



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE  
PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

**Determinación de la zona de  
formación de vidrios en el sistema  
ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Licenciatura en Física**

PRESENTA:

**María Fernanda Hernández Rodríguez**

ASESORES:

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales

M. C. Erika Cervantes Juárez

Puebla, Pue. Noviembre, 2019

# Comité evaluador

---

Dr. Salvador Carmona Téllez  
**Presidente**

---

Dr. Abraham Nehemías Meza Rocha  
**Secretario**

---

Dr. Miller Toledo Solano  
**Vocal**

---

Dr. José Juan Gervacio Arciniega  
**Suplente**

---

M. C. Erika Cervantes Juárez

---

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales  
**Asesores**

*A mis padres, por su apoyo y cariño incondicional;  
a mis hermanos, por ser mi más grande ejemplo;  
y a mi novio, por alentarme en cada paso.  
Mi familia, donde quiera que yo vaya  
los llevo conmigo siempre.*

## Agradecimientos

Agradezco al Dr. Rosendo, por apoyarme y aceptarme como su estudiante. A Erika, por toda su ayuda y paciencia hacía mí, por ser mi amiga y maestra, por compartir conmigo parte de lo mucho que tiene para aportar como persona y científica.

A mis padres, Guillermina y Fernando, por creer en mi, por su apoyo innegable en cada decisión tomada y por su esfuerzo para ayudarme a estar en donde ahora me encuentro. A mis hermanos, Alejandra y Fernando, por motivarme a ser mejor cada día y enseñarme a trabajar para lograr lo que yo quiera. A mi novio, Maximiliano, por su cariño, consejos y motivación que día a día me regala.

A mis amigos, Abigail, Alexis, André, Brian y Javier, con quienes compartí grandes momentos a lo largo de la carrera

## Resumen

En este trabajo de tesis, la zona de formación de vidrios del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$  fue determinada. La síntesis se llevó a cabo mediante el método *melt quenching* a  $1200^\circ C$  durante 30 minutos, con un choque térmico a temperatura ambiente. Las propiedades ópticas y estructurales de las muestras elaboradas se obtuvieron mediante las técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).

En un trabajo previo se realizó una investigación sobre la formación de vidrios y compuestos cristalinos a través del estudio de diferentes combinaciones de las proporciones del sistema ternario  $V_2O_5 - Cu - CdO$  [1]. En dicho estudio se identificaron tres zonas. En la zona con mayor contenido de  $CdO$  se encontraron dos tipos de materiales: dentro del área de formación de vidrios se obtuvieron materiales amorfos y en el perímetro de dicha área se encontró el compuesto cristalino  $Cd_2V_2O_7$ . En la zona donde la concentración de  $V_2O_5$  fue mayor se identificó una mezcla de compuestos de vanadio. Finalmente, la zona en donde las muestras tenían mayor contenido de  $Cu$ , se obtuvieron muestras sólidas que incluyen compuestos como  $Cu_2O$  y  $CuO$ . En el presente trabajo de tesis se tomó como referencia la investigación previa ya mencionada, en donde se sustituyó el precursor  $Cu$  por  $CuCl_2$  durante la síntesis con el fin de conocer la zona de formación de vidrios y los posibles cambios resultantes de dicha sustitución. Las muestras se sintetizaron variando el porcentaje en su peso del 5 al 35 % para los compuestos  $V_2O_5$  y  $CuCl_2$ , y del 60 al 90 % para el compuesto  $CdO$ , de acuerdo con el diagrama de Gibbs del sistema  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ . Con el objetivo de delimitar con mayor facilidad la zona de formación de vidrios, las muestras obtenidas se clasificaron en 6 grupos de acuerdo al contenido fijo de  $V_2O_5$ . Para el Grupo 1 se mantuvo el 5 % de  $V_2O_5$  del peso total; para el grupo Grupo 2, el 10 %; para el Grupo 3, el 15 %; para el Grupo 4, el 20 %; para el Grupo 5, el 25 % y finalmente, para el Grupo 6, el 30 y 35 %. En cuanto al contenido de  $CuCl_2$  y  $CdO$ , el porcentaje en peso para las muestras pertenecientes a cada grupo varió en intervalos de 5 %.

Una ventaja que resultó de utilizar  $CuCl_2$  como precursor en lugar de  $Cu$  dentro del sistema ternario es que el costo de la síntesis de las muestras se redujo. Además se observó la extensión de la zona de formación de vidrios, abarcando una mayor área dentro del triángulo de Gibbs perteneciente a dicho sistema. Por medio de espectroscopía Raman y por difracción de rayos X se encontró que la zona de formación de vidrios se localiza para contenidos de  $V_2O_5$ ,  $CdO$  y  $CuCl_2$  entre 5-20 %, 60-90 % y 5-30 %, respectivamente. Las muestras cuyas proporciones están delimitadas por estos valores poseen estructura amorfa o se encuentran

---

en la transición entre el estado amorfo y cristalino. Los patrones de difracción localizados en las muestras amorfas presentan una banda ancha centrada alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ . Las muestras cristalinas presentan picos de difracción pertenecientes al compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . Por otro lado, los modos de vibración simétricos observados por medio de la espectroscopía Raman pertenecen también al compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . En la zona de altos valores de frecuencias se obtuvieron vibraciones en 873, 845 y 818  $\text{cm}^{-1}$ . En la zona de bajos valores de frecuencias se presentan máximos en 474, 349, 310 y 225  $\text{cm}^{-1}$ . Por medio de la espectroscopía de reflectancia difusa se obtuvo el valor estimado del band gap para cada una de las muestras cuyo valor se encuentra entre 1.59 y 2.42 eV. Por otro lado, la energía de Urbach se encuentra entre los valores de 0.15 y 0.78 eV. Al analizar ambos valores se propone que el  $CuCl_2$  actúa como un generador de defectos, causando que la brecha energética del band gap sea más estrecha, mientras que la energía asociada a los defectos aumenta en función del contenido de dicho compuesto.

# Índice

<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>Objetivo general</b>	<b>14</b>
Objetivos particulares . . . . .	14
<b>Introducción</b>	<b>15</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>17</b>
<b>2. Fundamentos Teóricos</b>	<b>19</b>
2.1. Estructura de los materiales . . . . .	19
2.1.1. Sólidos cristalinos . . . . .	19
2.1.2. Sólidos amorfos . . . . .	21
2.1.3. Vidrios . . . . .	22
2.2. Técnicas de caracterización . . . . .	24
2.2.1. Espectroscopías . . . . .	24
2.2.2. Difracción de rayos X . . . . .	26
2.2.3. Espectroscopía Raman . . . . .	30
2.2.4. Espectroscopía de reflectancia difusa . . . . .	34

<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>41</b>
3.1. Método de enfriamiento rápido . . . . .	41
3.2. Síntesis de muestras . . . . .	42
3.3. Características de reactivos utilizados . . . . .	45
3.3.1. Cloruro de cobre . . . . .	45
3.3.2. Pentóxido de vanadio . . . . .	45
3.3.3. Óxido de cadmio . . . . .	46
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>47</b>
4.1. Difractogramas de rayos X . . . . .	47
4.1.1. Grupo 1 . . . . .	48
4.1.2. Grupo 2 y 3 . . . . .	49
4.1.3. Grupo 4 . . . . .	52
4.1.4. Grupo 5 . . . . .	53
4.1.5. Grupo 6 . . . . .	55
4.2. Espectros Raman . . . . .	60
4.2.1. Grupo 1 . . . . .	60
4.2.2. Grupo 2 y 3 . . . . .	62
4.2.3. Grupo 4 . . . . .	64
4.2.4. Grupo 5 . . . . .	66
4.2.5. Grupo 6 . . . . .	67
4.3. Estimación de Band Gap y energías de Urbach . . . . .	72
4.3.1. Grupo 1 . . . . .	72
4.3.2. Grupo 2 . . . . .	74

4.3.3. Grupo 3 . . . . .	76
4.3.4. Grupo 4 . . . . .	78
4.3.5. Grupo 5 . . . . .	80
4.3.6. Grupo 6 . . . . .	82
<b>Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>Trabajo a futuro</b>	<b>87</b>
<b>Referencias</b>	<b>88</b>

## Índice de tablas

1. Proporciones en peso (%wt) y etiqueta correspondiente . . . . .	44
2. Resultados estimados para los valores $E_g$ y $E_U$ . . . . .	84

## Índice de figuras

1.	Representación de estructuras de un material. . . . .	20
2.	Celda unitaria o unidad. . . . .	21
3.	Representación de sistema ternario (Triángulo de Gibbs). . . . .	24
4.	Espectro electromagnético, muestra las diferentes fuentes de excitación microscópicas y las espectroscopías relacionadas con las diferentes regiones espectrales. . . . .	26
5.	Fenómeno de difracción. . . . .	27
6.	Tubo de rayos X. . . . .	28
7.	Ley de Bragg. . . . .	29
8.	Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan las transiciones entre niveles de energía para los tres diferentes tipos de dispersión. . .	31
9.	Ejemplo ilustrativo de un espectro Raman. . . . .	34
10.	Reflectancia difusa. . . . .	35
11.	Configuración experimental. . . . .	36
12.	Bandas de energía. . . . .	37
13.	Absorción óptica fundamental para transiciones directas permitidas entre bandas. . . . .	38
14.	Absorción óptica fundamental para transiciones directas prohibidas entre bandas. . . . .	38
15.	Representación gráfica de las colas de Urbach. . . . .	40

16.	Ejemplo de variación exponencial del $\alpha$ donde se resalta la dependencia lineal justo debajo del borde de absorción representado en color verde y con la letra <b>B</b> . . . . .	40
17.	Triángulo de Gibbs. Muestra las proporciones empleadas de cada reactivo. . .	43
18.	Síntesis de las muestras obtenidas. . . . .	43
19.	Compuesto cloruro de cobre. . . . .	45
20.	Compuesto $V_2O_5$ . . . . .	46
21.	Compuesto óxido de cadmio. . . . .	46
22.	Muestras del Grupo 1. . . . .	48
23.	Difractograma correspondiente al Grupo 1. . . . .	49
24.	Muestras del Grupo 2. . . . .	50
25.	Muestras del Grupo 3. . . . .	50
26.	Difractograma correspondiente al Grupo 2. . . . .	51
27.	Difractograma correspondiente al Grupo 3. . . . .	51
28.	Muestras del Grupo 4. . . . .	52
29.	Difractograma correspondiente al Grupo 4. . . . .	53
30.	Muestras del Grupo 5. . . . .	54
31.	Difractograma correspondiente al Grupo 5. . . . .	54
32.	Muestras del Grupo 6. . . . .	55
33.	Difractograma correspondiente al Grupo 6. . . . .	56
34.	Visualización del compuesto $Cd_2V_2O_7$ . . . . .	57
35.	Simulación del patrón de difracción del compuesto $Cd_2V_2O_7$ . . . . .	58
36.	Plano con índices de Miller (021). . . . .	58
37.	Plano con índices de Miller (220). . . . .	59

38.	Plano con índices de Miller (101). . . . .	59
39.	Espectros Raman del Grupo 1. . . . .	61
40.	Muestras del Grupo 1. . . . .	61
41.	Espectros Raman del Grupo 2. . . . .	62
42.	Espectros Raman del Grupo 3. . . . .	63
43.	Muestras del Grupo 2. . . . .	63
44.	Muestras del Grupo 3. . . . .	64
45.	Espectros Raman del Grupo 4. . . . .	65
46.	Muestras del Grupo 4. . . . .	65
47.	Espectros Raman del Grupo 5. . . . .	66
48.	Muestras del Grupo 5. . . . .	67
49.	Espectros Raman del Grupo 6. . . . .	68
50.	Muestras del Grupo 6. . . . .	68
51.	Poliedros formados por el compuesto $Cd_2V_2O_7$ . . . . .	69
52.	Representación de la zona de formación de vidrios en el triángulo de Gibbs. . . . .	71
53.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 1. . . . .	73
54.	Representación de la ampliación en los bordes de la banda de valencia y conducción, y por tanto en la formación de la cola de Urbach en las muestras sintetizadas, inducido por el aumento en la concentración de $CuCl_2$ . . . . .	74
55.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 2. . . . .	75
56.	Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 3 . . . . .	76
57.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 3. . . . .	77
58.	Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 4 . . . . .	78
59.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 4. . . . .	79

---

60.	Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 5 . . . . .	80
61.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 5. . . . .	81
62.	Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 6 . . . . .	82
63.	Estimación de los valores $E_g$ y $E_U$ para las muestras del Grupo 6. . . . .	83

## Objetivo general

- Encontrar la zona de formación de vidrios del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ , variando los porcentajes de las proporciones de cada compuesto y estudiar las posibles diferencias que se presentan con respecto a los resultados de una investigación previa que se tienen del sistema  $V_2O_5 - Cu - CdO$ .

## Objetivos particulares

- Sintetizar un grupo de muestras de la matriz vítrea  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$  mediante el método de fundido con enfriamiento rápido.
- Analizar las propiedades estructurales y ópticas de las muestras obtenidas mediante técnicas de caracterización, tales como espectroscopía Raman, reflectancia difusa y difracción de rayos X.
- Localizar la zona de formación de materiales amorfos dentro del diagrama de Gibbs correspondiente al sistema  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ .

## Introducción

Comprender la estructura y propiedades de los materiales constituye hoy en día uno de los principales retos para la ciencia. Esto sucede debido a que inclusive en la vida cotidiana el uso o aplicación de cada material se determina en función de sus características físicas. En particular, el estudio de materiales vítreos juega un papel fundamental en el desarrollo humano, ya que son imprescindibles para muchas de las tareas realizadas diariamente. Es extensa la cantidad de áreas en las cuales el vidrio es indispensable, por ejemplo, en producción energética, los paneles fotovoltaicos y las centrales termosolares utilizan elementos de vidrio en la captación de la energía solar [2]. El área de la óptica constituye uno de los principales campos con aplicaciones del vidrio y se centra en aparatos científicos para el estudio de la luz y en la corrección oftalmológica de defectos de la vista humana mediante lentes [3]. Además, una gran parte de los equipos de laboratorio tales como tubos de precipitado, matraces o portamuestras están fabricados con vidrio, preparados para soportar elevadas temperaturas o determinadas reacciones químicas. En arquitectura y construcción, el vidrio es relevante no solo en el aspecto estético, ya que también se utilizan vidrios con propiedades de aislamiento térmico y acústico y con capacidad de atenuación de la luz exterior [4]. Tanto la industria aeroespacial como la automovilística se han beneficiado y a su vez han hecho notables contribuciones al desarrollo de vidrios cada vez más ligeros y resistentes, aplicados después con profusión en la fabricación de teléfonos celulares [5]. En electrodomésticos, los televisores utilizan de forma sistemática pantallas de vidrio para proteger los distintos sistemas de píxeles luminosos mediante los cuales se forman las imágenes [6]. Por otro lado, los hornos convencionales, hornos microondas y cocinas vitrocerámicas incluyen en su diseño elementos de vidrio termoresistentes. Dadas todas las posibles aplicaciones de materiales vítreos, continuar con su estudio es sumamente importante para el desarrollo científico, ya que constantemente se buscan propiedades nuevas y específicas para mejorar las tareas que se desempeñan en el ámbito científico y de uso cotidiano.

Con respecto a vidrios formados empleando sistemas que involucran vanadatos, se sabe que los vidrios obtenidos a partir del sistema binario  $CdO - V_2O_5$ , presentan emisión fotolumincente en el azul con tiempo de decaimiento de  $99 \pm 4$  ns y cuando están dopados con iones lantánidos trivalentes presentan posibles aplicaciones ópticas que se han centrado principalmente en el estudio de las características de fotoluminiscencia [7]. Adicionalmente, en el sistema ternario  $ZnO - CdO - V_2O_5$ , se exhibe una extensa área de formación de vidrios, presentando compuestos de vanadatos [8]. Asimismo, los vidrios formados en el sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$  presentan componentes como  $CdV_2O_6$  [1]. Por otro lado, se ha demostrado que nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con cobre, produce una reducción en la energía del band gap en los materiales obtenidos debido a la generación de defectos [9]. Los vidrios sintetizados a partir del sistema  $Ge - Pb - O - F$  forman tetraedros  $GeO_4$  y

poliedros  $Ge(O, F)_5$  y  $Ge(O, F)_6$ . Las propiedades eléctricas y estructurales de los vidrios en sistemas  $SiO_2 - PbO - PbF_2$ ,  $B_2O_3 - PbO - PbF_3$  y  $P_2O_5 - PbO - PbF_2 - SnF_2$ , se encuentran bien estudiadas [10]. Así, la importancia de desarrollar vidrios con características novedosas y únicas, empleando como precursores distintos compuestos, es lo que ha llevado a este trabajo a buscar la zona de formación de vidrios del sistema  $CuCl_2 - CdO - V_2O_5$  que no se ha estudiado anteriormente, obteniéndose propiedades que aportan no solo al conocimiento científico, también conlleva posibles aplicaciones con un impacto en el progreso de la sociedad.

Este trabajo de investigación se realizó con base en un estudio previamente realizado en donde se llevó a cabo un análisis acerca de la formación de vidrios y compuestos cristalinos a través del estudio de diferentes combinaciones de las proporciones del sistema ternario  $Cu - CdO - V_2O_5$ , en donde se planteó un diagrama triangular que muestra las diferentes combinaciones posibles del sistema ternario y de ahí se eligieron las proporciones. El diagrama se dividió en tres regiones y a través de un análisis fue posible reconocer el área de formación de vidrio (GFA). La Región I se denominó la zona con mayor contenido de  $CdO$ , la Región II se designó como la zona donde la concentración de  $V_2O_5$  (formador de vidrio) es mayor y como complemento, la Región III se eligió para las muestras con mayor contenido de  $Cu$ . Después de la fabricación de las muestras, en la Región I se encontraron dos tipos de materiales. Dentro de la GFA se obtuvieron materiales amorfos, mientras que en el perímetro se encontraron compuestos cristalinos como  $Cd_2V_2O_7$  y las mezcla de las fases de  $CuCd(VO_4)$ ,  $Cu_2O$  y  $CdO$ . En cuanto a la Región II, se identificó una mezcla de compuestos de vanadio tales como  $CdV_2O_6$ ,  $Cu_4V_2O_5$ ,  $Cu_{.216}(V_2O_5)$  y  $Cd_{.73}Cu_{-27}(V_2O_6)$ . Finalmente, en la Región III se obtuvieron soluciones sólidas que incluían compuestos como  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuCd(VO_4)$  y  $Cu_3VO_4$ . El estado cristalino para cada muestra sintetizada se determinó por difracción de Rayos X y corroborada por espectroscopía Raman. Así, este trabajo se realizó con el fin de conocer los resultados de estudiar el mismo sistema  $Cu - CdO - V_2O_5$ , con la variación de sustituir el compuesto  $Cu$  por  $CuCl_2$ , es decir, el sistema  $CuCl_2 - CdO - V_2O_5$ .

Esta investigación cuenta inicialmente con la presentación de los objetivos generales y particulares planteados al comienzo de este trabajo de tesis. Después se encuentra la presente introducción, en la cual se incluye la motivación de la elección del tema a tratar, el estado vigente de los materiales y específicamente el de los vidrios, aplicaciones importantes de los mismos y el modo en que se encuentra organizado todo el contenido del trabajo. Posteriormente, el resto del trabajo está clasificado en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve recopilación de elementos históricos que han sido relevantes para la condición actual de los vidrios. En el segundo capítulo se describen los fundamentos teóricos acerca de la estructura de los materiales y una descripción detallada de las técnicas de caracterización que se han utilizado. En el tercer capítulo, se incluyen las especificaciones del desarrollo experimental y características básicas de los precursores utilizados durante la síntesis. El cuarto y último capítulo, muestra los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, está conformado por tres secciones, referentes a las diferentes técnicas de caracterización utilizadas. Posterior a ello, se presentan las conclusiones a las que se han llegado. La última sección está dedicada a la descripción del trabajo a futuro de esta investigación. Finalmente se encuentra una sección en donde se incluyen todas las referencias bibliográficas que han sido utilizadas para el desarrollo de esta tesis.

## 1 Antecedentes

Históricamente, la evolución y el desarrollo de la sociedad ha estado vinculado a la capacidad de sus integrantes para producir y conformar los materiales necesarios para satisfacer sus necesidades, incluso ha llevado a historiadores a clasificar las primeras civilizaciones a partir de algunos materiales usados: Edad de Piedra, Edad del Cobre, Edad de Bronce o Edad del Hierro. Inicialmente sólo se disponía de materiales naturales como piedras, madera, arcilla, pieles, entre otros, para la fabricación de herramientas y materiales de uso diario. Sin embargo, con el transcurso del tiempo, en diversas regiones del planeta se llegó al empleo de técnicas como la metalurgia para producir materiales con nuevas propiedades superiores a las de los naturales, surgiendo así las aleaciones. Una aleación es una mezcla que contiene dos o más elementos metálicos sólidos, generando una combinación de propiedades metálicas. Anteriormente se producían aleaciones fundiendo cada elemento por separado y posteriormente uniéndolos para obtener una mezcla lo más uniforme posible y dejando enfriar para solidificar. La pulvimetalurgia es una técnica también usada que consiste en mezclar elementos en polvo, obtenidos a altas presiones, los cuales se mezclan y se calientan justo por debajo de su punto de fusión de cada uno, abaratando considerablemente el costo del proceso, es por ello que actualmente esta técnica ha alcanzado mayor importancia en la preparación de aleaciones con características deseadas [11].

La comprensión de la relación entre elementos estructurales de los materiales y sus propiedades adquirida en los últimos 200 años aproximadamente, ha conducido a tener la capacidad para modificar o adaptar sus características y desarrollar gran cantidad de materiales distintos con propiedades específicas. Las aportaciones dadas por científicos han sido pauta para el desarrollo de la ciencia de materiales. Por ejemplo, uno de los científicos más relevantes en este campo ha sido Willard Gibbs al demostrar la relación entre las propiedades de un material y su microestructura, por otro lado, el médico Moritz Anton Cappeller fue el primero en hacer uso del término cristalografía relativo al estudio de los cristales y por su parte, las fuerzas de atracción conocidas como fuerzas de Van der Waals, fueron entendidas gracias al físico holandés Johannes Diderik van der Waals [12].

En cuanto a los vidrios, es interesante mencionar que de los romanos proviene el nombre en español, pues la coloración natural del vidrio era de color verde, nombre que se pronunciaba como *viride* o *viridus*; de ahí el nombre viridio o vidrio. El vidrio ha estado vinculado al hombre desde sus orígenes, cumpliendo una doble función: como elemento de utilidad y como objeto decorativo y artístico. Los restos de vidrio más antiguos datan de unos 5,000 años a.C. y se han hallado en zonas de Asia Menor, Mesopotamia y del Antiguo Egipto. Las

primeras piezas hechas íntegramente de vidrio datan del 2,100 a.C., en las que se empleaba la técnica de moldeado, que consiste en el prensado de una masa fundida de vidrio en moldes de los que toman su forma. Hacia el año 200 a.C., los egipcios comenzaron a utilizar una caña de hierro para soplar el vidrio, práctica que ha permanecido casi inalterable hasta la actualidad. Más adelante, los romanos perfeccionaron la técnica empleando óxidos metálicos como colorantes, e impulsaron su uso para la conservación y almacenaje de determinados productos. En la Edad Media, el vidrio se convirtió en objeto de lujo para la decoración y destacó su uso como envase [13]. Hoy en día, es prácticamente imposible imaginar la vida sin el uso del vidrio, así, este trabajo puede ayudar a conocerlo desde el proceso de fabricación, de caracterización y su importancia en posibles aplicaciones.

La fabricación de vidrios consiste, a grandes rasgos, en la elección de compuestos precursores de acuerdo con las propiedades que se desean. Posteriormente, mediante la técnica de conveniencia se mezclan los compuestos elegidos. Para la obtención de vidrio se necesitan a lo menos dos compuestos. Cuando únicamente se utilizan dos precursores, se dice que se ha utilizado un sistema binario, sin embargo actualmente se sabe que la obtención de vidrios se lleva a cabo mediante la elección acertada de tres compuestos químicos, es decir, de un sistema ternario. Hoy en día, hay un gran número de sistemas ternarios que han sido estudiados, como  $ZnO - CdO - TeO_2$ ,  $ZnO - CdO - V_2O_5$  [8],  $Cu - CdO - V_2O_5$  [1], entre muchos otros. Sin embargo, hay sistemas ternarios cuyas características son aún desconocidas. El sistema  $CuCl_2 - CdO - V_2O_5$  era uno de ellos y por ello la importancia de este trabajo de tesis, ya que se desarrolla un estudio de propiedades estructurales y ópticas de este sistema ternario.

Se han fabricado gran variedad de vidrios, entre ellos están los vidrios sintéticos como el policarbonato que tiene una enorme resistencia a los impactos, rayos UV y cambios bruscos de temperatura. El vidrio acrílico, posee gran transparencia y es resistente al aire salino y a los rayos UV. Los vidrios plásticos, tales como el PVC se caracteriza por su resistencia a los productos químicos, además ofrece buenas condiciones de luminosidad y transparencia. Las técnicas para la obtención de vidrios son diversas, una de ellas es el soplado de vidrio que es una técnica milenaria que se ha conservado sin cambio alguno desde su descubrimiento. Las herramientas necesarias para su trabajo son, básicamente una caña de hierro hueco y pinzas, entonces la caña se introduce en el crisol para tomar el vidrio que se encuentra ya en su punto de fusión y con un movimiento continuo se gira la bola de vidrio sobre una piedra para darle la forma inicial y después se comienza a soplar hasta crear la burbuja de la que partirá la pieza que se pretenda elaborar. Otra técnica utilizada es el soplado en molde donde una mezcla fundida se introduce en un molde y se inicia el soplado para que adopte la forma del mismo. Después se decora la pieza según el modelo a trabajar, terminando el trabajo en un horno de recocido. En la técnica de rápido enfriamiento se utilizan precursores finamente molidos y en ocasiones aglutinados con un líquido. La pasta obtenida se acomoda en el interior de un molde que posteriormente se introduce al horno para lograr su fusión. Así, la mezcla fundida es vaciada en un molde reposando hasta alcanzar el punto de solidez total. Por otra parte, la técnica de prensado conocida en Alejandría desde tiempos antiguos, en realidad se perfeccionó hasta el siglo XIX en los Estados Unidos. Actualmente la industria vidriera prensa con aire comprimido. Y por último, el vidrio estirado es una modalidad que requiere de un soplete con oxígeno, mediante el cual se logra que el vidrio adquiera la temperatura necesaria para estirarlo, fusionarlo, modelarlo y soplarlo [13].

## 2 Fundamentos Teóricos

En este capítulo se presentan las bases teóricas que abarca este trabajo de investigación, el cual se encuentra organizado en dos secciones. En la primera sección se explica parte de la teoría acerca de la estructura de los materiales, destacando las características básicas que distinguen a un material amorfo y cristalino. Posteriormente, en la segunda sección se introduce la teoría necesaria para el entendimiento acerca de las técnicas de caracterización y en particular se presenta una explicación detallada de las tres técnicas utilizadas en este trabajo de tesis.

### 2.1. Estructura de los materiales

De acuerdo a la estructura que los materiales sólidos pueden presentar, estos se pueden clasificar en materiales cristalinos y amorfos. Ambos grupos poseen a su vez diferentes clasificaciones. En específico, los vidrios forman parte de los materiales amorfos. En las próximas tres subsecciones se exponen las características más destacadas que son propias de los materiales cristalinos, amorfos y vidrios.

#### 2.1.1. Sólidos cristalinos

La física del estado sólido se fundamenta principalmente en su relación con los cristales y con sus electrones. El estudio de esta rama de la física inició en el siglo XX, comenzando con el descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales, de la publicación de una serie de cálculos sencillos y de la predicción de las propiedades de los cristales que tuvieron gran éxito.

Un sólido cristalino ideal se construye mediante la repetición periódica infinita de unidades estructurales idénticas en el espacio (véase Figura 1a). En los cristales más simples, dicha unidad estructural es un sólo átomo, pero también pueden ser moléculas. La estructura de los cristales puede escribirse en función de un conjunto de puntos matemáticos llamado red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina como la base y cuando esta se repite en el espacio es cuando se forma la estructura cristalina. Una red en tres dimensiones se puede definir mediante tres vectores de traslación  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$  de tal forma que el arreglo de los átomos está dispuesto de la misma manera tanto en el

punto  $\vec{r}$  como en el punto obtenido por una traslación de este, llamado  $\vec{r}_i$

$$\vec{r}_i = \vec{r} + u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1)$$

en donde  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  son números enteros arbitrarios.

El conjunto de puntos  $\vec{r}_i$  definidos en la ecuación (1) para todos los valores  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  definen la red. El bloque con el cual se construye el cristal se denomina celda unitaria, es la porción más simple de toda la estructura cristalina y al repetirse mediante traslaciones es posible reproducir completamente el cristal. Esta celda se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del sistema coordenado de la celda. Así, hay seis parámetros de red: los módulos  $a$ ,  $b$  y  $c$  de los tres vectores y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que forman entre sí (observar Figura 2). Los tres vectores forman una base en el espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de ellos mediante una combinación lineal con coeficientes enteros.

