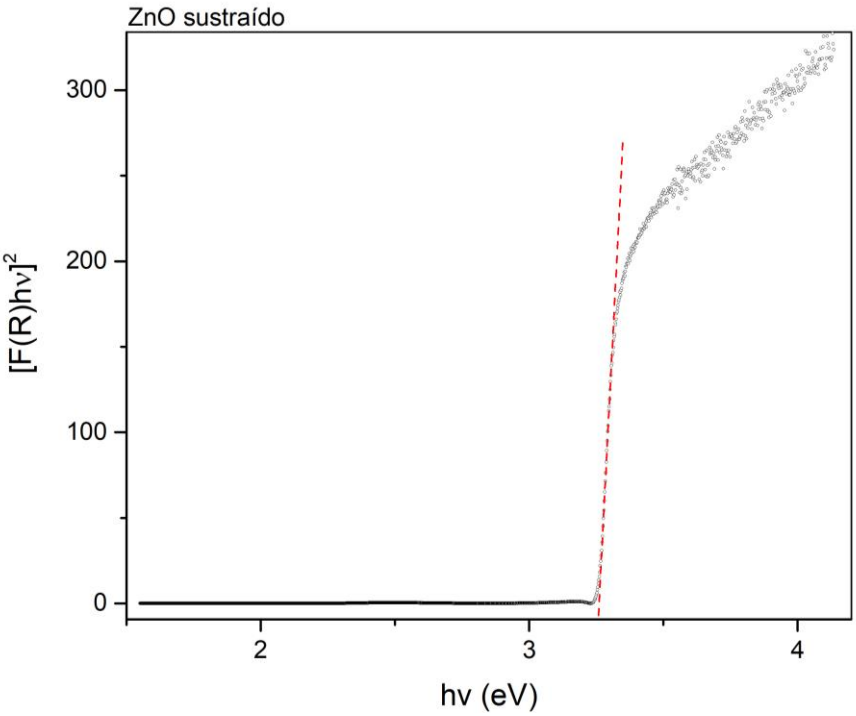


Figura 3.10. Gráfico de Tauc correspondiente al ZnO "sustraído" de la mezcla CdO:ZnO 50:50.

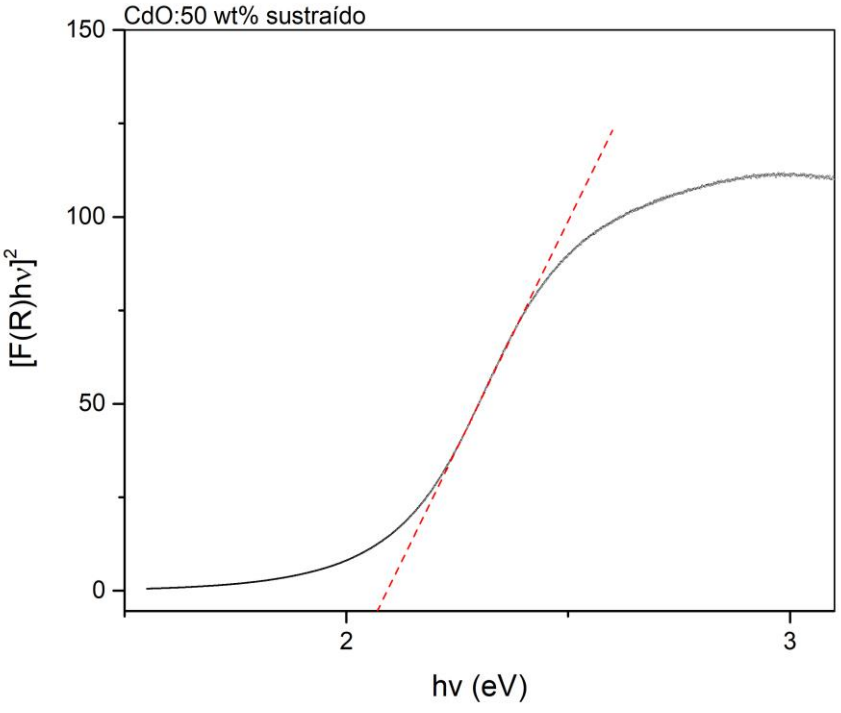


Figura 3.11. Gráfico de Tauc correspondiente al CdO "sustraído" de la mezcla CdO:ZnO 50:50 wt%.

Las líneas de Tauc fueron identificadas fácilmente en cada gráfico y el procedimiento para la extracción del valor de energía de brecha prohibida de cada uno de los polvos semiconductores siguió los pasos que se presentaron en el método simple. A decir, las respectivas líneas de Tauc fueron debidamente ajustadas y el resultado del ajuste (por mínimos cuadrados) arrojó valores de pendiente e intersección con el eje hν. Los resultados de los ajustes lineales se resumen en la tabla 3.3, a partir de estos y siguiendo las ecuaciones 3.1 y 3.2 se calcularon dos valores extras para la energía de brecha prohibida del ZnO y CdO.

Tabla 3.3. Valores obtenidos a partir del ajuste de la línea de Tauc del ZnO y CdO. (método de sustracción).

Ecuación	y = a + b*x	
ZnO		
Adj. R^2	0.99806	
	Valor	Error Estándar
Intersección	- 9902.62327	96.18057
Pendiente	3037.26381	29.24825
CdO		
Adj. R^2	0.99961	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-507.48477	0.78657
Pendiente	242.5509	0.33983

Los valores de energía de brecha prohibida obtenidos para los componentes individuales presentes en la mezcla bifásica 50-50 wt% fueron de 3.25±0.05 eV y 2.106±0.007, estos están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura y los obtenidos anteriormente por el método de línea base. Los resultados obtenidos demuestran que el método de sustracción es una opción viable para la determinación de E_g de los componentes presentes en muestras bifásicas y específicamente aquellos cuyo borde de absorción no sea identificable debido a una alta absorción por parte del otro componente.

3.3.4. Método compuesto (sustracción con línea base)

Finalmente el último método, sigue las metodologías del método de sustracción y método de la línea base, de modo que, se realizó una combinación de ambos métodos. Así pues, a partir de los gráficos 3.10 y 3.11 se realizó la identificación de la línea base. En la figura 3.10 se puede observar que la región polinomial que precede a la línea de Tauc en valores energéticos no es bien identificable, no obstante se podría identificar una zona presente en longitudes de onda menores a 3.2eV aproximadamente con un comportamiento bastante lineal y con pendiente cercana a cero, esta zona fue seleccionada como línea base de la línea de Tauc del óxido de zinc extraído de la muestra ZnO-CdO (50:50). En el caso del CdO (figura 3.12) se puede observar la región polinomial, de modo que, la identificación de la línea base se realiza fácilmente. De forma análoga a lo descrito en la sección 3.3.2 se realizó el ajuste lineal a las líneas base, estas se muestran en la figura 3.12 para los espectros del ZnO y el CdO extraídos.

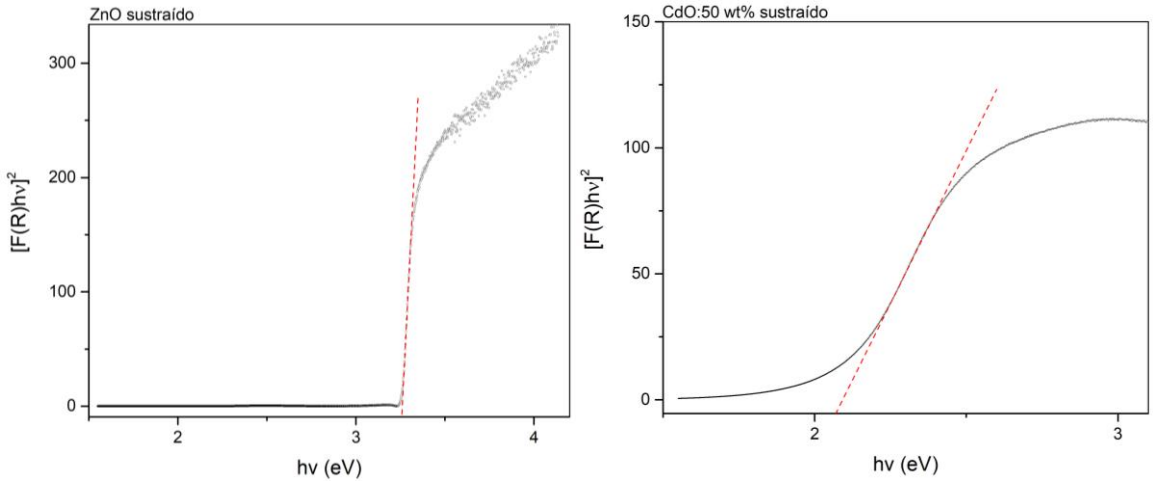


Figura 3.12. Gráficos de Tauc con la identificación y ajustes de línea de Tauc y línea base para el ZnO sustraído (izquierda) y el CdO extraído (derecha) ambos de la mezcla 50-50 wt%.

Con el ajuste lineal se pudieron extraer los parámetros de las líneas base necesarios para proceder como lo descrito en el método 3.3.2, extrapolando la línea de Tauc hasta la línea base y aplicando las ecuaciones 3.3 y 3.4 para la obtención de valores de E_g y valores de E_g máximos y mínimos utilizados para obtener el error que pudiera tolerar el método. Los parámetros obtenidos se resumen en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Valores obtenidos a partir del ajuste de la línea de base para el ZnO y el CdO. (método de sustracción).

Ecuación	y = a + b*x	
ZnO		
Adj. R^2	0.99019	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-0.08092	5.79411E-4
Pendiente	0.06326	3.36791E-4
CdO		
Adj. R^2	0.98879	
	Valor	Error Estándar
Intersección	-7.71549	0.04963
Pendiente	5.2661	0.03063

Al comparar los valores de E_g obtenidos para las muestras seleccionadas obtenidas por el método compuesto con los resultados obtenidos por con el método de sustracción sin línea se observa que prácticamente no hay variación para el ZnO al obtener un valor de 3.25±0.05 eV idéntico al obtenido sin línea base, mientras que sí se tiene una reducción para el CdO al obtener un valor de 2.092±0.006 eV comparado con el valor de 2.106±0.007 eV obtenido sin línea base.

En la siguiente sección se discutirá más a fondo la comparación de los métodos propuestos. El principal criterio para realizar dicha tarea será la evaluación de los valores de E_g obtenidos para todos los sistemas y sus respectivas muestras.

