

Determinación de la Longitud del Enlace  $Zn - O$  en el  
Semiconductor ZnO Dopado con Ce Mediante  
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y  
Difracción de Rayos X



Universidad de Córdoba  
Facultad de Ciencias Básicas  
Departamento de Física y Electrónica  
Programa de Física  
Montería, Colombia  
2021



**Determinación de la Longitud del Enlace  $Zn - O$  en el  
Semiconductor ZnO Dopado con Ce Mediante  
Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier y  
Difracción de Rayos X**

**SAMIR AGÁMEZ HINESTROZA**

Director:

MSc. Rosbel Jiménez Narváez

Codirector:

MEng. Manuel Acosta Humánez

Grupo COMPREG

Universidad de Córdoba

Facultad de Ciencias Básicas

Departamento de Física y Electrónica

Programa de Física

Montería, Colombia

2021

---

---

---

---

---

**Director de Trabajo de grado**

M. Sc. Rosbel Jiménez Narváez  
*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

---

**Codirector de Trabajo de grado**

M. Eng. Manuel Acosta Humánez  
*Candidato a Doctor, Universidad Nacional de Colombia*

---

**Jurado de Trabajo de grado**

M. Sc. Juan Manuel Oviedo Cuéter  
*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

---

**Jurado de Trabajo de grado**

Dr. Luis Carlos Sánchez Pacheco  
*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

“Cada día sabemos más y entendemos menos.”

Albert Einstein

# Agradecimientos

- Agradezco primeramente a Dios por ser fiel conmigo hasta el día de hoy y por darme la oportunidad de alcanzar esta meta.
- Agradezco a mis padres Rafael Agámez y Elsy Hinestroza por su apoyo incondicional y su gran esfuerzo por formar un ser humano integro.
- Expreso mi total gratitud a mi director Rosbel Jiménez y mi codirector Manuel Acosta por todas sus enseñanzas y por la confianza que depositaron en mí.



# Resumen

En el presente trabajo se determinó la longitud del enlace Zn-O en el semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$ , teniendo en cuenta una relación molar de dopado sustitucional  $x = 0,01 - 0,05$ , utilizando mediciones de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Por DRX se encontró la fase wurzita, se calcularon los parámetros de red y con estos datos se calculó la longitud del enlace. Por FTIR se hallaron los modos de vibración característicos mediante el ajuste por deconvolución de los espectros en el intervalo de  $600-400\text{ cm}^{-1}$ , con el fin de determinar la posición exacta de los picos asociados a los modos fonónicos de ZnO y así con la posición de modo  $E_1(\text{TO})$  se calculó la longitud del enlace. Con la técnica FTIR se encontró que la longitud del enlace crece con el aumento del dopado con cerio, mientras que con DRX se observó que la longitud del enlace tiene variaciones poco significativas.

**Palabras clave:** Longitud de enlace, modos de vibración, espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X.

# Contenido

<b>Resumen</b>	<b>iii</b>
<b>Introducción</b>	<b>vi</b>
Referencias . . . . .	vi
<b>1. Objetivos</b>	<b>vii</b>
1.1. General . . . . .	vii
1.2. Específicos . . . . .	vii
<b>2. Aspectos teóricos</b>	<b>1</b>
2.1. Materiales semiconductores . . . . .	1
2.2. Semiconductor ZnO . . . . .	2
2.3. Propiedades y aplicaciones del óxido de zinc . . . . .	2
2.3.1. Algunas propiedades vibracionales del ZnO . . . . .	3
2.4. Vibraciones de una cadena lineal biatómica . . . . .	4
2.4.1. Ondas longitudinales . . . . .	6
2.4.2. Ondas transversales . . . . .	6
2.5. Espectroscopía infrarroja . . . . .	6
2.5.1. Tipos de vibraciones . . . . .	7
2.5.2. Frecuencia de la vibración . . . . .	8
2.6. Propiedades ópticas en el infrarrojo . . . . .	10
2.7. Ajustes de espectros IR . . . . .	11
2.7.1. Conversión de espectro medido en transmitancia a absorbancia . . . . .	11
2.7.2. Determinación y ajuste de los picos IR obtenidos . . . . .	12
2.7.2.1. Suavizado (smoothing) . . . . .	12
2.7.2.2. Ajuste por curvas gaussianas . . . . .	13
2.7.2.3. Corrección de línea base . . . . .	14
2.8. Proceso sol-gel . . . . .	14
2.9. Difracción de rayos X . . . . .	15
2.10. Instrumentación . . . . .	16
Referencias . . . . .	17

<b>3. Aspectos experimentales</b>	<b>20</b>
3.1. Diseño experimental . . . . .	20
3.2. Síntesis de los materiales . . . . .	20
3.2.1. Determinación de los pesos de los reactivos necesarios para la síntesis . . . . .	20
3.2.2. Procedimiento para la síntesis . . . . .	23
3.3. Difracción de rayos X . . . . .	27
3.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR) . . . . .	28
3.4.1. Medición experimental . . . . .	28
Referencias . . . . .	28
<b>4. Análisis y Resultados</b>	<b>29</b>
4.1. Espectros infrarrojos . . . . .	29
4.2. Deconvolución y modos de vibración característicos . . . . .	29
4.3. Cálculo de la longitud de enlace $L_{(Zn-O)}$ por FTIR. . . . .	32
4.4. Cálculo de la longitud de enlace $b_1$ por DRX . . . . .	34
4.5. Comparación de los valores de longitud de enlace . . . . .	36
Referencias . . . . .	37
<b>5. Conclusiones</b>	<b>38</b>
<b>Anexos</b>	<b>39</b>
<b>A. Proceso de síntesis para la serie <math>Zn_{1-x}Ce_xO</math></b>	<b>40</b>
A.1. Relación estequiometrica $c/n$ . . . . .	40
A.2. Peso del cerio . . . . .	40
A.3. Peso del zinc . . . . .	40
A.4. Peso del ácido cítrico . . . . .	41
<b>B. Incertidumbre asociadas</b>	<b>42</b>
B.1. Cálculo de la incertidumbre de la masa efectiva . . . . .	42
B.2. Cálculo de la incertidumbre de la constante de fuerza . . . . .	43
B.3. Cálculo de la incertidumbre de la longitud de enlace . . . . .	44
B.4. Cálculo de la incertidumbre de la relación $c/a$ . . . . .	44
B.5. Cálculo de la incertidumbre del parametro de longitud $u$ . . . . .	45
B.6. Cálculo de la incertidumbre de la longitud de enlace $b_1$ . . . . .	46

# Lista de Figuras

2.1. Esquema de la estructura de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante [1, 3, 4]. . . . .	1
2.2. (a)Representación de la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO. (b)Representación esquemática de una estructura wurtzítica de ZnO con constantes de red $a$ , $c$ , parámetro $u$ y longitud de enlace $b_1$ a proximos vecinos. Tomado de la referencia [6, 7]. . . . .	2
2.3. Resumen de las aplicaciones y propiedades del óxido de zinc. Tomado y modificado de la referencia [11]. . . . .	3
2.4. Cadena lineal con una base de átomos de masa $M_1$ y $M_2$ . Tomado y adaptado de la referencia [14]. . . . .	4
2.5. Relación de dispersión para una cadena lineal de dos átomos en la base. Tomada y modificada de la referencia [2, 14] . . . . .	5
2.6. Tipos de vibraciones moleculares. (a) vibraciones de tensión. (b) vibraciones de flexión. Tomado de la referencia [18]. . . . .	8
2.7. Diagramas de energía potencial. (a) oscilador armónico. (b) oscilador anarmónico. Tomado y modificado de la referencia [15]. . . . .	9
2.8. Suavizado de Espectrómetro de FTIR. a) espectro original, b) espectro suavizado. Tomada de la referencia [21]. . . . .	13
2.9. Representación de un ajuste de curva de un pico extraído de un espectro. Tomada de la referencia [21]. . . . .	13
2.10. Descripción gráfica de las etapas de los procesos sol-gel. Tomado de la referencia [28].	14
2.11. Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl) [30]. . . . .	15
2.12. Diagrama esquemático de un espectrómetro FTIR. Tomado de la referncia [32]. . . . .	16
3.1. Relación estequiométrica molar de $\eta_{Zn}/\eta_{Ce}$ en función del dopado $x$ . Tomado y adaptado dela referencia [1, 2]. . . . .	21
3.2. (a) Disolución de nitrato de cerio a 70 °C, (b) disolución de nitrato de zinc a 70 °C. Tomado de la referencia [2]. . . . .	23
3.3. Ácido cítrico en solución acuosa a 70°C. Tomado de la referencia [2]. . . . .	23
3.4. Formación del material precursor del óxido de zinc con relación molar de dopado $x = 0,01$ . Tomado de la referencia [2]. . . . .	24
3.5. Muestras calcinadas a $T_c = 600$ °C. Tomada de la referencia [2]. . . . .	25

Lista de Figuras

3.6.	Esquema general del proceso de síntesis del $Zn_{1-x}Ce_xO$ . . . . .	26
3.7.	Difractómetro Panalytical XPert Pro MPD. Tomada de la referencia [3]. . . . .	27
3.8.	Espectrómetro FTIR usado para la medición de los espectros. Tomada de la referencia [3]. . . . .	28
4.1.	(a) Espectro FTIR de transmitancia para el ZnO. (b) Espectro FTIR de transmitancia en el intervalo de $400-600\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	29
4.2.	(a) Espectro de absorción FTIR para el ZnO. (b) Deconvolución del espectro FTIR. . . . .	30
4.3.	Espectros de absorbancia FTIR con ajuste gaussiano correspondientes a la serie $Zn_{1-x}Ce_xO$ . a) $x=0.01$ , b) $x=0.02$ , c) $x=0.03$ , d) $x=0.04$ , e) $x=0.05$ . . . . .	31
4.4.	Modo $E_1(TO)$ en función de la concentración de dopado $x$ . . . . .	33
4.5.	(a) Relación de la longitud de enlace por DRX en función del dopado $x$ . (b) Relación de la longitud de enlace por FTIR en función del dopado $x$ . . . . .	36

# Lista de Tablas

2.1. Propiedades del óxido de zinc. Tomado de la referencia [8]. . . . .	4
2.2. Los modos de vibración acústico y óptico en un cristal con simetría tipo wurtzita donde $s$ representa el número de átomos en la base de la celda (El parámetro $s$ para un cristal con simetría tipo wurtzita es 4). Tomado de la referencia [7]. . . . .	4
2.3. Regiones del espectro infrarrojo. Tomada de la referencia [15]. . . . .	7
3.1. Diseño experimental tipo lineal, considerando los factores: grado de sustitución $x$ de seis niveles y temperatura de calcinación. Tomado de a referencia [1, 2]. . . . .	20
3.2. Reactivos usados en la síntesis. Tomado de [1-3]. . . . .	22
3.3. Reactivos usados en la síntesis. Tomado de las referencias [1-3]. . . . .	22
3.4. Condiciones de mediciones para los difactogramas. Tomada de la referencia [2]. . . . .	27
4.1. Posición de las bandas de absorción en las que se presentan modos fonónicos [2, 3]. . . . .	30
4.2. Señales del ajuste Gaussiano para las muestras producidad de ZnO dopadas con Ce. . . . .	32
4.3. Modos de vibración activos en IR para las muestras sintetizadas. . . . .	32
4.4. Modos de vibración activos en IR para las muestras sintetizadas. . . . .	33
4.5. Incertidumbres para la masa efectiva, constante de fuerza y longitud de enlace Zn(Ce)-O para los materiales estudiados. [7] . . . . .	34
4.6. Valores de longitud de enlace $u$ y longitud de enlace Zn(Ce)-O, y parámetros de red $a$ y $c$ , relación $c/a$ , Tomados de la referencia [8]. . . . .	35
4.7. Incertidumbres para la relacion $c/a$ , parametro $u$ y longitud de enlace $b_1$ para los materiales estudiados. [7] . . . . .	35
4.8. Longitud de enlace $b_1$ por DRX y longitud de enlace $r$ obtenida mediante FTIR. . . . .	36

# Introducción

Gran parte de los dispositivos de estado sólido que actualmente se mueven en el mercado, son fabricados con un tipo de material conocido como semiconductor, estos representan la base de lo que hoy se conoce como electrónica, sin embargo, en los últimos años el estudio de la ciencia de materiales a estado concentrada en los llamados semiconductores magnéticos diluidos (DMS) debido a la gama de aplicaciones que estos pueden tener, como diodos emisores de luz, sensores, dispositivos espintrónicos, entre otros [1].

El avance en el estudio de estos dispositivos implica un mayor desarrollo en campos como la espintrónica y la optoelectrónica en los que se hace necesario la creación de semiconductores dopados con átomos magnéticos que sean capaces de controlar tanto la carga como el espín, además de que permitan generar, transportar y manipular datos a alta velocidad, por lo que uno de los principales retos para determinar las posibles aplicaciones de estos materiales está en comprender sus propiedades tales como: su banda de energía, su estructura, su conductividad, etc. Como también aspectos vibracionales y longitudes de enlace dadas entre los átomos que lo conforman.

Uno de los compuestos que ha despertado gran interés es el ZnO para el que se han estudiado sus propiedades estructurales, magnéticas, etc. cuando se dopa con metales de transición como Mn, Cr, Ni, etc [2]. Teniendo en cuenta la importancia de estos materiales, en este trabajo se estudió la longitud del enlace Zn-O y los modos de vibración característicos del ZnO dopado con Ce, un elemento magnético perteneciente a la familia de los lantánidos. Para tal fin, se sintetizaron muestras de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  con ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) utilizando el método sol-gel y se caracterizaron mediante la técnica de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

## Referencias

- <sup>1</sup>G. Srinet, R. Kumar, and V. Sajal, “Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Applied Physics* **114** (2013).
- <sup>2</sup>M. F. Acosta Humánez, «Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto», Tesis de maestría (Universidad Nacional de Colombia, 2014).

# 1. Objetivos

## 1.1. General

Determinar los modos vibracionales del ZnO dopado con Ce y la longitud de enlace ( $L_{\text{Zn-O}}$ ) mediante la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX) para el óxido de zinc dopado con cerio.

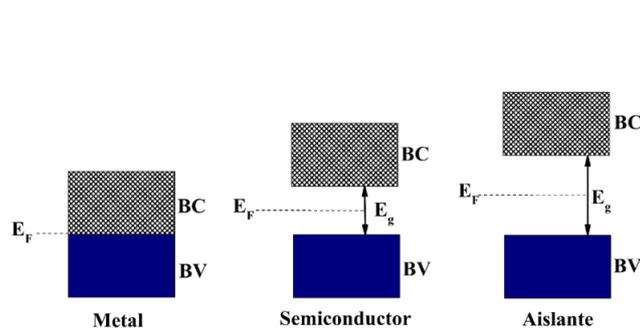
## 1.2. Específicos

- Evaluar los modos vibracionales del ZnO dopado con diferentes concentraciones de Ce mediante la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
- Determinar los valores de la longitud del enlace Zn–O de la serie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) mediante los resultados cuantitativos obtenidos a partir de la FTIR.
- Determinar los valores de la longitud del enlace Zn–O de la serie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) mediante medidas de DRX.
- Correlacionar los valores de la longitud del enlace Zn–O calculada utilizando FTIR y DRX.

## 2. Aspectos teóricos

### 2.1. Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores debido a su ancho de banda energética se encuentran posicionados entre los conductores y los aislantes, este tipo de materiales poseen la característica de comportarse como aislantes a muy bajas temperaturas, sin embargo, cuando se va aumentando la temperatura o son sometidos a campos eléctricos externos su comportamiento cambia al de un conductor [1]. Es decir, en el cero absoluto la banda de conducción permanece vacía y separada de la banda de valencia, por una brecha de energía o banda prohibida, la cual es en energía, la diferencia entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más alto de la banda de valencia [2]. Esto lo podemos ver esquematizado en la Figura 2.1, donde las zonas oscuras representan estados ocupados y las zonas claras estados desocupados. BV es la banda de valencia y BC es la banda de conducción.  $E_g$  es la brecha de energía prohibida y  $E_F$  es la energía de Fermi (en el caso de un semiconductor intrínseco).