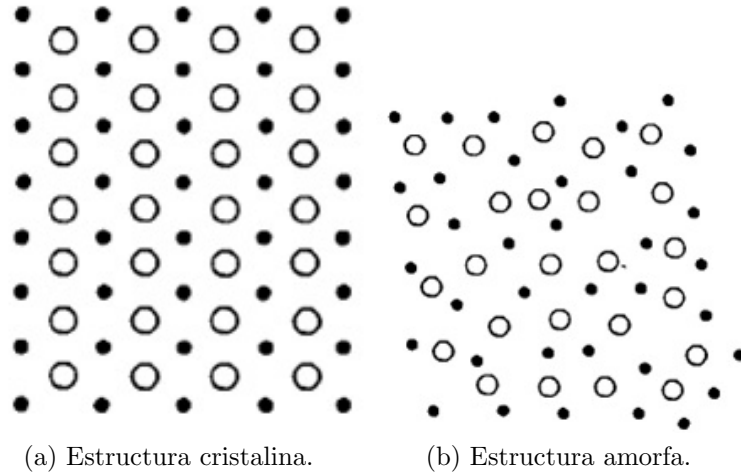


Figura 1: Representación de estructuras de un material.

La posición de un átomo en una celda unitaria se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La simetría traslacional de una estructura cristalina se caracteriza haciendo uso de las redes de Bravais, de las cuales existen 14 diferentes [14]. Cuando un cristal se calienta, su viscosidad disminuye gradualmente, hasta que finalmente es posible su deformación bajo la acción de la gravedad. A diferencia de un líquido, los sólidos no presentan un punto claramente marcado de transición entre el estado sólido y el líquido o bien, de punto de fusión.

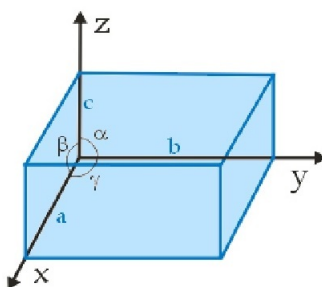


Figura 2: Celda unitaria o unidad.

### 2.1.2. Sólidos amorfos

En los sólidos cristalinos es posible la presencia de imperfecciones que hace que se tenga una red cristalina no perfecta. Cuando estas imperfecciones son demasiadas, a este material ya no se le puede considerar un cristal, es por ello que todo material que sólo muestra ordenamiento de átomos de corto alcance es llamado amorfo o no cristalino. Los sólidos no cristalinos carecen de formas bien definidas (véase Figura 1b). La mayoría de los materiales tienden a formar arreglos periódicos, debido a que esta configuración permite maximizar su estabilidad termodinámica. Un material amorfo se forma, cuando por alguna razón, la cinética del proceso de obtención de estos, no permite la formación de arreglos periódicos. Generalmente para alcanzar un estado amorfo, se obtiene una mezcla líquida a partir de reactivos en polvo fundidos a altas temperaturas, la cual se debe enfriar rápidamente para evitar que se lleven a cabo los movimientos difusivos que llevan a los átomos a ocupar sus posiciones de equilibrio en la red cristalina. Una consecuencia directa de la disposición irregular de las partículas en un sólido amorfo, es la diferencia de intensidad que toman las fuerzas intermoleculares entre las mismas. De ahí que la fusión se alcance a distintas temperaturas, debido a que algunas de las moléculas que lo conforman pueden desprenderse de sus posiciones con mayor facilidad que otras, según la proporción de las distintas partículas que forman la muestra. Así se deduce que un sólido amorfo no tiene un punto de fusión definido, sino que dicha transformación acontece en un intervalo de temperatura. Cuando se calienta un sólido amorfo, las sustancias no manifiestan una temperatura exacta en la cual se empiezan a fundir, así que se ablandan progresivamente aumentando su tendencia a deformarse.

Los materiales amorfos frecuentemente ofrecen un conjunto único de propiedades, ya que sus átomos no están acomodados en arreglos regulares y periódicos. Incluso algunas técnicas de caracterización no permiten caracterizar el orden de corto alcance en los materiales amorfos. Hay diversos materiales con estructura amorfa y con características que los hacen únicos. Por otro lado, ciertos polímeros orgánicos, en virtud de su resistencia, peso ligero y fácil procesamiento, se emplean como materiales estructurales. También existen semiconductores amorfos que se emplean en las memorias de ordenador y en celdas solares gracias a sus propiedades ópticas fotovoltaicas y en la facilidad para crear películas delgadas de gran

superficie. Las aleaciones metálicas con estructura amorfa se emplean en núcleos de transformadores gracias a su capacidad de baja pérdida de energía y a la posibilidad de formar cintas largas. Gracias a cada una de sus propiedades, hay un gran número de sólidos amorfos que se emplean como materiales para la industria y la construcción [15].

### 2.1.3. Vidrios

Un vidrio es un sólido inorgánico, de naturaleza amorfa y se caracteriza por presentar cierta dureza y rigidez. En los materiales vítreos están presentes grupos de átomos ordenados en el espacio de manera total o parcialmente aleatoria, son materiales desordenados debido a la falta de periodicidad de largo alcance en su estructura. Las propiedades del vidrio común están en función de la naturaleza, de las materias primas y de la composición química del producto obtenido. Esta composición química se suele representar en forma de porcentajes en peso de los óxidos más estables a temperatura ambiente de cada uno de los elementos químicos que lo forman. Los vidrios han atraído la atención de investigadores y científicos en los últimos años debido a su demanda en muchas aplicaciones importantes en los campos de la ciencia de la energía y la fotónica. El vidrio ha tenido una trascendental participación en el desarrollo de la tecnología y la percepción de la naturaleza. Gracias a él se han desarrollado entre muchas cosas, telescopios y microscopios, fundamentales para el conocimiento del entorno natural. Las principales características del vidrio como su pigmentación y dureza, a pesar de las restricciones impuestas por su principal limitación, su fragilidad, lo convierten en un elemento imprescindible en numerosas aplicaciones, formando por sí mismo un grupo de materiales de una enorme importancia económica.

La forma convencional de obtener un vidrio es mediante la fusión y posterior solidificación por enfriamiento a temperatura ambiente de una mezcla de compuestos inorgánicos, evitando así la cristalización. La formación de vidrio requiere tasas críticas de enfriamiento. Termodinámicamente, los vidrios son materiales que no están en equilibrio porque sus propiedades están en función de la presión, la temperatura y la composición. Hay cinco temperaturas de importancia para los vidrios, se denominan punto estándar (asociado al flujo viscoso del vidrio), punto de tensión (máxima temperatura soportada por el vidrio), punto de recocido (alivia las tensiones internas), punto de reblandecimiento y punto de trabajo (la mayoría de las operaciones de formación de vidrio que actúan a esta temperatura).

Las materias primas empleadas para la fabricación de los vidrios convencionales pueden clasificarse siguiendo un criterio basado en el papel que desempeñan durante el proceso de fusión y, desde el punto de vista estructural, se distinguen cuatro grupos principales:

- Vitrificantes. Representan a los óxidos formadores de red, los cuales presentan una serie de características de enlace y estructurales que pueden servir como guías en la estimación de la capacidad de formación en otros sistemas. La formación de un vidrio es posible si en su composición hay un vitrificante. Las sustancias que se encuentran dentro de este grupo constituyen el esqueleto estructural de los vidrios y, por lo tanto, las que les proporcionan sus características principales y les prestan su denominación genérica

(vidrios de silicatos, de fosfatos, de borosilicatos, de fluoruros, etc). Las propiedades de los vidrios están en gran parte determinadas por la naturaleza de los iones formadores y por el tipo de coordinación que adopten. La formación de vidrio es posible mediante formadores de redes tales como borato, silicato, fosfato, borosilicato y borofosfato. Se ha encontrado que los mejores formadores de vidrio tienen valores de electronegatividad entre 1.7 y 2.1 en la escala de Pauling [16]. Sin duda, el grupo más importante de sustancias que dan lugar a vidrios es el de los óxidos, ya que dentro de él quedan comprendidos los principales formadores de vidrios de interés científico y técnico. Entre otros hay que citar los óxidos  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZnO$ ,  $PbO$  y  $TeO_2$ . Todos ellos poseen la capacidad de formar vidrios, bien por si solos o bien, mezclados con otros óxidos metálicos, como los alcalinos, alcalinotérreos y la alúmina que, aunque por si mismos no son susceptibles de ser congelados en estado vítreo, pueden reaccionar con aquellos formando una fase vítrea homogénea. Los óxidos que intervienen mayoritariamente como formadores de red en los vidrios convencionales son principalmente el  $SiO_2$  y el  $B_2O_3$ .

- Fundentes. Fungen como los óxidos modificadores de red. La finalidad de este grupo es favorecer la formación de vidrio bajando su temperatura de fusión y por ende, facilitar su elaboración. Los modificadores de red se utilizan en la formación de este material para modificar las propiedades del vidrio. Estos óxidos rompen la estructura reticular del vidrio reduciendo su viscosidad y consiguiendo así trabajar y modelar más fácilmente el vidrio. La red vítrea está modificada por fundentes de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como  $ZnO$ ,  $PbO$ ,  $TeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $CeO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $CdO$ ,  $CuO$ ,  $LiO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  y  $MgF_2$ .
- Estabilizantes. Figuran como aquellos óxidos que, bien porque pueden actuar de ambas maneras, o bien por su carácter intermedio, no corresponden a ninguno de los grupos anteriores.
- Componentes secundarios. Entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, con fines específicos, pero cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere. Estos componentes pueden desempeñar un papel como colorantes, opacificantes, entre otros [17].

Frecuentemente, para conocer las proporciones de los precursores utilizados al momento de la síntesis se utiliza el triángulo de Gibbs. Es una representación gráfica de las concentraciones de sistemas ternarios. En este gráfico, se emplea la propiedad de que la suma de las distancias de un punto interior a cada uno de los tres lados es constante e igual al 100 %, es por ello que se toma a cada uno de sus lados representando la concentración de algún compuesto A, B ó C, y la suma de la concentración de los tres componentes debe llegar hasta 100 % (ver Figura 3). Es una herramienta ampliamente utilizada para leer las fracciones molares o en peso de los componentes de una mezcla. Cualquier punto dentro de un triángulo representa un sistema ternario y un punto situado sobre alguna de sus aristas representa un sistema binario [18].

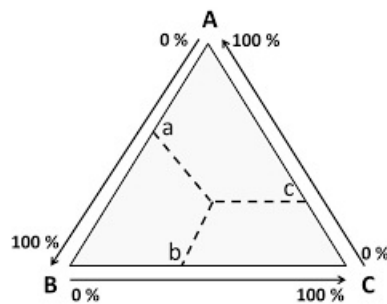


Figura 3: Representación de sistema ternario (Triángulo de Gibbs).

## 2.2. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales se refiere a la obtención de información a partir del análisis de la interacción de un material con una señal de origen eléctrico, luminoso, térmico, etc., y que puede proporcionar características de distintos índoles, como propiedades mecánicas, composición química, morfología, tipo de estructura, entre otras. Después de analizar la interacción de dicha señal con la muestra, se obtiene una respuesta que ayuda a conocer y/o predecir las propiedades de un material y así valorar su utilidad ó posibles aplicaciones. La clasificación general de las técnicas de caracterización de materiales es la siguiente:

- *Análisis microestructural*. Microscopía: óptica, de transmisión, electrónica. Métodos de difracción y dispersión.
- *Técnicas espectroscópicas*. Espectroscopía Raman e infrarroja, ultravioleta-visible. Cromatografía de gases. Resonancia magnética nuclear. Resonancia paramagnética de spin.
- *Técnicas en disolución*. Solubilidad y fraccionamiento: estudio conformacional. Cromatografía de exclusión por tamaño: peso molecular promedio y distribución. Osmometría.
- *Métodos térmicos de análisis*. Análisis térmico (DSC, DTA). Análisis termogravimétrico (TGA). Análisis termomecánico (TMA) y termomecánico dinámico (DMTA).
- Reología. Reología y viscoelasticidad. Medidas dinámicas. Viscosidad de fundidos. Viscosimetría. Medida del índice de fluidez.
- *Propiedades mecánicas*. Tracción, flexión. Impacto, deflexión bajo carga, dureza. Fatiga.

### 2.2.1. Espectroscopías

Desde la antigüedad, pensadores han especulado sobre la naturaleza de la luz y su comprensión actual comenzó con el experimento del prisma de Isaac Newton, con el que se

comprobó que cualquier haz incidente de luz blanca, se descompone en el espectro del arcoiris. Newton demostró que los colores eran en realidad los constituyentes de la luz blanca incidente y no una consecuencia del prisma. Posteriormente, se comprendió que cada color correspondía a un único intervalo de frecuencias o longitudes de onda. Después de una serie de experimentos realizados por científicos tales como Joseph von Fraunhofer, surgió la idea de utilizar los espectros de difracción como *huella digital* de los elementos observados. A partir de ese momento, se han desarrollado una gran cantidad de técnicas para la obtención de espectros que nos informa sobre la estructura y composición de la muestra estudiada. Hasta ahora, se cuenta con espectros de todos los elementos y compuestos conocidos, lo cual facilita la identificación de ellos en los materiales que se desean estudiar.

En general, las técnicas de espectroscopía o espectrometría se basan en la detección y análisis de procesos tales como emisión, absorción, reflexión o dispersión que se producen después de la interacción de la radiación electromagnética incidente sobre un material, cuya longitud de onda es conocida. La espectroscopia estudia en qué frecuencia o longitud de onda una sustancia puede absorber o emitir energía en forma de un cuanto de luz. La energía de un fotón, el cuanto de la luz, de una onda electromagnética o su correspondiente frecuencia equivale a la diferencia de energía entre dos estados cuánticos de la sustancia estudiada. La espectroscopía se basa fundamentalmente en lo que se conoce como *espectro electromagnético*, que es la distribución del conjunto de ondas electromagnéticas. Se divide en siete regiones espectrales: radio ondas, microondas, infrarrojo, luz visible, luz ultravioleta, rayos X y rayos  $\gamma$ . Todas estas radiaciones tienen en común el hecho de que se propagan en el espacio como una onda transversal y a la velocidad  $c \cong 3 \times 10^8$  m/s, en el vacío. Por otro lado se diferencian entre sí debido a la longitud de onda y frecuencia correspondiente. La energía electromagnética asociada a cierta longitud de onda  $\lambda$  tiene una frecuencia  $\nu$  asociada y una energía de fotón  $E$ . Es por ello que el espectro electromagnético puede ser expresado igualmente en cualquiera de esos términos (véase Figura 4). Los espectros de emisión, dispersión, reflexión, etc, se diferencian considerablemente de elemento a elemento [19].

Los próximas secciones, incluyen una descripción más detallada de las técnicas de caracterización que han sido utilizadas en el presente trabajo.

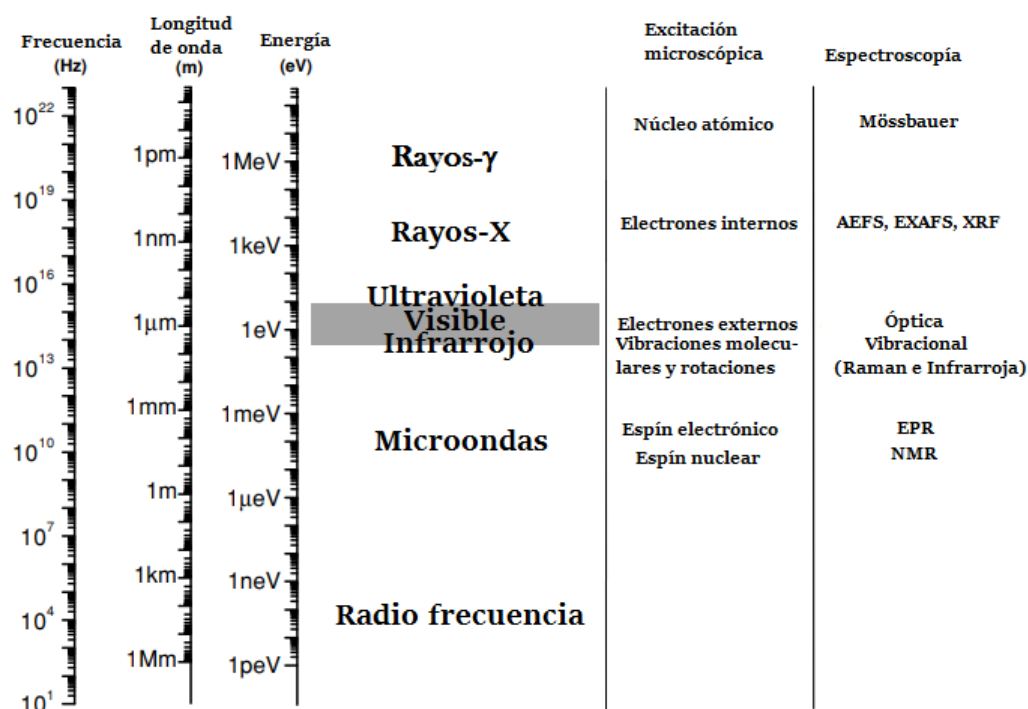


Figura 4: Espectro electromagnético, muestra las diferentes fuentes de excitación microscópicas y las espectroscopías relacionadas con las diferentes regiones espectrales.

### 2.2.2. Difracción de rayos X

Es una técnica de caracterización que nos permite un análisis estructural no destructivo de un material. La técnica de difracción de rayos X o XRD por sus siglas en inglés (X-ray diffraction), aún mantiene un papel central en el estudio estructural de materiales amorfos ya que en comparación con técnicas como NMR (por sus siglas en inglés, Nuclear Magnetic Resonance) o la espectroscopía Mossbauer, no requiere experimentos desafiantes y costosos en instalaciones que no siempre son accesibles, además, para muchos sólidos amorfos, ninguna de estas técnicas es factible [20]. Esta técnica se basa en el concepto de difracción, que es un fenómeno físico en el cual una onda se extiende al atravesar un obstáculo, como puede ser el borde de un objeto sólido o una rendija. Para visualizar la difracción de una onda se muestra en la Figura 5 arcos en color azul, que representan los frentes de una onda cuyo foco se encuentra rodeado por cuatro paredes. Para hacer posible el fenómeno de la difracción se crean orificios en dicha pared. Los efectos observados serán distintos según las dimensiones del orificio respecto a la longitud de onda propagada, grandes (orificio izquierdo) o pequeñas (orificio derecho).

- Si el orificio M'N' es muy grande respecto a la longitud de onda, las ondas se propagan solamente dentro del cono A'OB' y, por consiguiente, en los puntos situados fuera de dicho cono, punto P', por ejemplo, no se experimentará la perturbación.

- Si el orificio MN es pequeño, del orden de la longitud de onda, tanto en él como en el centro, según el principio de Huygens, se genera un foco emisor de ondas, propagándose estas en todas direcciones. El punto P recibe la perturbación, a pesar de estar el rayo OP interceptado por la pared. Todo sucede como si, al llegar al orificio, los rayos se doblaran (difracción) en todas las direcciones.

El principio de Huygens nos dice que cada punto en un frente de onda en propagación sirve como fuente de trenes de ondas esféricas secundarias de tal modo que, al cabo de cierto tiempo, el frente de onda será la envolvente de estos trenes de onda. Por otro lado, si la onda que se propaga tiene una frecuencia  $\nu$ , y se transmite por el medio a una velocidad  $v_t$ , entonces los trenes de ondas secundarias tendrán la misma frecuencia y velocidad [21].

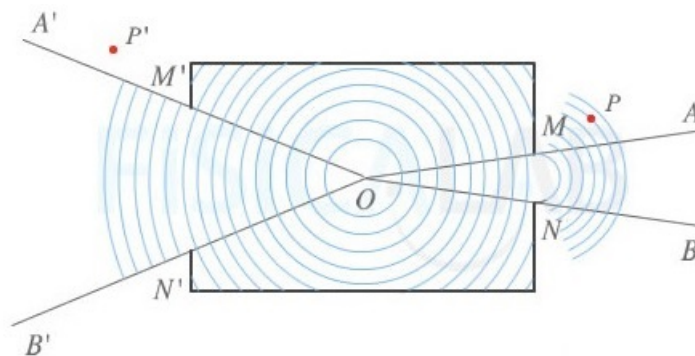


Figura 5: Fenómeno de difracción.

Experimentalmente, para observar el fenómeno de difracción, hacemos atravesar un haz de luz con longitud de onda  $\lambda$  conocida a través de un obstáculo, cuya interacción nos permite ver en una pantalla lo que se conoce como diagrama de difracción, difractograma o patrón de difracción. La distribución y distancia entre los máximos y mínimos de un diagrama de difracción nos informa sobre la estructura de dicho obstáculo, su simetría, la distancia y distribución de los nodos. Para conocer la estructura de los materiales, la luz que incide en ellos debe ser del orden de las distancias interatómicas, aproximadamente  $10^{-10}$  Å, sería imposible estudiarlas con luz visible. En 1895, W. C. Roentgen descubrió los rayos X, radiación electromagnética cuya longitud de onda está en el intervalo de 0.1 a 100 Å. La denominación rayos X designa a una radiación electromagnética, invisible para el ojo humano, capaz de atravesar cuerpos. En el espectro electromagnético, los rayos X se localizan entre los rayos gamma y ultravioleta (ver Figura 4). Así, la técnica de difracción de rayos X, conlleva la utilización de un haz de rayos X y una muestra sólida cuya separación interatómica es del orden de Angstroms (Å), de la cual queremos conocer su estructura. En general, el equipo utilizado, un difractómetro, incluye una fuente monocromática de rayos X, un portamuestras y un detector; los dos últimos colocados sobre un goniómetro y todo el conjunto ubicado sobre una circunferencia. El equipo debe contar con una base de datos para la identificación de compuestos. En el equipo de experimentación, la producción de rayos X se lleva a cabo en un tubo al vacío, el cual tiene en su interior la configuración mostrada en la Figura 6. Se conforma de un electrodo, en donde un filamento de tungsteno desempeña la función del

cátodo, mientras que el ánodo consiste en una placa metálica orientada generalmente a  $45^\circ$ . En el presente trabajo dicha placa metálica es de cobre,  $Cu - K_\alpha$  es una energía de rayos X que se utiliza con frecuencia en instrumentos de rayos X de escala de laboratorio.

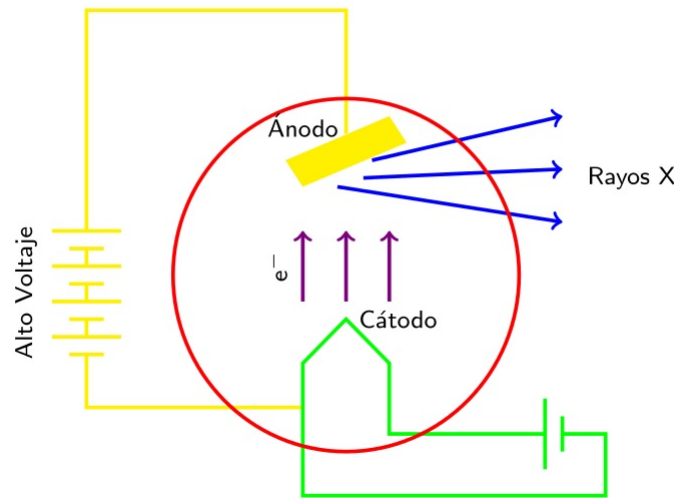


Figura 6: Tubo de rayos X.

La colisión de los electrones generados en el cátodo contra el blanco de cobre produce radiación electromagnética con energía de 8.04 keV, que corresponde a la longitud de onda de rayos X de  $1.5406 \text{ \AA}$ . De los electrones que se producen en el cátodo, tan sólo el 1% se convierten en rayos X después del choque, el resto se pierde en forma de energía térmica, es por ello que el ambiente en que se encuentra el equipo experimental es de bajas temperaturas a fin de evitar el sobrecalentamiento. Esta radiación creada incide sobre el material a estudiar y será difractada. La manera en que la muestra difracta los rayos X que inciden sobre ella se rige de acuerdo a la ley de Bragg, mostrada en la ecuación (2) y representada en la Figura 7. Esta ley fue deducida por el físico inglés Sir W. H. Bragg y su hijo Sir W. L. Bragg en 1913.

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2D_{hkl}} \quad (2)$$

En esta ecuación,  $\theta$  representa la mitad del ángulo que se forma con el haz incidente y el difractado,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $n$  números enteros y  $D_{hkl}$  la distancia interplanar asociada a los índices de Miller  $hkl$ . Los índices de Miller son un conjunto de tres enteros que representan la orientación de los planos cristalinos dentro de una estructura. Estos se deducen a partir de las intercepciones sobre los ejes cristalinos del plano más próximo al origen [15]. La luz incidente se puede difractar de tal manera que en la ecuación (2) los números son enteros, lo cual habla de una interferencia constructiva, ya que la muestra así lo permite debido a su estructura, dado que hay un ordenamiento y periodicidad entre sus planos, es decir, se trata de una estructura cristalina. En cambio, cuando  $n$  no es un entero, la interferencia es destructiva, deduciéndose que la estructura de la muestra es amorfa.



crystalina presente contribuirá al patrón de difracción de rayos X. Durante la síntesis esto puede utilizarse para identificar el grado de avance de una reacción y la pureza del producto. Así, la difracción de rayos X puede utilizarse para identificar impurezas, ya sean reactivos que no han reaccionado completamente, subproductos de reacción o contaminantes. Sin embargo, esto tiene una limitante, ya que la impureza debe de ser cristalina y como ya se mencionó, en una cantidad mayor al 3% del compuesto para que sea detectada por el difractómetro. El proceso de identificación se logra mediante la comparación directa del difractograma de una muestra con los patrones de referencia de la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data) que contiene alrededor de 600,000 fases, tanto inorgánicas como orgánicas.

### 2.2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta poderosa para el análisis estructural y fue desarrollada por Sir C. V. Raman y Krishnan en 1928. Dicho análisis estructural mediante espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz dispersada por un material al incidir directamente sobre él un haz de luz monocromático. Es una técnica no destructiva, ya que no genera ningún tipo de alteración en la estructura de la muestra. Para llevar a cabo la caracterización, el material no requiere ningún tipo de preparación especial, ya que se puede realizar el estudio con muestras en películas delgadas, polvos o sólidos en bulto. Durante la interacción radiación-materia, se respetan las leyes de conservación tanto de la energía, como del momento. Esta técnica considera la cuantización de la radiación en forma de un haz de luz, cuyo cuanto es el “fotón” y de las vibraciones generadas, cuyo cuanto es el “fonón”. Al hacer incidir un haz de luz, con frecuencia conocida  $\nu_0$  sobre un material cuyas características se desean conocer, gran cantidad de la luz dispersada emerge de la muestra con la misma frecuencia, pero una pequeña fracción sufre un cambio de frecuencia distinto a la incidente. La luz que mantiene la frecuencia  $\nu_0$  es llamada dispersión Rayleigh y no aporta información de la muestra que se está analizando. En cambio, la luz dispersada que tiene una frecuencia diferente a  $\nu_0$ , es la que proporciona la información de interés y es conocida como dispersión Raman o efecto Raman [22]. Tales variaciones en la frecuencia son equivalentes a variaciones de energía, pues partiendo del hecho de que los electrones que forman parte de un átomo o molécula están distribuidos en capas o niveles energéticos, se sabe que en función de la capa que ocupe un electrón, tiene diferentes valores en energía. Un electrón no puede ocupar cualquier nivel de energía. Cada átomo tiene asociados determinados niveles energéticos, sin embargo, si se le aporta energía a los electrones, es posible que estos salten a otros niveles de energía superiores, pasando el átomo a estar en un estado excitado. Al incidir los fotones del haz incidente con energía  $h\nu_i$ , donde  $h$  es la constante de Planck, esta energía es mayor a la diferencia que hay entre dos niveles energéticos de la molécula. Al chocar los fotones con la molécula, la mayoría de ellos logran atravesar sin cambio alguno, pero otra fracción es dispersada (aproximadamente un fotón dispersado por cada  $10^{11}$  incidentes).

El proceso de la dispersión es el siguiente: el fotón incide sobre la molécula, llevándola a un nivel de energía vibracional mayor, no permitido. A cada movimiento vibracional de la molécula, le corresponde un nivel de energía. La molécula abandona dicho estado para pasar a un nivel de energía permitido, emitiendo un fotón. La frecuencia que tiene este fotón

depende del cambio energético de la molécula, por lo que es posible distinguir los siguientes casos:

- *Dispersión Rayleigh*: Si de la interacción del fotón con la molécula resulta un fotón con la misma energía  $h\nu_i$ , sin perdida ni ganancia de energía por parte del fón ni molécula, el choque es llamado elástico. Por lo tanto el fotón incidente se dispersa con la misma frecuencia  $\nu_i$  que tenía inicialmente.
- *Dispersión Raman*: Si del proceso de interacción del fotón incidente con la molécula, resulta un fotón dispersado con una frecuencia  $\nu_d$  tal que  $\nu_i \neq \nu_d$ , entonces existe una transferencia de energía y se dice que el choque es inelástico. Este caso se subdivide en dos más:
  - *Dispersión Raman Stokes*: El fotón dispersado tiene una frecuencia  $\nu_d$  menor a la del incidente  $\nu_i$ . Se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, creando un fonón con energía  $h\Omega$ . La molécula pasa de un estado de energía inicial a uno no permitido y posteriormente vuelve a uno permitido, pero con mayor energía al que tenía. Así:

$$h\nu_d = h\nu_i - h\Omega \quad (3)$$

- *Dispersión Raman anti-Stokes*: El fotón dispersado tiene una frecuencia  $\nu_d$  mayor a la del incidente  $\nu_i$ . Se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón incidente. La molécula pasa a un estado de energía inicial a uno no permitido y posteriormente vuelve a uno permitido, con menor energía al que tenía. Así:

$$h\nu_d = h\nu_i + h\Omega \quad (4)$$

Los casos descritos anteriormente, se pueden representar como se muestra en la Figura 8.