3.3.5. Comparación de los métodos

La determinación de los valores de energía de brecha prohibida se llevó a cabo realizando las metodologías expuestas previamente, de esta forma se calcularon un total de 48 valores de E_g para el ZnO y 16 para el CdO. Todos estos se sumarizan en las tablas 3.5 a la 3.8 y en cada una se agrupan los resultados y se compara su variación al disminuir la cantidad de ZnO o CdO presente en las diferentes mezclas.

Tabla 3.5. Energía de brecha prohibida para el ZnO estimada a partir de espectros de reflectancia difusa de mezclas de polvos (sistema ZnO-Al_2O_3).

ZnO (wt.%)	**ZnO-E_g (eV)**			
	Método Simple	Método de línea base	Método de sustracción	Método compuesto
100	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05
75	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05
50	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05
25	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05

Tabla 3.6. Energía de brecha prohibida para el ZnO estimada a partir de espectros de reflectancia difusa de mezclas de polvos (sistema ZnO-CoO).

ZnO (wt.%)	**ZnO-E_g (eV)**			
	Método Simple	Método de línea base	Método de sustracción	Método compuesto
100	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05
75	3.24±0.05	3.24±0.08	3.26±0.05	3.26±0.05
50	3.20±0.05	3.24±0.05	3.26±0.06	3.26±0.06
25	3.16±0.08	3.24±0.08	3.26±0.12	3.26±0.12

Tabla 3.7. Energía de brecha prohibida para el ZnO estimada a partir de espectros de reflectancia difusa de mezclas de polvos (sistema ZnO-CdO).

ZnO (wt.%)	ZnO-E_g (eV)			
	Método Simple	Método de línea base	Método de sustracción	Método compuesto
100	3.25±0.04	3.25±0.04	3.25±0.04	3.25±0.04
75	3.24±0.05	3.24±0.05	3.25±0.05	3.25±0.05
50	3.22±0.06	3.24±0.06	3.26±0.06	3.26±0.06
25	3.18±0.05	3.24±0.05	3.26±0.09	3.26±0.09

Tabla 3.8. Energía de brecha prohibida para el CdO estimada a partir de espectros de reflectancia difusa de mezclas de polvos (sistema ZnO-CdO).

CdO (wt.%)	CdO-E_g (eV)			
	Método Simple	Método de línea base	Método de sustracción	Método compuesto
100	2.056±0.006	2.075±0.007	2.056±0.006	2.075±0.007
75	2.096±0.008	2.108±0.008	2.092±0.009	2.109±0.010
50	2.096±0.006	2.113±0.008	2.092±0.006	2.106±0.007
25	2.081±0.007	2.105±0.009	2.079±0.007	2.099±0.008

A partir del análisis de los resultados obtenidos se puede identificar una varianza en los datos, específicamente para la obtención de los valores de energía de brecha del CdO. El valor de E_g obtenido para las fases puras de ZnO y CdO por el método de línea base se utilizó como punto de comparación de los valores de E_g obtenidos mediante todos los métodos propuestos. Para observar de forma más clara las desviaciones de los valores de E_g obtenidos, se graficó ΔE_g contra la presencia del polvo semiconductor de interés, dichas gráficas se presentan en las figuras 3.13 a 3.16. Las barras de error se generaron a partir de los errores previamente calculados con los valores de E_{gmax} y E_{gmin}.

El valor de ΔE_g se calculó de la diferencia entre el valor de E_g obtenido mediante un determinado método y el valor de E_g de comparación fue obtenido a partir del método de línea base del polvo semiconductor puro. En la figura 3.13 se puede observar que prácticamente no hay variación de los valores de energía de brecha

obtenidos y el valor de comparación, prácticamente se tiene una superposición de todos los valores de ΔE_g, que es igual a cero en todos los puntos, de igual forma las barras de error se superponen una sobre otra pues los valores del error obtenido son invariables, todo esto, además, se pudo ver a partir del análisis de los valores reportados en la tabla 3.8. Esto nos lleva a la conclusión de que, al menos en el sistema ZnO-Al_2O_3 los métodos dan resultados invariables para el ZnO, no obstante esto es atribuido al polvo con el que está mezclado (Al_2O_3), ya que este queda completamente absorbido por el ZnO en los espectros de reflectancia de las mezclas, por lo que la presencia del Al_2O_3 no tiene un impacto significativo, de ahí la invariancia observada en este sistema.

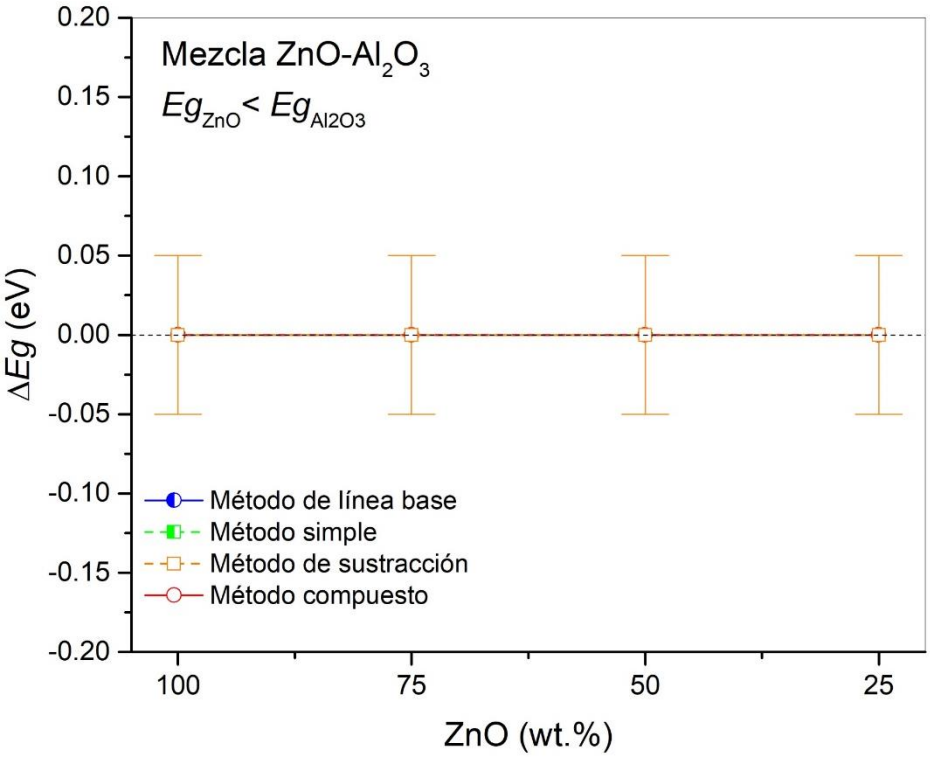


Figura 3.13. Gráfica ΔE_g vs ZnO (wt%) con sus respectivas barras de error para el sistema ZnO-Al_2O_3.

Por otro lado, el sistema ZnO-CoO (Figura 3.14) muestra una variación entre los diferentes métodos, la desviación más notoria se presenta en los resultados obtenidos por el método simple ya que al disminuir la cantidad de ZnO el valor

absoluto de ΔE_g aumenta, esto quiere decir que el valor de E_g extraído aumenta su desviación respecto al valor de comparación al aumentar la cantidad de CoO. Los métodos de sustracción y compuesto no presentan variaciones entre ellos y su desviación disminuye considerablemente de la misma forma que lo hacen sus barras de error, sin embargo los mejores resultados para este sistema se obtuvieron con el método de línea base, pues se puede ver que la desviación es prácticamente nula cuando hay presencia de ZnO en 25% y 75% y la desviación cuando hay 50% de ZnO en la mezcla es mínima, además se puede notar que las barras de error no son muy amplias, lo que apoya a la obtención de valores de E_g más confiables.

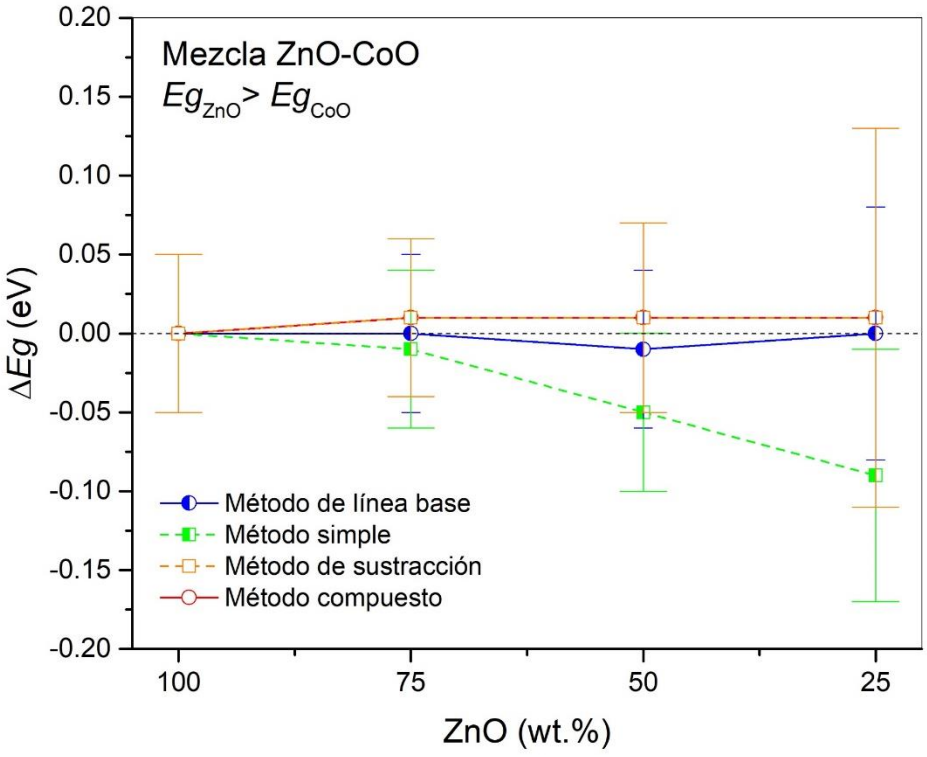


Figura 3.14. Gráfica ΔE_g vs ZnO (wt%) con sus respectivas barras de error para el sistema ZnO-CoO.