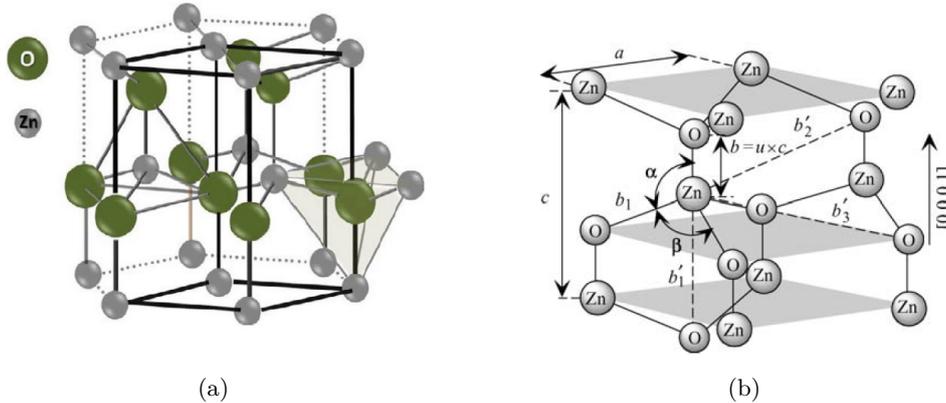
**Figura 2.1.:** Esquema de la estructura de bandas de un metal, un semiconductor y un aislante [1, 3, 4].

Existen dos enfoques, basados en la teoría de bandas, que nos permiten entender los fenómenos de conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos. Estos enfoques son capaces de explicar, por ejemplo, las diferencias tan enormes en las resistividades eléctricas de tales materiales. De modo que, pueden clasificarse de acuerdo a su resistividad como conductores, semiconductores y aislantes, tal y como se mostro en la figura 2.1 [1].

Las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales semiconductores se pueden modificar con la incorporación de elementos en el compuesto. La cantidad de impurificaciones agregadas al semiconductor, es controlable en un porcentaje considerado bueno, ya que se dispone técnicas de muy alta calidad en este campo [5].

## 2.2. Semiconductor ZnO

El ZnO es un semiconductor cuya ionicidad reside en el límite entre los semiconductores covalentes e iónicos y cristaliza en estructura hexagonal tipo wurzita (ver Figura 2.2(a)). Dado su carácter iónico, el compuesto puede generar repulsión entre las nubes de carga, haciendo que esta estructura hexagonal sea más estable [6]. Por lo que para mantener su neutralidad eléctrica necesita de los espacios creados por las repulsiones, formando así la estructura tipo wurzita.



**Figura 2.2.:** (a) Representación de la estructura cristalina hexagonal tipo wurzita del ZnO. (b) Representación esquemática de una estructura wurzítica de ZnO con constantes de red  $a$ ,  $c$ , parámetro  $u$  y longitud de enlace  $b_1$  a próximos vecinos. Tomado de la referencia [6, 7].

El ZnO tiene una banda prohibida de energía de 3,3 eV a temperatura ambiente y una gran energía de enlace del excitón libre (60 meV), lo cual, le permite presentar características como: alta transparencia, alta movilidad electrónica, alta conductividad térmica, entre otras. Este material ofrece una amplia posibilidad de ser dopado y de esta manera mejorar algunas propiedades para cierto tipo de aplicaciones [8]. En la figura 2.2(b) se muestra la representación esquemática de las constantes de red  $a$  y  $c$ , parámetro  $u$ , que se expresa como la longitud de enlace o la distancia vecina más cercana  $b$  dividida por  $c$  (0,375 en el cristal ideal),  $a$  y  $b$  (109,47 en el cristal ideal) ángulos de enlace, y tres tipos de distancias vecinas más cercanas  $b'_1$ ,  $b'_2$  y  $b'_3$  [7].

## 2.3. Propiedades y aplicaciones del óxido de zinc

El ZnO, como un importante material semiconductor, tiene una amplia gama de aplicaciones en óptica, optoelectrónica, sensores, energía, ciencias biomédicas y espintrónica (Figura 2.3) [9, 10]. El ZnO exhiben las más espléndidas y abundantes configuraciones de las nanoestructuras que un material puede formar.

El óxido de zinc se usa en la producción de goma, donde disminuye el tiempo de vulcanización, y como pigmento en la producción de pinturas, así como su uso en la industria farmacéutica, en especial en el campo de la cosmética, donde se utiliza como filtro de radiación ultravioleta en la producción de cremas solares [3, 8].

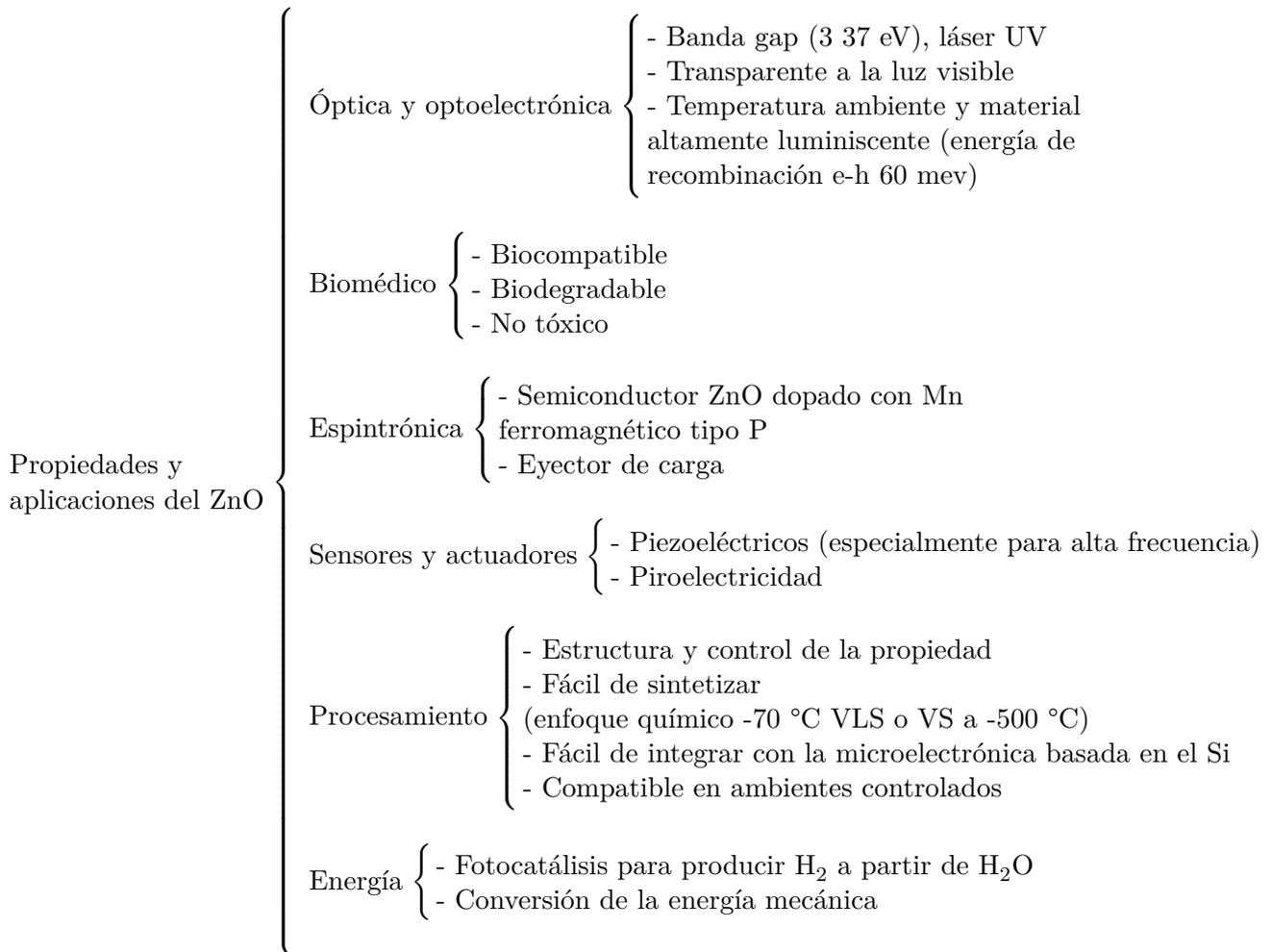


Figura 2.3.: Resumen de las aplicaciones y propiedades del óxido de zinc. Tomado y modificado de la referencia [11].

También es usado como fotocatalizador para degradar contaminantes en compuestos como el azul de metileno [12]. Sin embargo, existen muchas más propiedades que despiertan el interés en la investigación de este semiconductor como lo son las propiedades luminiscentes, magnéticas, vibracionales, entre otros. En la Tabla 2.1, se puede apreciar algunas de sus propiedades físicas más relevantes.

### 2.3.1. Algunas propiedades vibracionales del ZnO

Las propiedades vibratorias del ZnO son estudiadas por técnicas como la espectroscopía infrarroja (FTIR) y Raman [9, 13]. Algunos de los modos vibracionales están activos en la espectroscopía infrarroja, mientras que otros sólo son activos en espectroscopía Raman. Los modos de vibración brindan gran información, dado que estos pueden verse afectados por la cristalinidad, defectos, tensión, y dopado de la muestra, de modo que, pueden utilizarse para obtener información crucial sobre el semiconductor.

En el caso del compuesto ZnO, hay un total de 12 modos de vibración, 1 acústico longitudinal (LA), 2 acústico transversal (TA), 3 óptico longitudinal (LO) y 6 óptico transversal (TO), cuyos detalles se enumeran en la tabla 2.2 [7].

## 2. Aspectos teóricos

**Tabla 2.1.:** Propiedades del óxido de zinc. Tomado de la referencia [8].

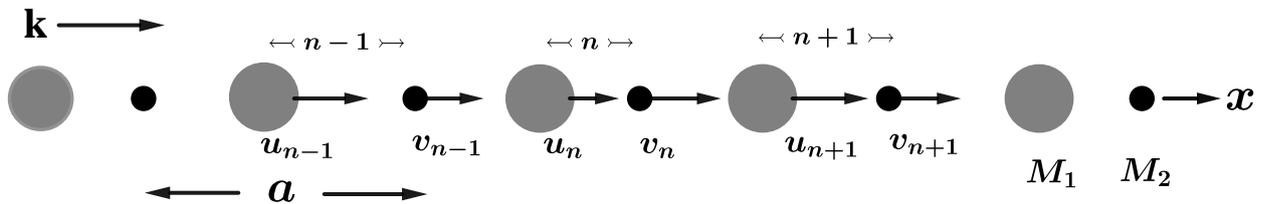
Propiedad	Símbolo (Unidad)	Valor
Parámetros de red	$a(\text{Å})$	3,2475-3,2501
	$c(\text{Å})$	5,2042-5,2075
Temperatura de fusión	$T_f(\text{K})$	> 2250
Densidad	$\rho (\text{kg/m}^3)$	5675
Entalpía de formación	$\Delta H (\text{J/mol K})$	$6,5 \times 10^5$
Entropía de formación	$\Delta S (\text{J/mol K})$	100
Calor específico	$C_p (\text{J/mol K})$	41
Coeficiente de expansión térmica	$\alpha_a(\text{K}^{-1})$	$6,5 \times 10^{-6}$
	$\alpha_c (\text{K}^{-1})$	$3,0 \times 10^{-6}$
Conductividad térmica	$\lambda (\text{W/m K})$	0,6
$Gap (2\text{K})$	$E_g(\text{eV})$	3,42
$Gap (300\text{K})$	$E_g(\text{eV})$	3,35
Energía de enlace excitónica	$E_b(\text{meV})$	60

**Tabla 2.2.:** Los modos de vibración acústico y óptico en un cristal con simetría tipo wurtzita donde  $s$  representa el número de átomos en la base de la celda (El parámetro  $s$  para un cristal con simetría tipo wurtzita es 4). Tomado de la referencia [7].

Tipo de modo vibracional	Número de modos
Longitudinal acústica (LA)	1
Transversal acústica (LA)	2
Modos acústicos totales	3
Longitudinal óptico (LO)	$s - 1$
Transversal óptico (TO)	$2s - 2$
Modos ópticos totales	$3s - 3$
Modos totales	$3s$

### 2.4. Vibraciones de una cadena lineal biatómica

Para mejor comprensión de los modos de vibración antes mencionados, considere una red unidimensional, la cual este formada por una base de 2 átomos de masa  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente como se muestra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.:** Cadena lineal con una base de átomos de masa  $M_1$  y  $M_2$  . Tomado y adaptado de la referencia [14].

Sea  $u(t)$  y  $v(t)$  los desplazamientos de las masas  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente. Si solo se tiene en cuenta la interacción a próximos vecinos con fuerzas tipo ley de Hook con constante  $C$ , entonces la ecuación

de movimiento asociada a cada masa tiene la forma [2, 14].

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (2.1)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_n + u_{n-1} - 2v_n) \quad (2.2)$$

Si se propone como solución las siguientes ecuaciones, se tiene que

$$u_n(t) = u_0 \text{Exp}[t(nak - \omega t)] \quad (2.3)$$

$$v_n(t) = v_0 \text{Exp}[t(nak - \omega t)] \quad (2.4)$$

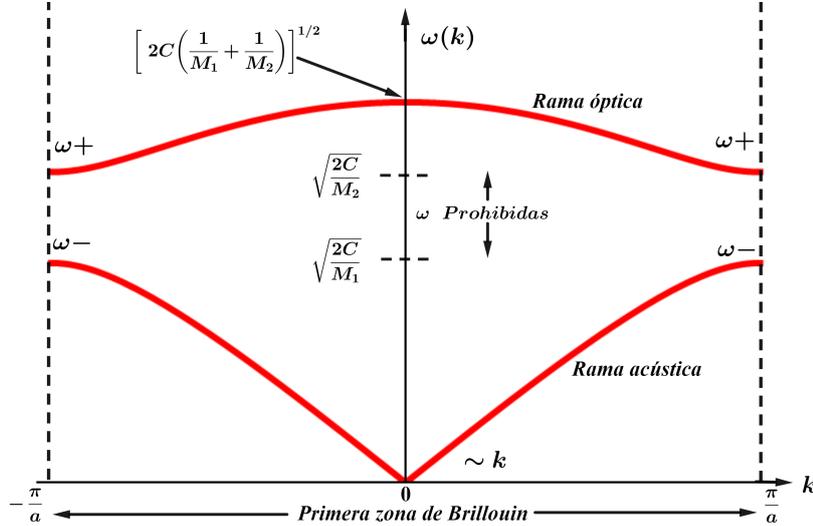
Al combinar la ecuación (2.1), ecuación (2.2), ecuación (2.3) y ecuación (2.4) se obtiene que:

$$M_1 M_2 \omega^4 - 2C\omega^2(M_1 + M_2) + 2C^2(1 - \cos(ka)) = 0 \quad (2.5)$$

Resolviendo la ecuación cuadrática, se llega a la relación de dispersión (2.6).

$$\omega_{\pm}^2 = C \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \left[ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right)} \right] \quad (2.6)$$

La representación gráfica de la relación de dispersión hallada en la ecuación 2.6 se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.:** Relación de dispersión para una cadena lineal de dos átomos en la base. Tomada y modificada de la referencia [2, 14]

En la Figura 2.5 se muestra la gráfica de la relación de dispersión  $\omega$  en función de los  $k$ , en ella se observan dos ramas, una para el caso en que  $\omega$  tome el signo positivo (+) y la otra para cuando toma el signo negativo (-). La parte superior  $\omega_+(k)$  se conoce con el nombre de rama óptica y la parte inferior  $\omega_-(k)$  se conoce con el nombre de rama acústica. Si se consideran valores pequeños de  $ka/2$ , entonces [2]. Si  $k \approx 0$  y  $\omega = \omega_-$ , se tiene que.

## 2. Aspectos teóricos

$$\omega_- = ka\sqrt{\frac{C}{2(M_1 + M_2)}} \quad (2.7)$$

Para este caso  $u_n(t) \approx v_n(t)$ , el desplazamiento de átomos vecinos es casi iguales, por lo que la cadena de átomos se comporta como un continuo por la que pasa una onda acústica, entonces  $\omega_-(k)$  representa la rama acústica [2, 14]. Ahora bien, para el caso de  $k = 0$  y  $\omega = \omega_-$ , se tiene que:

$$\omega_+ = 2C\frac{M_1 + M_2}{M_1M_2} \quad (2.8)$$

En este caso los átomos vibran con fase opuesta. Si los iones poseen cargas opuestas, entonces las vibraciones de este tipo pueden ser provocadas por un campo eléctrico, por ejemplo, una onda electromagnética, entonces  $\Omega_+(k)$  representa la rama óptica. Ahora bien, para el caso en que  $k = \pm k_{max} = \pm\pi/a$ , entonces [2, 14]

$$\omega_+ = \sqrt{\frac{2C}{M_2}} \quad y \quad \omega_- = \sqrt{\frac{2C}{M_1}} \quad (2.9)$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede extrapolar o generalizar para un arreglo unidimensional de  $p$  átomos, teniendo en cuenta el tipo de perturbación [14].