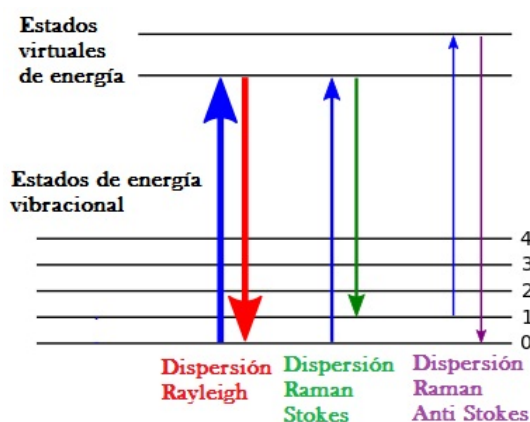


Figura 8: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan las transiciones entre niveles de energía para los tres diferentes tipos de dispersión.

Cambiando el enfoque, es decir, estudiando la luz como una onda, el mecanismo de la dispersión puede ser descrito de la siguiente manera: el campo eléctrico asociado a la onda de

la luz incide sobre un átomo o molécula del material a estudiar, posteriormente los electrones del átomo o molécula son desplazados induciendo un momento dipolar, el cual está orientado en la misma dirección que la del campo incidente. Dicho dipolo inducido se expresa como:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (5)$$

en donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula, es una constante de proporcionalidad que expresa la facilidad con la que la nube de electrones de una molécula pueda ser orientada. La frecuencia del campo eléctrico será la misma con la que oscila la molécula. El dipolo que ahora se encuentra oscilando, emite radiación electromagnética en forma de luz, cuya intensidad depende de la polarizabilidad de las moléculas. El desarrollo matemático para el proceso descrito anteriormente es el siguiente:

El campo eléctrico incidente está dado por

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (6)$$

en donde  $\vec{E}_0$  es la amplitud del campo y  $\nu_0$  la frecuencia. La molécula se encuentra vibrando con frecuencia  $\nu_v$ , en un tiempo  $t$ :

$$q_v = q_0 \cos 2\pi\nu_v t \quad (7)$$

en donde  $q_v$  es la coordenada sobre el eje en el cual está vibrando. Durante la vibración, la polarizabilidad  $\alpha$  debe variar:

$$\alpha = \alpha_0 \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 q_v \quad (8)$$

y sustituyendo la ecuación (7):

$$\alpha = \alpha_0 \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 q_0 \cos 2\pi\nu_v t. \quad (9)$$

Una vez que el campo eléctrico interacciona con la molécula:

$$\vec{\mu}_i = \left[ \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 q_0 \cos 2\pi\nu_v t \right] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (10)$$

que se puede escribir como:

$$\vec{\mu}_i = \alpha_0 \vec{E}_0 \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 \frac{E_0 q_0}{2} [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_v)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \quad (11)$$

El primer término corresponde a la dispersión Rayleigh, los demás al efecto Raman: Stokes y anti-Stokes, respectivamente. El efecto Raman se produce cuando la polarizabilidad de la molécula cambia durante la vibración:

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q_v} \right|_0 \neq 0 \quad (12)$$

Cada material tiene un conjunto de valores  $\nu_d$ , característico de su estructura [19] y en general, un sistema para medir efecto Raman consiste en cinco componentes indispensables:

fuelle de luz monocromática y colimada, colector óptico, espectrómetro, detector y procesador. La gráfica generada por espectroscopía Raman representa la intensidad óptica dispersada en función de la número de onda  $\nu_d$  al que se produce. La intensidad óptica dispersada ocupa el eje ordenado y se puede interpretar como el número de fotones dispersados que llegan al detector. Por lo tanto las unidades para este eje son arbitrarias. En el eje de las abscisas se representa la longitud de onda  $\lambda$ , con unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . Como se puede observar en la Figura 9, una gráfica Raman está generalmente conformada por una banda principal llamada Rayleigh y dos secundarias, situadas simétricamente al lado de ésta, correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes. Cuando dichas bandas se encuentran bien definidas, es posible entonces asociarlas a cierto compuesto del material, si hay una convolución de estas o las bandas son muy anchas, entonces este material es considerado como amorfo [16].

La espectroscopía Raman brinda información de los movimientos vibracionales de los átomos o moléculas conformantes del material. Se llama vibración molecular a aquella vibración que afecta a varios átomos en una molécula. Algunas vibraciones moleculares están localizadas en un grupo funcional, mientras que otras se extienden por toda la molécula. Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces [23]. Como sabemos, las moléculas consisten en átomos que tienen una cierta masa y que están conectados por enlaces elásticos y como resultado, pueden realizar movimientos periódicos, es decir, tienen *grados de libertad vibracionales*: todos los movimientos de los átomos en una molécula entre sí son una superposición de las llamadas *vibraciones normales*, en las que todos los átomos están vibrando con la misma fase y frecuencia normal. Sus amplitudes son descritas por una *coordenada normal*. Cada átomo tiene tres grados de libertad: puede moverse independientemente a lo largo de cada uno de los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas. Si  $n$  átomos constituyen una molécula, hay  $3n$  grados de libertad de movimiento. Tres de estos grados (los traslacionales) implican el movimiento de todos los átomos simultáneamente en la misma dirección paralela a los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas. Otros tres grados de libertad tampoco cambian la distancia entre los átomos, las rotaciones descritas, por ejemplo, alrededor de los ejes principales del elipsoide inercial de la molécula. Los restantes  $3n - 6$  grados, son aquellos que cambian las distancias entre los átomos: las longitudes de los enlaces químicos y los ángulos entre ellos. Como estos enlaces son elásticos, se producen movimientos periódicos. El *espectro vibracional* de una molécula poliatómica, está definido por las  $3n - 6$  vibraciones normales que posee. Este espectro depende de las masas de los átomos, su arreglo geométrico y de la fuerza de sus enlaces químicos. La espectroscopía Raman es una de las herramientas más importantes para distinguir el espectro vibracional de una muestra. Los movimientos asociados a los modos de vibración forman poliedros, en donde cada vértice aloja un átomo, las aristas representan la longitud de los enlaces formados y en el centro del poliedro formado, se halla un átomo.

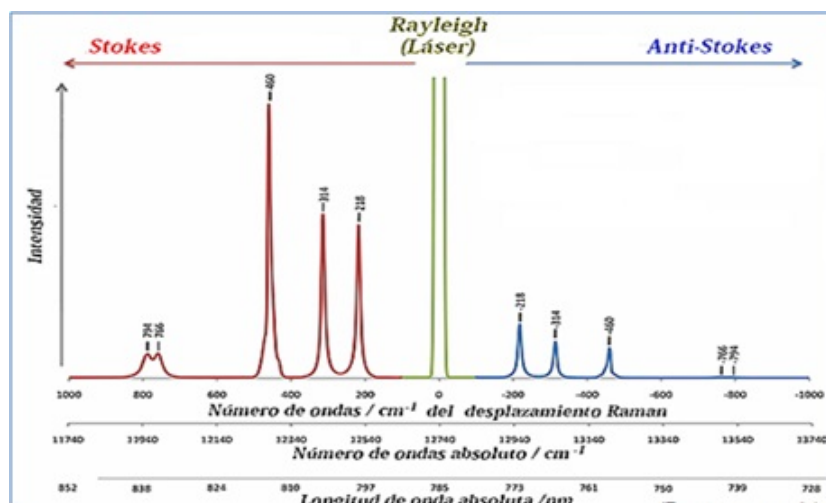


Figura 9: Ejemplo ilustrativo de un espectro Raman.

Al identificar el espectro Raman de una sustancia, este se puede interpretar como su huella digital. Las bandas en su espectro, hacen referencia a las vibraciones características de la muestra que son típicos de grupos particulares de átomos y que están definidos por rangos determinados de frecuencias e intensidades en el espectro. Estos pueden emplearse para dilucidar la estructura molecular. Las frecuencias de vibración dependen de las masas de los átomos involucrados y de la fuerza de los enlaces entre ellos. Los átomos pesados y los enlaces débiles presentan bajos desplazamientos Raman. Los átomos ligeros y los enlaces fuertes presentan altos desplazamientos Raman. Las intensidades de las bandas en el espectro de una muestra son usualmente proporcionales a la concentración de los componentes individuales, así es posible determinar la concentración de una sustancia o para llevar a cabo un análisis de múltiples componentes. Una enorme ventaja de esta técnica es que el registro y la evaluación de los espectros pueden ser automatizadas. El tiempo necesario para registrar un espectro vibratorio es del orden de segundos a minutos o, con un equipo especial, incluso puede ser menor.

#### 2.2.4. Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica de caracterización no destructiva que nos permite conocer el flujo por longitud de onda de la luz reflejada de una manera dispersada por la muestra a estudiar. Al incidir radiación electromagnética sobre una muestra, la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular y difusa. Generalmente las medidas de reflectancia contienen ambos tipos de reflexión, en la especular (superficial), la luz reflejada por una muestra forma un ángulo igual al incidente y brinda poca información sobre la composición del material, mientras que en la reflexión difusa el haz incidente es reflejado en todas direcciones a ángulos completamente distintos al incidente y entre sí como consecuencia de procesos de absorción y dispersión, corresponde al caso en que el haz es absorbido temporalmente por la muestra antes de ser re-emitido, se lleva a cabo cuando los

materiales tienen una superficie reflectante débilmente absorbente a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. La energía total reflejada equivale a la suma de ambos tipos de reflexión. Las ecuaciones de Fresnel gobiernan la reflexión especular, donde la relación de la intensidad reflejada y la intensidad total incidente dependen de los índices de refracción del ambiente y de la muestra. Si se considera el caso donde la superficie es irregular, se supone que la muestra está compuesta por pequeñas superficies orientadas en diversas direcciones y en todos los ángulos posibles, la luz se refleja según dichas ecuaciones en cada pequeña interface, pero la reflexión global corresponde a la contribución de la reflexión en todas las direcciones. Finalmente, al considerar el caso en que la muestra está compuesta por diversas capas de partículas, la radiación incidente es capaz de traspasar la primera capa y propagarse a través de capas más profundas mediante refracciones y dispersiones.

En la Figura 10 se observan los fenómenos de reflexión especular y difusa sobre un material de manera más clara: el rayo incidente 1 llega a la superficie del material, pero no interacciona con la muestra, produciendo un rayo de reflexión especular, mientras que en el caso del rayo incidente 2 se produce absorción, en este caso el rayo interactúa con la muestra y se producen sucesivas refracciones y difracciones, al ocurrir esto el rayo es refractado y reflectado en varias direcciones antes de ser re-emitido por la muestra, estas interacciones generan información de la naturaleza y composición del material. Cuando tenemos una muestra que presenta un alto índice de absorción, la intensidad de la luz que incidió en ella se irá debilitando al aumentar el camino óptico, por lo que a trayectorias largas hay gran probabilidad de que la luz sea emitida de la muestra con intensidad baja por lo que a trayectorias cortas es más probable que la luz sea reflejada de manera difusa con mayor intensidad. Por otro lado, cuando se cuenta con un pequeño coeficiente de absorción, hay aproximadamente la misma probabilidad de que la luz sea reflejada en forma difusa tanto en trayectorias largas como cortas.

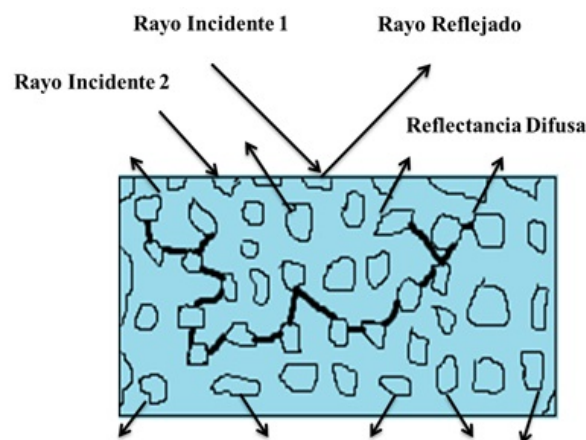


Figura 10: Reflectancia difusa.

El equipo para realizar esta caracterización consiste en una esfera integradora que contiene dentro la fuente de radiación variable con longitud de onda infrarroja que hace incidir el haz de luz en una parte de la esfera para direccionarla hacia el punto en que se encuentra

la muestra. Una vez que dicha muestra refleja de manera difusa la luz incidente, la esfera debido a su forma la colecta para hacerla incidir en un sólo punto, donde se encuentra el detector. La configuración se muestra en la Figura 11. En la técnica, generalmente se utiliza el material en polvo, aunque es posible utilizar una película de polvo o bien raspar la muestra en bulto, adecuada para el estudio de materiales porosos, nanocristales y geles. La presentación en polvo presenta ventajas frente a las demás debido a que únicamente se requiere cantidad suficiente para cubrir el porta-objetos de aproximadamente 2 centímetros de diámetro y lo suficientemente gruesa para que toda la luz incidente sea absorbida o dispersada antes de llegar a la superficie posterior de la muestra; normalmente se requiere un espesor de 1-3 mm. También puede ser razonable aplicar este método a recubrimientos que sean lo suficientemente gruesos para absorber o dispersar toda la luz incidente [24, 25, 26].

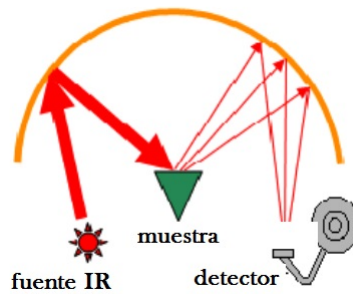


Figura 11: Configuración experimental.

Antes de realizar mediciones del material, se debe tomar como referencia un blanco de silicio que refleja el cien por ciento de la luz que se le incide para comparar la radiación que la muestra refleja y obtener la razón:

$$r_{\infty} = \frac{r_{\infty}(\text{muestra})}{r_{\infty}(\text{polvo estandar})} \quad (13)$$

en donde  $r_{\infty}$  representa la reflectancia absoluta. Al término de la medición, se obtiene una gráfica en donde el eje de las abscisas muestra la longitud de onda que se varío durante el proceso y el eje ordenado informa sobre el porcentaje de reflexión (%R) que resultó de la muestra.

Se han desarrollado varias teorías con el fin de entender el comportamiento de la luz en sistemas dispersivos, una de las más ampliamente usadas y aceptadas en los últimos tiempos corresponde a un modelo basado en una serie de resoluciones de ecuaciones diferenciales conocido como el modelo de Kubelka-Munk (KM), el cual describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción. Si se considera que el espesor de la capa de una muestra solida es infinito o bien un sólido completamente opaco, se cumple que:

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (14)$$

donde  $f(r_{\infty})$  es conocida como la función de remisión de Kubelka-Munk (KM),  $r_{\infty}$  es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa.  $\alpha$  y  $S$  son las constantes de absorción y dispersión,

respectivamente. Así, es posible calcular la función Kubelka-Munk a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa. El modelo KM es de gran importancia en muchas áreas de investigación aplicada y se ha utilizado para describir las propiedades ópticas de recubrimientos decorativos y protectores, pinturas, papel, polímeros pigmentados, fibras de lana, aislamiento térmico, sistemas biológicos, física médica y física atmosférica [27].

La espectroscopía de reflectancia difusa, es sumamente importante porque a través de ella también es posible determinar el valor de la banda prohibida o band gap ( $E_g$ ) de una muestra sin ambigüedad. La determinación de  $E_g$  en materiales es importante para obtener las bases de la física del estado sólido y estimar la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia llena y la parte inferior de la banda de conducción vacía (ver Figura 12). El intervalo de banda es la cantidad mínima de energía necesaria para un electrón de liberarse de su estado de enlace. Cuando se cumple la energía de banda prohibida, los electrones son excitados a un estado libre y por lo tanto pueden participar en la conducción.  $E_g$  está relacionado a la conductividad eléctrica de los materiales y es una característica importante que determina sus posibles aplicaciones en optoelectrónica. Generalmente no hay banda prohibida en los metales, pero se sabe que el valor de ésta en los aislantes es grande y, que en los semiconductores es típicamente intermedio entre ambos [28].

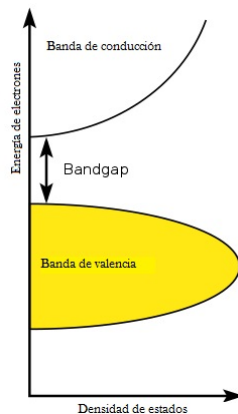


Figura 12: Bandas de energía.

La *ley de Tauc* consiste en un proceso que es ampliamente usado para la determinación del valor  $E_g$ . Consta de la siguiente expresión relacional propuesta por Tauc, Davis and Molt:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (15)$$

en donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia de vibración,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y  $A$ , una constante de proporcionalidad. El valor del exponente  $n$  denota la naturaleza de la transición de la muestra. Se distinguen dos tipos de transiciones: una transición es directa cuando el momento de los electrones y huecos es la misma en la banda de conducción y la banda de valencia, así, un electrón puede emitir un fotón directamente, por otro lado, en una transición indirecta, un fotón no puede ser emitido porque el gasto de energía que sucede cuando se transfiere el momento en forma de fonón a la red cristalina, no deja energía disponible para la emisión de este. En las transiciones directas se distinguen dos casos más:

- *Transiciones directas permitidas:* La energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda  $K_{min}$ , y la energía máxima de la banda de valencia, determinada por el vector de onda  $K_{max}$ , están dispuestas en un mismo punto de la zona de Brillouin, generalmente en el punto  $K = 0$ , es decir,  $K_{min} = K_{max}$ . Las transiciones de los electrones por la banda prohibida ocurrirán antes que nada entre estados energéticos, correspondientes al máximo de la banda de valencia (MBV) y al mínimo de la banda de conducción (mBC), donde el vector de onda  $K$  es cero (ver Figura 12).

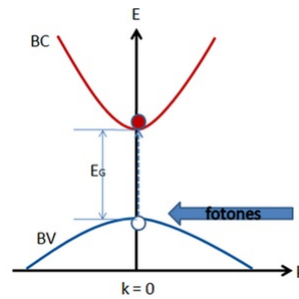


Figura 13: Absorción óptica fundamental para transiciones directas permitidas entre bandas.

- *Transiciones directas prohibidas:* Cuando el vector de onda  $K$  es diferente de cero, entonces la probabilidad de las transiciones ópticas va a depender, tanto del valor de  $K$  como de energía  $E$  de las bandas, tal caso corresponde a la situación mostrada en la Figura 13. Las transiciones de los electrones entre estados energéticos de la banda de valencia y de la banda de conducción, para diferentes valores del vector de onda  $K$  distintos de cero.

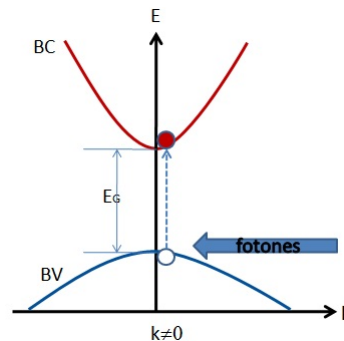


Figura 14: Absorción óptica fundamental para transiciones directas prohibidas entre bandas.

Para una transición directa permitida, el exponente  $n$  en la ecuación (15) es  $n = \frac{1}{2}$ ; para una transición directa prohibida,  $n = \frac{3}{2}$ ; para una transición indirecta permitida,  $n = 2$  y finalmente, para una transición indirecta prohibida,  $n = 3$ . Dado que la transición directa permitida se usa en este trabajo,  $n = \frac{1}{2}$  se usa para las muestras sintetizadas. El espectro de reflectancia difusa adquirido se convierte de acuerdo con la función de Kubelka-Munk, ecuación (14). Por lo tanto, en la grafica obtenida en la técnica, el eje vertical se convierte en la cantidad  $f(r_\infty)$ , que es proporcional al coeficiente de absorción. La cantidad  $\alpha$  en la

ecuación de Tauc se sustituye con  $f(r_\infty)$ . Así, la expresión relacional (15) se convierte en:

$$[h\nu f(r_\infty)]^2 = A(h\nu - E_g). \quad (16)$$

Usando la función de KM,  $[h\nu f(r_\infty)]^2$  fue trazada contra  $h\nu$ . Se obtiene la curva que traza el valor  $h\nu - [h\nu f(r_\infty)]^2$ , en el eje horizontal  $h\nu$  y en el eje vertical  $[h\nu F(r_\infty)]^2$ . Aquí, las unidades para  $h\nu$  son eV (electrovoltios), y su relación con la longitud de onda  $\lambda$  (nm) se convierte en  $h\nu = \frac{1239,1}{\lambda}$ . Se dibuja una línea tangente al punto de inflexión en la curva graficada y el valor  $h\nu$  en el punto de intersección de la línea tangente y el eje horizontal es el valor  $E_g$  del band gap [29].

En teoría, a bajas energías la absorción  $\alpha$  debería ser 0 y a medida que aumenta la energía de los fotones que inciden sobre el material, se llegaría al valor donde  $\alpha$  se incrementaría bruscamente y luego se mantendría constante (absorción teórica). En realidad esto no ocurre así, sino que el incremento del coeficiente de absorción óptica tiene una pequeña inclinación con pendiente positiva (absorción experimental). Así, en un material libre de defectos, el espectro de absorción termina abruptamente en el espacio de energía y en contraste, en un material amorfo, una cola en el espectro de absorción invade la región de separación. Esta cola en el espectro de absorción hace que el borde de absorción de un material amorfo sea difícil de definir experimentalmente. Estudios teóricos conducen a la conclusión de que el desorden estructural debido a diferentes causas, puede introducir niveles de energía entre la brecha de energía de un material y tiene su contribución en esta inclinación de  $\alpha$ . La brecha de energía en los materiales, ocasionalmente es afectada por la presencia de colas de bandas que tienen distintos orígenes: las hay por la interacción portador-portador, por la interacción portador-impureza, impureza-impureza, por defectos de la red cristalina y por la interacción electrón-fonón. Estas colas afectan la respuesta óptica y eléctrica del material. La absorción óptica en una gran variedad de semiconductores, presenta un crecimiento exponencial con la energía fotónica ( $h\nu$ ) en la región del borde de absorción justo debajo del  $E_g$ . Este crecimiento exponencial fue observado por Urbach en 1953 y es conocido como *colas de bandas o de Urbach*. Esta cola de defectos y la energía asociada con ésta, hace referencia a la energía de Urbach  $E_U$ . Las colas de la banda de valencia y/o banda de conducción aparecen dentro de la brecha de energía  $E_g$  (Figura 15) y los estados energéticos en estas colas están localizados. En el ejemplo de la Figura 16, el coeficiente de absorción óptica se representa en escala logarítmica y se ha sugerido que la parte exponencial del borde de absorción óptica (B) es una evidencia de tales estados localizados. Por lo tanto, la energía de Urbach se calcula trazando  $\ln(\alpha) = E$ . La porción lineal, debajo de la brecha de banda óptica, da el valor de  $E_U$ . El coeficiente de absorbancia  $\alpha$  es proporcional a  $F(R)$ ; por lo tanto, es posible escribir  $\ln[F(R)]$  vs  $E$  [30, 31, 32].

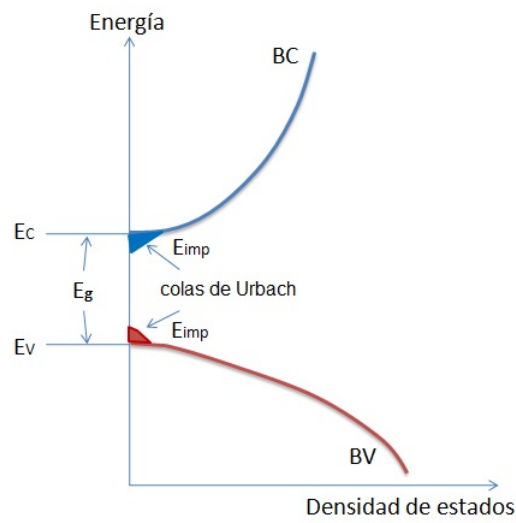


Figura 15: Representación gráfica de las colas de Urbach.

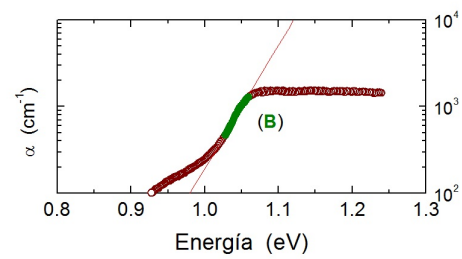


Figura 16: Ejemplo de variación exponencial del  $\alpha$  donde se resalta la dependencia lineal justo debajo del borde de absorción representado en color verde y con la letra **B**.

## 3 Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta una descripción del trabajo llevado a cabo en el desarrollo experimental. El capítulo se divide en tres secciones. En la primera sección se explican las características acerca del método de enfriamiento rápido, el cual fue utilizado para la elaboración de las muestras de este trabajo de tesis. Posteriormente, en la segunda sección se detalla todo el procedimiento seguido para la síntesis de las muestras obtenidas. Finalmente, en la última sección se exponen las características principales de los precursores que han sido utilizados para la fabricación de las muestras.

### 3.1. Método de enfriamiento rápido

La también llamada técnica de fundido y enfriamiento rápido o *melt quenching*, consiste en el rápido enfriamiento de una mezcla obtenida a altas temperaturas ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ). Esta es la primera técnica descubierta para la preparación de vidrios. Este método en general se inicia pesando con precisión, de acuerdo con la composición deseada, los compuestos inorgánicos y se mezclan en un mortero con una maja o molino de bolas en medios de acetona. Los compuestos bien mezclados y secos se colocan en un crisol de platino o alúmina de alto grado de pureza y el crisol se coloca en un horno programable de temperatura controlada para su fusión. La mezcla fundida homogénea se coloca en un molde de aluminio. De esta manera, el vidrio se forma mediante el método de enfriamiento por fusión. En ocasiones, como tratamiento térmico, los vidrios formados se recocen a temperaturas relativamente bajas, aproximadamente a  $500^\circ\text{C}$ , respecto a la temperatura de fundición del vidrio para eliminar las tensiones internas residuales que se producen durante la formación y posterior enfriamiento. En contraste con otras técnicas, ésta presenta grandes ventajas, por ejemplo, que puede ser utilizada para la obtención de materiales tanto amorfos como cristalinos, mediante la variación de las proporciones relativas entre los reactivos precursores. El método de enfriamiento por fusión, es ventajoso para obtener materiales de gran tamaño en comparación con las cerámicas de cristal único o policristalina. Otra ventaja, es que proporciona una buena flexibilidad de composición sobre la deposición química de vapor o el método sol-gel. Este método también tiene ciertas desventajas, por ejemplo, no es adecuado para la preparación de vidrios de ultra alta pureza que se utilizan en sistemas de comunicaciones ópticos ya que ciertas impurezas del crisol o de los materiales del horno también se agregan al vidrio durante este método [16]. Con esta técnica, el proceso de solidificación debido al choque térmico, alcanza velocidades de enfriamiento del orden de  $10^2$  K/s, lo cual evita que los procesos, tales como transformaciones de fase, se produzcan en muy cortos periodos de tiempo, en los cuales la reacción es favorable termodinámica y cinéticamente.

### 3.2. Síntesis de muestras

En el presente trabajo y de acuerdo a los objetivos planteados, se eligió la técnica de enfriamiento rápido debido a algunas de sus ventajas, como bajo costo y ahorro en el tiempo de síntesis. Se sintetizó un total de 28 muestras del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ , empleando como precursores en polvo  $V_2O_5$  (Pentóxido de Vanadio),  $CuCl_2$  (Cloruro Cúprico) y  $CdO$  (Óxido de Cadmio) de la marca Sigma Aldrich con pureza de 98, 99 y 99.5 % respectivamente. Las composiciones seleccionadas se presentan en la Tabla 1. Las muestras obtenidas se diferencian entre sí debido a las proporciones relativas entre los reactivos que las conforman. Se puede observar en dicha tabla que las muestras fueron ordenadas y etiquetadas de acuerdo a su variación en cuanto al contenido de  $V_2O_5$ , además presenta los porcentajes en peso de cada reactivo. En la primera columna, se encuentra el número de grupo al cual pertenecen las muestras, la organización de estos grupos se explicará más adelante. En la segunda columna se observa la etiqueta designada para cada muestra, en la tercera, cuarta y quinta columna, el porcentaje de peso total que hay de  $V_2O_5$ ,  $CuCl_2$  y  $CdO$ , respectivamente. Para la representación gráfica del contenido en porcentaje en peso de las muestras, es útil el uso de un diagrama de Gibbs (Figura 17).

Cada reactivo fue pesado por separado en una balanza analítica con precisión de  $\pm 0.001$  gr (Figura 18a), en las proporciones requeridas para obtener cada muestra con una masa total de 5 gramos. Cada reactivo se depositó en un crisol de porcelana y con la ayuda de una espátula de acero inoxidable se mezclaron para obtener un contenido homogéneo (Figura 18b). Posteriormente el crisol se colocó dentro de una mufla que se encontraba precalentada a  $1200^\circ\text{C}$  y se mantuvo dentro durante un tiempo de 30 minutos (Figura 18c). Una vez transcurrido dicho intervalo de tiempo, la muestra en estado líquido se vertió rápidamente en un molde de acero inoxidable en equilibrio térmico a temperatura ambiente (Figura 18d). Después de pocos minutos la muestra ya se encontraba solidificada y se colocó en una bolsa para muestras de laboratorio con la etiqueta correspondiente.