En el sistema ZnO-CdO los valores de E_g se extrajeron para ambos componentes de la mezcla. Las figuras 3.15 y 3.16 sirven de apoyo para discutir los resultados obtenidos. En primer lugar, en la figura 3.15, se ve que el método simple presenta resultados poco favorables pues la desviación es marcada. El método de

sustracción y el método compuesto presentan resultados muy semejantes y se sobreponen uno sobre el otro lo que puede interpretarse con una primera conclusión referente a que la línea base no tiene un impacto significativo en el método aplicado a un componente “extraído”. Aunado a esto se puede decir que estos métodos presentan similares resultados en cuanto a precisión respecto al método de línea base para este caso particular (ZnO-CdO) con una excepción en la muestra con 75% de ZnO en donde la desviación de los valores de E_g calculados por los métodos de sustracción y compuesto no es identificable pues ΔE_g para es prácticamente nula y para el método de línea base es de aproximadamente -0.015. No obstante, las barras de error de los resultados obtenidos por el método de línea base son de menor magnitud que las de los métodos restantes (sustracción y compuesto) de lo que se puede concluir que este método arroja resultados con una exactitud mayor al disminuirse la incertidumbre.

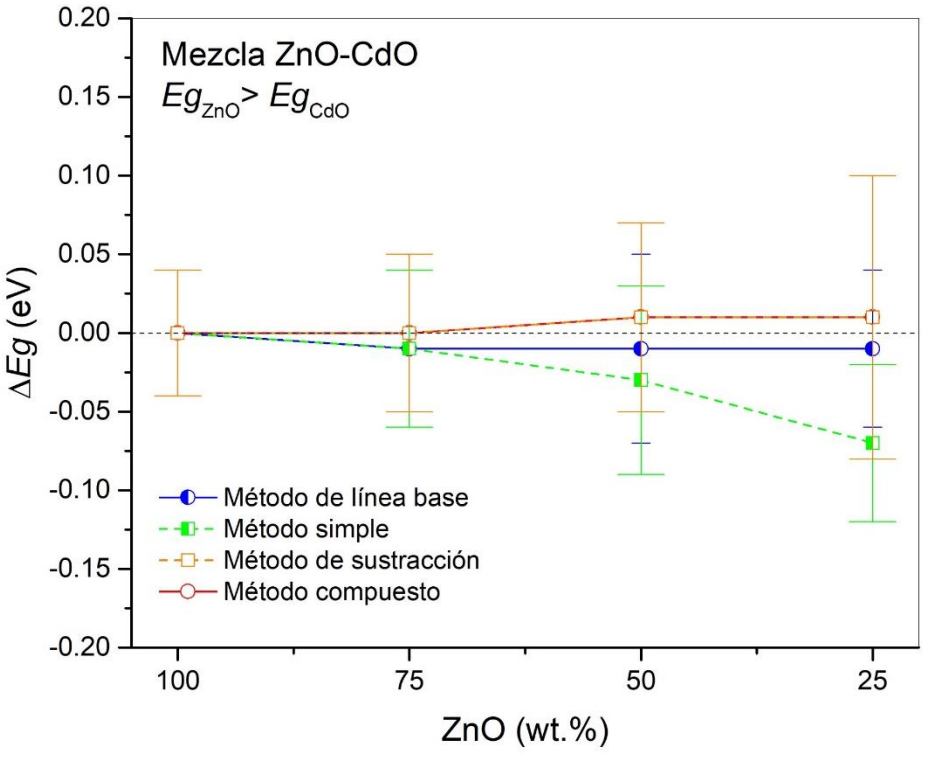


Figura 3.15. Gráfica ΔE_g vs ZnO (wt%) con sus respectivas barras de error. Sistema ZnO-CdO.

La extracción de los valores de E_g para el CdO presentó mayores variaciones (Figura 3.16) respecto a los del ZnO en los 3 sistemas, la primera diferencia notable consta de la diferencia de la E_g extraída para el CdO puro, hasta ahora se había observado que los valores obtenidos para el estado puro se mantenían constantes en todas las metodologías y en los 3 sistemas para el ZnO, sin embargo en este caso no es así y se observan diferencias puesto que los métodos que involucran línea base no presentan valor de ΔE_g mientras que los métodos que no la involucran (métodos simple y de sustracción) si presentan esta variación.

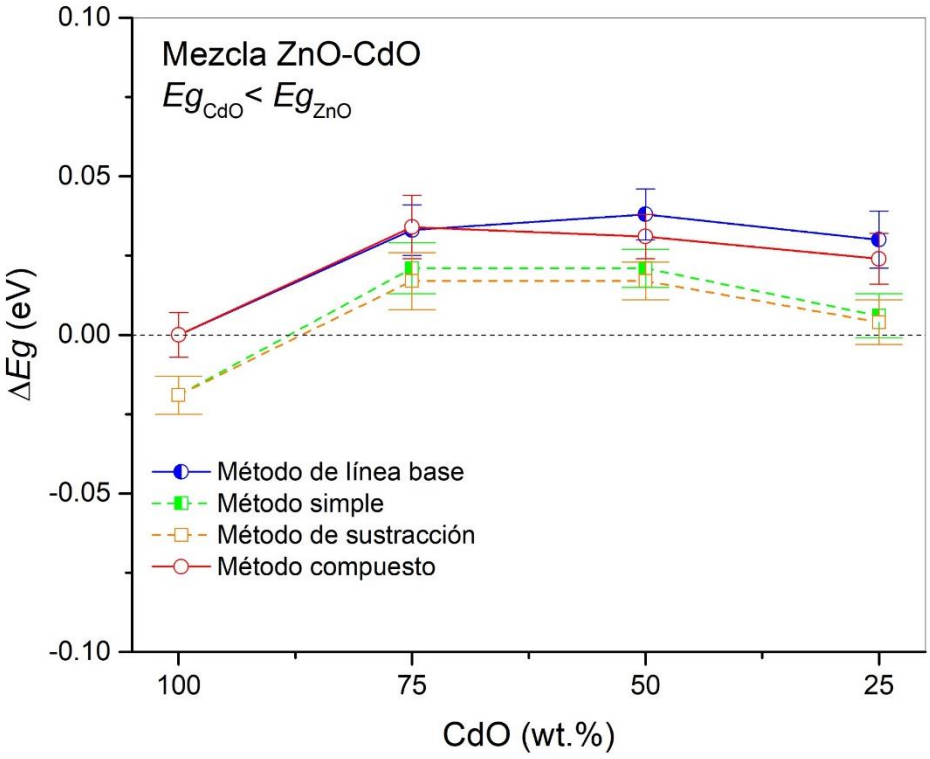


Figura 3.16. Gráfica ΔE_g vs CdO (wt%) con sus respectivas barras de error para el sistema ZnO-CdO.

Otra diferencia observable es que esta vez no se traslapan los valores obtenidos con el método compuesto y de sustracción. Las variaciones respecto al punto de comparación son mayores en todas las metodologías a pesar de esto, las barras de

error son bastante menos extensas, esto es, que se encuentran en valores de ΔE_g menores a 0.01eV mientras que para los valores obtenidos para el ZnO se encontraban alrededor de 0.04eV y en casos en los que la presencia de ZnO fuera menor, estos alcanzaban valores de hasta 0.09eV

No obstante, hay un punto importante a tomar en cuenta, y es que si bien los valores se dispersan más respecto al estado puro, las E_g obtenidas y extraídas de los espectros de reflectancia de las mezclas arrojan datos más cercanos a los reportados en la literatura y las variaciones entre ellos mismos es bastante menor, de hecho se puede observar un comportamiento similar en los cuatro métodos para las mezclas con 75%, 50% y 25% de CdO.

Finalmente y para hacer una revisión general de los resultados obtenidos, se obtuvo la desviación estándar de los valores de E_g extraídos de todas las muestras por todos los métodos para el ZnO y el CdO (Tabla 3.12).

Tabla 3.12 Desviación estándar σ de los valores de E_g obtenidos mediante los métodos propuestos para todas las muestras

	Método Simple	**Método de línea base**	**Método de sustracción**	**Método compuesto**
σ_{EgZnO} (sistema $ZnO\text{-}Al_2O_3$)	0.000	0.000	0.000	0.000
σ_{EgZnO} (sistema ZnO-CoO)	0.041	0.005	0.005	0.005
σ_{EgZnO} (sistema ZnO-CdO)	0.031	0.005	0.006	0.006
σ_{EgCdO} (sistema ZnO-CdO	0.019	0.017	0.017	0.015

Así pues se puede observar que los métodos que generan valores más contundentes y confiables gracias a su reproducibilidad y baja variación son

aquellos que involucran la identificación y ajuste de línea base, por el contrario, la metodología tradicional que se usa para la determinación de E_g en polvos monofásicos no tiene un desempeño favorable para mezclas de polvos bifásicas. También se puede concluir que si bien en muchos casos el método de sustracción y el compuesto suelen ser equivalentes, esto solo sucede cuando el gráfico de Tauc creado a partir de los valores de función de remisión presenta una línea base con pendiente prácticamente cero, por lo que la extrapolación al eje hv no varía respecto a la creación de una nueva línea base. No obstante existen casos donde la forma del gráfico de Tauc sugiere la creación de una línea base, apoyando la elección de un método compuesto.

En comparativa el método de línea base y el método compuesto tendrán ventajas uno sobre otro dependiendo de la naturaleza de la mezcla a estudiar, por simplicidad el método de línea base tendría ventaja, sin embargo si se llega a tener una muestra donde uno de los componentes sea dominante a tal grado de prácticamente eliminar la influencia del otro, se optaría por una metodología de sustracción o compuesta para la extracción del valor de E_g del componente sometido.

Así pues la elección adecuada de una metodología estará influenciada por la naturaleza de la muestra y la necesidad del usuario, en el presente trabajo se presentaron algunas propuestas para la estimación de la energía de brecha prohibida de los componentes presentes en mezclas bifásicas. Un proyecto futuro sería generalizar estas metodologías para muestras polifásicas.

Conclusiones

- El método simple que inicialmente ha sido aplicado para la determinación de la E_g en muestras monofásicas de materiales no soportados (polvos) genera resultados ambiguos en la determinación de valores de E_g para los componentes presentes en mezclas.

- La identificación de líneas base para cada línea de Tauc correspondiente a los compuestos presentes en las mezclas favorece en gran manera la obtención de los valores de E_g evitando de esta manera una subestimación o sobreestimación de valores que surge al extrapolar las líneas hasta intersectar con el eje $h\nu$ en los gráficos de Tauc (equivalentes).

- Los métodos que involucran sustracción de las funciones de remisión para la elaboración de los gráficos de Tauc presentarían inicialmente una ventaja para la obtención de valores de E_g de componentes cuyo comportamiento en espectros de reflectancia difusa sea regido por el componente restante.

- El método compuesto, por otra parte, aún puede ser mejorado, ya que a pesar de que inicialmente generó resultados favorables en este trabajo, las consideraciones tomadas en cuenta podrían afectar muestras de naturaleza diferente a las aquí presentadas además de que para este método en particular se necesita una mayor cantidad de requisitos para llevarse a cabo (como lo son poseer espectros de reflectancia extras o conocimiento de los porcentajes en masa de los componentes en la mezcla).