### 2.4.1. Ondas longitudinales

Si  $k = 0$ , en un sistema unidimensional, contiene  $p$  átomos acoplados con  $p$  grados libertad y  $p$  frecuencias propias, donde una de estas frecuencias propias es la de translación con  $\omega_{(k=0)} = 0$ , a  $p - 1$  restantes frecuencias propias son vibraciones con  $\omega_{(k=0)} > 0$ . Ahora si  $k > 0$ , entonces se observa una rama longitudinal acústica (LA) y  $p - 1$  ramas longitudinales ópticas (LO)[14].

### 2.4.2. Ondas transversales

Cada onda transversal producida es la superposición lineal de una onda en el plano  $(xy)$  y otra en el plano  $(xz)$ . Si  $k = 0$ , entonces la onda producida en el plano  $xy(xz)$ , corresponderá solo una traslación paralela el plano  $y(z)$ , mientras que si  $k > 0$ , entonces se observaran 2 ramas transversales acústicas (TA) y  $2(p - 1)$  ramas transversales ópticas (TO)[14].

## 2.5. Espectroscopía infrarroja

En el espectro electromagnético existen categorizados los diferentes tipos de radiación y el intervalo en que estos se presentan, en particular la región del espectro infrarrojo se encuentra entre  $12.800$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a longitudes de onda de  $0,78$  a  $1.000 \mu\text{m}$ . Para efectos practicos tanto para la aplicaciones como para la intrumentación, es conveniente dividir espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano. En la Tabla 2.3 se muestra los intervalos aproximados pertenecientes a cada región [15].

Tabla 2.3.: Regiones del espectro infrarrojo. Tomada de la referencia [15].

Región	Intervalo de longitud de onda $\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Intervalo del número de onda $\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intervalo de frecuencias $\nu$ (Hz)
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $12 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
La más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

La espectroscopía infrarroja es un conjunto de técnicas donde se estudia las propiedades vibracionales en el intervalo del infrarrojo en el espectro electromagnético. Esta espectroscopía se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, para absorber radiación en el infrarrojo la molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión.

Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces [15].

Las frecuencias de vibración dependerán de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos y las masas de los mismos. Cada uno de los modos normales de vibración está asociado a una variación de energía potencial y consecuentemente a un conjunto de niveles energéticos [16].

### 2.5.1. Tipos de vibraciones

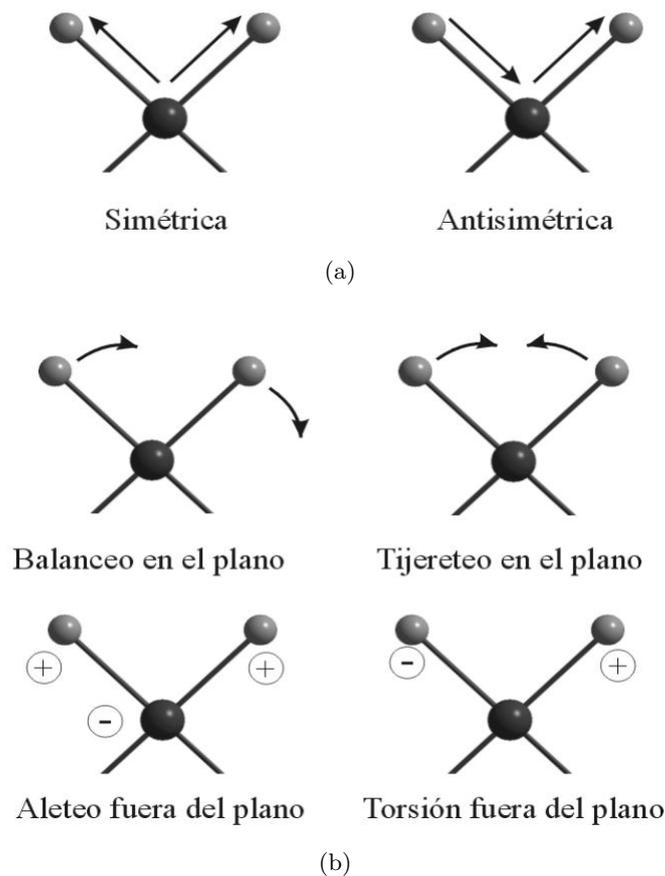
En una molécula los átomos no se encuentran en posiciones fijas, si no que están vibrando todo el tiempo como consecuencia de la multitud de vibraciones e interacciones, esto lleva a que la clasificación del tipo de vibración y naturaleza de la misma sea difícil de definir cuando la molécula es poliatómica, puesto que se debe tener en cuenta todas las interacciones presentes, aun la de núcleo a núcleo, sin embargo, para moléculas diatómicas la clasificación suele ser más sencilla [15].

Si se modela las vibraciones como un oscilador armónico, entonces las frecuencias de vibración dependerán de la constante de fuerza de los enlaces entre los átomos y las masas de los mismos. Cada uno de los modos normales de vibración (Figura 2.6) está asociado a una variación de energía potencial y consecuentemente a un conjunto de niveles energéticos [17]. Pueden distinguirse dos tipos de vibraciones básicas conocidas como tensión y flexión.

En la Figura 2.6 se muestran los dos tipos de vibraciones, las de flexión son oscilaciones que se caracterizan por variaciones en el ángulo entre los dos enlaces como lo es el balanceo, tijereteo, aleteo y torsión, mientras que las de tensión se caracterizan por ser variaciones continuas en la distancia

## 2. Aspectos teóricos

interatómica del enlace entre los dos átomos, conocidas como tensión simétrica, tensión asimétrica.



**Figura 2.6.:** Tipos de vibraciones moleculares. (a) vibraciones de tensión. (b) vibraciones de flexión. Tomado de la referencia [18].

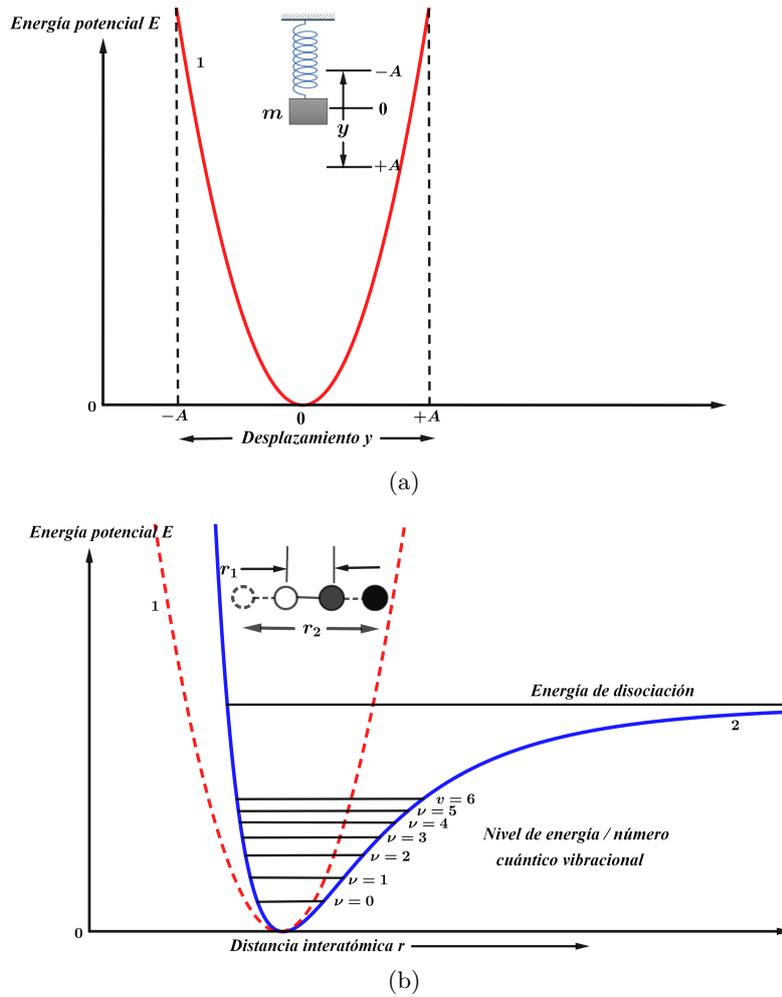
### 2.5.2. Frecuencia de la vibración

Si se considera de la manera más simple un sistema masa resorte, donde la masa se desplaza de su punto de equilibrio como se muestra en la Figura 2.7, donde la constante de fuerza es  $C$ , entonces, se puede modelar usando la ley de Hooke (ver ecuación (2.10))[15, 19].

$$F = -Cy \quad (2.10)$$

Si se establece un sistema de referencia justo en la posición de equilibrio del sistema masa resorte, tanto a la masa como al resorte se le puede asociar una energía potencia igual a cero en ese punto, pero si este se deforma, entonces existirá una variación de la energía potencial en el sistema igual al trabajo invertido para mover la masa desde el punto de equilibrio hasta un punto arbitrario  $y$ , de modo que la variación de la energía  $dE$ , puede ser expresada como se muestra en la ecuación (2.11) [15, 19]:

$$dE = -F dy \quad (2.11)$$



**Figura 2.7.:** Diagramas de energía potencial. (a) oscilador armónico. (b) oscilador anarmónico. Tomado y modificado de la referencia [15].

Si se combinan la ecuación (2.10) y la ecuación (2.11) y luego se integra desde el punto de equilibrio  $y = 0$  hasta un punto arbitrario  $y$ , se obtiene que.

$$E = -\frac{1}{2}Cy^2 \quad (2.12)$$

La ecuación de movimiento para un sistema masa resorte, relacionando la segunda ley de Newton y la ley de Hooke se puede escribir como

$$M \frac{dy^2}{dt^2} = -Cy \quad (2.13)$$

La solución de esta ecuación debe ser una función periódica tal que su segunda derivada debe ser igual a la función original multiplicada por  $-C/M$ , entonces la solución que cumple dicha condición es la mostrada en al ecuación (2.14).

$$y = A \cos(2\pi\nu t) \quad (2.14)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia natural de vibración y  $A$  es la amplitud. Si se halla la segunda derivada de la ecuación (2.14) y se remplazan en la ecuación (2.13), se obtiene la ecuación (2.15) [15, 19].

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (2.15)$$

Es importante notar el hecho de que, aunque la frecuencia natural  $\nu$  depende de la constante de fuerza y de la masa unida al resorte, la frecuencia natural es independiente de la energía suministrada al sistema, esta solo provoca cambios en la amplitud de la vibración sistema. Ahora, para un sistema de masa acopladas, la masa  $M$  se sustituye por lo que se conoce como la masa reducida del sistema  $\mu$ . Para un sistema acoplado de dos masas  $M_1$  y  $M_2$ , la masa reducida toma la forma [19].

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.16)$$

Y para el caso de un compuesto conformado por átomos de masa  $M_1$  y  $M_2$  y además de ello el compuesto se dopa con átomos de masa  $M_3$ , entonces la ecuación de la masa efectiva se reescribe como [9]

$$\mu = \frac{M_2 \times [xM_3 + (1-x)M_1]}{M_2 + [xM_3 + (1-x)M_1]} \quad (2.17)$$

De modo que la frecuencia de vibración para este sistema tendrá la siguiente forma [15, 19]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{\mu}} \quad (2.18)$$

Normalmente se realiza la aproximación del análogo mecánico al de una vibración molecular donde las masas  $M_1$  y  $M_2$  son las masas de los átomos y  $C$  la constante de fuerza del enlace. Sin embargo, las ecuaciones de la mecánica clásica no describen completamente el fenómeno una vez sea llevado a escalas atómicas, puesto que las energías para sistemas atómicos no puede modelarse como continuas, sino que por su naturaleza están cuantizadas, de modo que las soluciones de estas ecuaciones para las energías potenciales son [15]

$$E = \left( n + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{\mu}} \quad (2.19)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6,63 \times 10^{-34}$  J s) y  $n$  es el número cuántico vibracional, el cual puede tomar valores enteros incluyendo al cero, que es donde se da el estado de mínima energía. Ahora bien, si se quiere expresar la relación (2.18) en número de onda, entonces, se divide la ecuación por la velocidad de la luz  $c$  y se obtiene la ecuación (2.20).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{C}{\mu}} \quad (2.20)$$

## 2.6. Propiedades ópticas en el infrarrojo

Consideremos la respuesta a fotones infrarrojos de un cristal diatómico de iones con carga  $\pm e$ . En el límite de las longitudes de onda larga  $K = 0$ , los desplazamientos  $u_n$  y  $v_n$  son independientes del índices  $n$ . Las ecuaciones del movimiento en un campo eléctrico local  $Ee^{i\omega t}$ , añadiendo un término en

fuerza a la ecuación de movimiento para cada ion [2].

$$-\omega^2 M_1 u = 2C(v - u) + eE \quad (2.21)$$

$$-\omega^2 M_2 v = 2C(u - v) - eE \quad (2.22)$$

Al combinar la ecuaciones (2.21) y (2.22) se obtiene.

$$u - v = \frac{eE/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} \quad (2.23)$$

con la definición.

$$\omega_T^2 = \frac{2C}{\mu} \quad (2.24)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida del par de iones y  $\omega_T$  la frecuencia en la rama optica cuando  $K \rightarrow 0$ . La ecuación (2.23) se presenta resonancia cuando  $\omega_T = \omega$ . La aplicación de un campo eléctrico hace desplazar a los iones positivos y negativos en direcciones opuestas, lo que origina una polarización del cristal. La polarización dialéctrica  $P$  se define como el momento dipolar de la unidad de volumen. Si hay  $N$  iones positivos y  $N$  iones negativos por unidad de volumen, la contribución a la polarización debida al desplazamiento relativo de los iones es [2].

$$P(\text{iónico}) = eN(u - v) = \frac{NeE/\mu}{\omega_T^2 - \omega^2} E \quad (2.25)$$

Al igual que en la ecuación (2.23) habrá resonancia cuando  $\omega_T = \omega$ .

## 2.7. Ajustes de espectros IR

### 2.7.1. Conversión de espectro medido en transmitancia a absorbancia

Cuando un haz de luz monocromática, es decir de una determinada longitud de onda, incide sobre un compuesto químico que absorbe luz, entonces la intensidad inicial  $I_i$  de la radiación incidente disminuye como consecuencia de la absorción de la energía por parte del compuesto, teniendo como resultado una intensidad transmitida  $I_t$  y una absorbida  $I_a$ , es decir  $I_i = I_t + I_a$  [20]. La transmitancia ( $T$ ) es la propiedad del medio que permitir el paso de la luz incidente, la cantidad de luz que pasa a través de la muestra y llega al detector se conoce como la intensidad de luz transmitida  $I_t$  y la diferencia entre la cantidad de luz inicial  $I_i$  y la transmitida, se conoce como la cantidad de luz absorbida  $I_a$ , de modo que, la transmitancia de la luz monocromática a través de un compuesto es la relación medida en tantos por ciento de la cantidad de luz transmitida y la cantidad de luz incidente [20].

$$\%T = \left( \frac{I_t}{I_i} \right) \times 100 \quad (2.26)$$

La absorbancia ( $A$ ) es la propiedad del medio de absorber la luz incidente, la cantidad de luz que es absorbida por el medio se conoce como la intensidad  $I_a$ . Dado que la transmitancia es la compara-

## 2. Aspectos teóricos

ción entre la intensidad de luz inicial y la transmitida, y esta no es una relación lineal, entonces la absorbancia puede ser hallada mediante la relación.

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_i}\right) \quad (2.27)$$

### 2.7.2. Determinación y ajuste de los picos IR obtenidos

Obtener un espectro infrarrojo de calidad implica que los picos del espectro sean lo más claros posible, por ejemplo, en su intensidad (altura) y disminución del ruido o solapamiento de bandas, sin embargo, la calidad de este puede ser afectada por una serie de factores como la influencia de la forma física de la muestra, señal residual del *background* en el espectro, la interferencia del solvente, entre otros.

Existen actualmente diferentes técnicas para una mejor interpretación de espectros FTIR, con mayor frecuencia el análisis de los espectros es realizado con ayuda de software de computadora. Este tipo de software poseen diferentes funciones que permiten realizar análisis de tipo cuantitativo o cualitativo con mayor facilidad. Algunos de los tratamientos empleados se presentan a continuación [21–24].