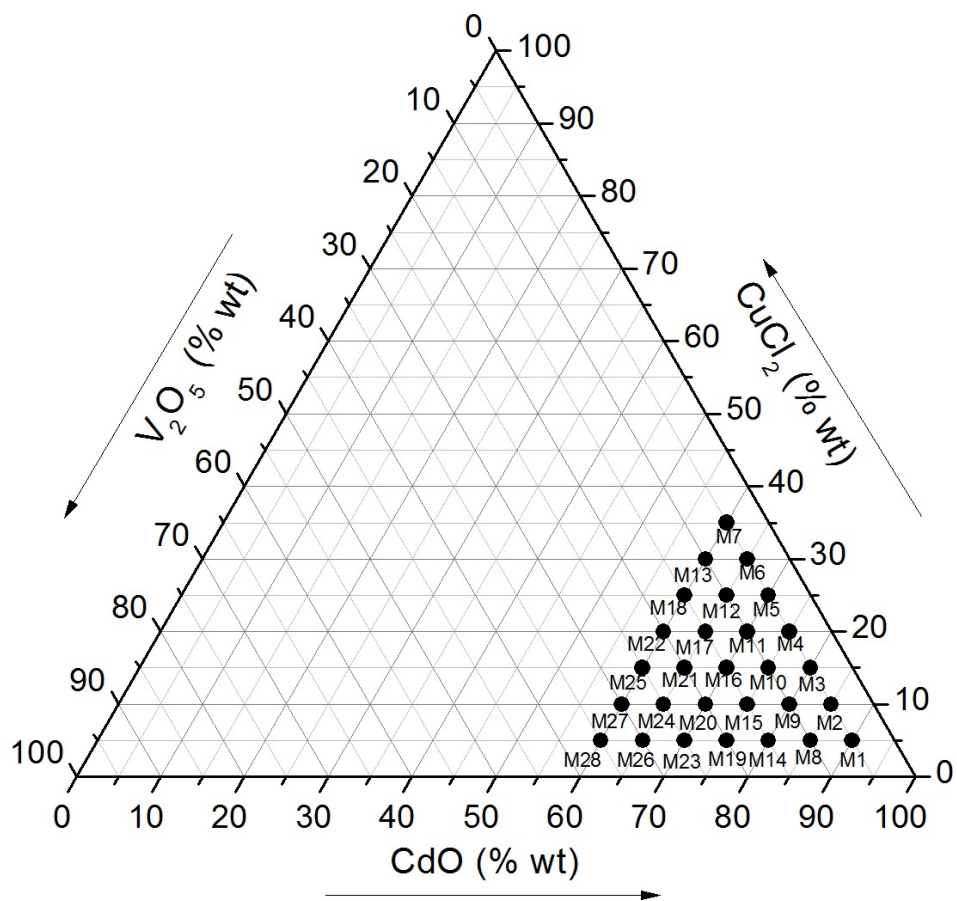


Figura 17: Triángulo de Gibbs. Muestra las proporciones empleadas de cada reactivo.

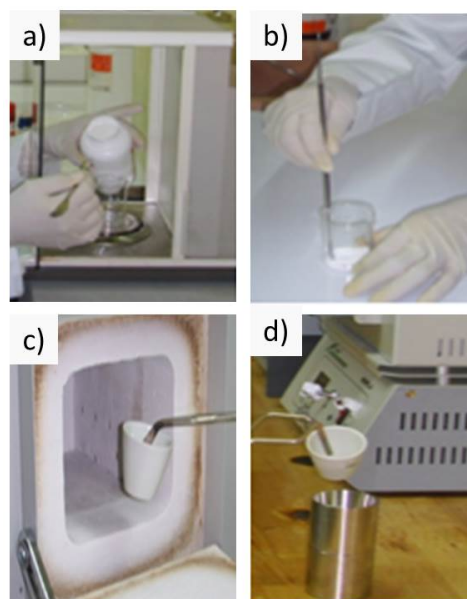


Figura 18: Síntesis de las muestras obtenidas.

Tabla 1: Proporciones en peso (%wt) y etiqueta correspondiente

Grupo	Etiqueta	$V_2O_5$ (% wt)	$CuCl_2$ (% wt)	$CdO$ (% wt)
1	M1	5	5	90
	M2	5	10	85
	M3	5	15	80
	M4	5	20	75
	M5	5	25	70
	M6	5	30	65
	M7	5	35	60
2	M8	10	5	85
	M9	10	10	80
	M10	10	15	75
	M11	10	20	70
	M12	10	25	65
	M13	10	30	60
3	M14	15	5	80
	M15	15	10	75
	M16	15	15	70
	M17	15	20	65
	M18	15	25	60
4	M19	20	5	75
	M20	20	10	70
	M21	20	15	65
	M22	20	20	60
5	M23	25	5	70
	M24	25	10	65
	M25	25	15	60
6	M26	30	5	65
	M27	30	10	60
	M28	35	5	60

### 3.3. Características de reactivos utilizados

El objetivo de la presente sección es destacar las características más importantes de cada reactivo utilizado para la elaboración de las muestras pertenecientes al sistema  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ . Esta sección se encuentra dividida en tres subsecciones, en donde cada una corresponde a una breve descripción de los tres compuestos utilizados para la fabricación de las muestras. La primera subsección está dedicada al compuesto  $CuCl_2$ ; la segunda, al  $V_2O_5$  y la tercera subsección al compuesto  $CdO$ .

#### 3.3.1. Cloruro de cobre

El cloruro de cobre puede ser bivalente, con la fórmula molecular  $CuCl_2$ , y monovalente, con la fórmula  $CuCl$ . Naturalmente, debido a su diferente composición cuantitativa, tienen diferentes propiedades y campos de aplicación, por lo tanto, los métodos para la síntesis de estas sustancias también difieren. En condiciones naturales este compuesto se encuentra en forma de *ericalcita*, un mineral poco común con la composición química del hidrato cristalino  $CuCl_2 - 2H_2O$  y con aspecto de cristales de color azul, como se muestra en la Figura 19.

Durante la síntesis (sección 3.2), se aplicó en su forma bivalente cuyo punto de fusión es de  $498^\circ C$  y el de ebullición a  $993^\circ C$ . Es soluble en agua. Dado que el cloruro de cobre bivalente tiene un importante significado práctico, el mineral que se encuentra en la naturaleza no es suficiente para satisfacer la demanda del mismo, y por esta razón se han desarrollado numerosos métodos para la síntesis artificial de esta sustancia. El principal método industrial de síntesis del cloruro de cobre bivalente es la reacción de cloración del sulfuro de cobre a alta temperatura ( $300-400^\circ C$ ).

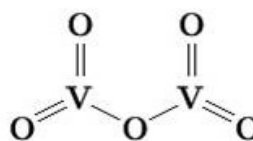


Figura 19: Compuesto cloruro de cobre.

#### 3.3.2. Pentóxido de vanadio

El pentóxido de vanadio es un compuesto químico de fórmula  $V_2O_5$ . Es comúnmente conocido como pentóxido de vanadio y tiene aspecto marrón/amarillo (Figura 20a) y es el compuesto más estable de los que se forman con vanadio. En el  $V_2O_5$ , el vanadio presenta una coordinación tetraédrica ya que se encuentra unido a cuatro átomos de oxígeno. La

estructura que presenta se muestra en la Figura 20b. El compuesto cuenta con un peso molecular de 181.88 g/mol. Su densidad es de 3.357 g/cm<sup>3</sup>. Tiene un punto de fusión de 690°C y de ebullición a 1750°C.



(a) Pentóxido de vanadio. (b) Estructura del compuesto pentóxido de vanadio.

Figura 20: Compuesto  $V_2O_5$ .

### 3.3.3. Óxido de cadmio

Es un óxido metálico cuya fórmula es  $CdO$ . El óxido de cadmio puede tener aspecto de un polvo marrón como se muestra en la Figura 21. Cuenta con una masa molecular de 128.4 g/mol. Su punto de sublimación es de 1559°C si se encuentra en cristales y se descompone a 900-1000°C si es amorfo. La densidad si es amorfo es de 6.9 g/cm<sup>3</sup> y de 8.15 g/cm<sup>3</sup> si es cristal. No presenta solubilidad en agua.



Figura 21: Compuesto óxido de cadmio.

## 4 Resultados y discusión

Las 28 muestras sintetizadas se clasificaron en 6 grupos, con el propósito de identificar fácilmente cada una de ellas. El contenido de  $V_2O_5$  en todas las muestras pertenecientes a un solo grupo se mantiene fijo. Por su parte, el contenido de  $CdO$  y  $Cl_2Cu$  mantienen un cambio decreciente y creciente, respectivamente (ver Tabla 1).

En el presente capítulo se dan a conocer los resultados experimentales que se han obtenido mediante la aplicación de tres técnicas de caracterización. En la primera sección de este capítulo se exponen los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X. Posteriormente, la segunda sección está dedicada a la presentación de los resultados que se han obtenido mediante la espectroscopía Raman. Finalmente, en la tercera sección se presenta el análisis realizado al aplicar la espectroscopía de reflectancia difusa. Cada una de estas tres secciones se encuentra dividida en seis subsecciones en donde se presenta el análisis para cada grupo de muestras. Cada gráfica a continuación presentada, se encuentra acompañada de la representación de las muestras de cada grupo dentro del Triángulo de Gibbs del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ .

### 4.1. Difractogramas de rayos X

Para la caracterización estructural, se realizaron las mediciones mediante la técnica de difracción de rayos X, para determinar la fase cristalina de aquellas muestras del sistema ternario. Las mediciones de difracción de rayos X usando el método de polvos, se realizaron en un difractómetro Bruker D8 Discover con radiación Cu- $K_\alpha$  con longitud de onda  $\lambda=1.54$  Å. El voltaje de aceleración fue de 40 kV con un flujo de corriente de 20 mA. Se usó una velocidad de escaneo de  $0.04^\circ s^{-1}$  para registrar los patrones en el rango de  $2\theta$  de  $20-80^\circ$ . Las muestras pertenecientes a cada grupo se representan en el Triángulo de Gibbs con su respectiva etiqueta. Aquellas de color rojo presentan una estructura cristalina; las azules, las amorfas y las que contienen ambos colores son las muestras que se encuentran en la transición entre ambos estados.

### 4.1.1. Grupo 1

En el Grupo 1 se tiene un total de siete muestras, mantienen fijo el 5% de su peso en contenido de  $V_2O_5$ . En cuanto al contenido de  $CuCl_2$ , el intervalo de variación va del 5% al 35%, aumentando en porcentajes de 5%. Por otro lado, el contenido de  $CdO$  es del 90% al 60%, disminuyéndose en intervalos de 5% de su peso total. La representación de este grupo en el diagrama de Gibbs se muestra en la Figura 22.

De acuerdo con los difractogramas de este grupo, mostrados en la Figura 23, únicamente la muestra M7 presenta estructura cristalina asociada al compuesto  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica de acuerdo a la tarjeta de identificación ID 00-038-0250 de la base de datos. Dicho compuesto cristalino se encuentra asociado a los picos de difracción presentes en  $2\theta \approx 27.07^\circ$ ,  $28.1^\circ$ ,  $32.8^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $39.39^\circ$ ,  $40.67^\circ$ ,  $45.36^\circ$ ,  $50.05^\circ$ ,  $51.11^\circ$ ,  $53.75^\circ$  y  $57.44^\circ$ , que de acuerdo con la ley de Bragg es posible asociarles los índices de Miller (0 2 1), (-2 0 1), (2 2 0), (2 0 1), (1 3 1), (-3 1 1), (-2 2 2), (-3 3 1), (2 2 0), (-1 5 0) y (-3 3 2), respectivamente. El pico con mayor intensidad es aquel indexado con (2 0 1) y con  $2\theta \approx 35.6^\circ$ . Todos los picos de difracción hallados fueron asociados a una fase monoclinica del compuesto  $Cd_2V_2O_7$  con constantes  $a = 7,07950 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,99520 \text{ \AA}$  y  $c = 4,97550 \text{ \AA}$ . Los picos bien definidos en el difractograma de la muestra M7 indica que el producto se puede obtener con gran pureza y bien cristalizado. Para las muestras M1, M2, M3, M4, M5 y M6 no es posible asociarlas a algún compuesto, ya que de acuerdo con su difractograma se observan bandas anchas (aproximadamente alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ ), por lo cual se les considera materiales amorfos.

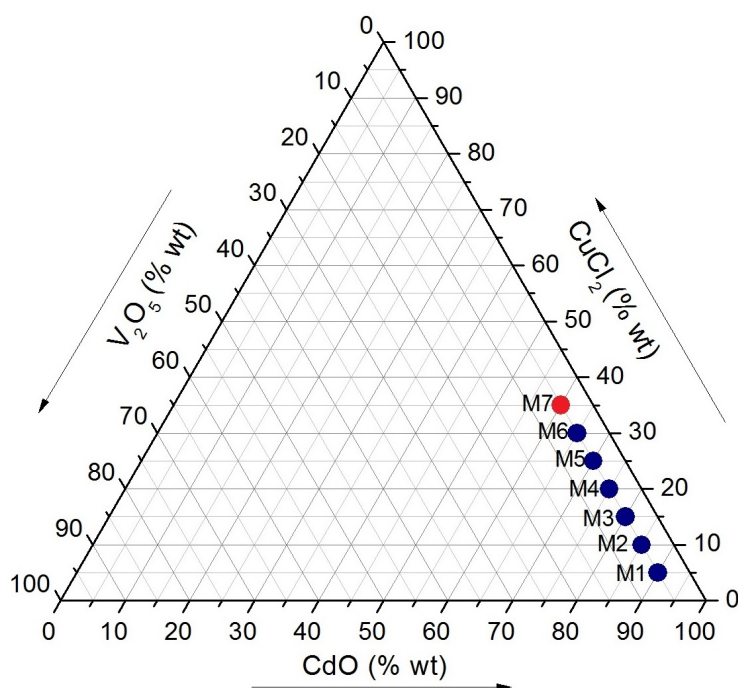


Figura 22: Muestras del Grupo 1.

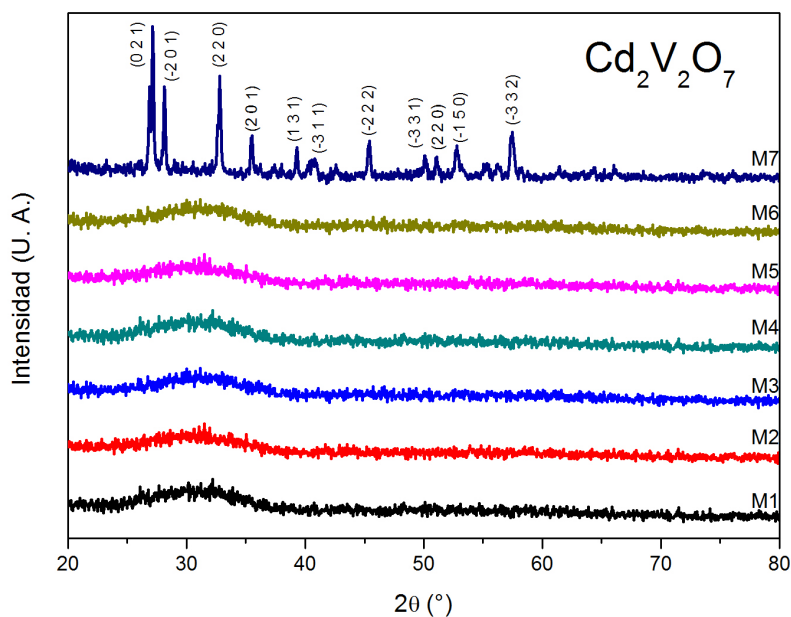


Figura 23: Difractograma correspondiente al Grupo 1.

#### 4.1.2. Grupo 2 y 3

En la Figura 24 se encuentran representadas las seis muestras pertenecientes al Grupo 2 en el diagrama de Gibbs, donde todas contienen el 10% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  de su peso total. La concentración de  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  aumenta del 5% al 30% y el de  $\text{CdO}$  se reduce del 85% al 60% para cada muestra. Por otro lado, son cinco muestras las que conforman el Grupo 3 y se encuentran representadas en el Triángulo de Gibbs de la Figura 25. Las muestras pertenecientes a este grupo mantienen en común el 15% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en su composición, mientras que el  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  y el  $\text{CdO}$ , varían del 5 al 25% y del 60 al 80% en cada muestra, respectivamente.

Los difractogramas pertenecientes a las muestras que conforman el Grupo 2 y 3, se observan en la Figura 26 y 27, respectivamente. En los difractogramas de las muestras de ambos grupos, se puede ver que cuentan con una banda ancha alrededor de  $2\theta = 30^\circ$ , lo que indica un orden de corto alcance característico de los materiales amorfos. Una banda ancha en un difractograma de rayos X indica la reducción en el tamaño de grano y el incremento en la fracción del límite amorfo del grano, conteniendo gran cantidad de defectos estructurales [29].

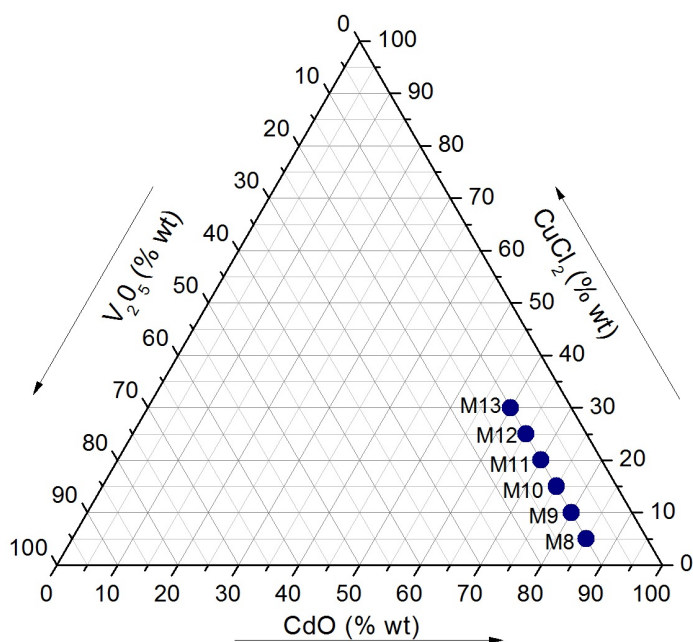


Figura 24: Muestras del Grupo 2.

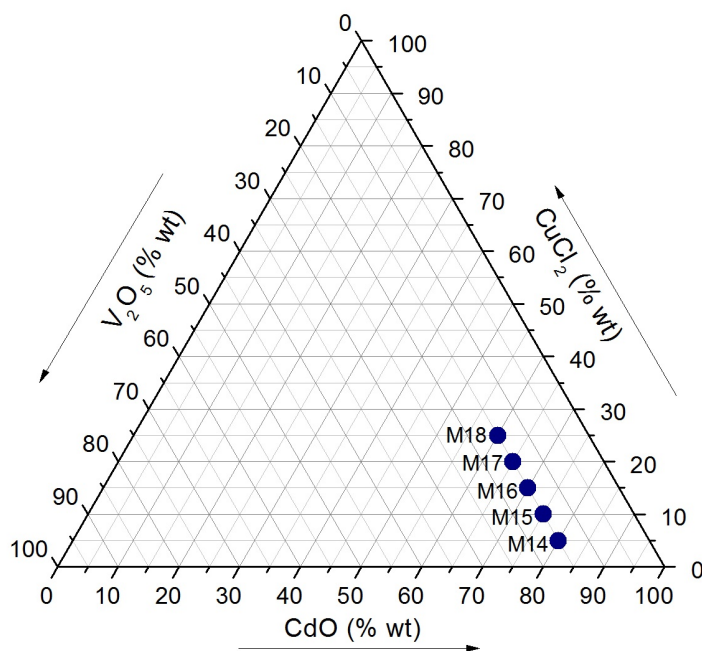


Figura 25: Muestras del Grupo 3.

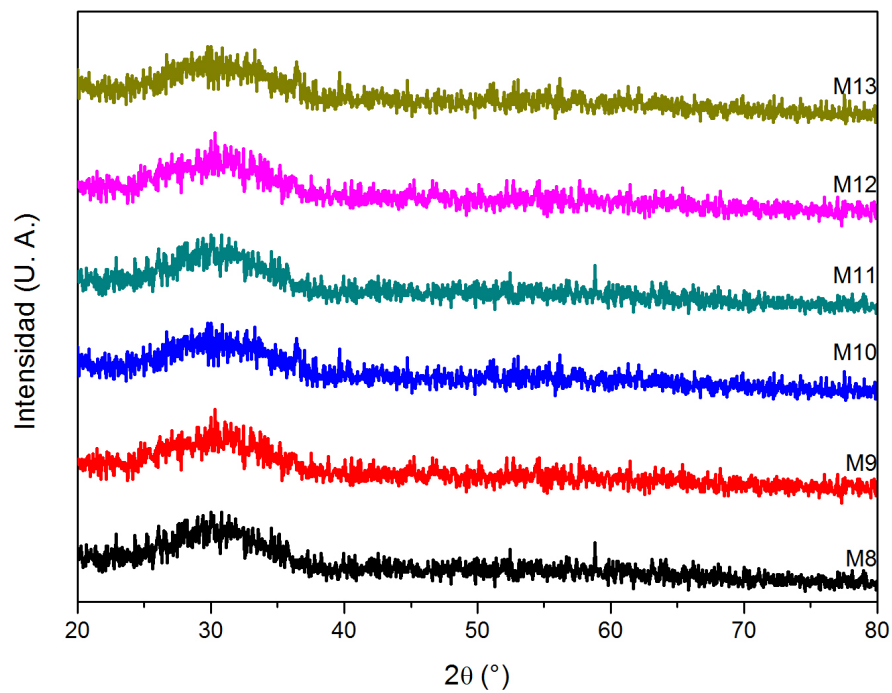


Figura 26: Diffractograma correspondiente al Grupo 2.

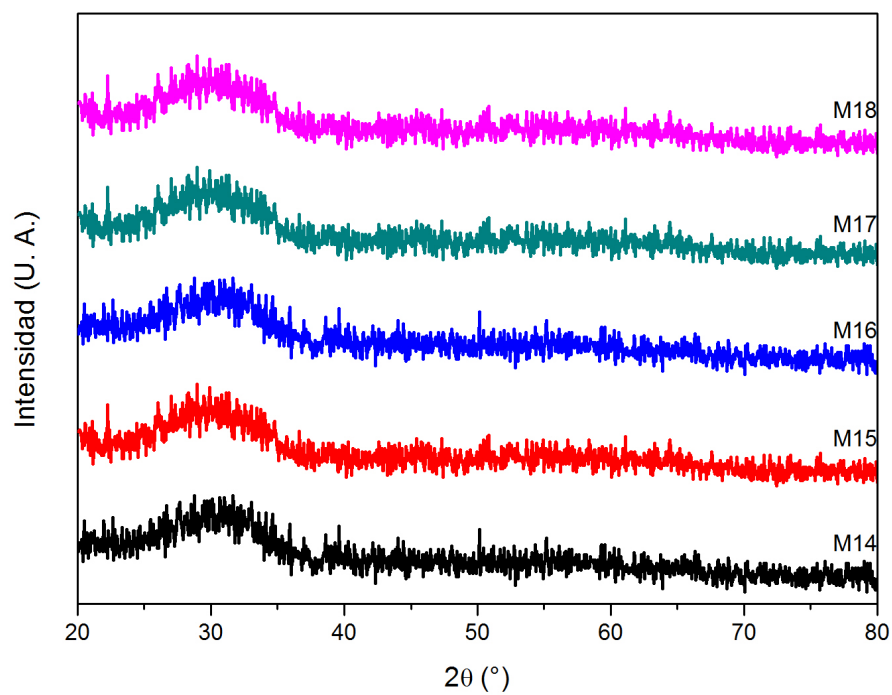


Figura 27: Diffractograma correspondiente al Grupo 3.

### 4.1.3. Grupo 4

El Grupo 4 se encuentra conformado por cuatro muestras y su representación dentro del Triángulo de Gibbs se observa en la Figura 28. Estas muestras se sintetizaron manteniendo fijo el contenido de  $V_2O_5$  en 20% de su peso total. El contenido de  $CuCl_2$  se fue aumentando del 5 al 20% y el de  $CdO$  se redujo del 75 al 60% de muestra en muestra, en porcentajes de 5%.

En la Figura 29 se muestran los difractogramas para las muestras del Grupo 4. Como se puede ver, la muestra M21 tiene picos dominantes, más no completamente definidos en  $2\theta \approx 26.84^\circ$ ,  $27.3^\circ$ , en  $28^\circ$  y uno más en  $32.93^\circ$ . De acuerdo con la ley de Bragg el pico en  $2\theta \approx 26.84^\circ$ , se asocia con los índices de Miller (1 1 1); en  $27.3^\circ$  con (0 2 1); en  $28^\circ$  con (-2 0 1) y en  $32.93^\circ$  con (2 2 1). Estos picos dominantes pertenecen al compuesto cristalino  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica, de acuerdo con la tarjeta de identificación ID 00-038-0250 de la base de datos. La muestra M22 presenta estos mismos picos, en superposición a una banda amplia. Esto indica que parte de la muestra es amorfa y con algunas partes cristalinas en fase monoclinica del  $Cd_2V_2O_7$ . Así, en M21 y M22 se concluye que su estructura está en la transición del estado amorfo y el cristalino. Por otro lado, la muestra M19 y M20, no cuentan con ningún pico bien definido, salvo una banda ancha alrededor de  $2\theta \approx 30^\circ$ . Así, es posible concluir que estas dos muestras son de estructura amorfa. De esta manera, cabe la posibilidad de que el aumento en el contenido de  $CuCl_2$  ha formado muestras con tendencia a estructuras cristalinas.

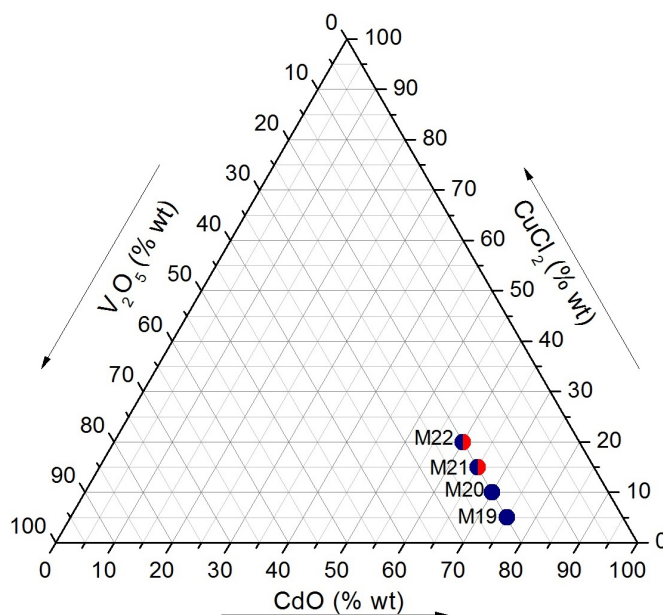


Figura 28: Muestras del Grupo 4.

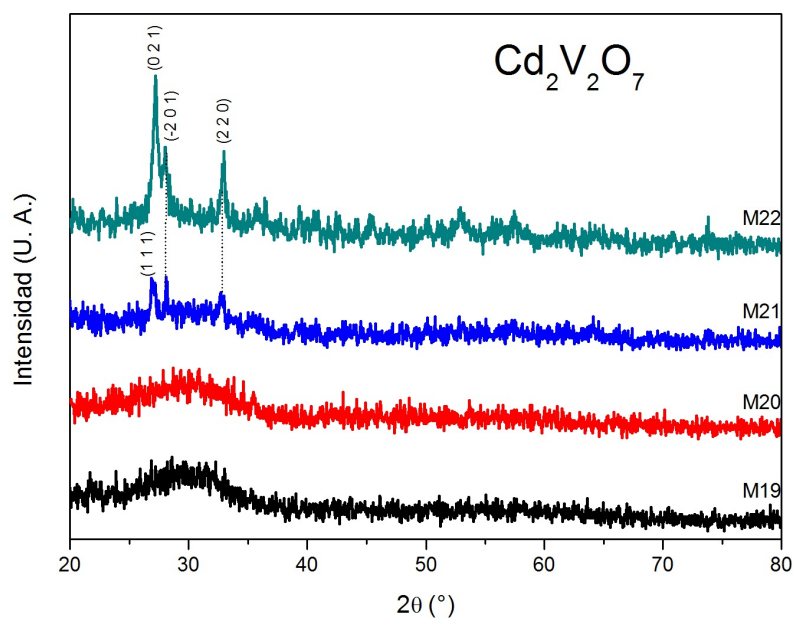


Figura 29: Difractograma correspondiente al Grupo 4.

#### 4.1.4. Grupo 5

El triángulo de Gibbs de la Figura 30 representa las tres muestras que conforman el Grupo 5. Como se puede observar, es fijo el contenido de  $V_2O_5$  en cada una de las muestras, manteniendo todas el 25 % de dicho compuesto en su peso. En cuanto a la cantidad de  $Cl_2Cu$  y de  $CdO$ , se aumentó de 5 al 15 % y disminuyó del 70 al 60 %, respectivamente, en porcentajes de 5 % de su peso total.