- Le generalización de un método no es presentada en este trabajo, por lo que la elección de un método propuesto dependerá del investigador.

Bibliografía

1. Absorption Coefficient. (2014). *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, *2223*, 2226. https://doi.org/10.1351/goldbook.A00037
2. Adachi, S. (2009). *Properties of Semiconductor Alloys : Group-IV , III – V and II – VI Semiconductors*. *Semiconductors* (1st ed.). Wiley. https://doi.org/10.1002/0470090340
3. Aricò, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J., & van Schalkwijk, W. (2005). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. *Nature Materials*, *4*(5), 366–377. https://doi.org/10.1038/nmat1368
4. Ashcroft, N., & Mermin, D. (1976). *Solid State Physics*.
5. Askeland, Donald R., P. P. P. (2004). *Ciencia e ingeniería de los materiales* (4th ed.). Thomson.
6. Duncan, D. R. (1940). The colour of pigment mixtures. *Proceedings of the Physical Society*, *52*(3), 390–401. https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/3/310
7. Frei, R. W., & Zeitlin, H. (1971). Diffuse Reflectance Spectroscopy. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *2*(2), 179–246. https://doi.org/10.1080/10408347108542764
8. Fujita, S. (2015). Wide-bandgap semiconductor materials: For their full bloom. *Japanese Journal of Applied Physics*, *54*(3). https://doi.org/10.7567/JJAP.54.030101
9. Hernández-Ramírez, A., & Medina-Ramírez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors*. *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2
10. Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy* (4th ed.). Wiley.
11. Jimenez, J., & Tomm, J. W. (2016). *Spectroscopic Analysis of Optoelectronic Semiconductors* (Vol. 202). https://doi.org/10.1007/978-3-319-42349-4

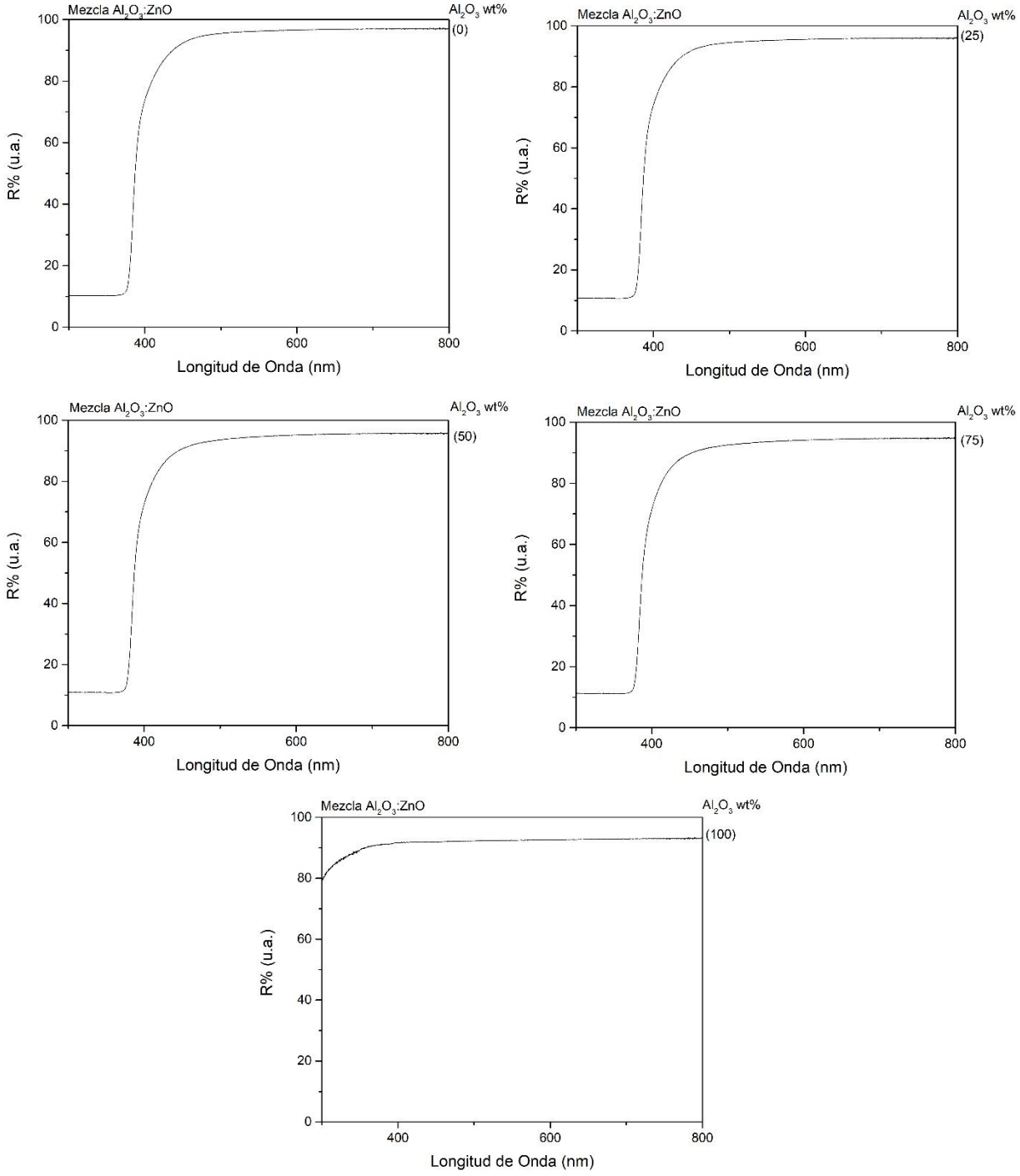
12. López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO 2: A comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *61*(1), 1–7. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9
13. Linsebigler, A. L., Linsebigler, A. L., Yates Jr, J. T., Lu, G., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, *95*(3), 735–758. https://doi.org/10.1021/cr00035a013
14. Michael Ashby, H. S. and D. C. (2008). *Materials: Engineering, Science, Processing and Design*. *Materials and Manufacturing Processes* (1st ed., Vol. 23). Elsevier Ltd. Retrieved from http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426910701624012
15. Morales, A. E., Sanchez Mora, E., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revi. Mex. Fis.*, *53*(5), 18–22.
16. Nobbs, J. H. (1985). Kubelka- Munk Theory and the Prediction of Reflectance. *Rev. Prog. Coloration*, *15*, 66–75.
17. Rajeshwar, K. (1993). *Electrochemistry of semiconductors and electronics: Processes and devices.* (J. McHardy & F. Ludwig, Eds.), *Advanced Materials* (1st ed., Vol. 5). Noyes Publications. https://doi.org/10.1002/adma.19930050322
18. Ren, F., & Zolper, J. C. (2003). *Wide Energy Bandgap Electronic Devices*. World Scientific Publishing. https://doi.org/10.1142/5173
19. Richard C. Meininger, E. (1992). Effects of aggregates and mineral fillers on asphalt mixture performance, Issue 1147, 353. Retrieved from http://books.google.com/books?id=B0iJ7GymN-sC&pgis=1
20. Rockett, A. (2008). *Materials Science of Semiconductors*.
21. Sangiorgi, N., Aversa, L., Tatti, R., Verucchi, R., & Sanson, A. (2017). Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, *64*, 18–25. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.014

22. Schatz, E. A. (1968). Reflectance Variables of Compacted Powders. In *MODERN ASPECTS OF REFLECTANCE SPECTROSCOPY* (pp. 107–131). Plenum Press.
23. Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2008). *Física para Ciencias e Ingeniería* (7th ed.). CENGAGE Learning.
24. Settle, F. (1998). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. *IEEE Electrical Insulation Magazine* (Vol. 14). https://doi.org/10.1109/MEI.1998.730821
25. Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (1998). *Principles of Instrumental Analysis Sixth Edition*. *Thompson Brooks/Cole*. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84936-3
26. Srikant, V., & Clarke, D. R. (1998). On the optical band gap of zinc oxide. *Journal of Applied Physics*, *83*(10), 5447–5451. https://doi.org/10.1063/1.367375
27. Suram, S. K., Newhouse, P. F., & Gregoire, J. M. (2016). High Throughput Light Absorber Discovery, Part 1: An Algorithm for Automated Tauc Analysis. *ACS Combinatorial Science*, *18*(11), 673–681. https://doi.org/10.1021/acscombsci.6b00053
28. Takahashi, K., Yoshikawa, A., & Sandhu, A. (2007). *Wide Bandgap Semiconductors: Fundamental Properties and Modern Photnonic and Electronic Devices*. *Springer Science & Business Media*.
29. Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*, *3*(1), 37–46. https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8
30. Torrent, J., & Barrón, V. (2008). Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Methods Soil Anal. Mineral. Methods, Vol. 5*, (January 2015), 367–385. https://doi.org/10.1080/10408347108542764
31. Triboulet, R., & Munoz, V. (2005). *Zinc Oxide - A material for Micro- and Optoelectronic Applications*. (N. H. Nickel & E. Terukov, Eds.) (1st ed.). Springer.
32. Ueda, N., Maeda, H., Hosono, H., & Kawazoe, H. (1998). Band-gap