#### 2.7.2.1. Suavizado (smoothing)

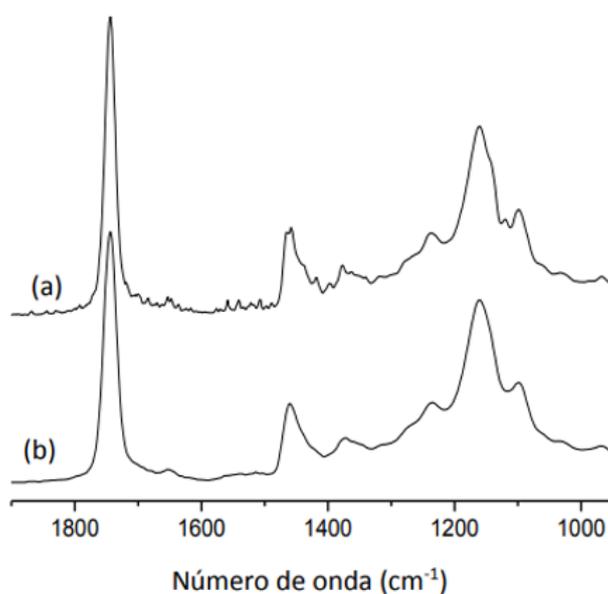
El ruido en un espectro FTIR puede ser debido a varios aspectos y puede ser reducido mediante un proceso de suavizado. Este es realizado implementando el algoritmo de Savitzky - Golay [21].

Los filtros de suavizado de Savitzky-Golay son filtros digitales FIR (Respuestas de Impulso Infinito) que operan directamente en el dominio de la señal. Cada dato de valor  $f_i$  se reemplaza por una combinación lineal, del dato mismo y algunos puntos vecino  $g_i$  del dato mismo y algunos puntos vecinos [25].

$$g_i = \sum_{n=-n_L}^{n_R} C_n \cdot f_{1+n} \quad (2.28)$$

Donde  $n_L$  es el numero de puntos a la izquierda del dato  $i$  y  $n_R$  es el número de puntos a la derecha.

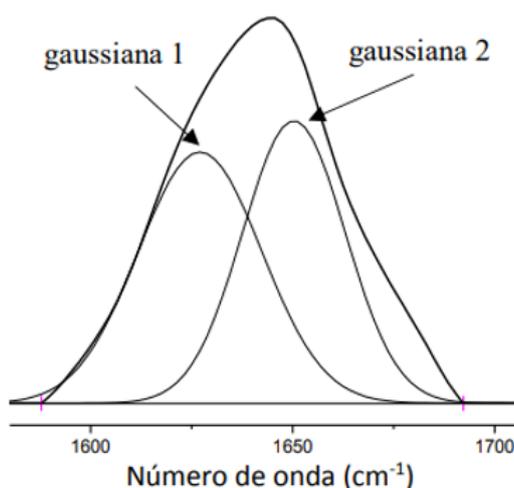
Se realiza un ajuste de polinomios por mínimos cuadrados de modo que se pueda obtener el valor de  $g_i$  del polinomio en una posición  $i$ . una vez el valor de  $i$  cambia el ajuste y se halla otro polinomio, y así sucesivamente. Todas estas iteraciones pueden ser realizadas mediante la implementación de un software que permita la optimización y obtenga el mejor ajuste como se observa en la Figura 2.8.



**Figura 2.8.:** Suavizado de Espectrómetro de FTIR. a) espectro original, b) espectro suavizado. Tomada de la referencia [21].

### 2.7.2.2. Ajuste por curvas gaussianas

Para este tipo de ajustes se realiza cuando se presenta solapamiento de picos de modo que no se identifica con claridad a que grupo funcional pertenece. Para identificar con claridad la procedencia de cada pico, se realiza la deconvolución de estos mediante ajustes de curvas gaussianas y se halla el valor de área bajo la curva de cada curva resultante como se muestra en la Figura 2.9, generalmente, el ajuste implica la selección del número de onda de los picos involucrados, a menudo utilizando el procedimiento de la segunda derivada (picos hacia abajo) y utilizar un programa adecuado (software) para determinar las curvas que se ajustan al solapamiento de curvas mostrado en el espectro original [21].



**Figura 2.9.:** Representación de un ajuste de curva de un pico extraído de un espectro. Tomada de la referencia [21].

### 2.7.2.3. Corrección de línea base

La línea base consiste en establecer una línea entre dos o más puntos de una región del espectro, donde no se dan absorciones significativas, de modo que pueda realizar el análisis del espectro partiendo en base a la línea. El software se encarga de restar la contribución de la señal partiendo de la línea base de la región establecida [25, 26].

## 2.8. Proceso sol-gel

Este método se desarrolló hace más de 40 años como una forma de síntesis de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas comparado con los métodos tradicionales. Este sistema representa una solución de diferentes procesos de polimerización y policondensación que conlleva gradualmente a una fase sólida. El proceso sol-gel a sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaños de partícula del orden de nanómetros. Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidas a través de reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación [27].

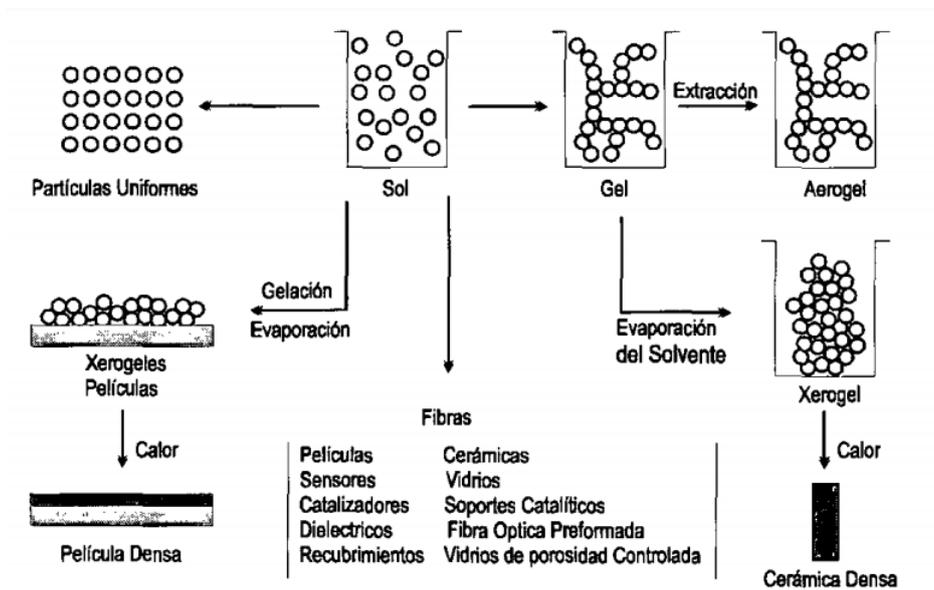


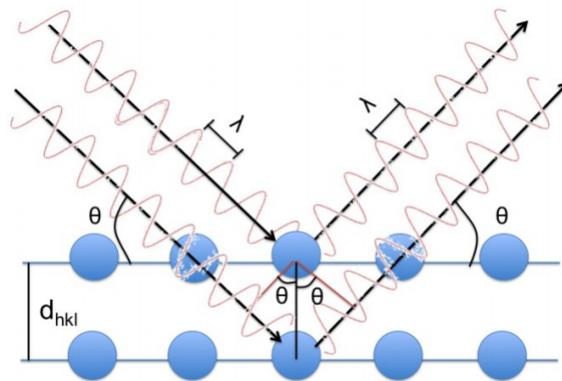
Figura 2.10.: Descripción gráfica de las etapas de los procesos sol-gel. Tomado de la referencia [28].

El primer paso consiste en la selección de los precursores, los cuales pueden estar orientados hacia la formación de partículas coloidales o gels poliméricos. El proceso parte de una solución homogénea del alcóxido (compuestos metal-orgánicos cuya fórmula general es  $M(OR)_n$ , siendo R un grupo alquil, O un átomo de oxígeno y M un ion metálico u otro tipo de catión), solvente y catalizador, que puede ser un ácido o una base (este último puede o no ser usado); la primera etapa es la hidrólisis del alcóxido para obtener un sol (una suspensión coloidal de partículas sólidas inferiores a los 100 nm en un líquido) [28].

La segunda etapa es la condensación, en la cual las partículas coloidales forman estructuras tridimensionales al irse eliminando el agua y el alcohol correspondiente de la reacción de hidrólisis; al final de esta etapa se forma un gel sólido más o menos compacto y denso, cuya estructura depende fuertemente de las velocidades relativas de la hidrólisis y la condensación. La tercera etapa es el secado del gel en la cual se elimina el disolvente. Durante la etapa de secado se puede obtener como producto seco, un xerogel o un aerogel; el primero es obtenido por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, a este proceso se le conoce como envejecimiento; mientras que el aerogel se obtiene por secado a condiciones supercríticas para extraer el fluido (solvente). Finalmente, el producto seco es tratado térmicamente (películas, fibras o xerogeles (geles secados por evaporación)) entre 500 y 800°C produciendo una fuerte densificación, para producir materiales sólidos con baja área superficial, este proceso se ilustra en la Figura 2.10 [28, 29].

## 2.9. Difracción de rayos X

Esta difracción se refiere a la dispersión de los rayos X por un sólido cristalino. Con la lectura de los patrones de difracción es posible deducir el ordenamiento de los átomos que componen la red del sólido, además de ser una técnica no destructiva, permite identificar las fases cristalinas, tamaño y la orientación de los cristales [30]. Un patrón de difracción de rayos X es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos dispersados, estas a su vez dependen de las distancias interplanares de la red. Este fenómeno ocurre con la difracción de los rayos por los átomos de los planos paralelos como se observa en la Figura 2.11. En un cristal considerado como un material donde los átomos del sólido están ordenados en una forma periódica y con planos equidistantes formando una red, dichos átomos ordenados se convierten en fuente secundarias de radiación de rayos X, que poseen una diferencia de fase definida entre sí, que puede ser destructiva o constructiva según las direcciones. Se observan máximos de difracción cuando se da la Ley de Bragg.



**Figura 2.11.:** Representación de Bragg de una difracción de rayos-X, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl) [30].

$$\lambda n = 2d \sin(\theta) \quad (2.29)$$

## 2. Aspectos teóricos

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X utilizada,  $\theta$  es el ángulo de difracción definido entre el plano de difracción y el haz incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $n$  un número entero o orden de la difracción. Como es mostrado en la Figura 2.11.

La onda superior es dispersada, o reflejada, por un átomo del primer plano, en tanto que la onda inferior es dispersada por un átomo de segundo plano. Para que estas dos ondas entren en fase de nuevo, la distancia adicional que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ) de los rayos X [31].

## 2.10. Instrumentación

La gran mayoría de espectrofotómetros o espectrómetros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) están basados en el interferómetro Michelson (ver Figura 2.12). Un haz paralelo de luz colimada de una fuente de banda ancha se dirige a un divisor de haz semitransparente.

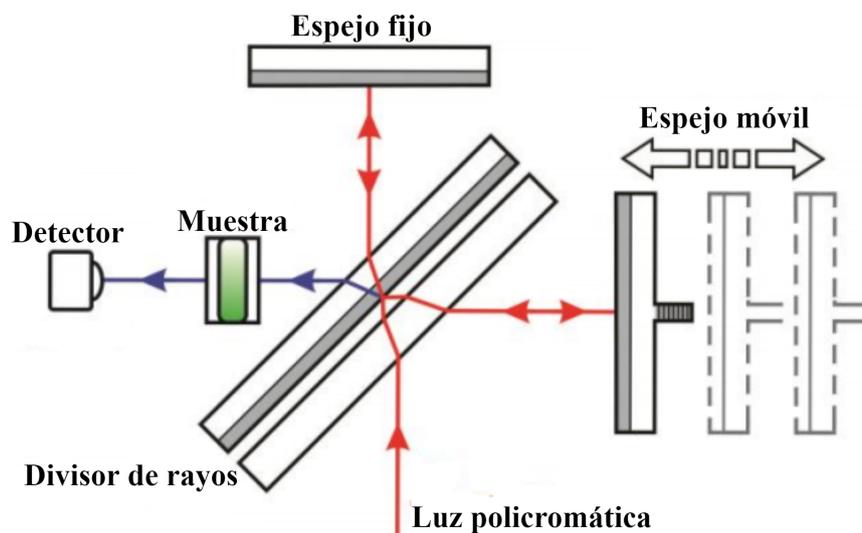


Figura 2.12.: Diagrama esquemático de un espectrómetro FTIR. Tomado de la referencia [32].

Este rayo se divide en dos por un divisor de haz colocado exactamente en un ángulo de  $45^\circ$  con respecto a dos espejos colocados ortogonalmente, donde uno es fijo y el otro es móvil, de modo que los rayos sigan cada uno a un espejo diferente [32].

Una vez reflejados los rayos hacia el divisor de haz, podrá ocurrir una interferencia constructiva, si la diferencia de camino óptico ( $\Delta s$ ) entre los haces reflejados es un múltiplo entero de una longitud de onda ( $\Delta s = n\lambda$ ;  $n = 0, 1, 2, \dots$ ) o interferencia destructiva, si la diferencia de camino óptico ( $\Delta s$ ) entre los haces reflejados es un múltiplo impar de media longitud de onda ( $\Delta s = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$ ). Como el haz es policromático, con una variación de la trayectoria óptica a través del desplazamiento del espejo móvil, la luz resultante de la interferencia entre los dos haces formará una imagen interferométrica

(interferograma) característica de diferentes componentes de la luz policromática. El rayo resultante de la interferencia pasa a través de la muestra donde dependiendo de sus características físicas y químicas, absorberá parte del haz modificando la figura interferométrica inicialmente formada [32].

## Referencias

- <sup>1</sup>L. Farrera, «Conductores, semiconductores y aislantes», Universidad Autónoma. México. Recuperado de: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2\\_27505.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf) (2008).
- <sup>2</sup>Kittel, Charles, *Introducción a la Física Del Estado Sólido*, 1995.
- <sup>3</sup>Y. Yanez Hernandez, «Caracterización estructural y morfológica del óxido de zinc dopado con cerio sintetizado por el método Sol-Gel», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>4</sup>L. Soto Posada, «Síntesis por el Método sol-gel y Caracterización de Polvos de Óxido de Zinc Dopado con Cerio», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>5</sup>V. Henao Granada, «Producción y caracterización de películas semiconductoras de ZnO sobre sustratos de vidrio por la técnica de baño químico (CBD)», Tesis de maestría (Universidad Nacional de Colombia, 2010).
- <sup>6</sup>E. Gándara Martínez, «Síntesis y caracterización de heteroestructuras de películas delgadas de ZnO: Al/ZnS», Tesis de maestría (Universidad Autónoma de Nuevo León, 2015).
- <sup>7</sup>Ü. Özgür y H. Morkoc, *Zinc Oxide. fundamentals, materials and device technology*, 1st ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009).
- <sup>8</sup>R. Tena Zaera, «El óxido de Zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas», Tesis Doctoral (Universidad de Valencia, 2004).
- <sup>9</sup>G. Srinet, R. Kumar, and V. Sajal, “Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Applied Physics* **114** (2013).
- <sup>10</sup>D. Wang, J. Zhao, B. Chen, and C. Zhu, “Lattice vibration fundamentals in nanocrystalline anatase investigated with Raman scattering”, *Journal of Physics Condensed Matter* **20** (2008).
- <sup>11</sup>Z. Lin Wang, “ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology”, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **64**, 33–71 (2009).
- <sup>12</sup>M. C. López Delgado, «Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Nanopartículas de Óxido de Zinc dopadas con Cerio en Azul de Metileno bajo luz Ultravioleta», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>13</sup>M. Ghosh, N. Dilawar, A. K. Bandyopadhyay, and A. K. Raychaudhuri, “Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation”, *Journal of Applied Physics* **106**, 084306 (2009).
- <sup>14</sup>R. Jiménez Narváez, *Física del estado sólido*, Notas de clases (2002), p. 2.