Los difractogramas de este grupo se encuentran en la Figura 31. Se observa que las muestras tienen picos de difracción en  $2\theta \approx 27.08^\circ$ ,  $28.04^\circ$ ,  $32.69^\circ$  y  $57.4^\circ$  pertenecientes al compuesto cristalino  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica, de acuerdo con la base de datos del equipo. Sin embargo cabe aclarar que dichos picos están mejor definidos y con mayor intensidad en la Muestra 23, además dicha muestra cuenta con picos en  $2\theta \approx 39.12^\circ$ ,  $45.14^\circ$ ,  $50.06^\circ$  y  $58^\circ$  también asociados al  $Cd_2V_2O_7$ . Así, la muestra M23 es considerada con estructura cristalina y, las muestras M24 y M25 con una estructura que está en la transición entre el estado amorfo y cristalino. Empleando la ley de Bragg, al pico en  $2\theta \approx 27.08^\circ$ ,  $28.04^\circ$ ,  $32.69^\circ$ ,  $39.12^\circ$ ,  $45.14^\circ$ ,  $50.06^\circ$ ,  $57.4^\circ$  y  $58^\circ$  se le asocia los índices de Miller  $(0\ 2\ 1)$ ,  $(-2\ 0\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 0)$ ,  $(1\ 3\ 1)$ ,  $(-2\ 2\ 2)$ ,  $(-3\ 3\ 0)$ ,  $(-1\ 5\ 0)$  y  $(-3\ 3\ 1)$ , respectivamente. Además, es posible observar que la intensidad de los picos en  $2\theta \approx 27.08^\circ$  y  $28.04^\circ$  son los dos predominantes en cada muestra. En la Muestra 23 el pico con mayor intensidad es el que se encuentra en  $28.04^\circ$ , pero de acuerdo a los difractogramas de este grupo es posible deducir que conforme el contenido de  $Cl_2Cu$  aumenta, el comportamiento de ambos picos mencionados se intercambia, es decir, en las muestras con mayor contenido de este compuesto ahora predomina el pico en  $27.08^\circ$ , lo

cual puede indicar que la muestra ha adquirido direcciones preferenciales de orientación. La baja intensidad de los picos de difracción indican degradación de la calidad de la estructura o pérdida de cristalinidad del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ .

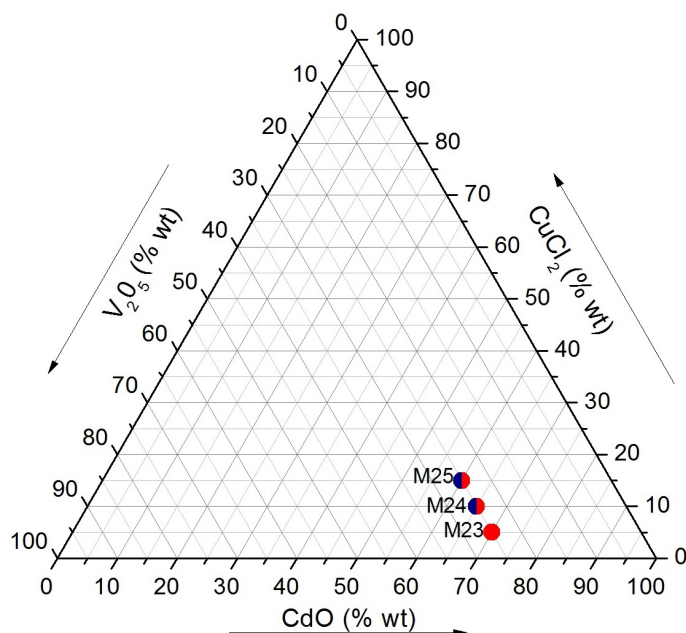


Figura 30: Muestras del Grupo 5.

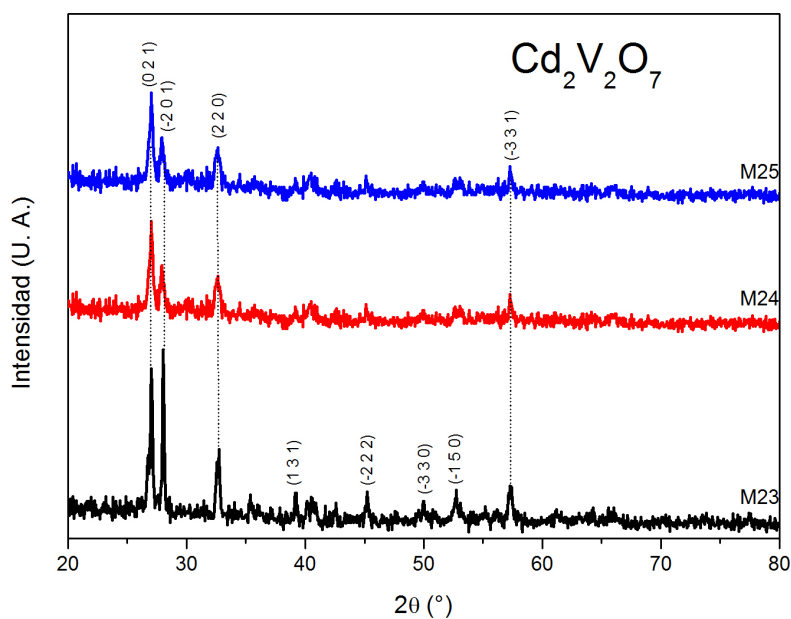


Figura 31: Difractograma correspondiente al Grupo 5.

#### 4.1.5. Grupo 6

Finalmente, en la Figura 32 se representan las tres muestras que constituyen el Grupo 6. El contenido de  $V_2O_5$  es el mismo para la muestra M26 y M27, ocupando el 30 % del peso total de cada una y en la muestra M28 este reactivo ocupa el 35 %. En cuanto al contenido de  $CuCl_2$ , la muestra M26 y M28 contienen el 5 % de su peso total y la muestra M27 el 10 %. Finalmente, el contenido de  $CdO$  ocupa el 65 % en la muestra M26 y el 60 % para las muestras M27 y M28.

Finalmente, en los difractogramas de la Figura 33, en las muestras M26 y M28 se hallan picos bien definidos en  $2\theta \approx 27.12^\circ$ ,  $28.17^\circ$ ,  $32.78^\circ$ ,  $35.47^\circ$ ,  $39.20^\circ$ ,  $40.67^\circ$ ,  $45.44^\circ$ ,  $50.15^\circ$ ,  $51.01^\circ$ ,  $52.74^\circ$  y  $57.74^\circ$  que corresponden a los índices de Miller (0 2 1), (-2 0 1), (2 2 0), (2 0 1), (1 3 1), (-3 1 1), (-2 2 2), (-3 3 1), (2 2 0), (-1 5 0) y (1 5 1), respectivamente, de acuerdo con la ley de Bragg. Dichos picos fueron asociados a la estructura cristalina  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica de acuerdo con la tarjeta de identificación ID 00-038-0250 de la base de datos del equipo. Así, es posible afirmar que tanto la muestra M26 como la muestra M28, poseen una estructura ordenada o bien, cristalina. Por otro lado, la muestra M27 únicamente cuenta con picos de difracción de menor intensidad definidos en  $27.12^\circ$ ,  $28.17^\circ$  y  $32.78^\circ$  también pertenecientes a la estructura cristalina del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ , como se ha mencionado anteriormente. Así, se ha deducido que la muestra M27 tiene una estructura que se encuentra entre el estado amorfo y el cristalino.

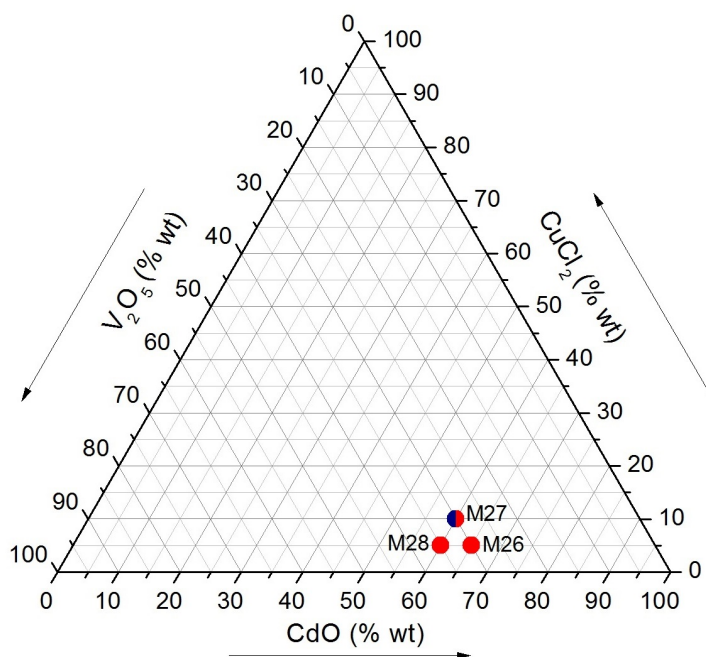


Figura 32: Muestras del Grupo 6.

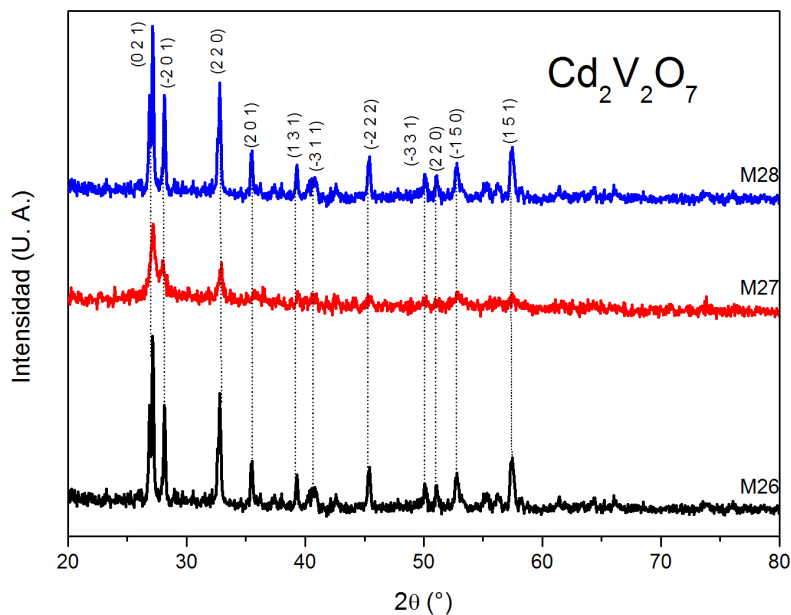


Figura 33: Difractograma correspondiente al Grupo 6.

La difracción de rayos X fue la primera técnica de caracterización empleada, sin embargo hasta aquí ya es posible concluir de manera parcial que se ha delimitado la zona de formación de vidrios del sistema ternario. Las muestras con estructura amorfa son aquellas cuyo contenido de  $V_2O_5$  varía entre 5 y 20 % de su peso, entre 60 y 90 % para el  $CdO$  y entre 5 y 30 % para el contenido de  $CuCl_2$ .

Dado que el compuesto encontrado en las estructuras cristalinas es  $Cd_2V_2O_7$  se ha creado una visualización de su estructura. La Figura 34 muestra el resultado de dicha simulación, la cual fue generada a través del software VESTA. De acuerdo a la tarjeta de identificación con ID 00-038-0250 de la base de datos del equipo y asociada al compuesto antes mencionado, la celda unitaria del  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica cuenta con un volumen igual a  $308.425376 \text{ \AA}^3$  y con parámetros  $a = 7.07 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.99 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.00^\circ$ ,  $\beta = 103.24^\circ$  y  $\gamma = 90.00^\circ$ . El software utilizado no permite la visualización de estructuras amorfas, por lo que no fue posible realizar una simulación de la celda unitaria de compuesto  $Cd_2V_2O_7$  en presencia de  $Cu$ . Además, mediante la técnica de difracción de rayos X no fue posible hallar compuestos con  $Cu$ , incluso en las muestras cuyo porcentaje en el contenido de  $CuCl$  es mayor al 30 %. De acuerdo con la teoría presentada en la Sección 2.2.2, no es posible detectar compuestos cristalinos cuyo contenido en las muestras sea menor al 3 %. Así, se puede entender que los átomos de  $Cu$  no han logrado enlaces que formen unidades cristalinas, cuyo presencia en las muestras sea mayor del 3 %. Por lo tanto se puede concluir hasta este punto, que el contenido de  $Cu$  se mantiene en cantidades minoritarias, actuando como un dopante.

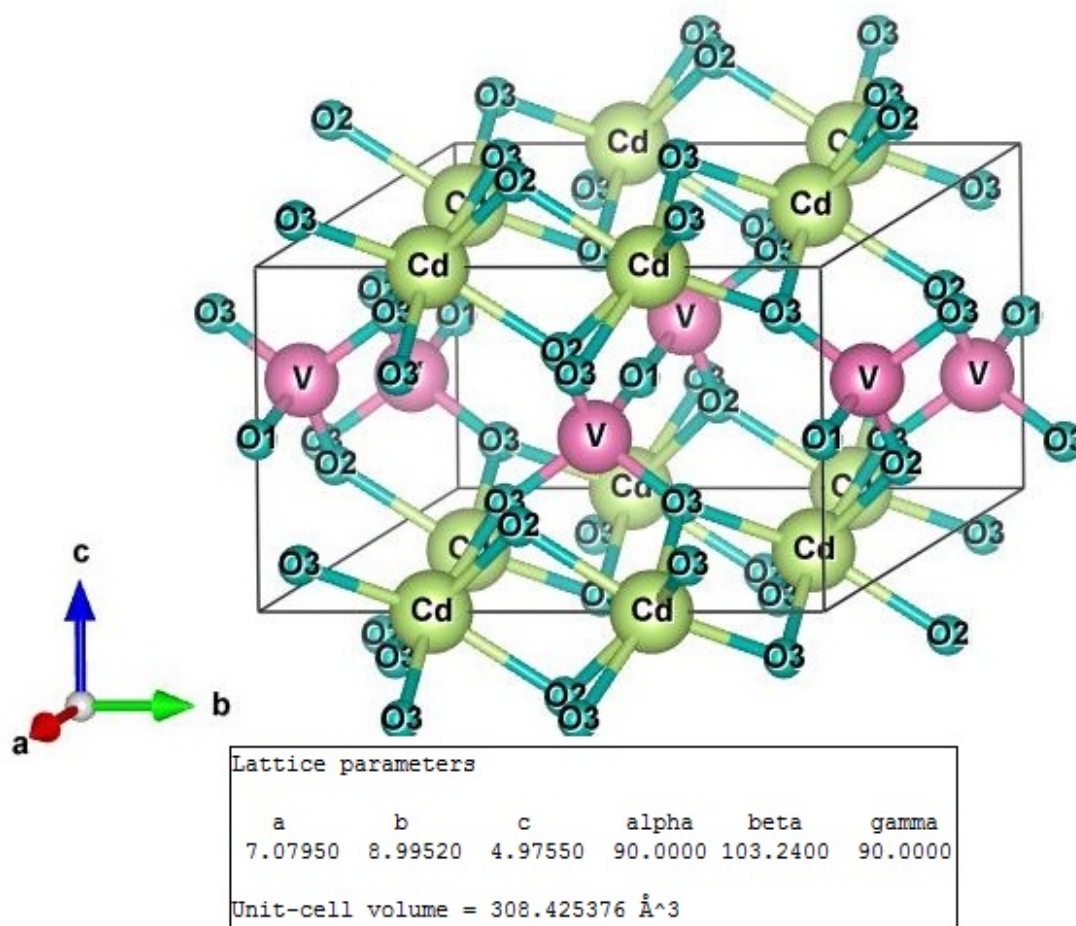


Figura 34: Visualización del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ .

Aunado a la visualización de la estructura cristalina de  $Cd_2V_2O_7$ , se ha calculado el patrón de difracción de dicho compuesto mediante el mismo software, VESTA. Como se puede observar en la Figura 35 los picos principales se encuentran en  $2\theta = 27.09^\circ$ ,  $28.1^\circ$ ,  $32.5^\circ$ ,  $35.2^\circ$ ,  $37.28^\circ$ ,  $39.19^\circ$ ,  $40.28^\circ$ ,  $40.64^\circ$ ,  $40.7^\circ$ ,  $45.35^\circ$ ,  $47.8^\circ$ ,  $50.1^\circ$ ,  $50.7^\circ$ ,  $53.5^\circ$ ,  $53.25^\circ$  y  $57.2^\circ$ . Los picos de difracción que presentaron las muestras con estructuras cristalinas y que de acuerdo a la tarjeta de identificación ID 00-038-0250 pertenecen al compuesto  $Cd_2V_2O_7$  en fase monoclinica, coinciden con los picos obtenidos mediante la simulación, por lo que queda completamente comprobado la formación de este compuesto en las estructuras con orden de largo alcance.

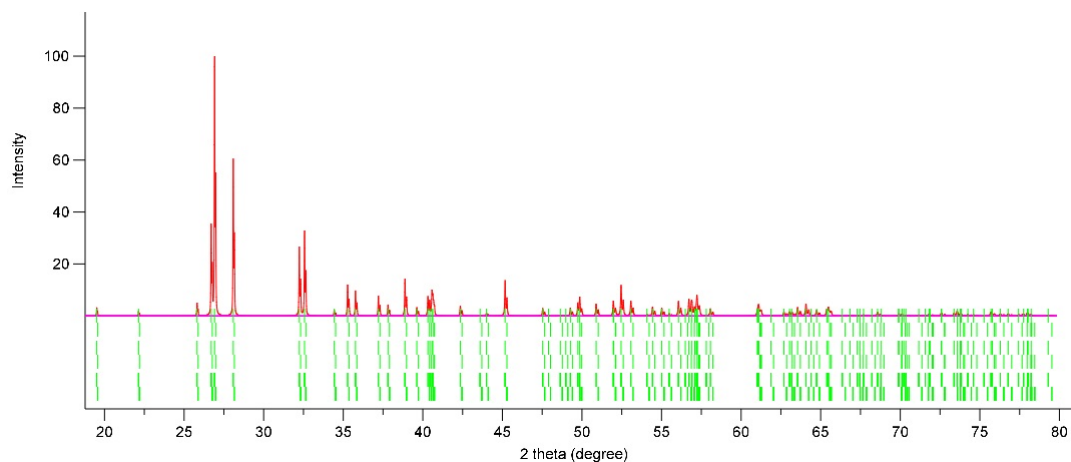


Figura 35: Simulación del patrón de difracción del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ .

En los difractogramas de las muestras que presentaron estructura cristalina del compuesto  $Cd_2V_2O_7$  se observaron tres picos de difracción principales, con las mayores intensidades en  $2\theta \approx 27.07^\circ$ ,  $32.8^\circ$  y  $35.6^\circ$ , asociados a los índices de Miller (0 2 1), (2 2 0) y (1 0 1), respectivamente. En las Figura 36, 37 y 38 se pueden observar dichos planos, cuya simulación fue llevada a cabo en VESTA.

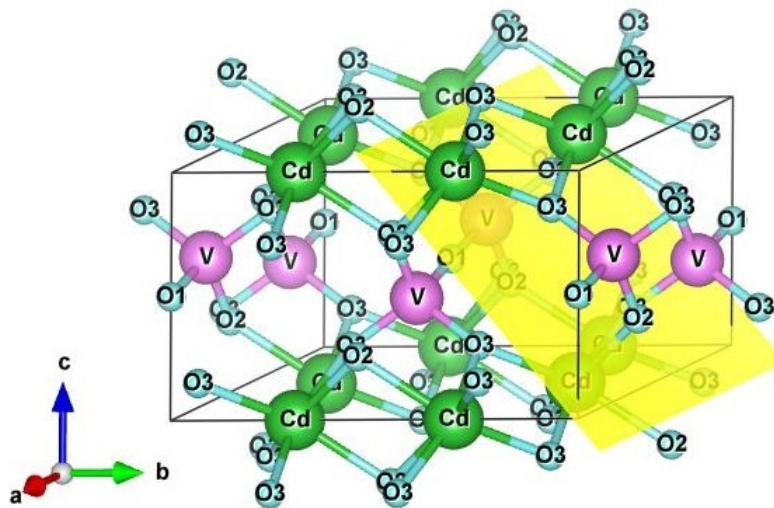


Figura 36: Plano con índices de Miller (021).

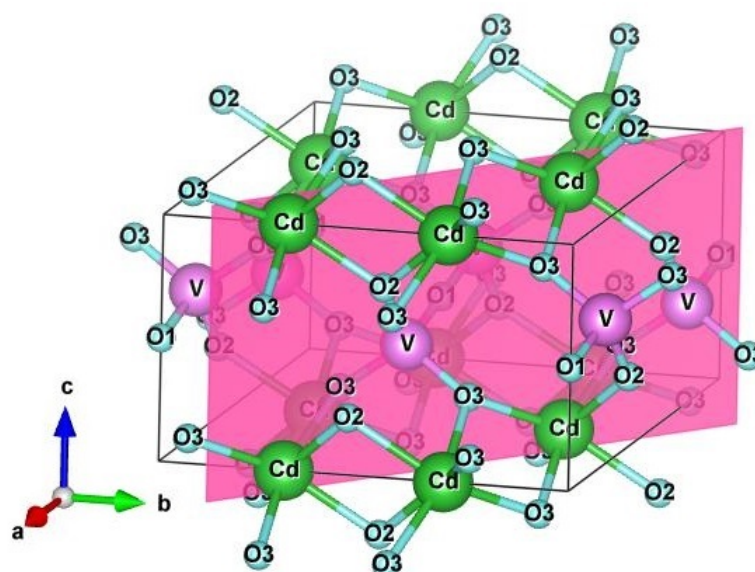


Figura 37: Plano con índices de Miller (220).

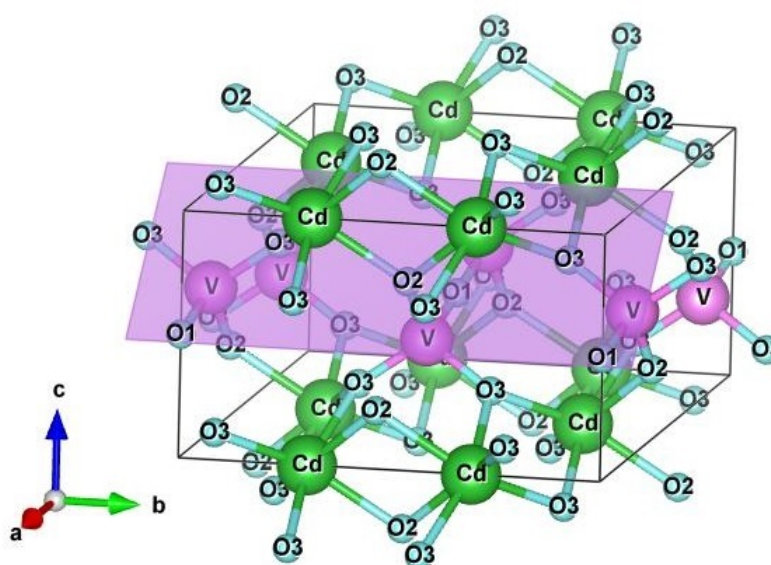


Figura 38: Plano con índices de Miller (101).

## 4.2. Espectros Raman

Se realizaron estudios estructurales utilizando la espectroscopía Raman, esperando encontrar los mismos resultados obtenidos en la técnica de difracción de rayos X. La espectroscopía Raman es una técnica de importancia para el conocimiento de los cambios locales en la estructura de una muestra debido a la incorporación de iones dopantes. Esta técnica fue llevada a cabo en un espectrómetro micro-Raman marca Dilorr LabRam equipado con un detector CCD y usando un láser de  $\text{Ar}^+$  con emisión de 514 nm como línea de excitación. A continuación, se presentan los espectros Raman de las muestras pertenecientes a cada grupo junto a sus representación en el triángulo de Gibbs, y cuyo color corresponde al tipo de estructura encontrada, tal como se mostró en los diagramas de Gibbs presentados en los difractogramas obtenidos en difracción de rayos X de la sección 4.1.

### 4.2.1. Grupo 1

El espectro Raman de las muestras pertenecientes al Grupo 1 y su representación en el Triángulo de Gibbs se presentan en la Figura 39 y 40. Los modos Raman a altas frecuencias que corresponden a los modos vibracionales del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  fueron hallados en 820, 847, 874  $\text{cm}^{-1}$  en la muestra cristalina M1. El modo de vibración en 874  $\text{cm}^{-1}$  es considerado un modo del tipo stretching del enlace V-O, mientras que el modo en 847  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asociado con vibraciones stretching de grupos  $\text{VO}_3$  en iones  $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4+}$ . El modo en 820  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignado a vibraciones del tipo stretching de puentes V-O-V. Finalmente, en la región de bajas frecuencias, los modos de vibración localizados en 484, 356, 311 y 259  $\text{cm}^{-1}$  se han identificado con vibraciones relacionadas con la simetría del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [1, 7, 33, 34]. El modo encontrado en 311  $\text{cm}^{-1}$  está asociado con la unidad  $\text{VO}_2$  [8]. En el espectro Raman de las muestras amorfas M1, M2, M3, M4, M5 y M6, una banda ancha ha sido identificada. La banda, que se encuentra en la zona de frecuencias altas puede ser atribuida a una convolución de los modos en 874, 847 y 820  $\text{cm}^{-1}$  observados en el compuesto cristalino  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , que se da debido al aumento del desorden estructural. Además, es posible observar un desplazamiento en el máximo de intensidad de dicha banda, comenzando con una frecuencia de 851  $\text{cm}^{-1}$  para muestra M1 y terminando en 820  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra M6. Este desplazamiento en la intensidad se produce como consecuencia de la reestructuración en las muestras, disminuyéndose las vibraciones de grupos  $\text{VO}_3$  y adquiriendo mayor número de puentes V-O-V. De esta manera, al igual que en los resultados que se obtuvieron en XRD, únicamente la muestra M7 posee una estructura cristalina, el resto son amorfas.

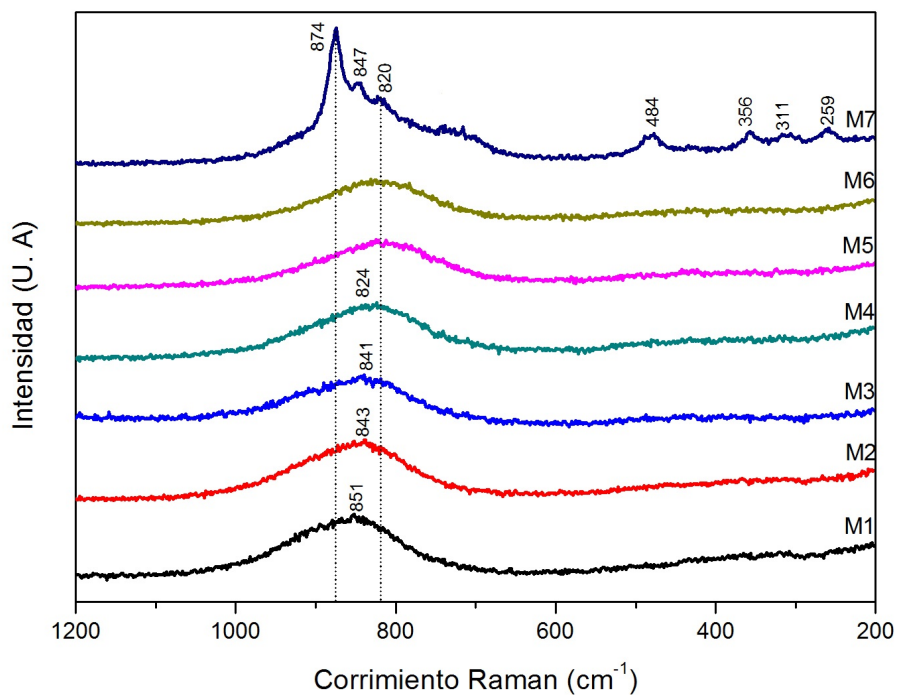


Figura 39: Espectros Raman del Grupo 1.

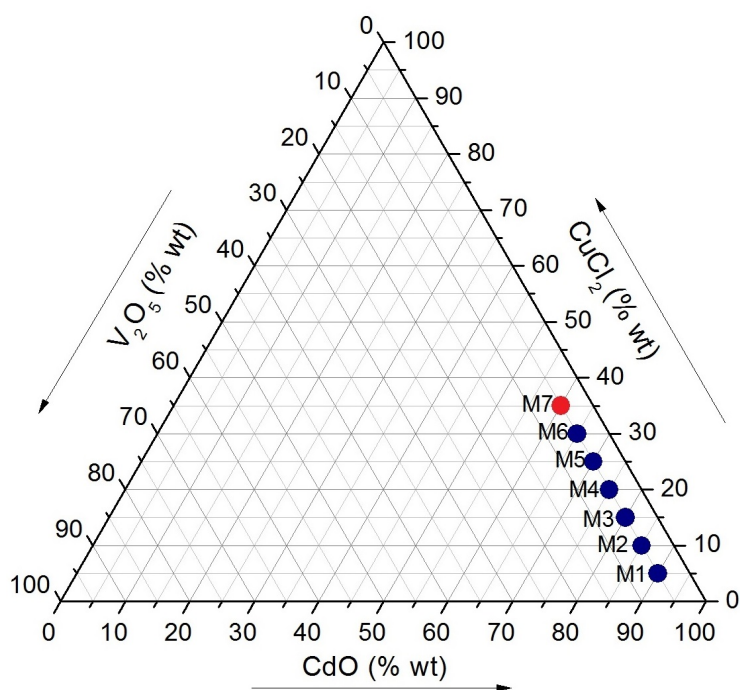


Figura 40: Muestras del Grupo 1.