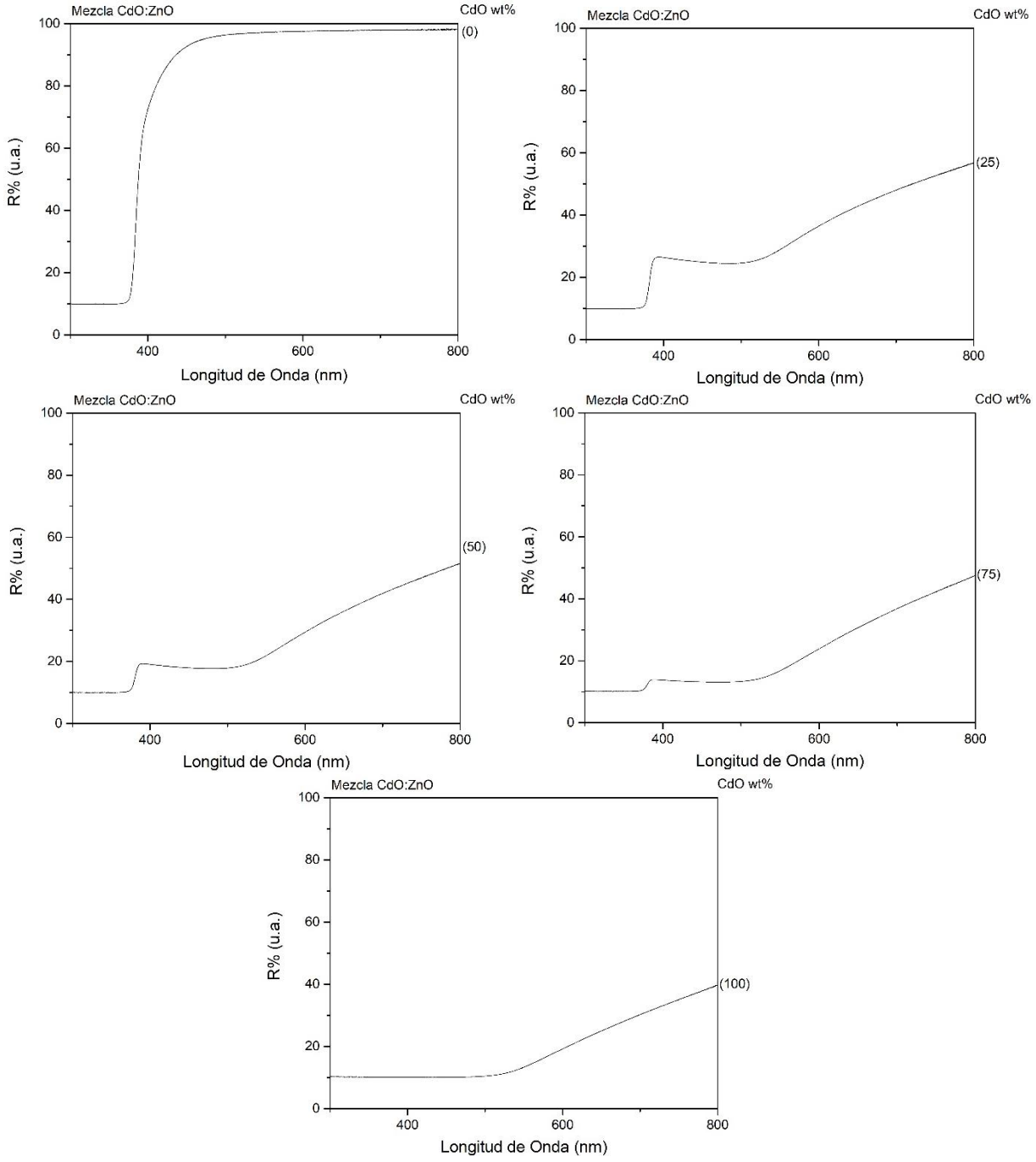
widening of CdO thin films. *Journal of Applied Physics*, *84*(11), 6174–6177. https://doi.org/10.1063/1.368933

33. Vargas, W. E. (2011). Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk. *Optica Pura Y Aplicada*, *44*(1), 163–183.
34. Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E., & Birnie, D. P. (2015). Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Physica Status Solidi (B)*, *11*(8), n/a-n/a. https://doi.org/10.1002/pssb.201552007
35. William, D., & Callister, J. (1995). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. *Reverté,*.
36. Wood, D. L., & Tauc, J. (1972). Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, *5*(8), 3144–3151. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144
37. Yu, P. Y., & Cardona, M. (1997). *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties* (1st ed.). Springer.
38. Yu, P. Y., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors*. *Computer Engineering* (Vol. 1). https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1

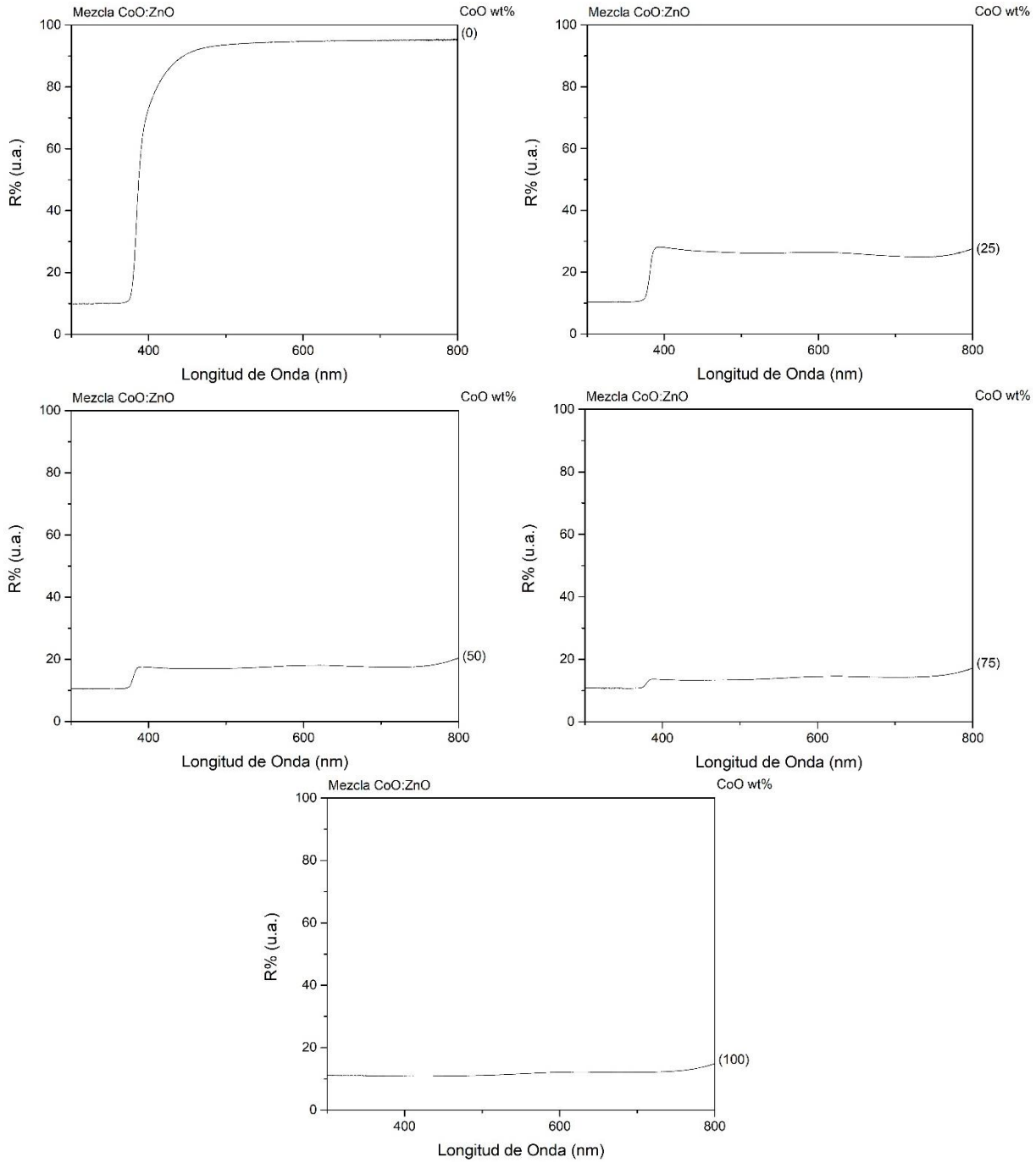
APENDICE A1: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA Al_2O_3-ZnO.



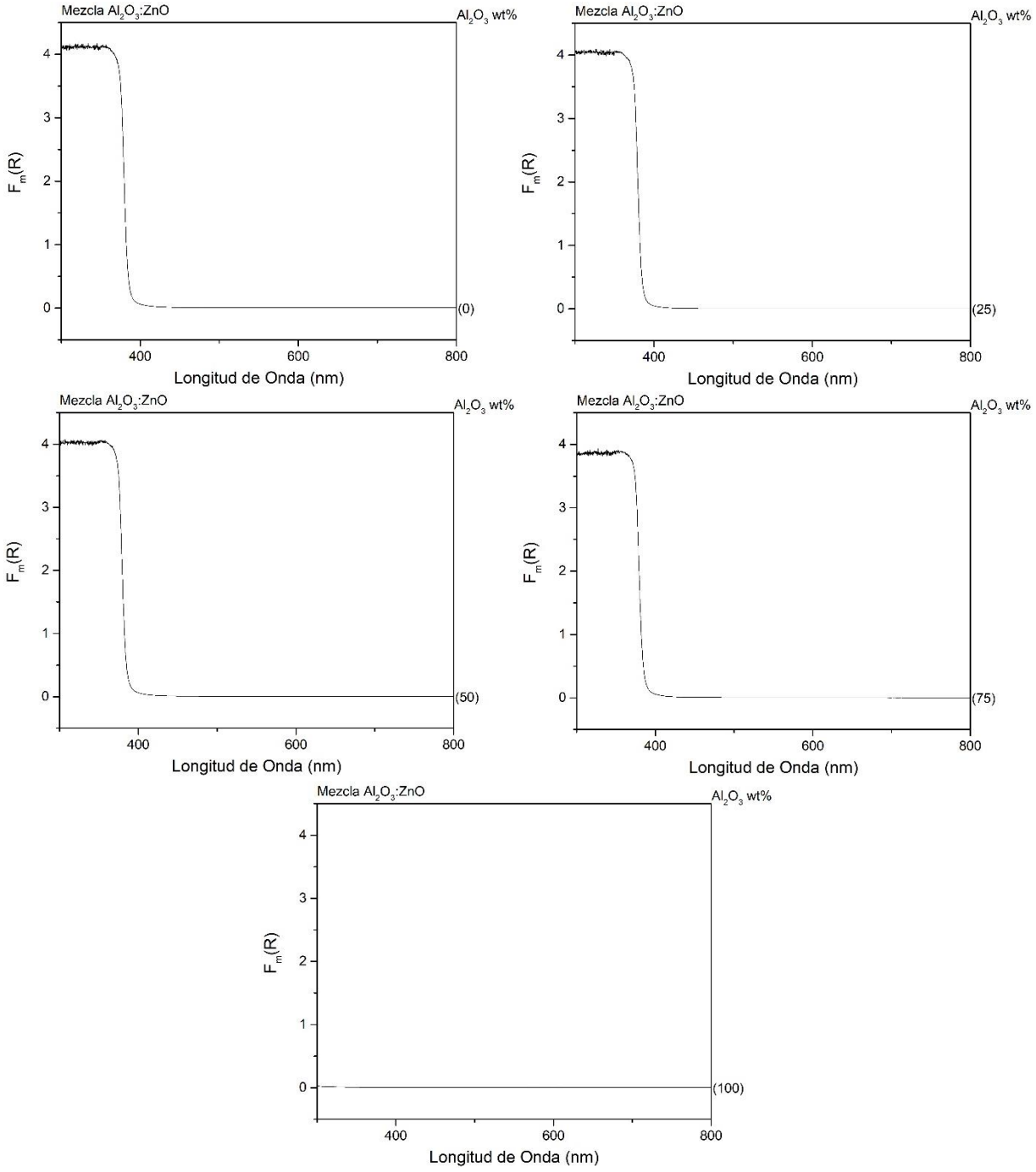
APENDICE A2: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO.