## 2. Aspectos teóricos

- <sup>15</sup>D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, edited by C. F. Madrid, 5ta (Mc Graw Hill, 2001).
- <sup>16</sup>K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (American Cancer Society, 2006) Chap. 4.
- <sup>17</sup>P. J. Larkin, *Comparative theology and scriptural reasoning: A muslim's approach to interreligious learning*, Vol. 9, 10 (Elsevier, 2018).
- <sup>18</sup>R. Rojas Delgado, «Hidroxisales de Ni y Zn: propiedades de intercambio y productos de descomposición», Tesis doctoral (Universidad de Córdoba, 2005).
- <sup>19</sup>M. McCluskey, “Local vibrational modes of impurities in semiconductors”, *Journal of Applied Physics* **87**, 3593–3617 (2000).
- <sup>20</sup>N. Abril Díaz, J. A. Bárcena Ruiz y I. Túnez Fiñana, “Espectrofometría: espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”, sf [http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08\\_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf](http://www.uco.es/dptos/bioquimica-biolmol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETR%C3%8DA.pdf) (último acceso: 9 de febrero de 2016), 1–8 (2010).
- <sup>21</sup>Cortez y P. Martín Mondragón, “Análisis de los espectros de infrarrojo”, *Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*, 66–82 (2020).
- <sup>22</sup>S. A. Tatulian, “Current Topics Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy : A Method of Choice for Studying Membrane Proteins and Lipids ”, *Biochemistry*, 11898–11907 (2003).
- <sup>23</sup>M. Carbonaro and A. Nucara, “Secondary structure of food proteins by Fourier transform spectroscopy in the mid-infrared region”, *Amino acids* **38**, 679–90 (2009).
- <sup>24</sup>M. Jackson and H. Mantsch, “The Use and Misuse of FTIR Spectroscopy in the Determination of Protein Structure”, *Critical reviews in biochemistry and molecular biology* **30**, 95–120 (1995).
- <sup>25</sup>D. Montaña Agudelo, J. E. Vargas Vasquez y S. P. Castro, «Estudio sobre el uso de espectrofometría en el infrarrojo para medición de concentración glucosa en la sangre», Trabajo de grado (Universidad Autónoma de Occidente, 2009).
- <sup>26</sup>A. Savitzky and M. J. Golay, “Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.”, *Analytical Chemistry* **36**, 1627–1639 (1964).
- <sup>27</sup>M. T. Ramírez Palma, R. Huirache Acuña, G. Espinosa Acosta y G. Hernández Padrón, “Estado del arte de proceso Sol-Gel en México”, *Applied Physics Letters* **43**, 20–188 (2008).
- <sup>28</sup>L. Carballo y H. Galindo, “Estudio de los Procesos Sol-gel para la Obtención de un Aglutinante Apropriado para el Peletizado de Alúmina”, *Ingeniería E Investigación* **48**, 57–63 (2001).
- <sup>29</sup>C. R. Damiani Manzano, «Síntesis del sistema de BaTiO<sub>3</sub> dopado con Er<sup>3+</sup> para aplicaciones ópticas», Tesis de maestría (Instituto Politecnico Nacional, 2009).
- <sup>30</sup>V. Velasco Jimeno, «Nanoestructuras multifuncionales de Fe-Au y Fe-Pt», Tesis doctoral (Universidad Complutense de Madrid, 2015).

- <sup>31</sup>N. Y. Bautista Sapuyes, «Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas», Tesis de maestría (Universidad Nacional de Colombia, 2019).
- <sup>32</sup>P. H. Xavier, « Preparación de cerámica nanoestructurada de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para la aplicación del dispositivo termoeléctrico», Tesis doctoral (Universidade Federal de Alfenas, jun. de 2018).

## 3. Aspectos experimentales

### 3.1. Diseño experimental

Para la síntesis de los compuestos de óxido de zinc dopado con cerio  $Zn_{1-x}Ce_xO$ , se usó un diseño experimental lineal, con un factor variable de seis niveles  $x$  (relación molar de dopado) en porcentajes. Los materiales calcinados se etiquetaron como  $ZCe_x600$ , donde la temperatura de calcinación para cada muestra fue de 600 °C, como se puede apreciar en la Tabla 3.1 [1-5].

**Tabla 3.1.**: Diseño experimental tipo lineal, considerando los factores: grado de sustitución  $x$  de seis niveles y temperatura de calcinación. Tomado de a referencia [1, 2].

Relación molar de dopado ( $x$ )	Nomenclatura muestras
0,00	ZCe0600
0,01	ZCe1600
0,02	ZCe2600
0,03	ZCe3600
0,04	ZCe4600
0,05	ZCe5600

Los materiales precursores provienen de la mezcla del ácido cítrico con los nitratos de cerio y zinc antes de la calcinación se etiquetaron en función del dopado  $x$ , como  $CitZnCex130$  donde 130 es la temperatura de secado en °C. Las muestras se denominaron como  $CitZnCe0130$ ,  $CitZnCe1130$ ,  $CitZnCe2130$ ,  $CitZnCe3130$ ,  $CitZnCe4130$  y  $CitZnCe5130$ . Cada uno de estos materiales precursores se calcinaron a una temperatura de 600°C [2]. Se escogió este diseño experimental debido a que para el óxido de zinc dopado con metales de transición, se comprobó que el intervalo de temperaturas (en el mismo método de síntesis, el sol-gel usando ácido cítrico como agente acomplejante) donde hay sustitución exitosa y no hay presencia de fases indeseables, es de 500 a 600 °C [2, 3, 6].

### 3.2. Síntesis de los materiales

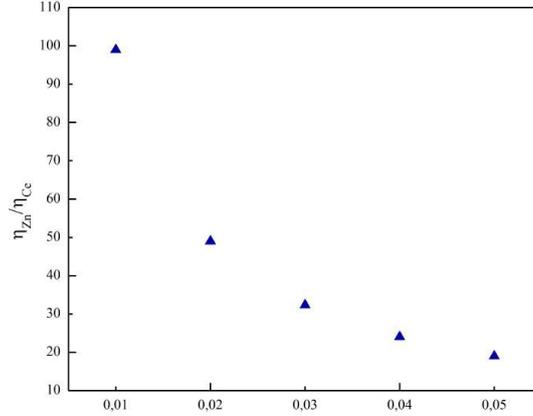
#### 3.2.1. Determinación de los pesos de los reactivos necesarios para la síntesis

Teniendo en cuenta las leyes ponderales para los compuestos no estequiométricos zinc y cerio, se tuvo una relación de moles como se muestra en la ecuación (3.1) [1-3]



donde la relación molar de dopado  $x$  varió desde 0,01 a 0,05 cada 0,01, más el óxido de zinc o valor de control  $x = 0,00$ . Se definió  $Y$  como el valor resultante de la relación de cationes por cada valor de dopado  $x$ .

$$\frac{\eta_{\text{Zn}}}{\eta_{\text{Ce}}} = \frac{x}{1-x} = Y \quad (3.2)$$



**Figura 3.1.:** Relación estequiométrica molar de  $\eta_{\text{Zn}}/\eta_{\text{Ce}}$  en función del dopado  $x$ . Tomado y adaptado de la referencia [1, 2].

La relación entre los valores de la relación estequiométrica molar de la ecuación (3.2) como función de  $x$  se muestra en la Figura 3.1. En esta se observa una relación inversa entre la relación estequiométrica y la cantidad de cerio en las muestras sintetizadas [1-3].

la relación molar  $\eta_{\text{Zn}}/\eta_{\text{Ce}}$ , que se muestra en la ecuación (3.2), permite calcular los coeficientes estequiométricos (en este caso los valores  $x$  y  $(1-x)$  que están como subíndices) dividiendo el de mayor valor entre el de menor valor, para el caso del presente estudio, se debe dividir entre las moles de Cerio (Ce) puesto que es el metal de menor cantidad, el metal dopante. Así, fue posible obtener la relación no estequiométrica para los materiales a sintetizar. A partir de la ecuación (3.3) se pudo calcular las moles de zinc en función de las moles de cerio[1-4].

$$\eta_{\text{Zn}} = Y\eta_{\text{Ce}} \quad (3.3)$$

Si se introduce el factor estequiométrico ( $c/n$ ) en la que se expresó como la razón entre el ácido cítrico y los metales que forman el óxido. Para asegurarse de que no haya exceso de ácido cítrico en las mezclas se tomó el valor de 1. (ver Anexo A.1)

$$\eta_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7} = (Y + 1)\eta_{\text{Ce}} \quad (3.4)$$

Con ayuda de la ecuación (3.3) y ecuación (3.4) se calcularon las cantidades del nitrato de zinc y ácido cítrico teniendo en cuenta las moles del metal dopante, en este caso el cerio. En la Tabla 3.2 se registraron los reactivos que se usaron en la síntesis, donde los reactivos que contienen los metales que componen el óxido de zinc dopado con cerio fueron nitratos. Dado que los reactivos se usaron en forma hidratada, no se tuvo en cuenta la humedad presente al momento de la preparación de los

### 3. Aspectos experimentales

materiales [1-4].

**Tabla 3.2.:** Reactivos usados en la síntesis. Tomado de [1-3].

Reactivo	Formula Química	Marca	Pureza (%)
Nitrato de cerio hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,5
Nitrato de zinc hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Panreac	98
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck	100,8

Se calculó el nitrato de cerio hexahidratado necesario para preparar 10,0g de  $Zn_{1-x}Ce_xO$ . Definiendo  $Z$  como el peso molecular (g/mol) del óxido de zinc dopado con cerio para cada uno de los valores estudiados [1-4].

$$Z = (1 - x)\Psi_{Zn} + x\Psi_{Ce} + \Psi_O \quad [g/mol] \quad (3.5)$$

Donde  $\Psi_{Zn}$ ,  $\Psi_{Ce}$  y  $\Psi_O$ , son los pesos atómicos del zinc, cerio y oxígeno respectivamente. Remplazando los valores, se obtuvo.

$$Z_{ZnCeO} = (1 - x)65,38 + x140,116 + 16 \quad [g/mol] \quad (3.6)$$

Por lo que la ecuación para hallar los pesos del nitrato de cerio en función de  $x$  es (ver Anexo A.2).

$$W_{gCe^{3+}}[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] = 4364,1206 \left(\frac{x}{Z}\right) [gCe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] \quad (3.7)$$

Ahora, las moles de cualquier sustancia se definen como la razón entre el peso de la sustancia y su masa molar [7] (ya sea atómica o molecular), es decir,  $\eta = Wg/\Psi$ . Entonces, la ecuación (3.3) se pudo expresar en función de los pesos del nitrato de cerio y de zinc así como de sus moles, para obtener las cantidades de nitrato de zinc (ver Anexo A.3):

$$W_{gZn^{2+}}[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = 3050,8665 \left(\frac{xY}{Z}\right) \quad (3.8)$$

Finalmente, el peso del ácido cítrico monohidratado se obtiene a partir de la ecuación 3.4(ver AnexoA.4).

$$W_{gC_6H_8O_7} = 2095,1982 \left(\frac{x}{Z}\right) (Y + 1) \quad (3.9)$$

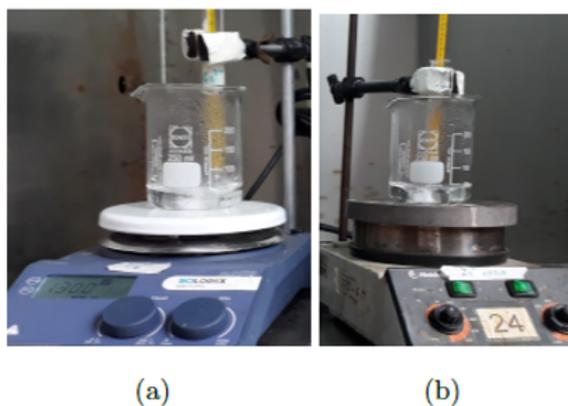
Por lo que se tabularon los pesos necesarios para realizar la síntesis en función de la cantidad de Cerio introducido Tabla 3.3 [1-3].

**Tabla 3.3.:** Reactivos usados en la síntesis. Tomado de las referencias [1-3].

$x$	$Z$	$Y$	$(Y+1)$	$W_{gCe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$	$W_{gZn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	$W_{gC_6H_8O_7 \cdot H_2O}$
0,00	81,38	Na	Na	0	37,3017	26,1399
0,01	82,12736	99,00	100,00	0,5314	36,7765	25,5116
0,02	82,87472	49,00	50,00	1,0532	36,0767	25,2815
0,03	83,62208	32,33	33,33	1,5657	35,3895	25,0556
0,04	84,36944	24,00	25,00	2,0691	34,7144	24,8336
0,05	85,1168	19,00	20,00	2,5636	34,0511	24,6156

### 3.2.2. Procedimiento para la síntesis

Los compuestos y procedimientos usados fueron tomados y adaptados de trabajos publicados previamente [1, 2]. En ellos, se inició la síntesis con la disolución de las cantidades estequiométricas (ver ecuación (3.7) y ecuación (3.8)) los nitratos de zinc y cerio en agua desionizada a 70°C. Los nitratos se colocaron en su forma de complejo de coordinación, donde en realidad los nitratos hidratados de cerio y zinc son complejos acuo, moléculas en las que el agua actúa como ligando. En el caso del cerio  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  y el de zinc  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [1, 2, 8].



**Figura 3.2.:** (a) Disolución de nitrato de cerio a 70 °C, (b) disolución de nitrato de zinc a 70 °C. Tomado de la referencia [2].

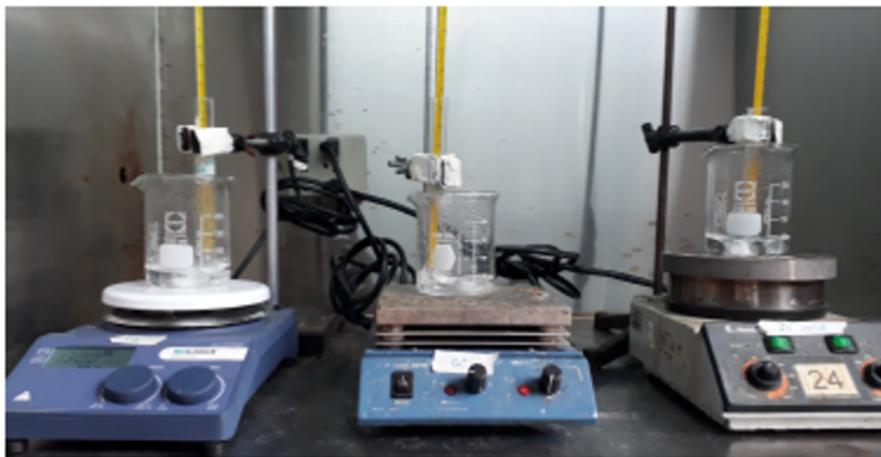
Se observó (Figura 3.2) que tanto el nitrato de cerio y de zinc en solución acuosa son incoloros. Las cantidades usadas de ácido cítrico monohidratado como agente acomplejante se calcularon con ayuda de la ecuación (3.9). Sus efectos en la mezcla de reacción fueron (i) formar un complejo organometálico y (ii) actuar como molde, ya que al situarse los metales en la matriz orgánica, se obtiene composición química homogénea [1, 2].



**Figura 3.3.:** Ácido cítrico en solución acuosa a 70°C. Tomado de la referencia [2].

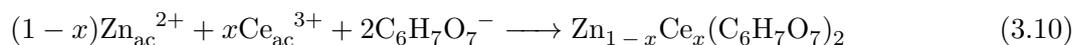
### 3. Aspectos experimentales

Se mezclaron las cantidades estequiométricas de los nitratos, teniendo en cuenta la estequiometría del material, con agua desionizada. Se agitó homogéneamente la mezcla usando un agitador magnético a una temperatura constante de 70 °C, usando una plancha de calentamiento y agitación marca Scilogex MSH Pro (Figura 3.3). En la Figura 3.4 se mostró el proceso para el óxido de zinc dopado con cerio al 1% [2-4].



**Figura 3.4.:** Formación del material precursor del óxido de zinc con relación molar de dopado  $x = 0,01$ . Tomado de la referencia [2].

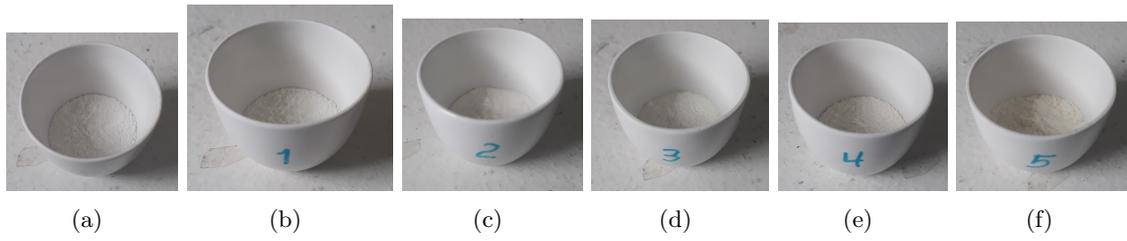
La agitación magnética a esta temperatura y la acción de la luz, provocan la descomposición del ión nitrato por acción de la luz en óxido nitroso y oxígeno [2, 3]. El producto obtenido, que se muestra en la Figura 3.5 (a) se secó a la temperatura de secado  $T_s = 130$  °C por 12 horas, en una mufla Terrígeno D8, como se registró en la Figura 3.5 (b), a una rampa de ascenso de 1,6 °C/min [2], sin que hubiese peligro de cristalización fraccionada. Luego del secado, la muestra se pulverizó por 30 minutos usando un mortero de ágata. Al agregar las soluciones de  $Zn^{2+}$  y  $Ce^{3+}$  en la solución de ácido cítrico, se da la formación del citrato de zinc y cerio, que luego del secado se obtienen los materiales precursores (Figura 3.5). La reacción es mostrada en la ecuación (3.10).