### 4.2.2. Grupo 2 y 3

En la Figura 41 y 42 es posible observar el espectro Raman de las muestras pertenecientes al Grupo 2 y 3, respectivamente, además de su representación dentro del Triángulo de Gibbs en la Figura 43 y 44. En el espectro Raman de las muestras amorfas M8, M9, M10, M11, M12 y M13 del Grupo 1, es posible identificar una banda ancha, lo mismo que en las muestras M14, M15, M16 y M17, del Grupo 2. La banda se encuentra en la zona de frecuencias altas y puede ser atribuida a una convolución de los modos en 874, 847 y 820  $\text{cm}^{-1}$  observados en el compuesto cristalino  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , producida por el desorden estructural. En corrimiento del máximo de dicha banda en cada muestra va de 847 a 822  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. El máximo en 847  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asociado con vibraciones de tipo stretching de grupos  $\text{VO}_3$  en iones  $(\text{V}_2\text{O}_7)^{4+}$ , mientras que el máximo en 822  $\text{cm}^{-1}$  se ha asignado a vibraciones stretching de puentes V-O-V del mismo compuesto [1, 33, 34]. Es decir, en las muestras con menor contenido de  $\text{CuCl}_2$  predominan los grupos  $\text{VO}_3$ , mientras que en las muestra con mayor contenido de  $\text{CuCl}_2$  tienen dominio los puentes V-O-V del compuesto  $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Para ambos grupos, la observación significativa en los picos Raman de las muestras es la amplitud y el desplazamiento a una menor frecuencia conforme aumenta el contenido de  $\text{CuCl}_2$ . Al igual que los resultados que se obtuvieron en XRD, todas las muestras pertenecientes a estos dos grupos, tienen una estructura amorfa.

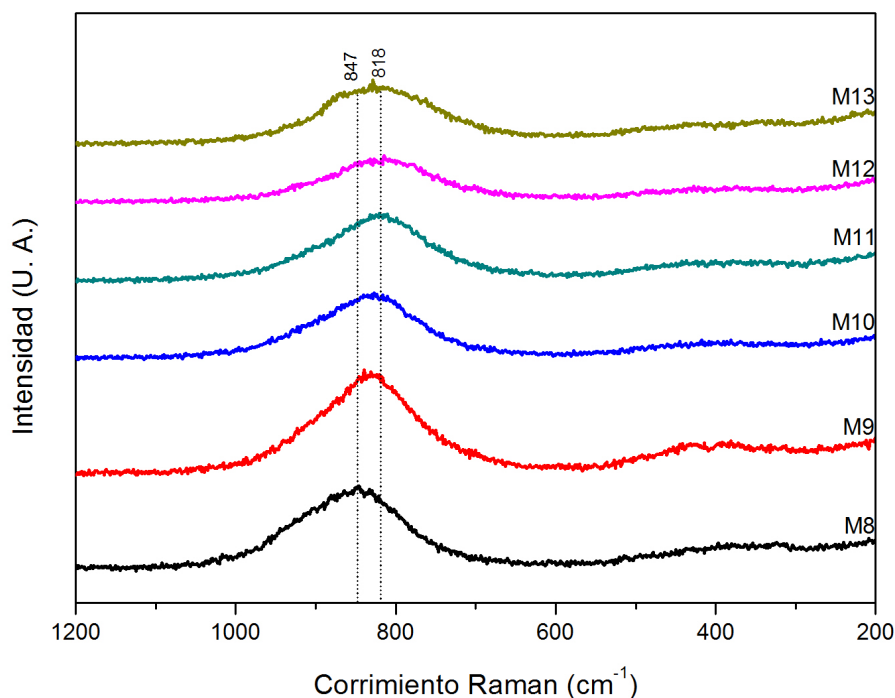


Figura 41: Espectros Raman del Grupo 2.

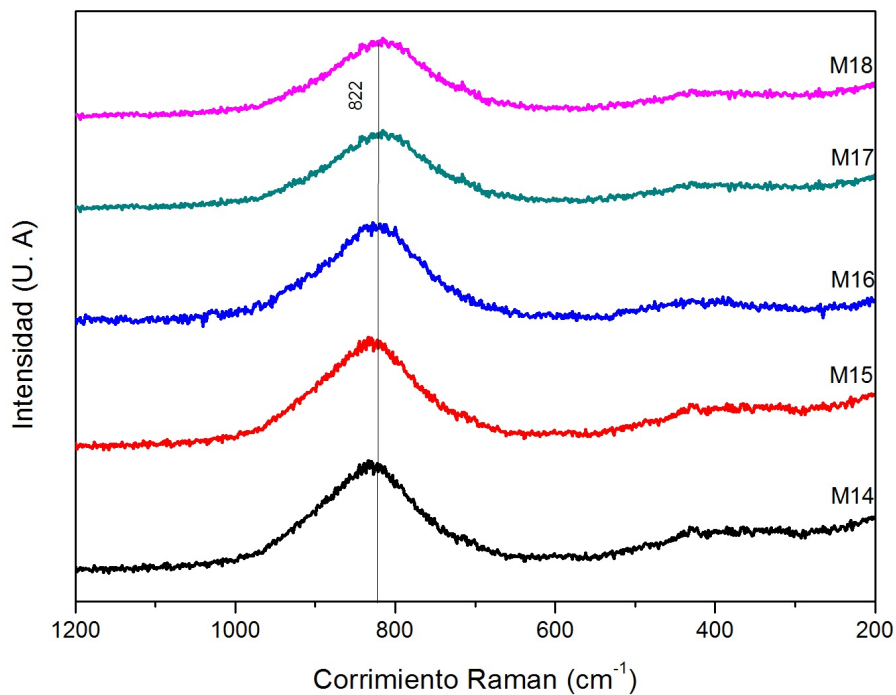


Figura 42: Espectros Raman del Grupo 3.

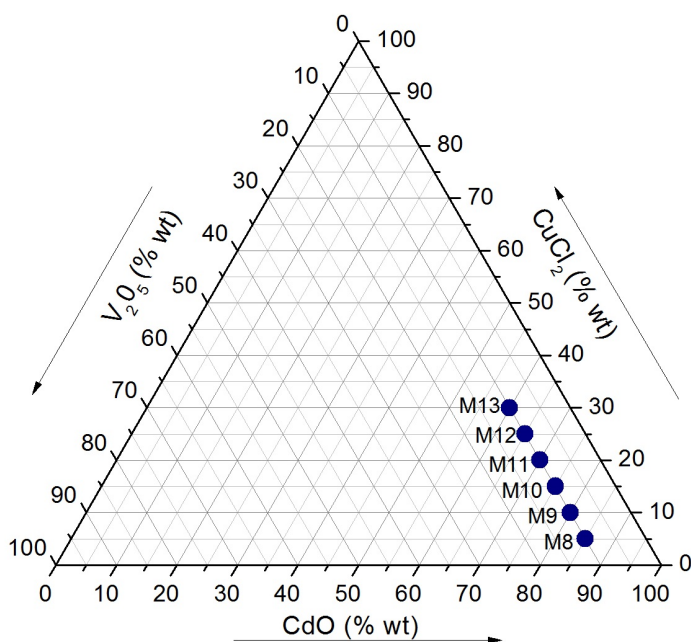


Figura 43: Muestras del Grupo 2.

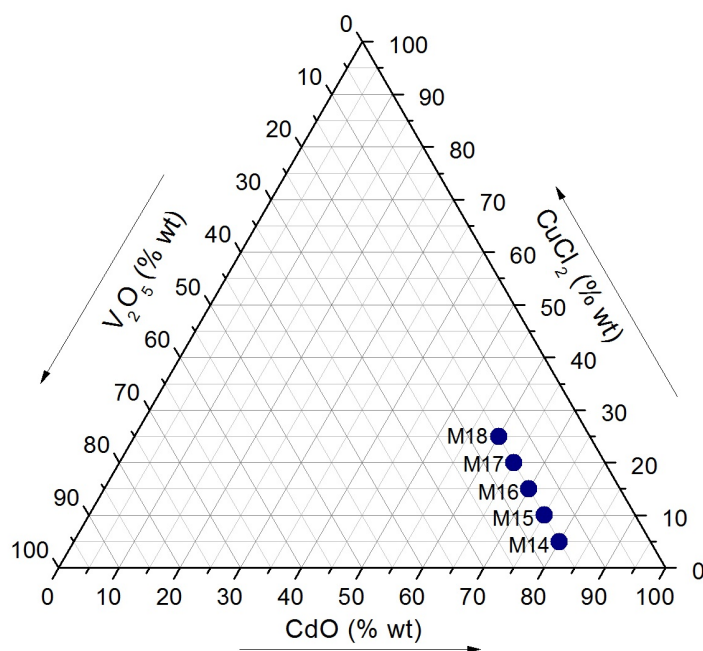


Figura 44: Muestras del Grupo 3.

#### 4.2.3. Grupo 4

En la Figura 45 se puede observar el espectro Raman de las muestras pertenecientes al Grupo 4 junto con la representación de éste grupo en el Triángulo de Gibbs en la Figura 46. Las muestras M21 y M22 presentan un modo bien definido en la zona de altas frecuencias que corresponde a un modo vibracional del compuesto  $Cd_2V_2O_7$  hallado en  $874\text{ cm}^{-1}$ . Este modo es de tipo *stretching* de V-O. En estas muestras también es posible identificar una banda ancha con su máximo en  $822\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda se atribuye a una convolución de los modos en  $843$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  del compuesto cristalino  $Cd_2V_2O_7$ . En la zona de bajas frecuencias, la muestra M21 presenta un pico débilmente definido en  $476\text{ cm}^{-1}$  que ha sido identificado con vibraciones relacionadas con la simetría del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . En la misma zona, tanto en la muestra M21 como en la M22 se observa un pico débilmente definido en  $353\text{ cm}^{-1}$  que de igual manera, se asocia con vibraciones simétricas del éste compuesto [1, 33, 34]. Es por ello que a las muestras M21 y M22 se les considera en la transición entre el estado amorfo y el cristalino, tal como se obtuvo en difracción de rayos X. En los espectros Raman de las muestras M19 y M20 se ha formado una banda ancha en la zona de altas frecuencias con su máxima intensidad en  $822\text{ cm}^{-1}$ , por lo que son consideradas como amorfas.

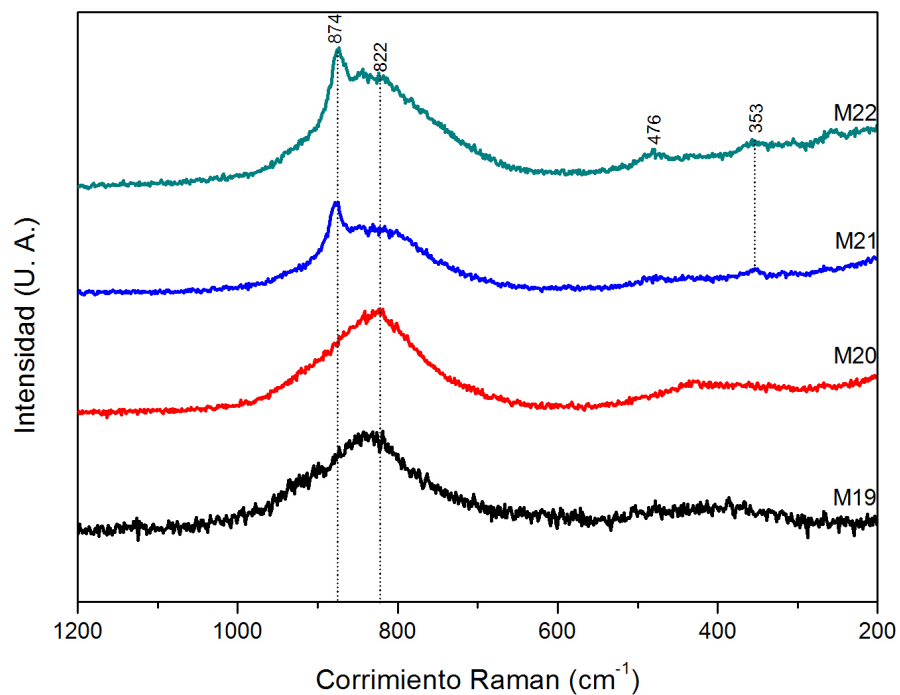


Figura 45: Espectros Raman del Grupo 4.

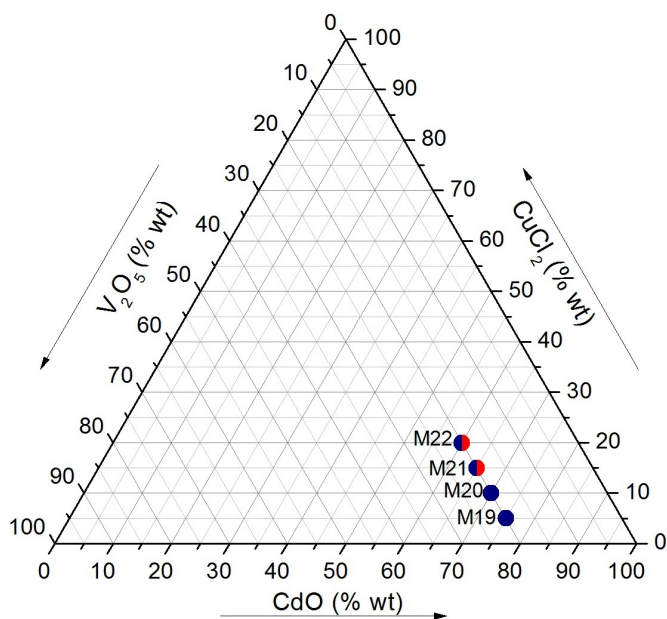


Figura 46: Muestras del Grupo 4.

#### 4.2.4. Grupo 5

Los espectros Raman de las muestras pertenecientes al Grupo 5 y su representación en el Triángulo de Gibbs se encuentra en la Figura 47 y 48, respectivamente. Para las tres muestras de este grupo, en la zona de frecuencias altas se observa un pico en  $873\text{ cm}^{-1}$ . Como se puede observar, dicho pico se encuentra débilmente definido en las muestras M24 y M25 en comparación con el espectro de la muestra M23, el cual está claramente definido. El modo en  $873\text{ cm}^{-1}$  es considerado un modo del tipo *stretching* de V-O del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . La muestra M23 cuenta con un pico en  $843$  y  $820\text{ cm}^{-1}$ , asociados a vibraciones del tipo *stretching* del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . El modo en  $820\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a vibraciones de puentes V-O-V. La muestra M24 y M25 tiene una banda en esta misma zona, la cual se atribuye precisamente a la convolución de las vibraciones del mismo compuesto en  $843$  y  $820\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, en la zona de bajas frecuencias se observa en todas las muestras máximos en  $261$ ,  $353$  y  $478\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo están bien definidos en la muestras M23 pues se presentan como picos, ya que en las muestras M24 y M25 se presentan como pequeñas bandas con su máximo en dichas frecuencias. Los modos localizados en  $261$ ,  $353$  y  $478\text{ cm}^{-1}$  han sido identificados con vibraciones debido a la simetría del  $Cd_2V_2O_7$ , nuevamente. Finalmente, en el espectro de la muestra M23 se observa un pico con su máximo en  $314\text{ cm}^{-1}$ , cuya procedencia es la misma que los modos en las frecuencias recién mencionadas [1, 33, 34]. De acuerdo con esta descripción, es posible asegurar que de este grupo únicamente la muestra M23 posee estructura cristalina, mientras que M24 y M25, una estructura que se encuentra en la transición entre el estado amorfo y el cristalino [29], mismos resultados encontrados mediante la técnica XRD.

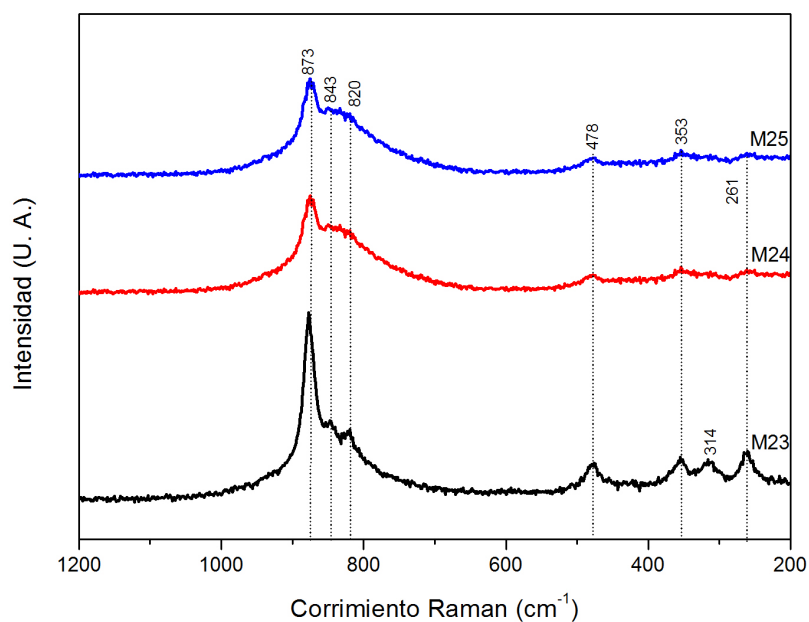


Figura 47: Espectros Raman del Grupo 5.

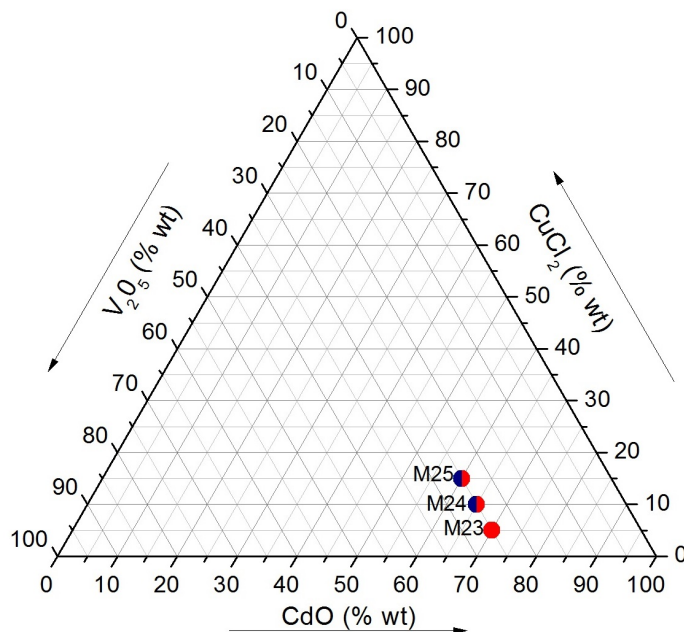


Figura 48: Muestras del Grupo 5.

#### 4.2.5. Grupo 6

En la Figura 49 se muestran los espectros Raman de las tres muestras que conforman el Grupo 6, mientras que su representación dentro del Triángulo de Gibbs se presenta en la 50. Los modos Raman en frecuencias altas que corresponden a los modos vibracionales del compuesto  $Cd_2V_2O_7$  fueron hallados en 818, 847, 874  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras cristalinas M26 y M28. El modo vibracional en 874  $\text{cm}^{-1}$  es considerado un modo del tipo stretching de V-O. El modo en 847  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asociado con vibraciones stretching de grupos  $VO_3$  en iones  $(V_2O_7)^{4+}$  y el modo en 818  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignado a vibraciones del tipo stretching de puentes V-O-V. Se puede observar que la muestra M27 tiene una ligera banda interpretada como la convolución de los modos en 818 y 847  $\text{cm}^{-1}$ . En la zona de bajas frecuencias, los modos en 478, 353, 311 y 261  $\text{cm}^{-1}$  están identificados con la simetría relacionada a las vibraciones de  $Cd_2V_2O_7$  [1, 33, 34]. Para las tres muestras se obtuvo un pico en 478, 353 y 261  $\text{cm}^{-1}$ , pero como se observa en la gráfica, solamente en las muestras M26 y M28 estos picos están bien definidos, mientras que en la muestra M26 se presentan en forma de bandas pequeñas con su máximo en dichas frecuencias. Por otro lado, la muestra M27 no cuenta con el pico en 311  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en las dos muestras restantes sí es posible observarlo, aunque de manera ligeramente definida. Gracias a esta descripción, es posible deducir que la muestra M27 presenta una estructura en la transición entre el estado amorfo y el cristalino. En cambio las muestras M26 y M28 poseen la estructura de un sólido cristalino, tal como se halló en los resultados obtenidos por medio de la técnica XRD.

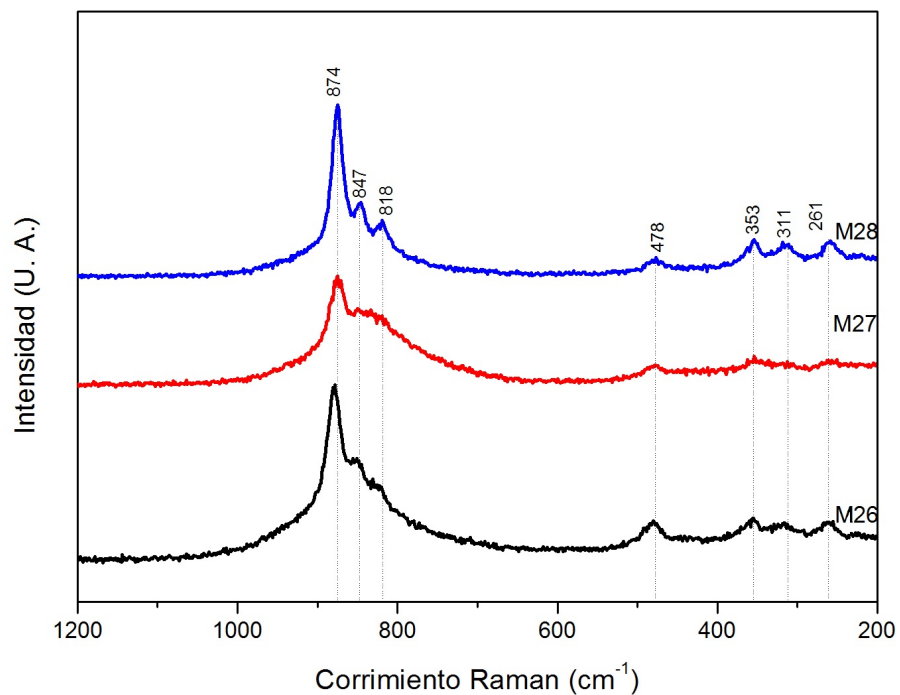


Figura 49: Espectros Raman del Grupo 6.

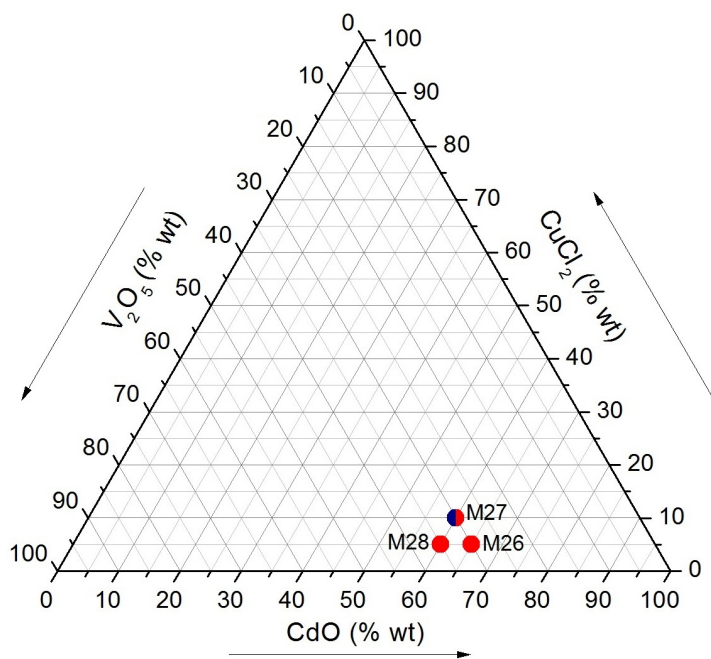
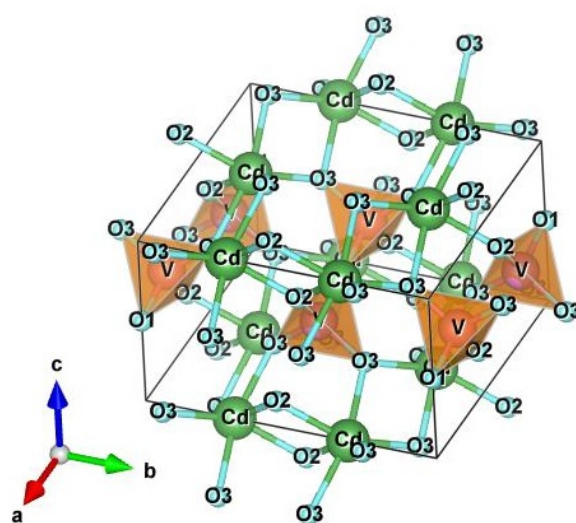
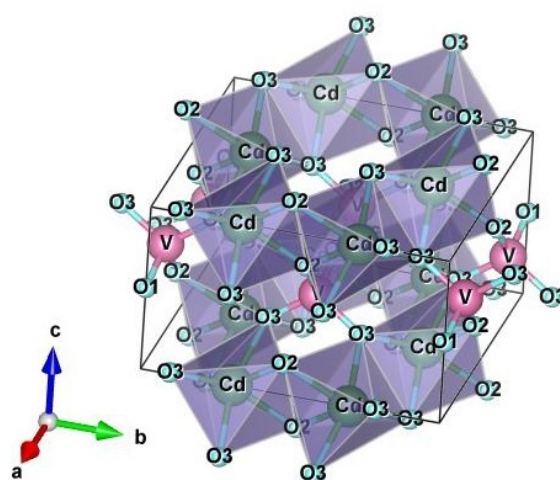


Figura 50: Muestras del Grupo 6.

El compuesto hallado en las muestras sintetizadas fue el  $Cd_2V_2O_7$  y según la teoría, debe presentar  $3 \cdot 11 - 6 = 27$  modos normales de vibración. Tal como se explicó en la Sección 2.2.3, los movimientos vibracionales son asociados a la formación de poliedros y en este caso se puede saber que el compuesto  $Cd_2V_2O_7$  forma dos tipos diferentes de poliedros, con simetría tetraédrica y uno más que adquiere tal forma que es la unión de dos tetraedros, como se aprecia en la Figura 51. El tetraedro se forma con un átomo de vanadio en el centro y cuatro átomos de oxígeno en los vértices, es decir, un tetraedro  $VO_4$ . El segundo poliedro se ha formado con un átomo de cadmio en su centro y seis de oxígeno en los vértices de éste,  $CdO_6$ . La simulación de los poliedros se ha realizado en el software VESTA. Únicamente se realizó el modelado de la celda unitaria del compuesto  $Cd_2V_2O_7$  dado que fue el único observado mediante las técnicas para el análisis estructural.

(a) Tetraedro  $VO_4$ .(b) Poliedro  $CdO_6$ Figura 51: Poliedros formados por el compuesto  $Cd_2V_2O_7$ .

## Zona de formación de vidrios

Es en este punto, cuando se puede delimitar la zona de formación de vidrios del sistema ternario  $V_3O_5 - CuCl_2 - CdO$ , ya que los resultados obtenidos en difracción de rayos X y espectroscopía Raman coinciden completamente. El compuesto hallado en las muestras es el  $Cd_2V_2O_7$ , tanto en aquellas con estructura cristalina, como las que presenta una estructura amorfa. Las 28 muestras sintetizadas se representan en el triángulo de Gibbs de la Figura 52, en donde el color de cada una de ellas se le asignó de acuerdo a su estructura. Como ya se mencionó anteriormente, aquellas de color rojo son las que presentan estructura cristalina, las azules son las que formaron estructura vítrea y las que contiene ambos colores, son las que se encuentran en la transición entre ambos estados. Como se puede observar, la zona de formación de vidrios se encuentra bordeada por una línea de color naranja y se puede notar que está delimitada por aquellas muestras en la que el contenido de  $CuCl_2$  varía entre el 5 y 30 % del peso total en cada muestra; en cuanto al contenido de  $V_2O_5$  esta variación va de 5 a 20 % y finalmente, en el contenido de  $CdO$  la variación va del 60 a 90 %, aproximadamente.

En los resultados de un estudio realizado con anterioridad, se observó que al mezclar diferentes concentraciones de  $V_2O_5$  y  $CdO$  como reactivos, y utilizando el método de fundido con enfriamiento rápido, se produjo una evolución de compuestos de vanadato cristalino a materiales amorfos. Para composiciones químicas con un alto porcentaje en peso de  $V_2O_5$ , se sintetizaron fases cristalinas del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . Por otro lado, el alto porcentaje de  $CdO$  condujo a la formación de materiales amorfos [35]. De acuerdo con el diagrama de la Figura 52, se observa que la relación entre los compuestos  $V_2O_5$  y  $CdO$  en la zona de formación de vidrios del sistema  $V_3O_5 - CuCl_2 - CdO$  presenta el mismo comportamiento que el sistema binario  $V_2O_5 - CdO$  ya mencionado. Así, en este trabajo, se puede notar que cuando los compuestos  $V_2O_5$  y  $CdO$  se encuentran en una relación donde el porcentaje en peso del contenido de  $V_2O_5$  en las muestras está presente en un rango de 5-25 % y el de  $CdO$  en un rango de 60-90 %, la estructura es amorfa.

Es evidente que tanto en la técnica de difracción de rayos X como en la espectroscopía Raman, no fue posible hallar ningún compuesto que contenga  $Cu$ , inclusive su existencia en las muestras sintetizadas podría ser cuestionada. Sin embargo, realizando los cálculos correspondientes se encuentra que el porcentaje molar de  $Cu$  en aquella muestra con el 35 % del compuesto  $CuCl_2$  es de 14.2 % mol. Además, el contenido en peso de  $Cu$  en la misma muestra es de 0.8 gr. Por lo tanto, en las muestras cuyo porcentaje en peso de  $CuCl_2$  es inferior, tanto el porcentaje molar, como el contenido en de  $Cu$  en gramos, resultará todavía menor. La inclusión de  $Cu$  sí está presente, así que de la caracterización estructural se concluye que el  $Cu$  no ha logrado formar enlaces de tal forma que se logren compuestos cristalinos detectables por las dos técnicas de caracterización llevadas a cabo. El efecto en el aumento de  $CuCl_2$  sí es evidente, y en la siguiente subsección se presenta el papel desempeñado por este compuesto.