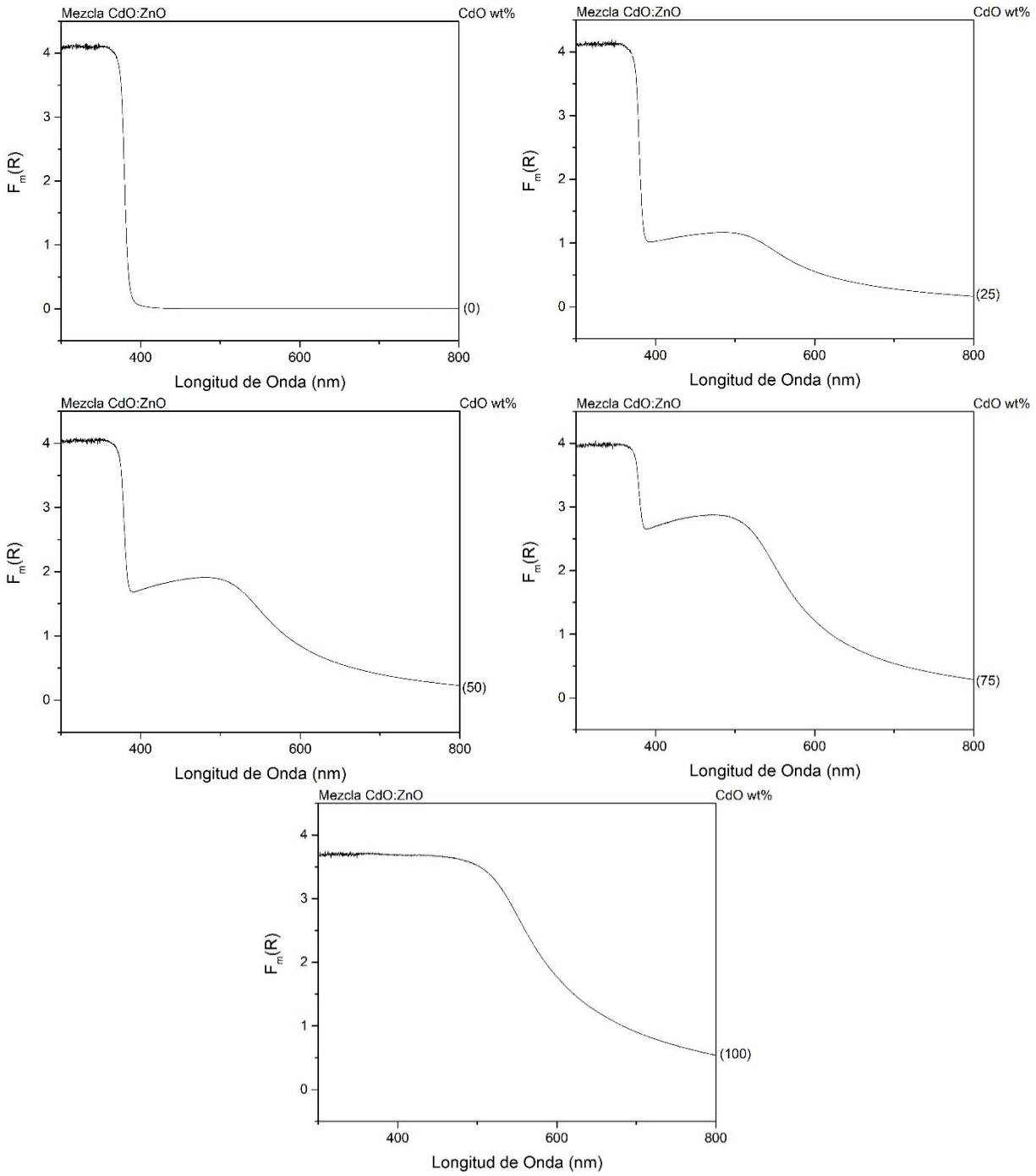
APENDICE A3: ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO.



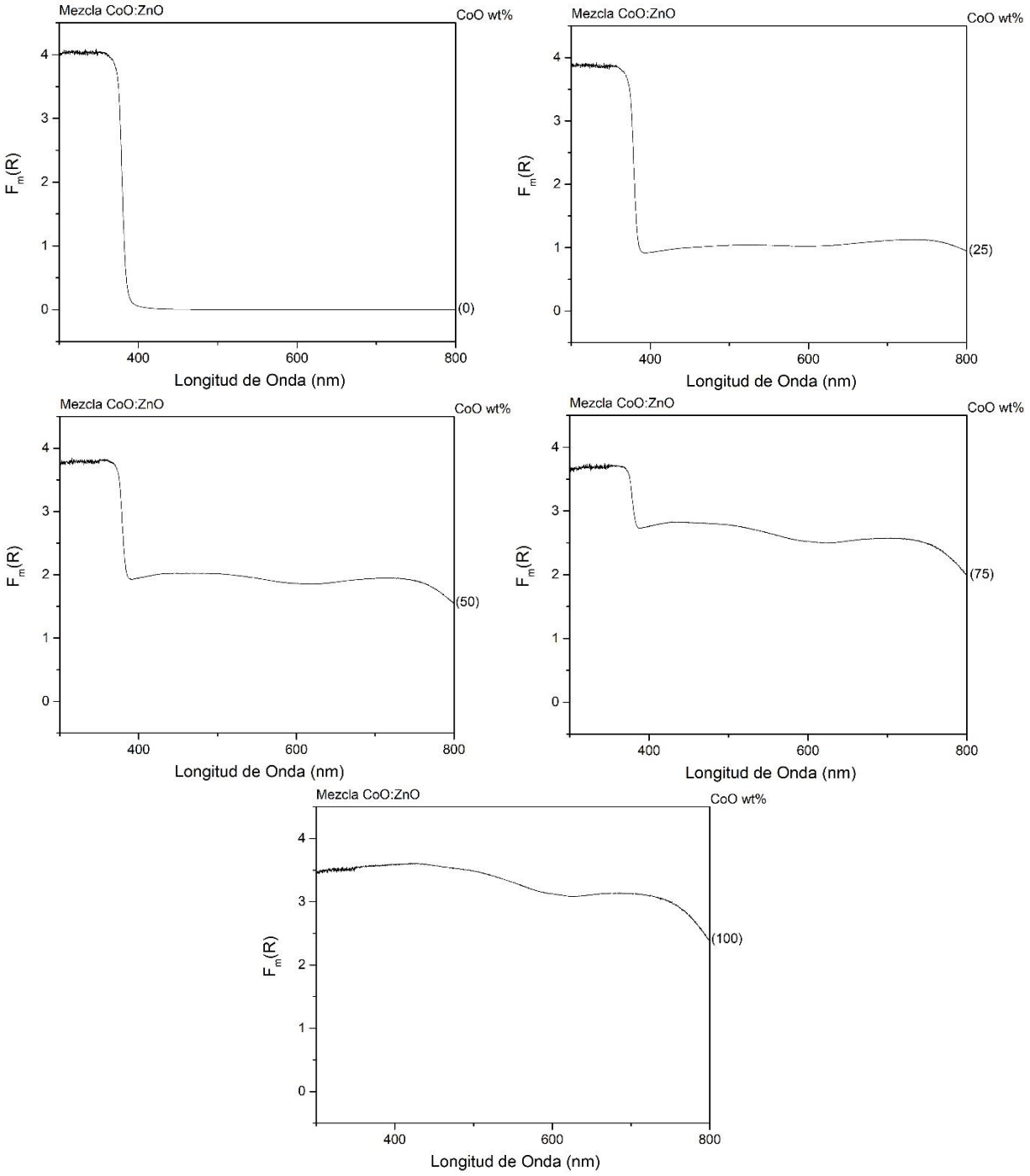
APENDICE B1: GRÁFICOS FUNCIÓN DE REMISIÓN VS LONGITUD DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA Al_2O_3-ZnO.



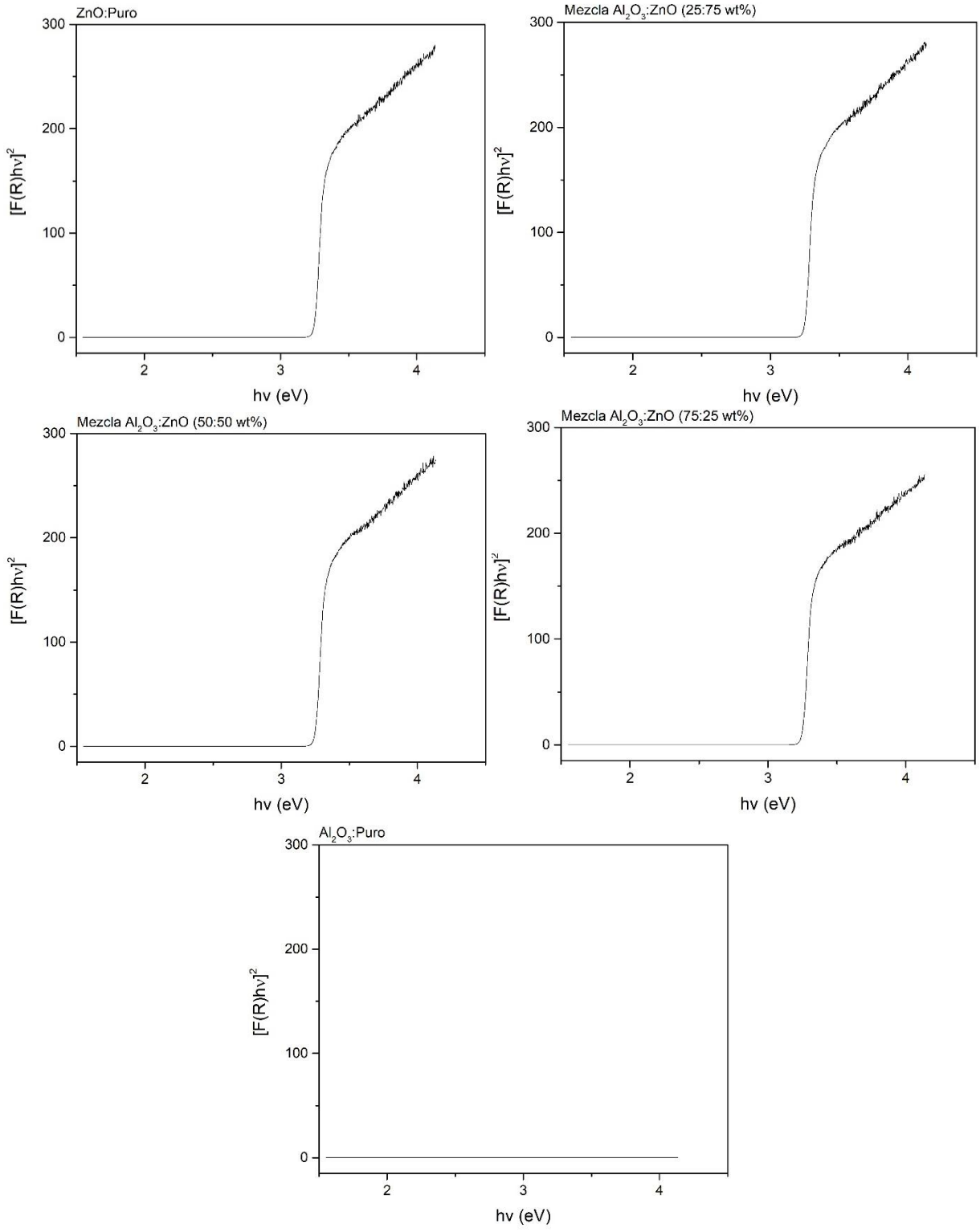
APENDICE B2: GRÁFICOS FUNCIÓN DE REMISIÓN VS LONGITUD DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO.