Los materiales precursores, esto es, citrato de zinc y cerio se calcinaron en presencia de oxígeno en una mufla Terrígeno D8 a la temperatura de calcinación  $T_c = 600$  °C por 12 horas a una rampa de ascenso de 1 °C/min, se da la formación del óxido de zinc dopado con cerio y el óxido de zinc sin dopar, como se muestra en la ecuación (3.11).



Al no haber una fuente de oxígeno en el sistema de reacción (alta presión de oxígeno), este puede provenir del oxígeno que liberó el ión nitrato y del ambiente. Dadas las condiciones de síntesis y los reactivos precursores, la formación de los materiales se da por la formación de los complejos acuo de cerio y de zinc. Los materiales obtenidos se muestran en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.:** Muestras calcinadas a  $T_c = 600$  °C. Tomada de la referencia [2].

El esquema mostrado en la figura 3.6 es un resumen del proceso empleado para síntesis de la serie  $Zn_{1-x}Ce_xO$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ).

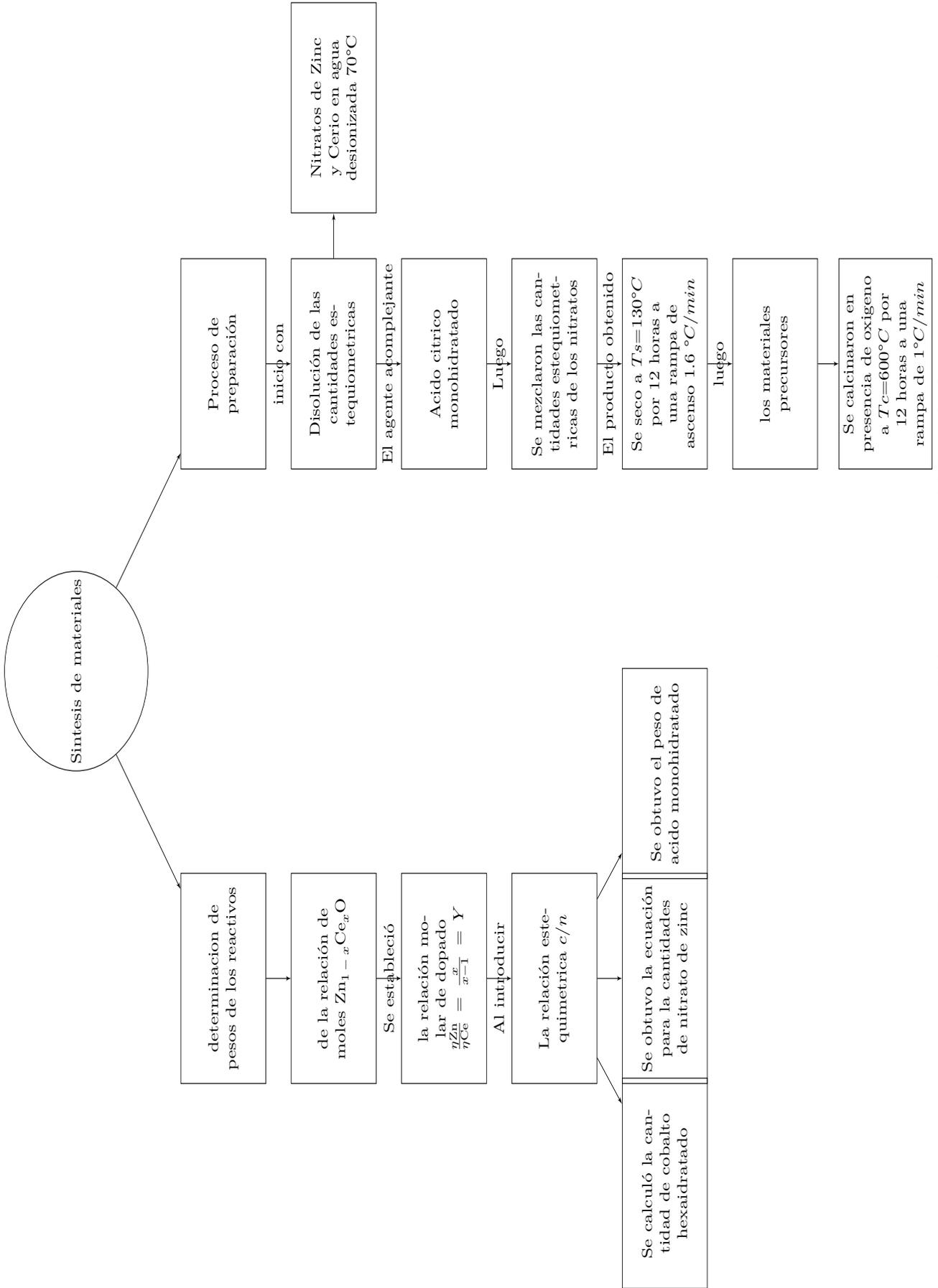


Figura 3.6.: Esquema general del proceso de síntesis del  $Zn_{1-x}Ce_xO$ .

### 3.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD (ver Figura 3.7) el cual tiene geometría Bragg-Brentano, en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá. Las condiciones de medición para los difractogramas, se registraron en la Tabla 3.4. Con ayuda del programa FULLPROF determinaron directamente los valores de los



**Figura 3.7.:** Difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD. Tomada de la referencia [3].

**Tabla 3.4.:** Condiciones de mediciones para los difactogramas. Tomada de la referencia [2].

Parámetros	Valores
Posición inicial $^{\circ}(2\theta)$	10,0231
Posición final $^{\circ}(2\theta)$	89,9731
Tamaño de paso $^{\circ}(2\theta)$	0,0260
Tiempo de paso de barrido (s)	18,6860
Temperatura de medición ( $^{\circ}\text{C}$ )	25,00
Ánodo	<i>Cu</i>
$K\alpha_1$ (Å)	1,54060
$K\alpha_2$ (Å)	1,64443
$K\beta$ (Å)	1,39225
$K\alpha_2/K\alpha_1$	0,50000

parámetros de red  $a$  y  $c$ , así como el volumen de celda ( $V$ ) [2, 3].

## 3.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

### 3.4.1. Medición experimental

El análisis FTIR se llevó a cabo utilizando el espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10 (cuya imagen se muestra en la Figura 3.8, utilizando el método de pellet KBr, en el intervalo de longitud de onda  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  [3].



Figura 3.8.: Espectrómetro FTIR usado para la medición de los espectros. Tomada de la referencia [3].

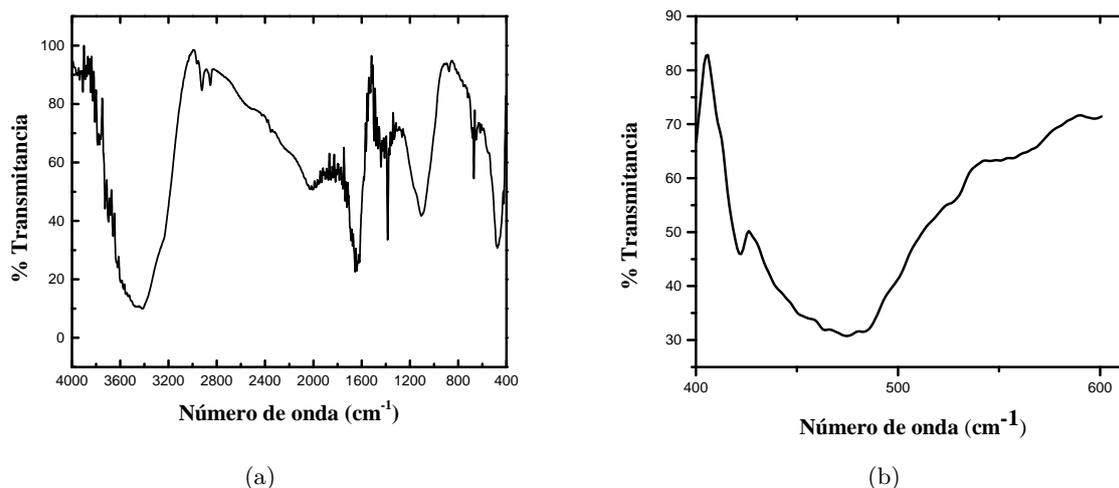
## Referencias

- <sup>1</sup>M. F. Acosta Humánez, «Estudio por resonancia paramagnética electrónica de nanopartículas de óxido de zinc dopadas con cobalto», Tesis de maestría (Universidad Nacional de Colombia, 2014).
- <sup>2</sup>Y. Yanez Hernandez, «Caracterización estructural y morfológica del óxido de zinc dopado con cerio sintetizado por el método Sol-Gel», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>3</sup>L. Soto Posada, «Síntesis por el Método sol-gel y Caracterización de Polvos de Óxido de Zinc Dopado con Cerio», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>4</sup>M. C. López Delgado, «Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Nanopartículas de Óxido de Zinc dopadas con Cerio en Azul de Metileno bajo luz Ultravioleta», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>5</sup>K. A. Rubinson y J. F. Rubinson, *Análisis Instrumental*, vol. 1, 593 (Pearson educación S.A, 2001).
- <sup>6</sup>K. Srinivas, M. Vithal, B. Sreedhar, M. M. Raja, and P. V. Reddy, “Structural, Optical and magnetic properties of nanocrystalline Co doped SnO<sub>2</sub> based diluted magnetic semiconductors”, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 3543–3552 (2009).
- <sup>7</sup>R. Chang, *Química*, 7.<sup>a</sup> ed., vol. 120, 10 (McGran Hill interamericana editores, S.A de C.V, 2016).
- <sup>8</sup>M.F. Acosta Humánez, M. Vides, L. and O.A Almanza Montero, “Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR”, *DYNA* **83**, 224–228 (2016).

## 4. Análisis y Resultados

### 4.1. Espectros infrarrojos

La figura 4.1(a) muestra el espectro de transmitancia IR en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra de ZnO, en esta se evidenciaron vibraciones en bandas de absorción en el intervalo de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  lo que, se asocia a la parte orgánica e inorgánica del compuesto [1]. En la figura 4.1(b) se muestra la selección del intervalo de 600-400  $\text{cm}^{-1}$ , puesto que los modos fonónicos ópticos activos en el IR presentan bandas características en esta región [2].



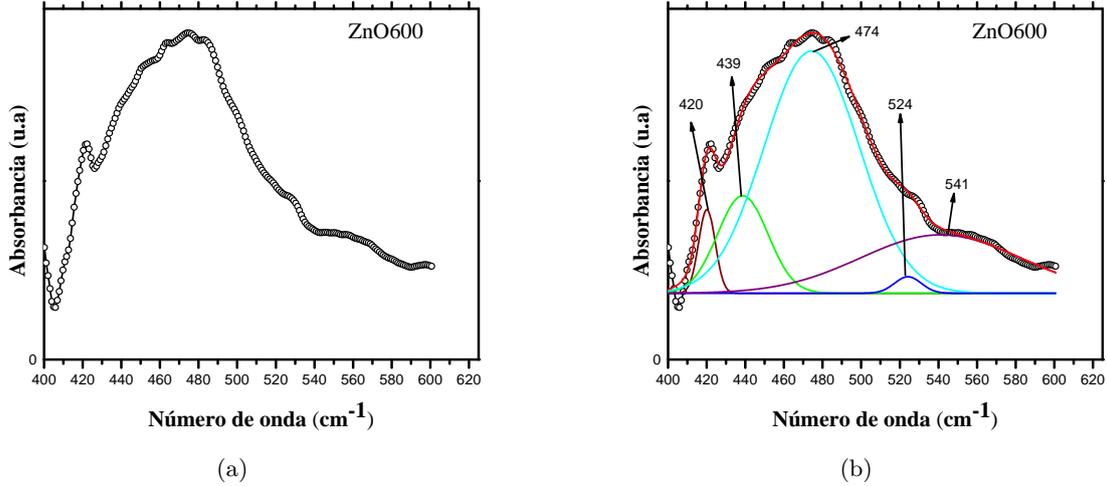
**Figura 4.1.:** (a) Espectro FTIR de transmitancia para el ZnO. (b) Espectro FTIR de transmitancia en el intervalo de 400-600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.2. Deconvolución y modos de vibración característicos

En la Figura 4.2(a) se muestra el espectro de absorción FTIR para el compuesto ZnO si dopar, calcinado a 600°C y en la Figura 4.2(b) se observa las posiciones de las bandas de absorción características, alrededor de (600-400) $\text{cm}^{-1}$ , y que fueron asociadas a modos fonónicos del óxido de zinc [3].

La banda IR en la región (600-400) $\text{cm}^{-1}$  que se muestra en la Figura 4.2(b) ajustada por la función Gaussiana, muestra cinco bandas, estas fueron comparadas con las reportadas en la literatura (ver Tabla 4.1) para este compuesto.

#### 4. Análisis y Resultados



**Figura 4.2.:** (a) Espectro de absorción FTIR para el ZnO. (b) Deconvolución del espectro FTIR.

La banda marrón encontrada alrededor de los  $420 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $A_1(\text{TO})$  y la banda verde alrededor a los  $439 \text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo  $E_1(\text{TO})$ . Las bandas encontradas a un valor de número de onda aproximado de  $474 \text{ cm}^{-1}$  y  $541 \text{ cm}^{-1}$  son modos fonónicos superficiales (SPM, superficial phonon modes) y se denominó SPM[ $A_1(\text{TO})$ ] para la banda celeste como también SPM[ $E_1(\text{TO})$ ] para la banda púrpura y suelen aparecer cuando el tamaño de las partículas preparadas es menor que la longitud de onda IR incidente [3, 4]. Para partículas esféricas, el valor del SPM de primer orden ( $n = 1$ ) viene dado por la ecuación (4.1).