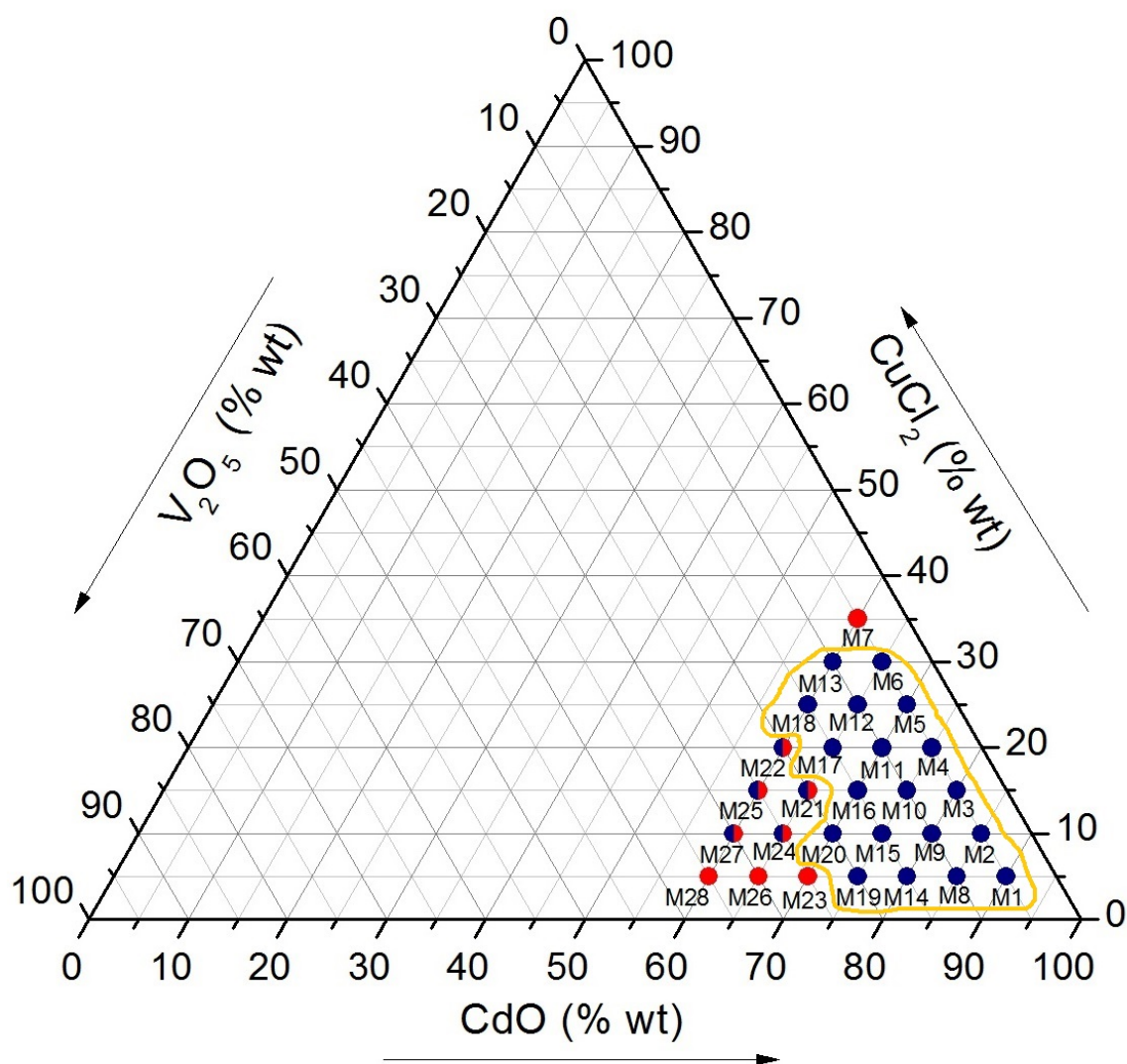


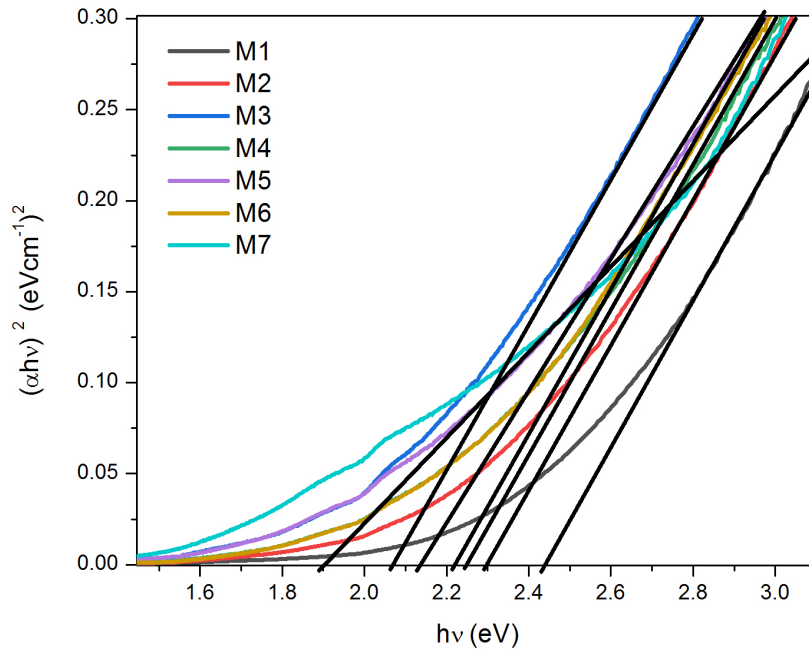
Figura 52: Representación de la zona de formación de vidrios en el triángulo de Gibbs.

### 4.3. Estimación de Band Gap y energías de Urbach

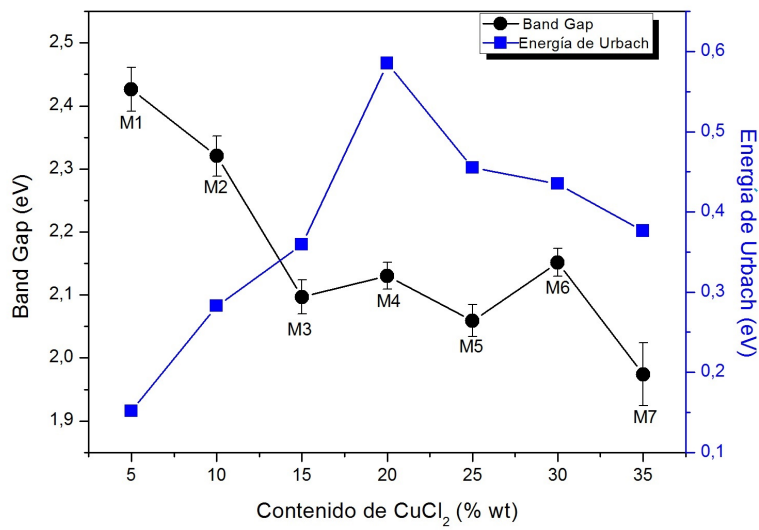
Las mediciones de espectroscopía de reflectancia difusa se realizaron en un espectrofotómetro SP-2 equipado con una esfera integradora. Los espectros se registraron a temperatura ambiente, de 200 a 1700 nm. Un blanco de titanio se utilizó como referencia. Los valores de reflectancia difusa se convirtieron a la función Kubelka-Munk descrita en la Sección 2.2.4. A continuación, se presentan los valores estimados para la energía del band gap  $E_g$  y la energía de Urbach  $E_U$  de las muestras elaboradas, valores encontrados mediante la ley de Tauc y la de Urbach, respectivamente, cuyos procesos están descritos en la sección 2.2.4. Dichos valores se han organizado en la Tabla 2, donde la primera columna muestra el número de grupo; la segunda columna presenta la etiqueta correspondiente a cada muestra; la tercera, el valor estimado de  $E_g$ ; en la cuarta, el error correspondiente a dicha estimación y, finalmente la última columna hace referencia al valor estimado de  $E_U$ . En cada caso se muestran dos gráficas, donde primero se graficó  $\alpha h\nu$  en función de la energía  $(h\nu)^2$ , la línea negra representa la forma en que se realizó el ajuste lineal para hallar  $E_g$  de acuerdo a la ley de Tauc. La segunda gráfica representa el valor de  $E_g$  en el eje vertical izquierdo en color negro para todas las muestras pertenecientes a cada grupo, mientras que en el eje vertical derecho, se representa su valor encontrado para  $E_U$ , en color azul. Ambos valores están en función del contenido de  $CuCl_2$  en porcentajes de peso. Cada gráfica está acompañada con las muestras de cada grupo representadas en el triángulo de Gibbs.

#### 4.3.1. Grupo 1

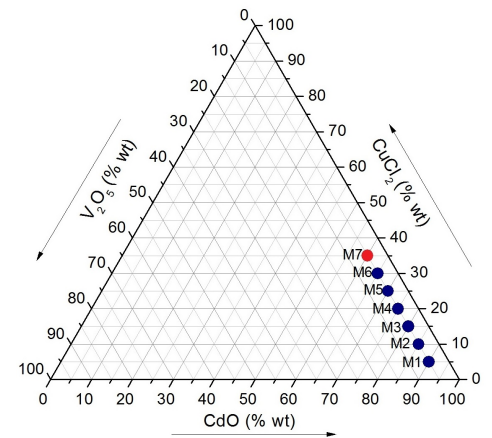
En la gráfica de la Figura 53a se puede observar que el borde de absorción se encuentra aproximadamente entre de 673 y 514 nm, es decir, en la región visible. De ahí que se podría excitar las muestras con longitud de onda dentro de este rango y generar electrones libres. Por otro lado, en la gráfica de la Figura 53, se puede observar que para el conjunto de las siete muestras que conforman el Grupo 1, el rango en donde se encuentra el valor estimado de  $E_g$  es de 1.97 a 2.42 eV y con comportamiento decreciente, mientras que con un comportamiento creciente, la estimación para  $E_U$  se encuentra en un rango de 0.15 a 0.37 eV. Es posible observar que se tiene un comportamiento opuesto, ya que conforme aumenta el contenido de  $CuCl_2$  en las muestras el ancho de la brecha de energía decrece y la magnitud de  $E_U$  asociada el número de defectos incrementa. Esto se justifica asumiendo que los estados de sub-bandas formados entre las bandas de valencia y conducción debido a defectos, son responsables del estrechamiento de la brecha del band gap. Con el aumento del contenido de  $CuCl_2$ , el número de niveles de defectos por debajo de la banda de conducción aumenta hasta tal punto que el borde de la banda se desplaza profundamente hacia el espacio prohibido, reduciendo así la diferencia efectiva entre bandas [31, 9]. El esquema de la formación de la cola de Urbach y la relación con  $E_g$  para las muestras se incluye en la Figura 54. Podemos inferir entonces, que el  $CuCl_2$  podría actuar como generador de defectos dentro de la estructura de las muestras durante el proceso de síntesis.



(a) Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 1



(b) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 1



(c) Muestras del Grupo 1 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 53: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 1.

### 4.3.2. Grupo 2

De la Figura 55a se puede asumir que la absorción de las muestras del Grupo 2 se encuentra en el rango de luz visible, con longitud de onda entre los valores 590 y 720 nm. Para las seis muestras que conforman este grupo, el valor de  $E_g$ , se encuentra entre 1.71 y 2.15 eV, mientras que  $E_U$  está entre los valores de 0.19 y 0.70 eV. Es posible notar en la gráfica de la Figura 55 que conforme el contenido de  $CuCl_2$  aumenta en intervalos de 5% en la concentración de las muestras en este grupo,  $E_g$  va disminuyendo desde el valor de 2.15 eV para la muestra M8 con el menor contenido de  $CuCl_2$ , hasta llegar a 1.71 eV para la muestra que tiene el máximo contenido de este precursor en su composición. En la gráfica, se puede notar que el valor de  $E_g$  aumenta ligeramente de la muestra M9 a M10, sin embargo, la tendencia decreciente se mantiene ya que esta diferencia se encuentra dentro del error experimental. De manera equivalente a la descripción del Grupo 1, el comportamiento opuesto entre  $E_g$  y  $E_U$  se atribuye completamente a los defectos que el  $CuCl_2$  ha introducido en las muestras.

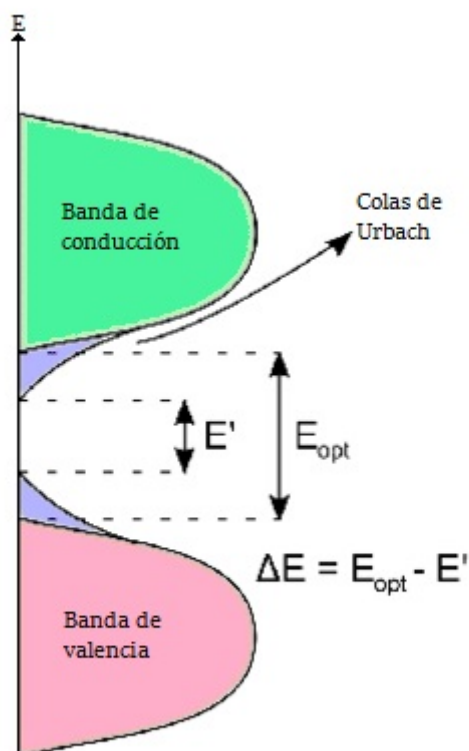
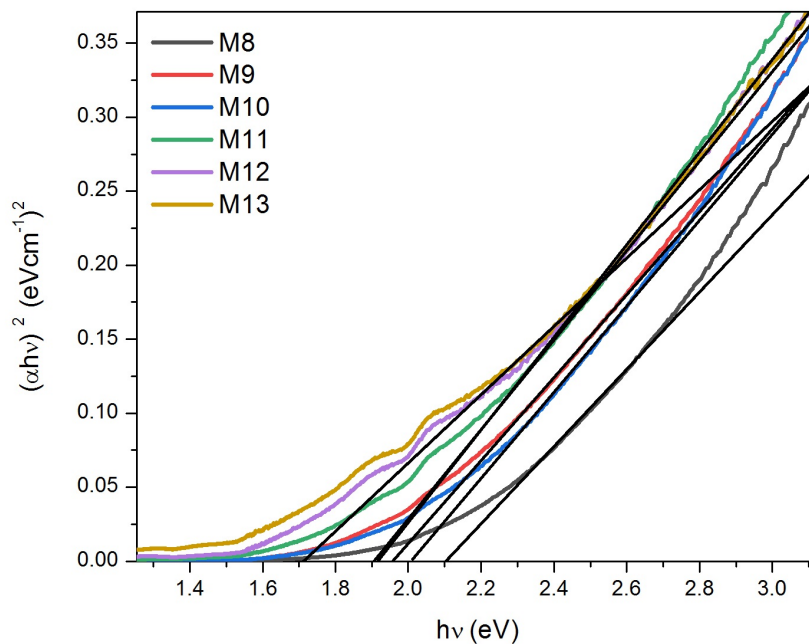
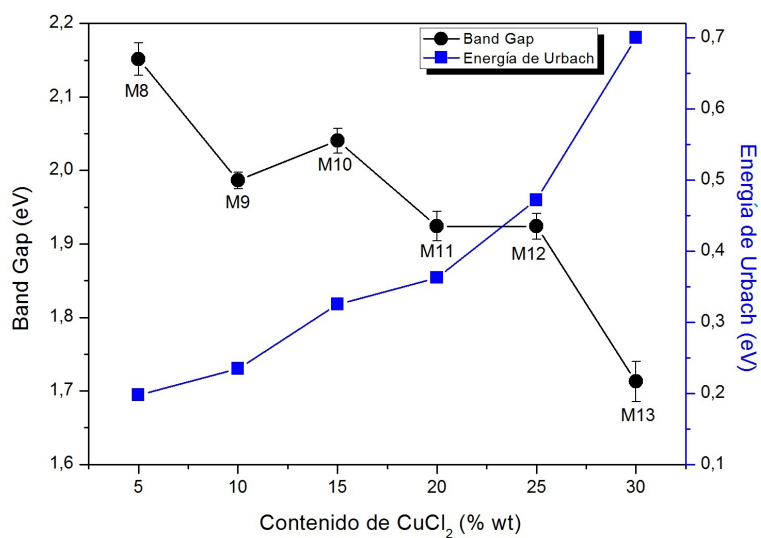


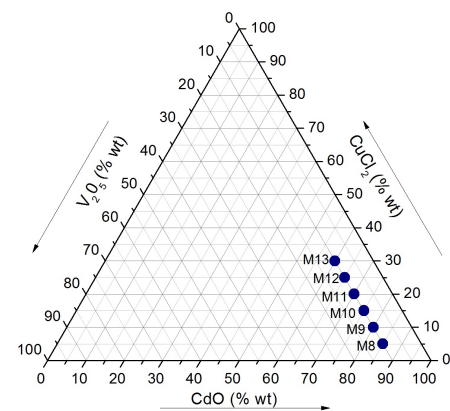
Figura 54: Representación de la ampliación en los bordes de la banda de valencia y conducción, y por tanto en la formación de la cola de Urbach en las muestras sintetizadas, inducido por el aumento en la concentración de  $CuCl_2$ .



(a) Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 2



(b) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 2



(c) Muestras del Grupo 2 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 55: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 2.

### 4.3.3. Grupo 3

Los valores para la longitud de onda de absorción para las muestras del Grupo 3 se encuentran entre los valores 623 y 688 nm del espectro visible, de acuerdo con la gráfica mostrada en la Figura 56. La gráfica de la Figura 57 muestra los valores estimados para los valores de  $E_g$  y  $E_U$  en relación con el contenido de  $CuCl_2$  en las cinco muestras pertenecientes al Grupo 3. El intervalo de los valores que toma  $E_g$  se encuentra entre 1.8 y 2.18 eV, mientras que para  $E_U$ , este intervalo va de 0.32 a 0.71 eV. Al analizar la gráfica, se observa un comportamiento decreciente en los valores obtenidos de  $E_g$ . Por otro lado, los valores de  $E_U$  han adquirido un comportamiento creciente conforme el contenido de  $CuCl_2$  ha aumentado, dado que para a muestra M14, con el menor contenido de este precursor, se obtiene una energía  $E_g$  de 1.8 eV, valor mínimo de este grupo, y para la muestra M18 que cuenta con el mayor porcentaje de  $CuCl_2$ , se ha estimado un valor  $E_g$  de 2.18 eV. De esta forma, a pesar de que se sabe que todas las muestras pertenecientes a este grupo tienen estructura amorfa, se observa que conforme el contenido de  $CuCl_2$  aumenta,  $E_g$  disminuye y al mismo tiempo  $E_U$ .

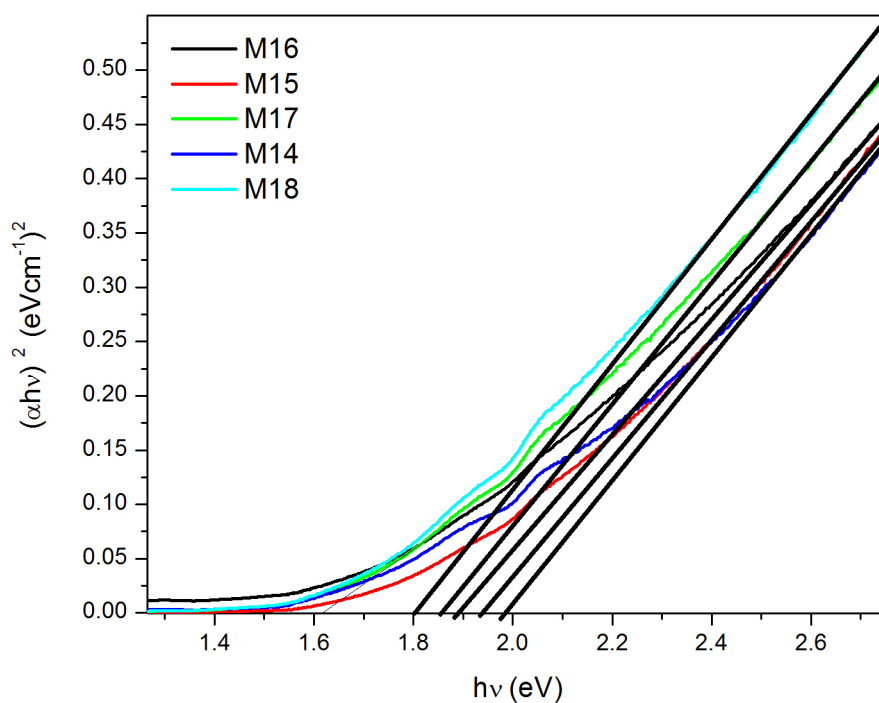
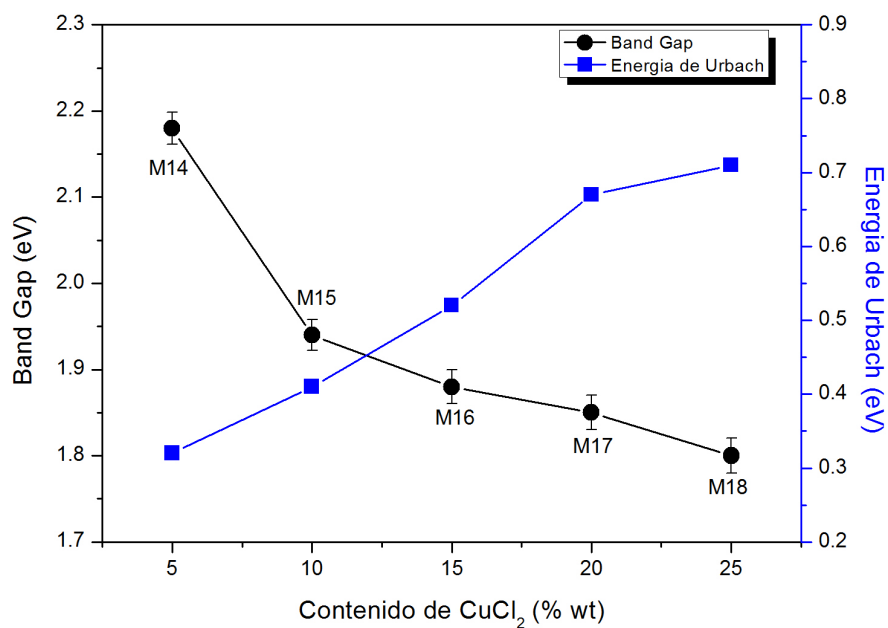
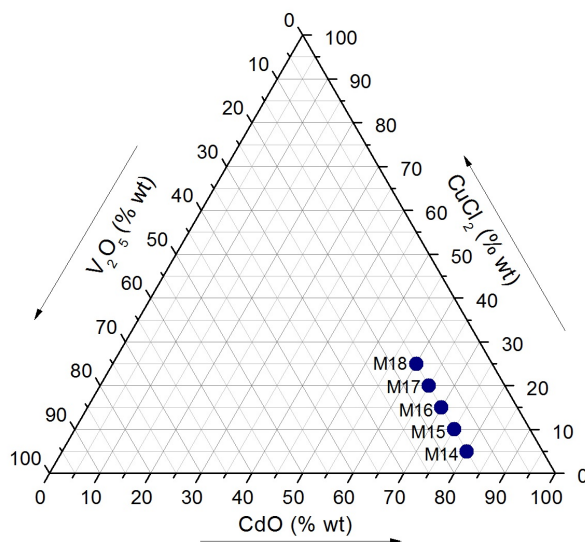


Figura 56: Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 3

(a) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 3

(b) Muestras del Grupo 3 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 57: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 3.

#### 4.3.4. Grupo 4

En la gráfica de la Figura 58 es posible observar que el valor de absorción para las muestras de este grupo se encuentran entre los valores 620 y 708 nm. En la Figura 59 se muestra la gráfica de los valores  $E_g$  y  $E_U$  en función del contenido de  $CuCl_2$  de las cuatro muestras que pertenecen a este grupo. En dicha gráfica se puede notar un comportamiento en donde los valores de  $E_g$  disminuyen desde la muestra M19 con el menor porcentaje de  $CuCl_2$  en su contenido de ese grupo, hasta la muestra M21, posteriormente, al llegar a la muestra M22, con el mayor contenido de este compuesto, aumenta el valor  $E_U$  de esta muestra. Por otra parte, los valores de  $E_U$  inicialmente decrecen desde la muestra M19 hasta la M21, cuyo valor aumenta ligeramente con respecto a las anteriores, pero para la muestra M22 se observa que este valor nuevamente disminuye. El rango de valores en que se encuentra  $E_g$  es de 1.78 a 2.03 eV, mientras que para  $E_U$ , este valor se restringe de 0.43 a 0.55 eV. En el triángulo de Gibbs correspondiente a las muestras de este grupo, se puede observar que precisamente es la muestra M22 la que se encuentra en la transición entre el estado amorfo y cristalino, lo cual se interpreta en la disminución de defectos y por lo tanto, en el crecimiento del su valor  $E_g$  debido a la recuperación de una estructura ordenada.

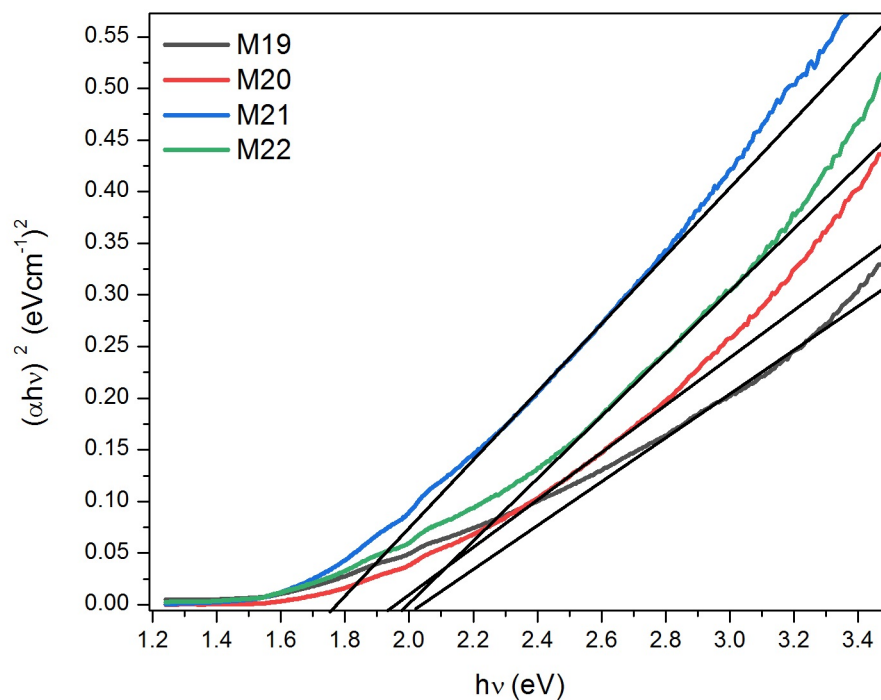
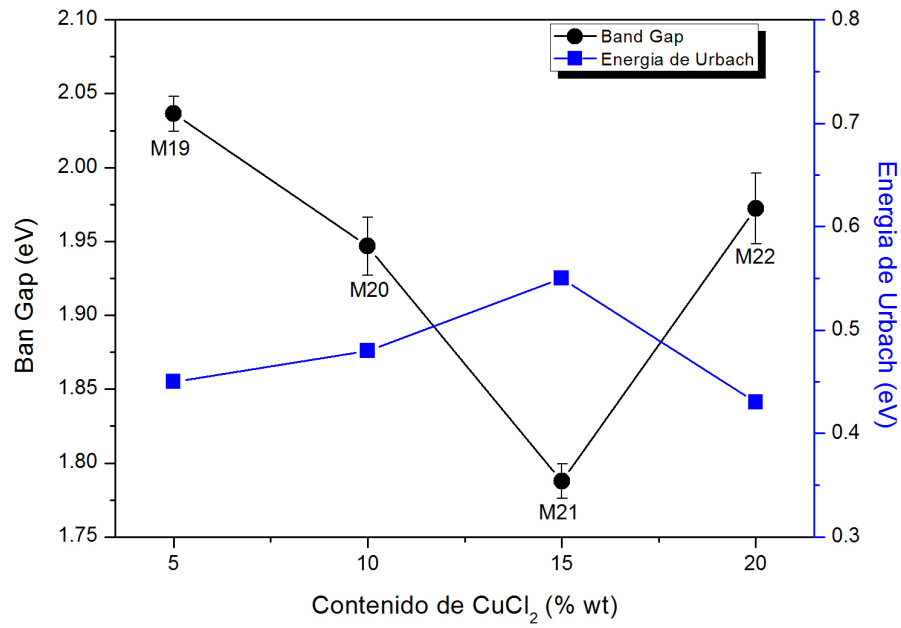
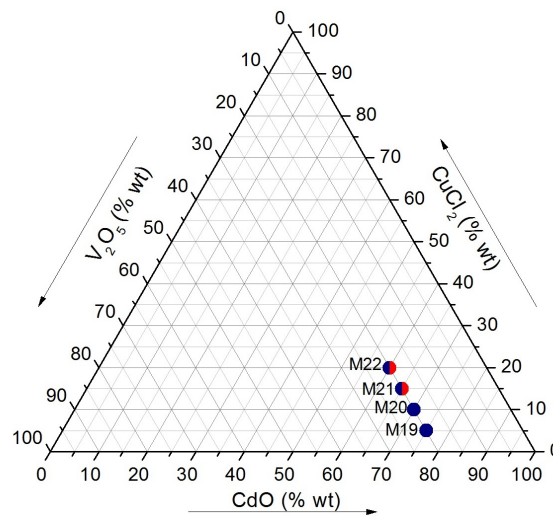


Figura 58: Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 4



(a) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 4



(b) Muestras del Grupo 4 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 59: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 4.