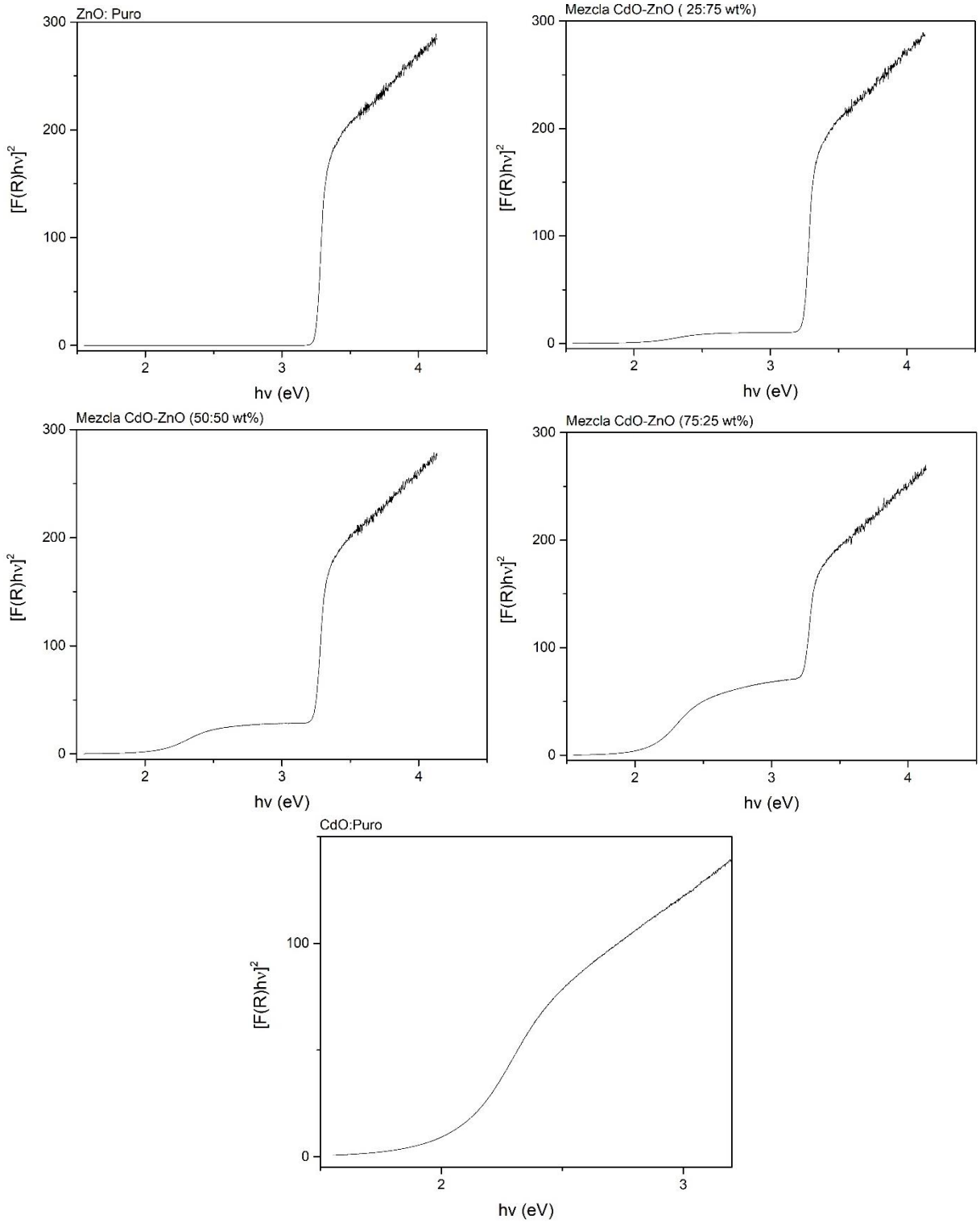
APENDICE B3: GRÁFICOS FUNCIÓN DE REMISIÓN VS LONGITUD DE ONDA CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO.



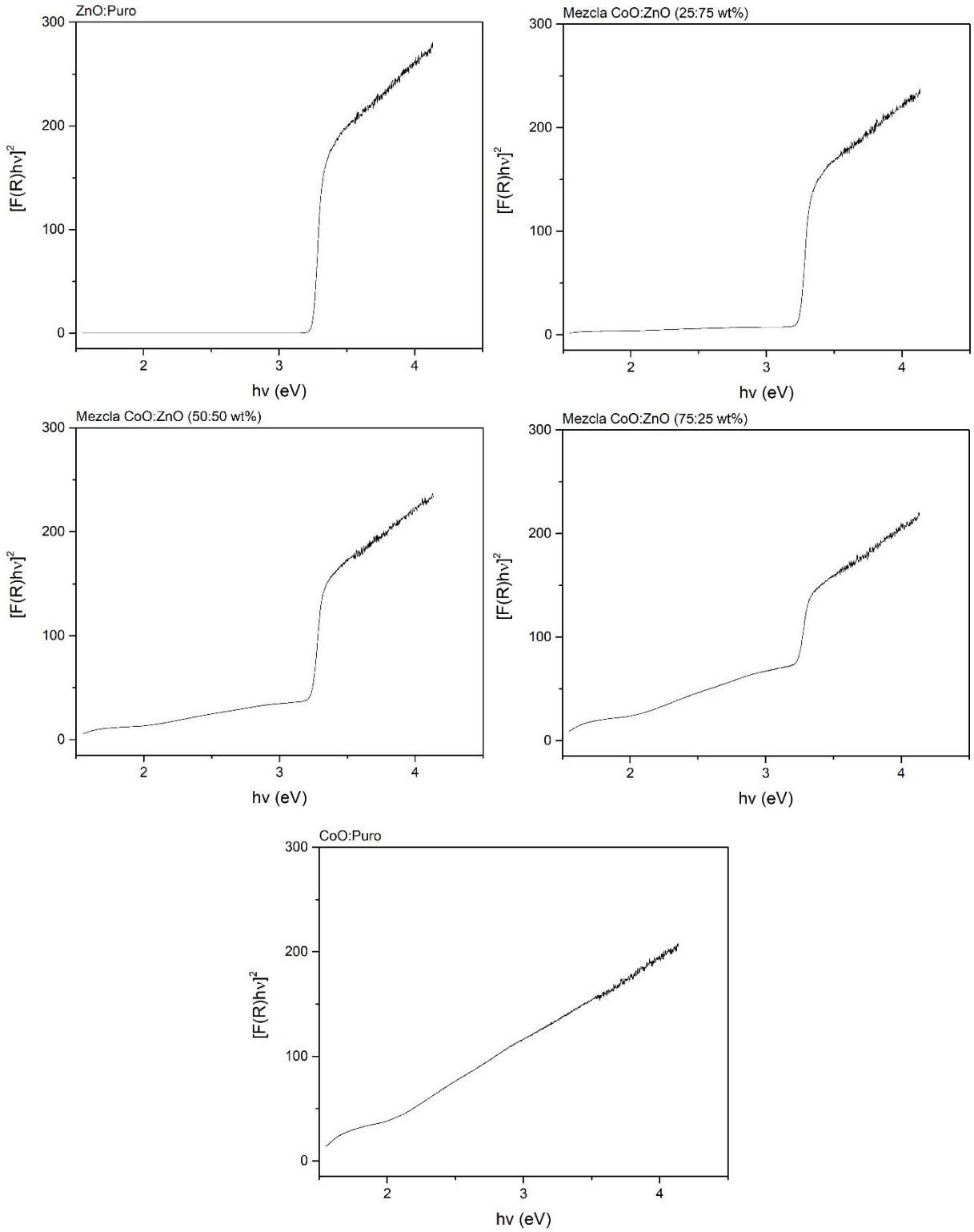
APENDICE C1: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA Al_2O_3-ZnO.