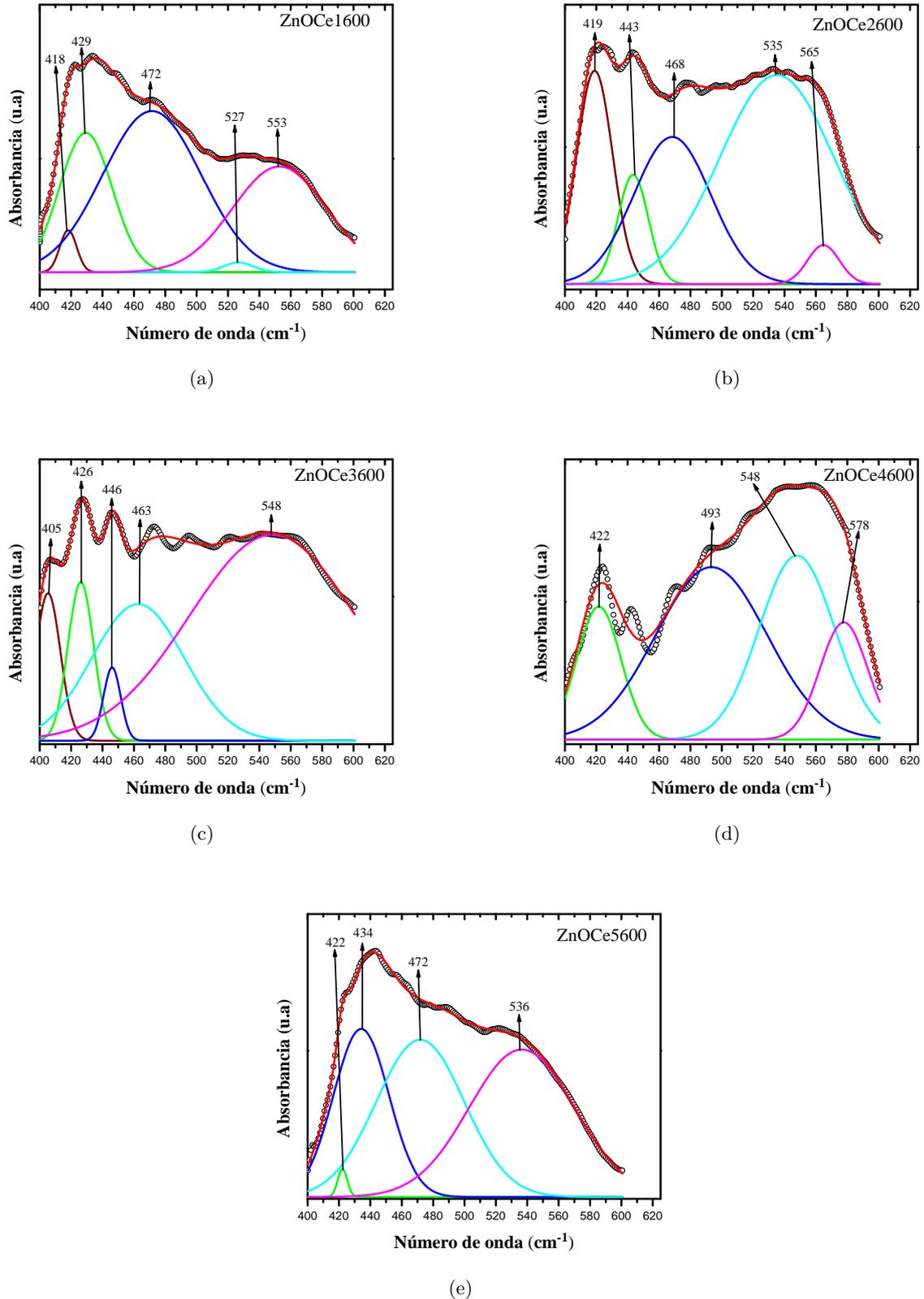
$$\bar{\nu}^2 = \frac{\varepsilon_0 + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_m} \bar{\nu}_{\text{TO}}^2 \quad (4.1)$$

Donde  $\varepsilon_0 = 8.4$  (Permitividad eléctrica en el vacío),  $\varepsilon_m = 2.36$  (constante dielectrica del medio KBr),  $\varepsilon_\infty = 3.72$  (constante dielectrica de alta frecuencia del ZnO) [5], con la que se halló un valor teórico para la posición de la banda SPM, el cual fue comparado con el establecido por ajuste. En la Figura 4.2(b) se observan las bandas anchas características al  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $x = 0 - 0.05$ ) calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  en el rango de  $(600-400)\text{cm}^{-1}$ .

En la Tabla 4.1 se registraron las posiciones de los picos obtenidos por el ajuste a los espectros FTIR obtenidos experimentalmente.

**Tabla 4.1.:** Posición de las bandas de absorción en las que se presentan modos fonónicos [2, 3].

Modos fonónicos	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
$A_1(\text{TO})$	380-406
$E_1(\text{TO})$	413-435(45)
SPM[ $A_1(\text{TO})$ ]	450-500(484)
SPM[ $E_1(\text{TO})$ ]	518-540(533)
$A_1(\text{LO})$	505
$E_1(\text{LO})$	586



**Figura 4.3.:** Espectros de absorbancia FTIR con ajuste gaussiano correspondientes a la serie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$ . (a)  $x = 0,01$ , (b)  $x = 0,02$ , (c)  $x = 0,03$ , (d)  $x = 0,04$ , (e)  $x = 0,05$ .

En la Tabla 4.2 se muestran las señales obtenidas por deconvolución de los espectros de absorción IR para cada muestra de ZnO dopada con Ce. Se observó que el primer pico de absorción desaparece de la región estudiada, para las muestras con concentraciones de dopado del 0,04 y 0,05.

#### 4. Análisis y Resultados

**Tabla 4.2.:** Señales del ajuste Gaussiano para las muestras producidas de ZnO dopadas con Ce.

Señales del espectro IR					
$x$	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Banda 1	418,1446	418,9387	405,2682		
Banda 2	429,3345	443,4787	426,1541	421,6332	422,2458
Banda 3	471,5252	468,4407	446,0905	493,4209	434,1803
Banda 4	526,6382	535,1187	462,6441	547,9098	471,7934
Banda 5	552,7995	564,8053	548,3965	577,8077	536,4963

También se observó que las bandas de absorción presentaron un corrimiento con el aumento de Ce, respecto a las bandas de absorción del ZnO sin dopar. Lo que reflejó que la red O-Zn-O está siendo perturbada por la presencia de Ce. Las posiciones de las bandas IR de Zn-O ajustadas por función Gaussiana, se registraron en la Tabla 4.3, con su correspondiente modo fonónico y los SPM con su comparación con el valor teórico.

**Tabla 4.3.:** Modos de vibración activos en IR para las muestras sintetizadas.

$x$	$A_1(\text{TO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_1(\text{TO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	SPM[ $A_1(\text{TO})$ ] ( $\text{cm}^{-1}$ )	SPM[ $E_1(\text{TO})$ ] ( $\text{cm}^{-1}$ )	SPM[ $E_1(\text{TO})$ ] teórico( $\text{cm}^{-1}$ )	Error abs. SPM[ $E_1(\text{TO})$ ]
$x = 0$	420,1059	438,6575	474,3816	541,1168	546,9168	0,012
$x = 0,01$	418,1446	429,3345	471,5252	552,7995	535,2929	0,033
$x = 0,02$	418,9387	443,4787	468,4407	564,8053	552,9278	0,021
$x = 0,03$	405,2682	426,1541	446,0905	548,3965	531,3276	0,082
$x = 0,04$		421,6332	493,4209	577,8077	525,6909	0,099
$x = 0,05$		422,2458	434,1803	536,4963	526,4547	0,019

Se observó que para concentraciones de dopado superiores al 3% át. una de las bandas de absorción asociadas al modo  $A_1(\text{TO})$  desapareció al salirse del intervalo de longitud de onda 600-400  $\text{cm}^{-1}$  donde se hace el análisis. A pesar de que las bandas presentaron un corrimiento con el aumento de Ce, no muestran un patrón con el que se pueda predecir la posición de las bandas si se continúa aumentando la concentración de dopado (Ver Figura 4.4).

### 4.3. Cálculo de la longitud de enlace $L_{(\text{Zn}-\text{O})}$ por FTIR.

La variación en las frecuencias de vibración asociadas a las bandas IR correspondientes al  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  para diferentes concentraciones, puede deberse a la diferencia en los radios atómicos del Zn y del Ce, así como a cambios estructurales inducidos por el dopado [4]. La longitud de enlace media del  $\text{Zn}(\text{Ce})-\text{O}$  en el sistema  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  se determina a partir de la posición de banda de  $E_1(\text{TO})$  y por la relación de la ecuación (2.20). Donde la masa efectiva denotada por  $\mu$  se halló usando la ecuación (4.3).

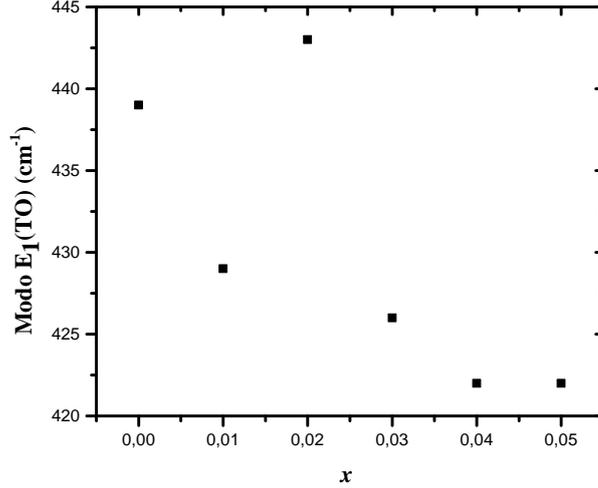


Figura 4.4.: Modo  $E_1(\text{TO})$  en función de la concentración de dopado  $x$ .

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{C}{\mu}} \quad (4.2)$$

$$\mu = \frac{M_O \times [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}]}{M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}]} \quad (4.3)$$

Donde  $M_O$ ,  $M_{Ce}$  y  $M_{Zn}$  son los pesos atómicos del oxígeno, cerio y zinc respectivamente y la constante de fuerza se encuentra relacionada a longitud de enlace promedio Zn(Ce)-O por la expresión 4.4 [6].

$$C = \frac{17}{r^3} \quad (4.4)$$

Los cálculos de la constante de fuerza, masa efectiva y longitud de enlace se registraron en la tabla 4.4.

Tabla 4.4.: Modos de vibración activos en IR para las muestras sintetizadas.

$x$	$\mu(\text{uma})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$C(\text{N/cm})$	$r(\text{\AA})$
$x = 0$	12,8539	438,6575	1,4573	2,2680
$x = 0,01$	12,8825	429,3345	1,3991	2,2990
$x = 0,02$	12,9106	443,4787	1,4960	2,2482
$x = 0,03$	12,9382	426,1541	1,3844	2,3071
$x = 0,04$	12,9653	421,6332	1,3580	2,3219
$x = 0,05$	12,9920	422,2458	1,3648	2,3181

Se observó en la Tabla 4.4 que la masa efectiva del enlace Zn(Ce)-O crece con la sustitución de Ce, debido a que su peso atómico es mayor en comparación al peso atómico del Zn, también la constante de fuerza media disminuyó con la concentración de Ce, lo que resultó en un aumento de la longitud de enlace en comparación con el ZnO sin dopar.

En la Tabla 4.5 se muestran incertidumbres de la cantidades calculadas en la Tabla 4.4. La incer-

#### 4. Análisis y Resultados

tidumbre asociada al valor de la masa efectiva se calculó usando la ecuación (4.5) (ver anexo B.1).

$$\delta\mu = \left| \frac{xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn} - 1}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_O + \left| \frac{x(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_{Ce} + \left| \frac{(1-x)(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_{Zn} \quad (4.5)$$

Del mismo modo para la incertidumbre de la constante de fuerza  $\delta C$  y la longitud de enlace  $\delta r$ , se uso la ecuación (4.6) y la ecuación (4.7) respectivamente (Ver anexo B.2 y anexo B.3).

$$\delta C = |2a\bar{\nu}\mu| \delta\bar{\nu} + |a\bar{\nu}^2| \delta\mu \quad (4.6)$$

$$\delta r = \left| \frac{1}{3} \left( \frac{17}{C^4} \right)^{1/3} \right| \delta C \quad (4.7)$$

**Tabla 4.5.:** Incertidumbres para la masa efectiva, constante de fuerza y longitud de enlace Zn(Ce)-O para los materiales estudiados. [7]

$x$	$\delta\mu(\text{uma})$	$\delta C(\text{N/cm})$	$\delta r(\text{Å})$
$x = 0$	0,00001	0,43190	0,22406
$x = 0,01$	0,00001	0,42353	0,23198
$x = 0,02$	0,00001	0,43844	0,21962
$x = 0,03$	0,00001	0,42221	0,23454
$x = 0,04$	0,00001	0,41861	0,23858
$x = 0,05$	0,00001	0,42008	0,23784

#### 4.4. Cálculo de la longitud de enlace $b_1$ por DRX

Para un cristal de ZnO sintetizado, el arreglo de su estructura se desvía de la disposición ideal, cambiando el valor de la relación  $c/a$  (donde  $c$  es la elongación y  $a$  es la base de la estructura hexagonal hcp) y el valor de  $u$  (longitud de enlace paralela el eje  $c$ ). Estas dos longitudes de enlace ligeramente diferentes serán iguales si se mantiene la relación de la ecuación (4.8).

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (4.8)$$

La longitud de enlace a primeros vecinos más cercana fuera del eje  $c$  (expresada como  $b_1$ ) puede calcularse como se muestra en la ecuación (4.9).

$$b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (4.9)$$

La Tabla 4.6. contiene los valores de los parámetros  $a$ ,  $c$  y la relación axial  $c/a$ , obtenida en trabajos anteriores [8]. Además, contiene el valor del parámetro  $u$  calculado por la ecuación (4.8) y la longitud de enlace Zn(Ce)-O calculada con la ecuación (4.9).

**Tabla 4.6.:** Valores de longitud de enlace  $u$ , longitud de enlace Zn(Ce)-O, parámetros de red y relación  $c/a$ , Tomados de la referencia [8].

$x$	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/a$	$u(\text{Å})$	$b_1(\text{Å})$
$x = 0$	3,2517	5,2094	1,6021	0,3799	1,9789
$x = 0,01$	3,2500	5,2063	1,6019	0,3799	1,9778
$x = 0,02$	3,2502	5,2070	1,6021	0,3799	1,9780
$x = 0,03$	3,2498	5,2063	1,6020	0,3799	1,9778
$x = 0,04$	3,2501	5,2071	1,6021	0,3799	1,9780
$x = 0,05$	3,2491	5,2057	1,6022	0,3799	1,9774

los parámetros  $a$  y  $c$  de los materiales dopados presentan una ligera disminución con respecto a la muestra sin dopar, mientras que la relación  $c/a$  se mantuvo sin cambios significativos, lo que llevó a que el parámetro  $u$  se mantuviera constante dada la relación entre estas cantidades [9]. Se presentó una disminución de la longitud del enlace Zn(Ce)-O en comparación a longitud de enlace del Zn-O sin dopar, sin embargo, la variación es ligera.

En la Tabla 4.7 se muestran incertidumbres de la cantidades calculadas en la Tabla 4.6. La incertidumbre asociada al valor de la relación  $c/a$  se calculó usando la ecuación (4.10) (ver anexo B.4).

$$\delta(c/a) = \left| \frac{1}{a} \right| \delta c + \left| -\frac{c}{a^2} \right| \delta a \quad (4.10)$$

Del mismo modo para la incertidumbre del parámetro  $\delta u$  y la longitud de enlace  $\delta b_1$ , se uso la ecuación (4.11) y la ecuación (4.12) respectivamente (Ver anexo B.5 y anexo B.6). Se observo que la incertidumbre asociada al parametro  $u$  hasta la cuarta cifra decimal es cero, debido a que este no presento alteración alguna en lo valores calculados en la Tabla 4.6.

$$\delta u = \left| \frac{2a}{3c^2} \right| \delta a + \left| -\frac{2a^2}{3c^3} \right| \delta c \quad (4.11)$$

$$\delta b_1 = \left| \frac{a}{3\sqrt{\frac{1}{3}a + (\frac{1}{2} - u)^2 c^2}} \right| \delta a + \left| -\frac{c^2(\frac{1}{2} - u)}{\sqrt{\frac{1}{3}a + (\frac{1}{2} - u)^2 c^2}} \right| \delta u + \left| \frac{c(\frac{1}{2} - u)}{\sqrt{\frac{1}{3}a + (\frac{1}{2} - u)^2 c^2}} \right| \delta c \quad (4.12)$$

**Tabla 4.7.:** Incertidumbres para la relacion  $c/a$ , parametro  $u$  y longitud de enlace  $b_1$  para los materiales estudiados. [7]

$x$	$\delta a$ (Å)	$\delta c$ (Å)	$\delta c/a$	$\delta u$ (Å)	$\delta b_1$ (Å)
$x = 0$	0,0003	0,0004	0,0003	0,0000	0,0004
$x = 0,01$	0,0002	0,0003	0,0002	0,0000	0,0003
$x = 0,02$	0,0003	0,0004	0,0003	0,0000	0,0004
$x = 0,03$	0,0002	0,0003	0,0002	0,0000	0,0003
$x = 0,04$	0,0003	0,0005	0,0003	0,0000	0,0004
$x = 0,05$	0,0003	0,0005	0,0003	0,0000	0,0004

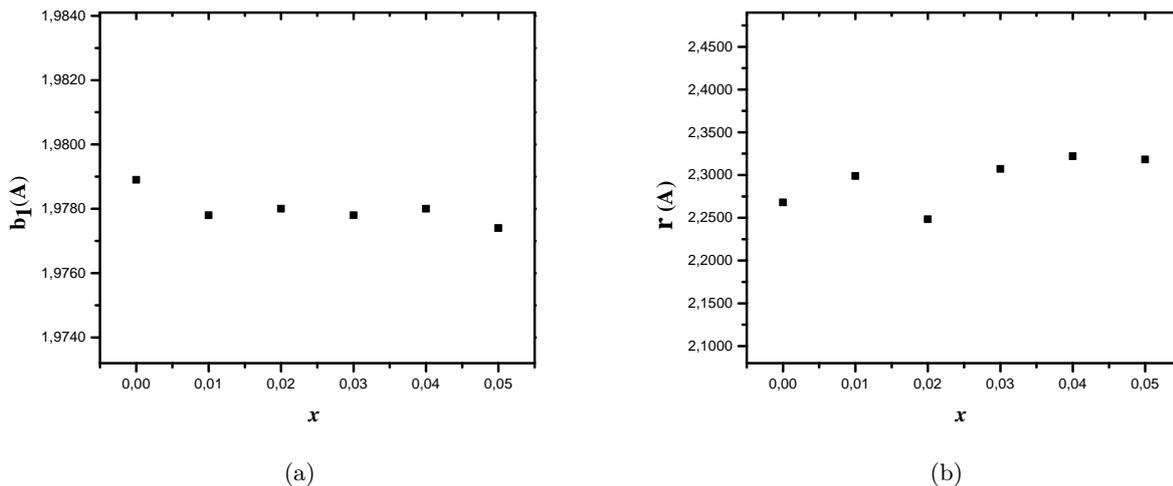
## 4.5. Comparación de los valores de longitud de enlace

La Tabla 4.8 muestra la longitud de enlace  $b_1$  de Zn-O hallada por medio de la técnica de DRX y la longitud de enlace  $r$  calculada por medio de la técnica de FTIR.