### 4.3.5. Grupo 5

El valor de la longitud de onda de la absorción de las muestras que conforman este grupo se encuentra entre los valores 692 y 751 nm, de acuerdo a lo observado en la gráfica de la Figura 60. Los valores de  $E_g$  y  $E_U$  para las tres muestras pertenecientes al Grupo 5 se encuentran representados en la gráfica de la Figura 61. El rango de energía para  $E_g$  va de 1.66 a 1.75 eV, cuyo comportamiento de dicho valor es el siguiente: primero, el valor de  $E_g = 1,72eV$  pertenece a la muestra M23, con el menor contenido de  $CuCl_2$  en su composición, posteriormente  $E_g$  decrece a un valor de 1.66 eV en la muestra M24 y finalmente adquiere el máximo valor en 1.75 eV para la muestra M25, que contiene el mayor porcentaje de este precursor. Por otra parte, el comportamiento en los valores de  $E_U$  es el siguiente: para la muestra M23 la energía asociada a los defectos adquiere un valor estimado de 0.28 eV, después aumenta a un valor de  $E_U = 0,33eV$  en la muestra M24 y en la muestra M25 disminuye ligeramente a un valor de 0.30 eV. Al observar la gráfica y la representación de este grupo en el diagrama de Gibbs, se puede deducir que el comportamiento contrario de estos valores se debe a que tanto la muestra M24 y M25 se encuentran en el borde de la zona de formación de vidrios del sistema, mientras que la muestra M23 resultó con estructura cristalina.

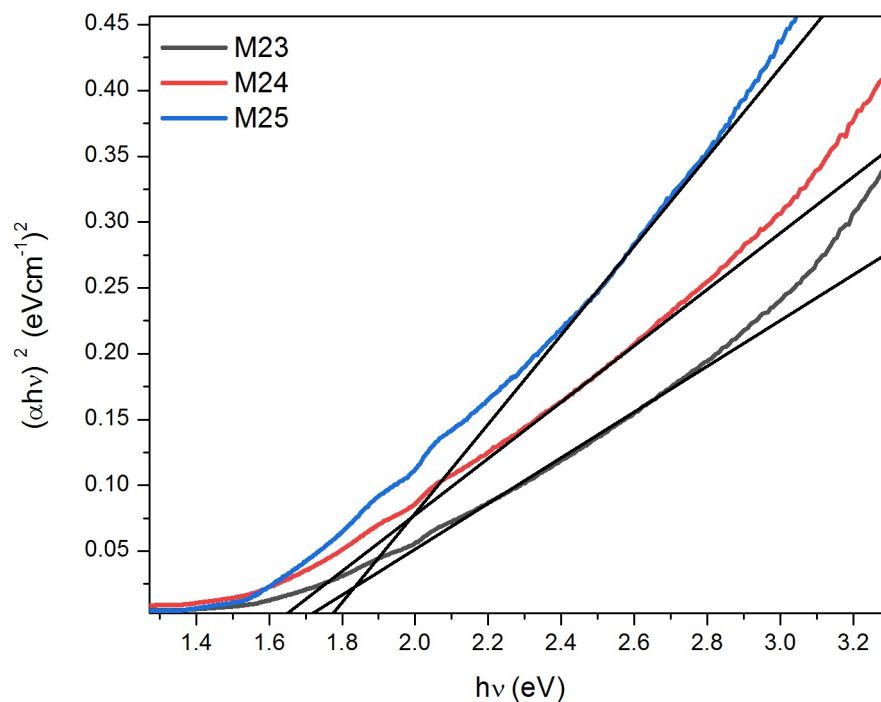
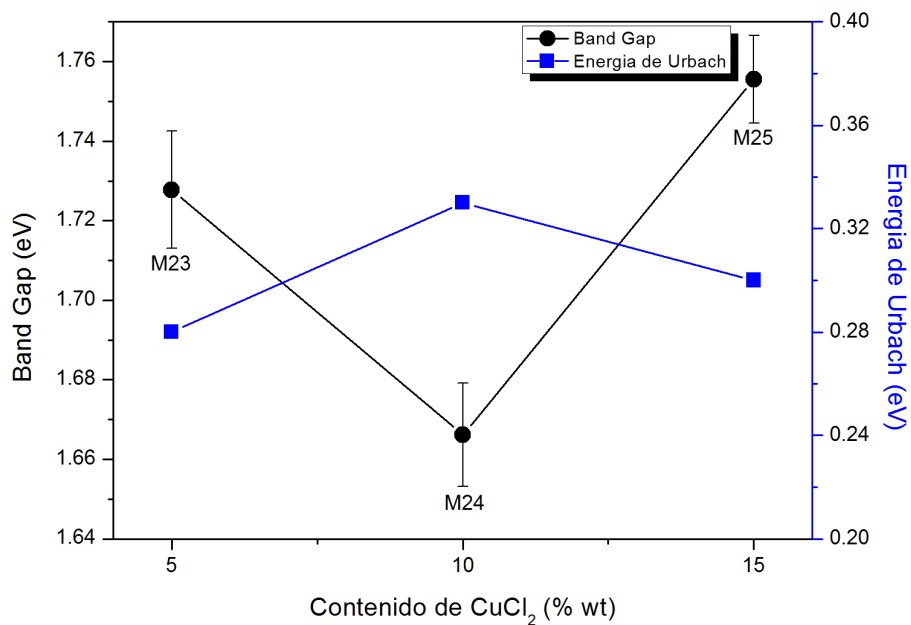
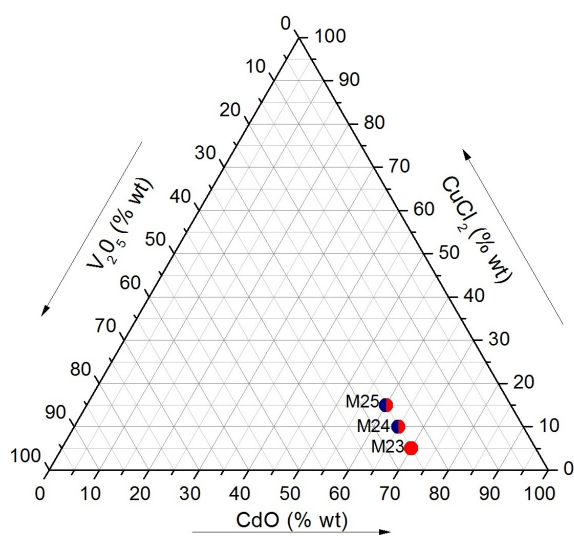


Figura 60: Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 5

(a) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 5

(b) Muestras del Grupo 5 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 61: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 5.

### 4.3.6. Grupo 6

El rango de absorción de las muestras del Grupo 6 es de 652 a 775 nm, según se muestra en la Figura 62. Para las tres muestras conformantes de este grupo, se obtuvieron los valores de  $E_g$  entre 1.59 y 1.89 eV, en cuanto al valor de  $E_U$ , los valores se estiman entre 0.21 y 0.78 eV. En la gráfica de la Figura 63 los valores  $E_g$  y  $E_U$  para la muestra M28 se encuentran separados de los valores correspondientes a las dos muestras restantes del Grupo 6, debido a que, como ya se ha mencionado anteriormente, esta muestra no mantiene el mismo contenido de  $V_2O_5$ . La muestra M28 presentó un valor  $E_g$  de 1.59 eV, mientras que  $E_U$  se estimó en 0.78 eV. Cabe destacar que del análisis estructural se concluye que esta muestra es un cristal, lo cual justifica el bajo valor de  $E_U$ . Como se aprecia en el triángulo de Gibbs correspondiente a este grupo, las muestras M26 y M27 mantienen el 35% de  $V_2O_5$  en su composición. La muestra M26 presenta un valor de 1.89 eV para  $E_g$ , ligeramente mayor que la muestra M27, con un valor de 1.88 eV. En cuanto al valor de  $E_U$  para estas muestras, es posible notar un aumento de 0.21 eV para M26 a 0.40 eV para M28. Este aumento en  $E_U$  se justifica razonablemente en el resultado de los estudios estructurales, ya que M26 es una muestra con estructura cristalina y M28 se encuentra en la transición entre en estado amorfo y el cristalino, así que es entendible que  $E_U$  sea mayor en aquella muestra que se encuentra en el borde de la zona de formación de vidrios.

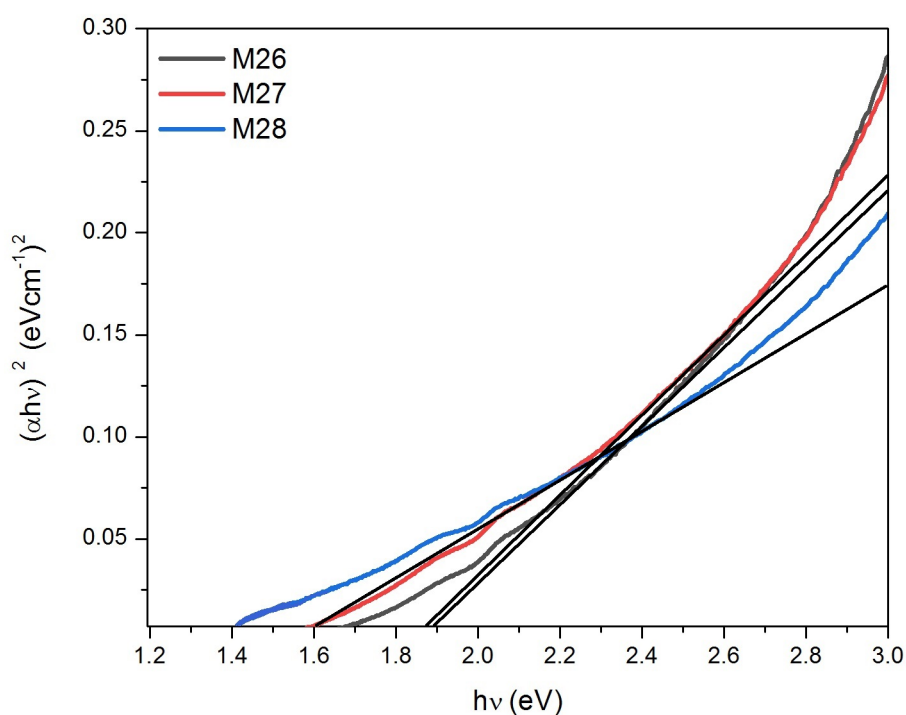
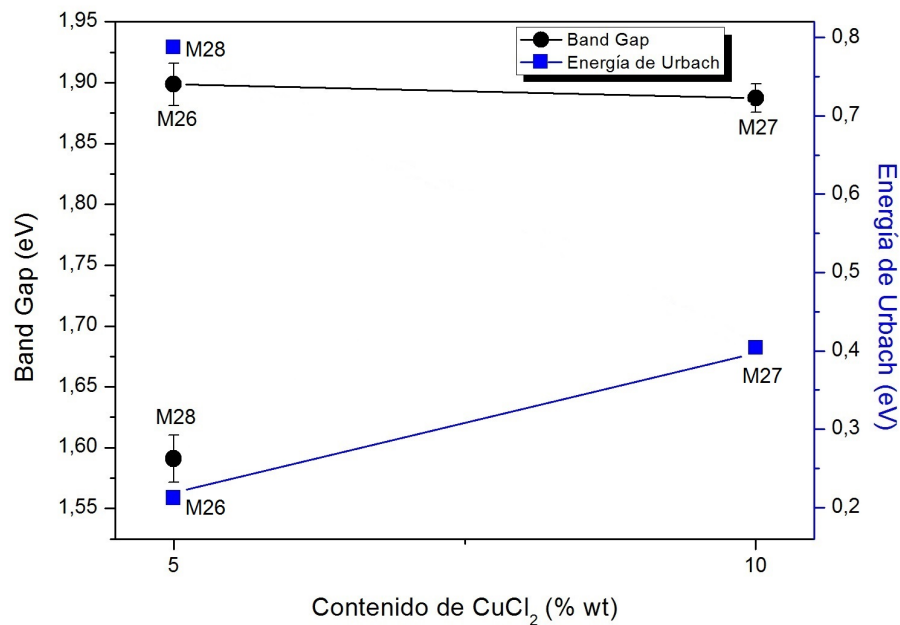
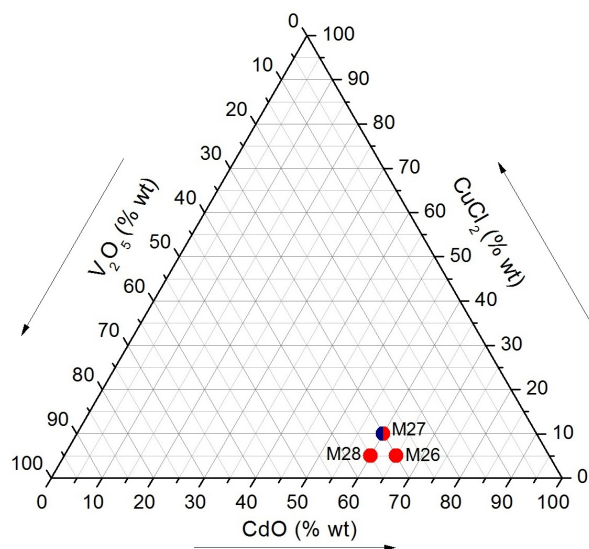


Figura 62: Aplicación de ley de Tauc en el Grupo 6

(a) Valores  $E_g$  y  $E_U$  del Grupo 6

(b) Muestras del Grupo 6 representadas en el triángulo de Gibbs

Figura 63: Estimación de los valores  $E_g$  y  $E_U$  para las muestras del Grupo 6.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la estimación para los valores  $E_g$  y  $E_U$ , el aumento de  $\text{CuCl}_2$  en las muestras elaboradas ha dado pauta a la formación de defectos. Específicamente el aumento de  $\text{Cu}$  ha generado los defectos en dos manera posibles. La primera posibilidad es que el  $\text{Cu}$  se ha introducido entre los espacios intersticiales de la celda

unitaria del compuesto  $Cd_2V_2O_7$ . Otra manera posible en que el  $Cu$  se encuentra en la celda unitaria, es reemplazando a los átomos de  $Cd$ . Esta afirmación se realizó de acuerdo con simulaciones.

Tabla 2: Resultados estimados para los valores  $E_g$  y  $E_U$ .

Grupo	Etiqueta	Band Gap (eV)	Error (eV)	Energía de Urbach (eV)
1	M1	2.42	$\pm 0.03$	0.15
	M2	2.32	$\pm 0.03$	0.28
	M3	2.09	$\pm 0.02$	0.35
	M4	2.13	$\pm 0.02$	0.58
	M5	2.05	$\pm 0.02$	0.45
	M6	2.15	$\pm 0.02$	0.43
	M7	1.97	$\pm 0.04$	0.37
2	M8	2.15	$\pm 0.02$	0.19
	M9	1.98	$\pm 0.01$	0.23
	M10	2.04	$\pm 0.01$	0.32
	M11	1.92	$\pm 0.01$	0.36
	M12	1.92	$\pm 0.01$	0.47
	M13	1.71	$\pm 0.02$	0.70
3	M14	2.18	$\pm 0.01$	0.32
	M15	1.94	$\pm 0.01$	0.41
	M16	1.88	$\pm 0.01$	0.52
	M17	1.85	$\pm 0.02$	0.67
	M18	1.80	$\pm 0.01$	0.71
4	M19	2.03	$\pm 0.01$	0.45
	M20	1.94	$\pm 0.01$	0.48
	M21	1.78	$\pm 0.01$	0.55
	M22	1.97	$\pm 0.02$	0.43
5	M23	1.72	$\pm 0.01$	0.28
	M24	1.66	$\pm 0.02$	0.33
	M25	1.75	$\pm 0.01$	0.30
6	M26	1.89	$\pm 0.01$	0.21
	M27	1.88	$\pm 0.01$	0.40
	M28	1.59	$\pm 0.01$	0.78

Es importante mencionar que en el proceso de síntesis descrito en la Sección 3.2, las muestras obtenidas en bulto presentaban un aspecto oscuro, pero para llevar a cabo las tres técnicas de caracterización las muestras se pulverizaron, y en este estado algunas de ellas tenían un color marrón ligeramente claro. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante DRS, en la Tabla 2 se puede notar que el máximo valor  $E_g$  es de 2.42 eV, mientras que el valor  $E_g$  mínimo es de 1.66 eV. De acuerdo con la teoría, se sabe que si un material tiene un intervalo de banda suficientemente grande, la luz visible no puede ser absorbida, porque los fotones no tienen suficiente energía para excitar a un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, y por lo tanto no pueden ser absorbidos. Por lo tanto, cualquier fotón se transmite o se refleja, por lo que veremos al material como blanco o tal vez transparente (depende de la forma, estructura y demás). Experimentalmente, se ha encontrado que aquellos materiales faltos de color o transparentes, tienen un valor  $E_g$  entre 3.0 y 5.4 eV; los de color amarillo, de aproximadamente 2.6 eV; los de color naranja, de 2.3 eV; los materiales de color rojo, de 2.0 eV y los materiales de aspecto oscuro u opacos, presentan un valor  $E_g$  de entre 0.4 y 1.6 eV. De esta manera está bien justificado el rango de valores  $E_g$  encontrado para las muestras elaboradas en este trabajo de tesis [36].

Cabe destacar que para estimar el valor  $E_g$  de cada una de las muestras, ya sean amorfas o cristalinas, en la ecuación 15, el número  $n$  se eligió igual a  $1/2$ , para una transición directa permitida. Esta elección se realizó con base en que hay investigaciones en donde resulta que al elegir el número  $n = 3/2$  para transiciones indirectas permitidas, el valor  $E_g$  es menor. Aunado a esto, experimentalmente, cuando se realizan estudios de luminiscencia, al elegir una transición indirecta, resulta que los niveles introducidos por el dopaje se encuentra en un valor de energía mayor que  $E_g$ , lo cual no tiene sentido físico.

## Conclusiones

Mediante el método de síntesis *melt quenching* se logró elaborar un total de 28 muestras y, empleando técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X, espectroscopía Raman y de reflectancia difusa, se ha cumplido con los objetivos planteados. Fue posible determinar la zona de formación de vidrios del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ . La zona de formación vítrea se halló en aquellas muestras cuyo contenido de  $CuCl_2$  varía entre el 5 y 30 % de su peso total, la variación de  $V_2O_5$  se encuentra entre el 5 y 20 % y finalmente, el contenido de  $CdO$  se limita a porcentajes que van del 60 al 90 %. Se lograron obtener muestras cristalinas y muestras con estructura que se localiza en la transición entre el estado vítreo y cristalino, delimitándose claramente de esta manera la zona de interés. Mediante XRD se encontró el compuesto  $Cd_2V_2O_7$  y con los espectros Raman se confirmó su formación en las muestras elaboradas, ya que los modos principales pertenecen a dicho compuesto. La investigación anteriormente realizada que se tomó como referencia [1] demuestra que la zona de formación de materiales amorfos se extendió y desplazó hacia muestras con mayor contenido de  $CuCl_2$ , lo cual representa una ventaja en cuando a la fabricación, debido a que un material sintetizado con  $CuCl_2$  es más que factible que usar como precursor  $Cu$ , dadas las ventajas que presenta un cloruro ante un metal, por ejemplo, un material con un metal puede ser más reactivo ante las condiciones del ambiente, corrosivo y tiende a oxidarse. Por otra parte, al usar como precursor  $CuCl_2$ , el costo de fabricación disminuye. El valor máximo obtenido en el valor  $E_g$  es de 2.42 eV y el mínimo de 1.66 eV, mientras que los valores de  $E_U$  están en el intervalo de 0.15 a 0.78 eV. A pesar de no presentarse mediante las técnicas de caracterización estructurales compuestos que contengan cobre, el cual realmente se introdujo como dopante, mediante la técnica de reflectancia difusa fue posible observar que el  $Cu^{2+}$  ha actuado como generador de defectos en las muestras elaboradas, debido a que cuanto mayor es el contenido del precursor  $CuCl_2$  el valor  $E_U$  aumenta mientras que  $E_g$  disminuye. Se menciona específicamente al ión  $Cu^{2+}$  debido a que muy probablemente el  $Cl$  haya sido reducido ya que su punto de fusión es mucho menor que la temperatura empleada en la síntesis, a diferencia del  $Cu$  metálico. Estos defectos creados conforme aumenta  $Cu^{+2}$  favorecen la creación de puentes V-O-V de acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman y de esta manera se producen los cristales, que concuerda con los patrones de difracción obtenidos mediante XRD.

## Trabajo a futuro

- Síntesis de muestras con diferentes proporciones del sistema ternario  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ , en diferentes regiones del Triángulo de Gibbs. Zonas en donde el contenido de  $CuCl_2$  predomina, además de la zona en donde el compuesto  $V_2O_2$  es máximo.
- Conocer los compuestos cristalinos formados fuera del área de formación de vidrios.
- Mediante técnicas de caracterización adecuadas, conocer las propiedades eléctricas de todo el conjunto de muestras elaboradas del sistema  $V_2O_5 - CuCl_2 - CdO$ .
- Mediante técnicas como SEM, XPS o EDS, comprobar la introducción de  $Cu$ , ya que en las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de tesis no fue posible.

## Referencias

- [1] R. LOZADA-MORALES, A. CID-GARCÍA, E. CERVANTES-JUÁREZ. y H.D. SHERALI, *Analysis of vanadate compounds and glasses from the Cu–CdO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, Elsevier, Journal of Non-Crystalline Solids 298-299 (2014) 10-15
- [2] J. E. SHELBY, J.VITKO JR. y C. G. PANTANO, *Weathering of glasses for solar applications*, Elsevier, Solar Energy Materials, Volume 3, Issues 1–2, September 1980, Pages 97-110
- [3] Y. FENG-SHIH, C. KATE HSIAO, CHIEN JEN-CHEN , CHING WEI-CHANG, P. T. HUNG y LUKE L. K.-LIN, *An intervention trial on efficacy of atropine and multi-focal glasses in controlling myopic progression*, Acta Ophthalmologica Scandinavica, 15 January 2002, <https://doi.org/10.1034/j.1600-0420.2001.790304.x>
- [4] J.DEUBENER, G.HELSCH, A.MOISEEV y H.BORNHÖFT, *Glasses for solar energy conversion systems*, Journal of the European Ceramic Society, Volume 29, Issue 7, April 2009, Pages 1203-1210
- [5] L. BERGGREN, *Colored glasses and color vision, whit reference to car driving* , TRID the TRIS and ITRD database,1970, [trid.trb.org](http://trid.trb.org)
- [6] REINHARD BOREK, THOMAS RAINER y KLAUS-JURGEN BERG, *Method for laser beam-assisted application of metal ions in glass for producing colorless and color pixels*, United States, Patent Application Publication, Pub. No.: US 2004.0118157A1
- [7] E. CERVANTES-JUÁREZ, A. N. MEZA-ROCHA, R. LICONA-IBARRA, U. CALDIÑO, E. ALVAREZ-RAMOS, J. G. QUIÑONES-GALVÁN y R. LOZADA-MORALES, *Spectroscopy evaluation of crystalline and amorphous Cd<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as blue phosphors*. Journal of Luminescence, 195 (2018) 234-239.
- [8] R. LOZADA-MORALES, L. AQUINO-MENESES, G. LÓPEZ-CALZADA, M. E. ZAYAS, O. ZELAYA-ANGEL, J. CARMONA-RODRÍGUEZ, F. RODRIGUEZ-MELGAJERO, S. JIMÉNEZ-SANDOVAAL, P. DEL ANGEL-VICENTE y E. PALACIOS-GONZALEZ, *Studies of phase formation from the ZnO – CdO – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system*, Elsevier Science, Journal of Non-Crystalline Solids, 386(2014)39-45.
- [9] B. CHOUDHURY, M DEY y A. CHOUDHURY, *Defect generation, d-d transition, and band gap reduction in Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*, Choudhury et al. International Nano Letter 2013, 3:25

- [10] TOKURO NANBA, TAKAHIRO MIYAJI, JUN TAKADA, AKIYOSHI OSAKA, YOSHINARI MIURA y ITARU YASUI, *Computer simulation on the structure and vibrational spectra in Ge – Pb – O – F*, Elsevier Science, Journal of Non-Crystalline Solids, 177(1994) 131-136.
- [11] A. MACFARLANE y G. MARTIN, *Glass: A world history*, The University of Chicago Press, Library Materials.
- [12] I. E. DZIALOSHINSKII, E. M. LIFSHITZ y L. P. PITAEVSKII, *The general theory of van der Waals forces*, Perspectives in Theoretical Physics, The Collected Papers of E. M. Lifshitz 1992, Pages 443-492
- [13] T. M. LÓPEZ-GOERNE, *El mundo mágico del vidrio*, Segunda edición, Fondo de cultura económica, 2000.
- [14] C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*, Eighth Edition, Willey, DF, 2012.
- [15] H. E. HALL, *Física del estado sólido*, Editorial Limusa, 1978
- [16] A. KUMAR-YADAV y P. SINGH, *A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy*, CrossMarck, The Royal Society of Chemistry, 2015, 5, 67583.
- [17] J. M. FERNÁNDEZ-NAVARRO, *El vidrio*, Tercera edición, CSIC, España, Madrid, 2003.
- [18] L. A. CISTERNAS, *Diagramas de fases y su aplicación*, Editorial Reverté, Barcelona, 2009
- [19] J. GRACÍA-SOLÉ, L. E. BAUSÁ y D. JAQUE, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley and Sons, Madrid, España, 2005.
- [20] A. MUSINU y G. PICCALUGA, *X-ray diffraction studies of multicomponent oxide glasses*, Elsevier Science, Journal of Non-Crystalline Solids, 177(1994)81-90.
- [21] E. HECHT, *Óptica*, Quinta edición, Pearson, Adelphi University, 2017.
- [22] E. HARO-PONIATOWSKY, M PICQUART y M.A. CAMACHO-LÓPEZ, *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la caracterización de materiales*, Innovación editorial lagares México, Quinta edición, 2011.
- [23] B. SCHRADER. *Infrared and Raman Spectroscopy*, Eighth Edition, Willey, DF, 2012.
- [24] A. B. MUYPHY, *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*, Elsevier, ScienceDirect, Solar Energy Materials and Solar Cells, 91 (2007) 1326-1337
- [25] M. NOWAK, P. SZPERLICH, L. BOBER, J. SZALA, G. MOSKAL, y D. STRÓZ *Sonochemical preparation of SbSI gel*, ScienceDirect, ELSEVIER, Ultrasonic Sonochemistry 15 (2008) 709-716.
- [26] M. NOWAK, B. KAUCH y P SZPERLICH, *Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy*, Review of Scientific instruments 80, 046107 (2009)

- [27] W. E. VARGAS y G. A. NIKLASSON, *Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory*, Applied optics, Vol. 36, No. 22, August 1997
- [28] A. ESCOBEDO-MORALES, E. SÁNCHEZ-MORA y U. PAL, *Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures*, Revista Mexicana de Física, S 52(5) 18-22
- [29] B. CHOUDHURY, M DEY y A. CHOUDHURY, *Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors -Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-*, Applications News, Spectrophotometric Analysis, Shimadzu, No. A428
- [30] L. DURÁN-FLORES y G. FONTHAL, *Urbach's tail in indirect band-gap semiconductors*, Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia, Vol. 26, No. 1, Maracaibo, abril 2003, ISSN 0254-0770
- [31] S. M. WASIM, G. MARÍN, C. RINCÓN, P. BOCARANDA y G. SÁNCHEZ-PÉREZ, *Urbach's tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound  $CuGa_3Se_5$* , Elsevier, Journal of Physics and Chemistry of Solids 61 (2000) 669-673.
- [32] S. K. O'LEARY, A. R. JOHNSON y P. K. LIM, *The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis*, American Institute of Physics, J. Appl. Phys, 82 (7), 1997.
- [33] R. LOZADA-MORALES, A. CID-GARCÍA, G. LÓPEZ-CALZADA y H.D. SHERALI, *Effect of Er-doping on the structural and optical properties of  $Cd_2V_2O_7$* , , México, DF, 2012.
- [34] A. CID-GARCÍA, R. LOZADA-MORALES, G. LÓPEZ-CALZADA, MA. E. ZAYAS, O. ZELAYA, A. J. CARMONA-RODRIGUEZ, F. RODRIGUEZ-MELGAREJO, E. RUBIO-ROSAS, S. JIMÉNEZ-SANDOVAL y S. A. TOMÁS. *Room temperature photoluminescence in crystalline/amorphous Er-doped  $Cd_2V_2O_7$* , Journal of Luminescence, Elsevier, Volume 132, Issue 6, June 2012.
- [35] L. AQUINO-MENESES, R. LOZADA-MORALES, G. LOPEZ-CALZADA, S. JIMÉNEZ-SANDOVAL, MA. E. ZAYAS, O. ZELAYA-ANGEL, M. BECERRIL, J. CARMONA-RODRIGUEZ, E. SANCHEZ-MORA y L. E. SERRANO. *Composition dependence of the crystalline-to-amorphous phase transformation of vanadate compounds in the  $CdO-V_2O_5$  binary system*, Journal of Non-Crystalline Solids, Elsevier, 0022-3093, Octubre 2014.
- [36] WEB EXHIBITS. *Causes of color*. Recuperada desde: <http://www.webexhibits.org/causesofcolor/10.html>