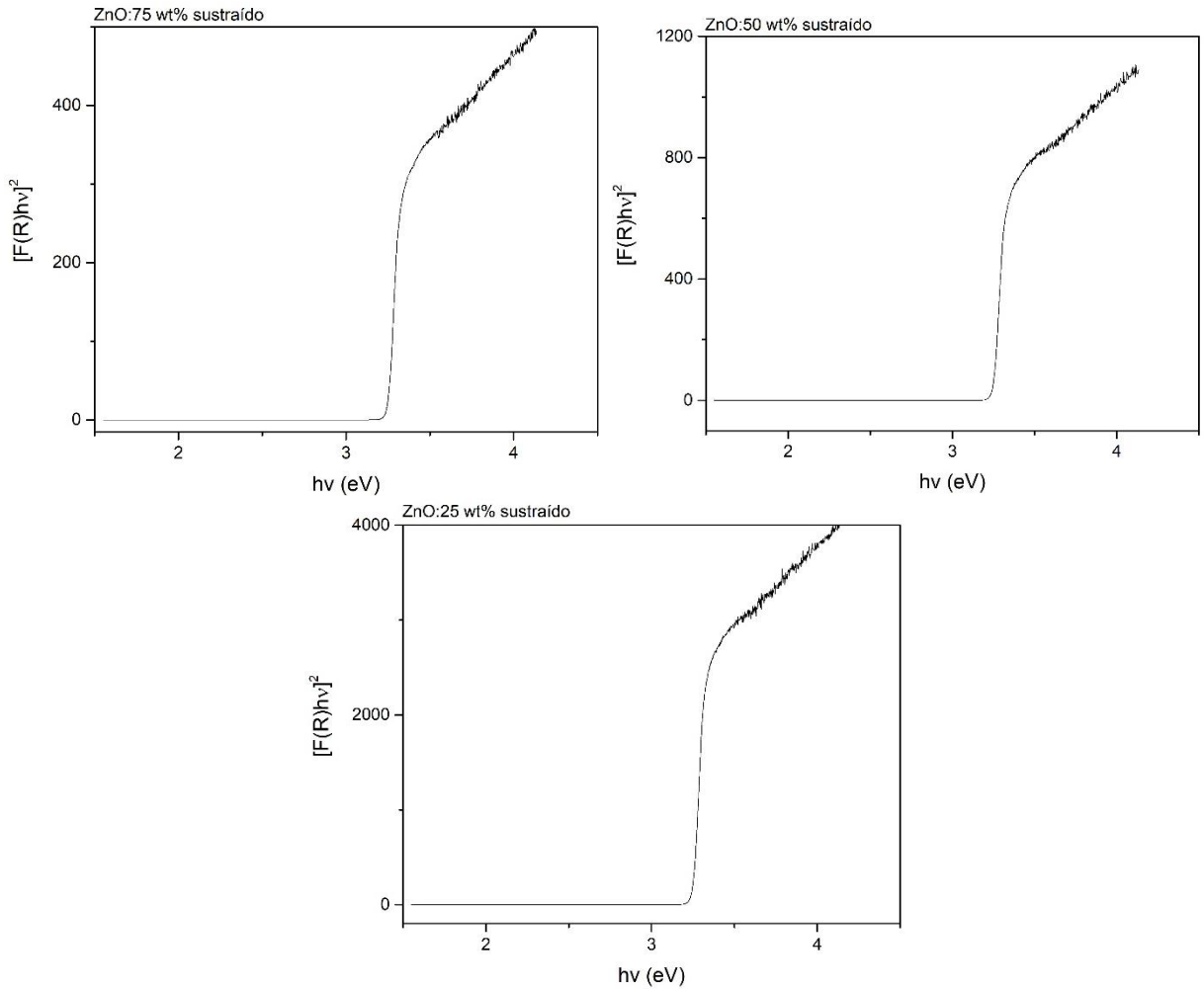
APENDICE C2: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CdO-ZnO.



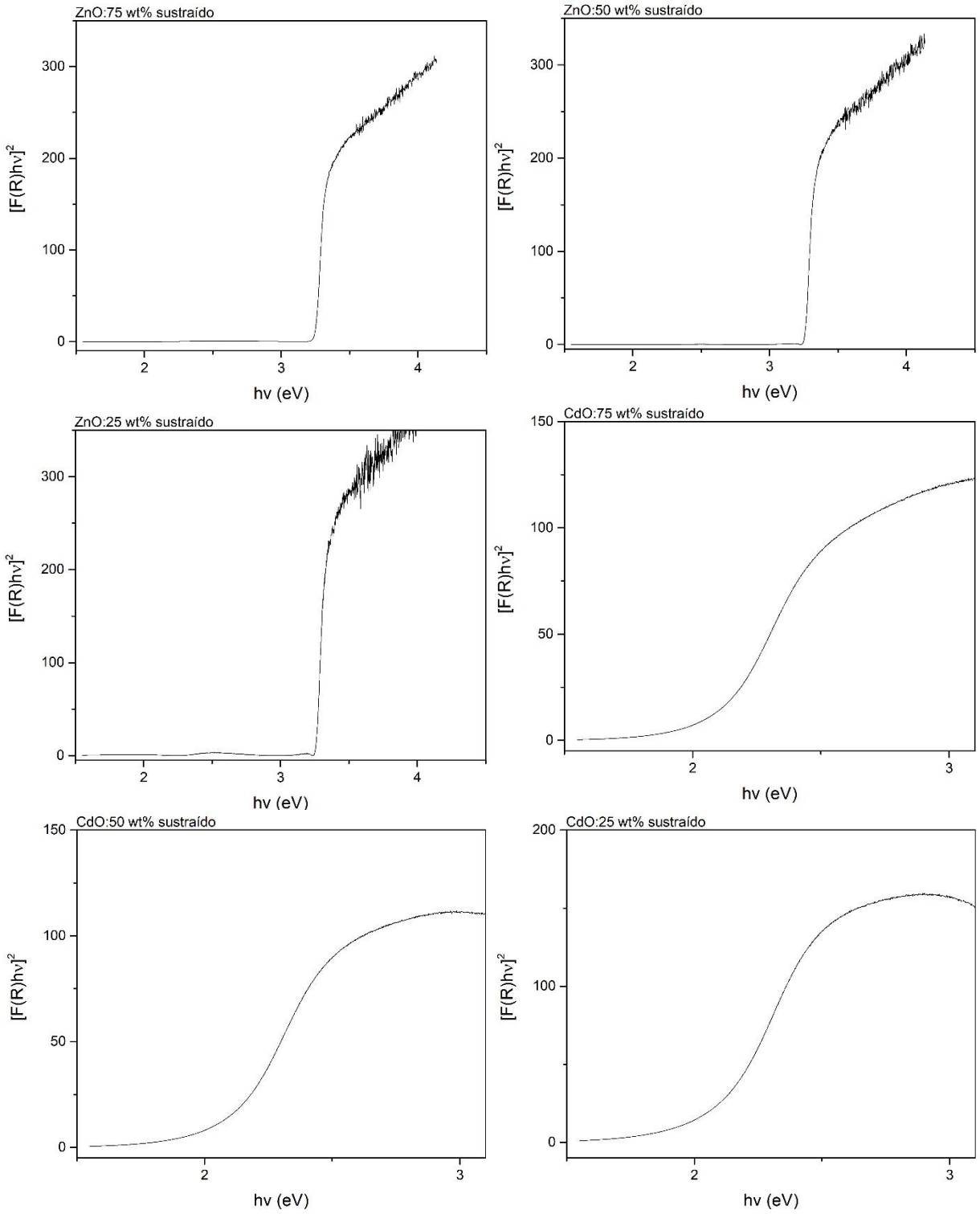
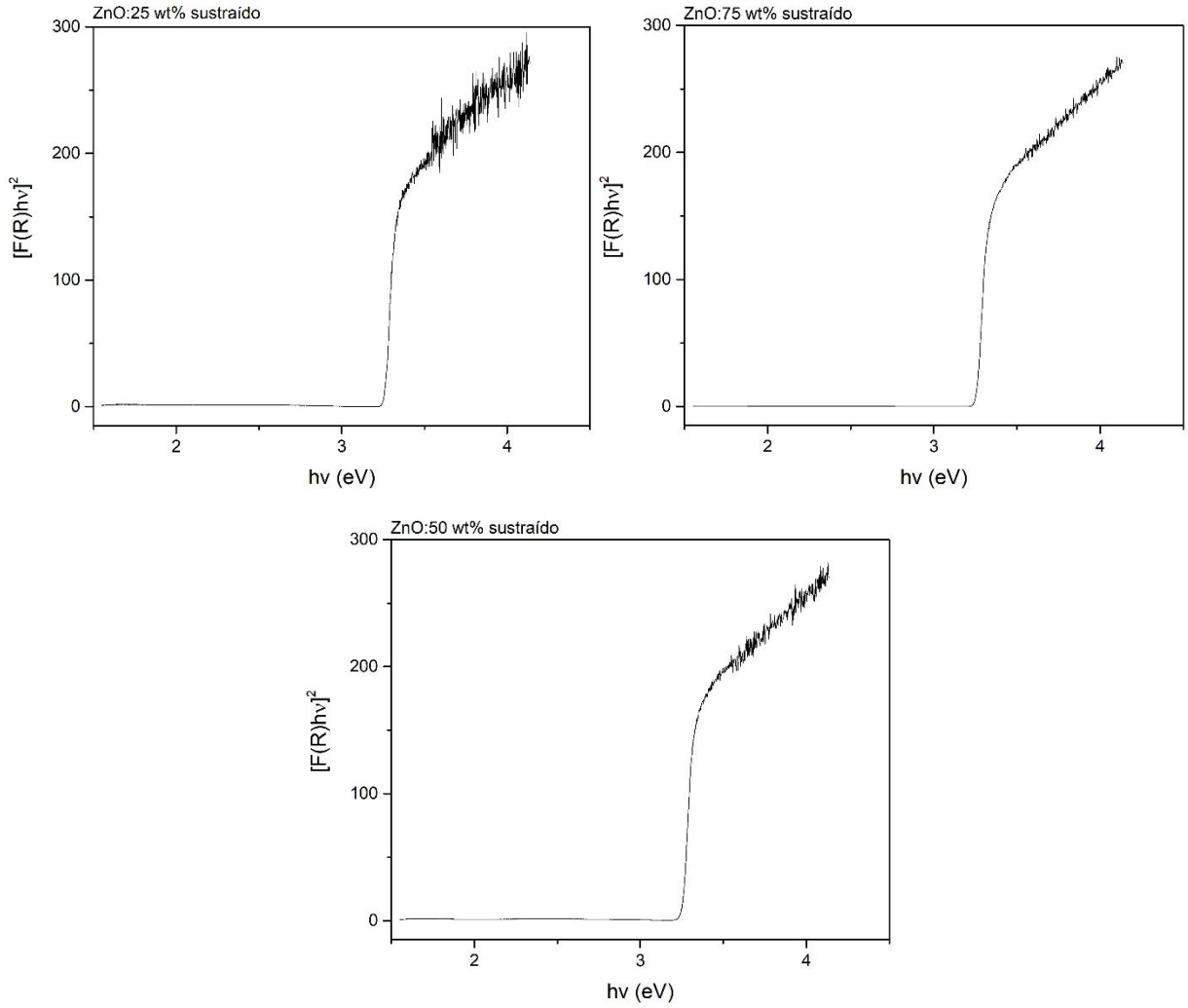
APENDICE C3: GRÁFICOS DE TAUC CORRESPONDIENTES AL SISTEMA CoO-ZnO.



APENDICE D1: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA Al_2O_3-ZnO.



APENDICE D2: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA CdO-ZnO.



APENDICE D3: GRÁFICOS DE TAUC (MÉTODO DE SUSTRACCIÓN) SISTEMA CoO-ZnO.