**Tabla 4.8.:** Longitud de enlace  $b_1$  por DRX y longitud de enlace  $r$  obtenida mediante FTIR.

$x$	$b_1(\text{Å})$	$r(\text{Å})$
$x = 0$	1,9789	2,2680
$x = 0,01$	1,9778	2,2990
$x = 0,02$	1,9780	2,2482
$x = 0,03$	1,9778	2,3071
$x = 0,04$	1,9780	2,3219
$x = 0,05$	1,9774	2,3181

Se observó que la longitud de enlace calculada por medio de la técnica de DRX se mantuvo casi constante para las diferentes concentraciones de Ce, esto puede atribuirse al hecho de que el oxígeno al ser un átomo ligero, sea difícil de detectar por los rayos X [10], mientras que la longitud de enlace calculada por medio de la técnica FTIR mostro un ligero aumento en comparación con la longitud de enlace del ZnO sin dopar, esto le da confiabilidad a los resultados obtenidos por la técnica de FTIR, además, de que el comportamiento es acorde con lo observado en la literatura [4]. Las longitudes de enlace Zn(Ce)–O hallas por ambas técnicas son longitudes comparables, dado que se encuentran en la misma escala de medida y fueron calculadas para proximos vecinos, sin embargo, esto no descarta el hecho de que existan cambios significativos para segundos y demas vecinos. En la Figura 4.5 se muestra la tendencia de la longitud de enlace con la concentración de Ce por ambas técnicas.



**Figura 4.5.:** (a) Relación de la longitud de enlace por DRX en función del dopado  $x$ . (b) Relación de la longitud de enlace por FTIR en función del dopado  $x$ .

## Referencias

- <sup>1</sup>L. Soto Posada, «Síntesis por el Método sol-gel y Caracterización de Polvos de Óxido de Zinc Dopado con Cerio», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>2</sup>B. Cheng, Y. Xiao, G. Wu, L. Zhang, “The vibrational properties of one-dimensional ZnO:Ce nanostructures”, *Applied Physics Letters* **84**, 416–418 (2004).
- <sup>3</sup>G. Srinet, R. Kumar, and V. Sajal, “Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Applied Physics* **114** (2013).
- <sup>4</sup>M. Ghosh, N. Dilawar, A. K. Bandyopadhyay, and A. K. Raychaudhuri, “Phonon dynamics of Zn(Mg,Cd)O alloy nanostructures and their phase segregation”, *Journal of Applied Physics* **106**, 084306 (2009).
- <sup>5</sup>K. Yamamoto , C.-Dinh Tran , H. Shimizu and K. Abe, “Optical Surface Phonon Modes in ZnO Small Crystals”, *Journal of the Physical Society of Japan* **42**, 587–590 (1977).
- <sup>6</sup>R. El-Mallawany, “Theoretical and experimental IR espectral of binary rare earth tellurite glasses”, *infrared physic* **29**, 781–785 (1989).
- <sup>7</sup>A. M. Posadas Chinchilla, *Determinación de errores y tratamiento de datos* (Facultad de ciencias experimentales-Universidad de Armería, 2012), pp. 1–15.
- <sup>8</sup>Y. Yanez Hernandez, «Caracterización estructural y morfológica del óxido de zinc dopado con cerio sintetizado por el método Sol-Gel», Trabajo de grado (Universidad de Córdoba, 2019).
- <sup>9</sup>Ü. Özgür y H. Morkoc, *Zinc Oxide. fundamentals, materials and device technology*, 1st ed. (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2009).
- <sup>10</sup>V. Gomis Yagües, *Tema 6. Espectroscopía de rayos X y electrónica* (2008), pp. 6–33.

## 5. Conclusiones

- Se evaluaron los modos vibracionales del ZnO dopado con Ce para concentraciones  $x$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) mediante la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.
- La longitud del enlace Zn–O de la serie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) calculada a partir resultados cuantitativos obtenidos por espectroscopía FTIR, mostró un ligero incremento con el aumento en la concentración de dopado  $x$ .
- La longitud del enlace Zn–O de la serie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 5\% \text{ at}$ ) calculada mediante medidas de DRX, se mantuvo aproximadamente constante para  $x \neq 0$ , con un valor menor comparado con la longitud de enlace cuando  $x = 0$ .
- Se observaron ligeras diferencias en el valor de las longitudes de enlace calculadas por ambas técnicas. Sin embargo, se conserva el hecho de que esta longitud se mantiene aproximadamente constante para las muestras dopadas con Ce.
- Los resultados obtenidos para las longitudes de enlace calculadas en este trabajo están en buen acuerdo con lo reportado en la literatura, principalmente los cálculos realizados usando la técnica de FTIR.

# Anexos

## A. Proceso de síntesis para la serie $Zn_{1-x}Ce_xO$

### A.1. Relación estequiometrica c/n

Relación molar entre el ácido cítrico y los metales que forman el óxido

$$(c/n) = \frac{\eta_{C_6H_8O_7}}{\eta_{Zn} + \eta_{Ce}} \quad (A.1)$$

Remplazando el valor de la ecuación (3.3, página21) en (A.1)

$$1 = \frac{\eta_{C_6H_8O_7}}{(Y + 1)\eta_{Ce}} \quad (A.2)$$

### A.2. Peso del cerio

Ecuación para hallar peso del nitrato de cerio

$$W_{g_{Ce^{3+}}} [Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] = 10g_{Zn_{1-x}Ce_xO} \times \left[ \frac{1 \text{ mol } Zn_{1-x}Ce_xO}{Z \text{ g } Zn_{1-x}Ce_xO} \right] \times \left[ \frac{x \text{ mol } Ce}{1 \text{ mol } Zn_{1-x}Ce_xO} \right] \\ \times \left[ \frac{1 \text{ mol } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Ce} \right] \times \left[ \frac{434, 23g \text{ } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \right] \times \left[ \frac{100\%}{99.5\%} \right] \quad (A.3)$$

### A.3. Peso del zinc

Ecuación para hallar peso del nitrato de zinc

$$\frac{W_{g_{Zn^{2+}}}}{\Psi_{Zn^{2+}}} = Y \left( \frac{W_{g_{Ce^{3+}}}}{\Psi_{Ce^{3+}}} \right) \quad (A.4)$$

$$W_{g_{Zn^{2+}}} = Y \cdot W_{g_{Ce^{3+}}} \left( \frac{\Psi_{Zn^{2+}}}{\Psi_{Ce^{3+}}} \right) \quad (A.5)$$

Introduciendo el valor de la ecuación (2.2, página 5) en (2.7):

$$Wg_{Zn^{2+}} [Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] = \left[ 436, 1206 \left( \frac{x}{Z} \right) [g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] \right] \\ \times \left[ \frac{297, 49g Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{434, 23g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \right] Y \times \left[ \frac{100\%}{98\%} \right] \quad (A.6)$$

#### A.4. Peso del ácido cítrico

Ecuación para hallar peso del ácido cítrico

$$\frac{Wg_{C_6H_8O_7}}{\Psi_{C_6H_8O_7}} = (Y + 1) \left( \frac{Wg_{Ce^{3+}}}{\Psi_{Ce^{3+}}} \right) \quad (A.7)$$

$$Wg_{C_6H_8O_7} = (Y + 1) Wg_{Ce^{3+}} \left( \frac{\Psi_{C_6H_8O_7}}{\Psi_{Ce^{3+}}} \right) \quad (A.8)$$

Introduciendo el valor de la ecuación (2.2, página 5) en (2.11)

$$Wg_{C_6H_8O_7} = (Y + 1) \times \left[ 436, 1206 \left( \frac{x}{Z} \right) [g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O] \right] \\ \times \left[ \frac{210, 14g C_6H_8O_7}{434, 23g Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} \right] \left[ \frac{100\%}{100, 8\%} \right] \quad (A.9)$$

## B. Incertidumbre asociadas

### B.1. Cálculo de la incertidumbre de la masa efectiva

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres y partiendo de la expresión de la masa efectiva.

$$\delta z = \sum_{i=1}^{i=n} \left| \frac{\delta z}{\delta x_i} \right| \delta x_i \quad (\text{B.1})$$

Usando las cantidades  $M_O$ ,  $M_{Ce}$  y  $M_{Zn}$  se obtiene que:

$$\delta \mu = \frac{\delta \mu}{\delta M_O} \delta M_O + \frac{\delta \mu}{\delta M_{Ce}} \delta M_{Ce} + \frac{\delta \mu}{\delta M_{Zn}} \delta M_{Zn} \quad (\text{B.2})$$

Al realizar las derivadas se obtiene la ecuación (B.3), la ecuación (B.4) y la ecuación (B.6).

Para el oxígeno

$$\frac{\delta \mu}{\delta M_O} = \frac{xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn} - 1}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \quad (\text{B.3})$$

Para el Cerio

$$\frac{\delta \mu}{\delta M_{Ce}} = \frac{x(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \quad (\text{B.4})$$

Para el Zinc

$$\frac{\delta \mu}{\delta M_{Zn}} = \frac{(1-x)M_O - (1-x)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\delta\mu}{\delta M_{Zn}} = \frac{(1-x)(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \quad (\text{B.6})$$

Al remplazar las derivadas halladas en la ecuación (B.2) se obtiene.

$$\begin{aligned} \mu = & \left| \frac{xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn} - 1}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_O + \left| \frac{x(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_{Ce} \\ & + \left| \frac{(1-x)(M_O - 1)}{(M_O + [xM_{Ce} + (1-x)M_{Zn}])^2} \right| \delta M_{Zn} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

## B.2. Cálculo de la incertidumbre de la constante de fuerza

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres (ver ecuación (B.1)) y partiendo de la expresión (2.20), se tiene.

$$C = 4\pi c^2 \bar{\nu}^2 \mu \quad (\text{B.8})$$

Sea  $a = 4\pi c^2$  entonces la ecuación (B.8) se puede escribir como.

$$C = a\bar{\nu}^2 \mu \quad (\text{B.9})$$

Usando al definicion del calculo de incertidumbres se obtiene

$$\delta C = \frac{\delta C}{\delta \bar{\nu}} \delta \bar{\nu} + \frac{\delta C}{\delta \mu} \delta \mu \quad (\text{B.10})$$

Al realizar las derivadas se obtiene la ecuación (B.11) y la ecuación (B.12).

Para el número de onda

$$\frac{\delta C}{\delta \bar{\nu}} = 2a\bar{\nu} \mu \quad (\text{B.11})$$

Para la masa efectiva

$$\frac{\delta C}{\delta \mu} = a\bar{v}^2 \quad (\text{B.12})$$

Al remplazar las derivadas en la ecuación (B.10) se obtiene.

$$\delta C = |2a\bar{v}\mu| \delta \bar{v} + |a\bar{v}^2| \delta \mu \quad (\text{B.13})$$

### B.3. Cálculo de la incertidumbre de la longitud de enlace

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres (ver ecuación (B.1)) y partiendo de la expresión (4.4), se tiene.

$$r = \left(\frac{17}{C}\right)^{1/3} \quad (\text{B.14})$$

Usando al definicion del calculo de incertidumbres se obtiene

$$\delta r = \frac{\delta r}{\delta C} \delta C \quad (\text{B.15})$$

Al hallar la derivada la expresión queda escrita de la siguiente manera.

$$\delta r = \left| \frac{1}{3} \left(\frac{17}{C^4}\right)^{1/3} \right| \delta C \quad (\text{B.16})$$

### B.4. Cálculo de la incertidumbre de la relación $c/a$

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres (ver ecuación B.1) y siendo  $P$  la relación  $c/a$  para sencillez en la derivada, se tiene entonces.

$$P = c/a \quad (\text{B.17})$$

Usando la definicion del calculo de incertidumbres se obtiene

$$\delta P = \left| \frac{\delta P}{\delta c} \right| \delta c + \left| \frac{\delta P}{\delta a} \right| \delta a \quad (\text{B.18})$$

Al realizar las derivada se obtiene la ecuación (B.19) y la ecuación (B.20)

Derivada respecto al parámetro  $c$

$$\frac{\delta P}{\delta c} = \frac{1}{a} \quad (\text{B.19})$$

Derivada respecto al parámetro  $a$

$$\frac{\delta P}{\delta a} = -\frac{c}{a^2} \quad (\text{B.20})$$

Al remplazar las derivadas en la ecuación (B.18) se obtine

$$\delta P = \left| \frac{1}{a} \right| \delta c + \left| -\frac{c}{a^2} \right| \delta a \quad (\text{B.21})$$

## B.5. Cálculo de la incertidumbre del parametro de longitud $u$

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres (ver ecuación (B.1)) y partiendo de la expresión (4.8), se tiene.

$$u = \frac{1}{3} \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (\text{B.22})$$

Usando la definicion del calculo de incertidumbres se obtiene

$$\delta u = \left| \frac{\delta u}{\delta a} \right| \delta a + \left| \frac{\delta u}{\delta c} \right| \delta c \quad (\text{B.23})$$

Al realizar las derivada se obtiene la ecuación (B.24) y la ecuación (B.25)

Derivada respecto al parámetro  $a$

$$\frac{\delta P}{\delta a} = \frac{2a}{3c^2} \quad (\text{B.24})$$

## B. Incertidumbre asociadas

Derivada respecto al parámetro  $c$

$$\frac{\delta u}{\delta c} = -\frac{2a^2}{3c^3} \quad (\text{B.25})$$

Al remplazar las derivadas en la ecuación (B.23) se obtiene

$$\delta u = \left| \frac{2a}{3c^2} \right| \delta a + \left| -\frac{2a^2}{3c^3} \right| \delta c \quad (\text{B.26})$$

### B.6. Cálculo de la incertidumbre de la longitud de enlace $b_1$

Haciendo uso de la definición de cálculo de incertidumbres (ver ecuación (B.1)) y partiendo de la expresión (4.9), se tiene.

$$b_1 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad (\text{B.27})$$

Usando la definición del calculo de incertidumbres se obtiene

$$\delta b_1 = \left| \frac{\delta b_1}{\delta a} \right| \delta a + \left| \frac{\delta b_1}{\delta u} \right| \delta u + \left| \frac{\delta b_1}{\delta c} \right| \delta c \quad (\text{B.28})$$

Al realizar las derivada se obtiene la ecuación (B.29), la ecuación (B.30) y la ecuación (B.31)

Derivada respecto al parámetro  $a$

$$\frac{\delta b_1}{\delta a} = \frac{a}{3\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}} \quad (\text{B.29})$$

Derivada respecto al parámetro  $u$

$$\frac{\delta b_1}{\delta u} = -\frac{c^2 \left(\frac{1}{2} - u\right)}{\sqrt{\frac{1}{3}a^2 + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2}} \quad (\text{B.30})$$

Derivada respecto al parámetro  $c$

$$\frac{\delta b_1}{\delta c} = \frac{c \left( \frac{1}{2} - u \right)}{\sqrt{\frac{1}{3}a + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2}} \quad (\text{B.31})$$

Al remplazar las derivadas en la ecuación (B.28) se obtiene

$$\delta b_1 = \left| \frac{a}{3\sqrt{\frac{1}{3}a + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2}} \right| \delta a + \left| -\frac{c^2 \left( \frac{1}{2} - u \right)}{\sqrt{\frac{1}{3}a + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2}} \right| \delta u + \left| \frac{c \left( \frac{1}{2} - u \right)}{\sqrt{\frac{1}{3}a + \left( \frac{1}{2} - u \right)^2 c^2}} \right| \delta c \quad (\text{B.32})$$