



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de  $\text{InTaO}_4$  dopado  
con Er y Yb para su utilización en fotocatalisis.

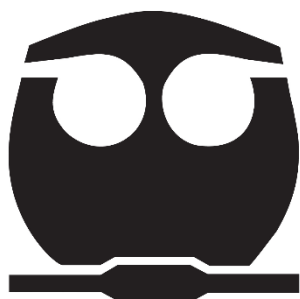
**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**Q U Í M I C O**

PRESENTA

**Juan Cruz Puerto**



Ciudad Universitaria

Ciudad de México

2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. Gustavo Tavizón Alvarado  
**VOCAL:** Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés  
**SECRETARIO:** Dr. Carlos Cosio Castañeda  
**1er. SUPLENTE:** Dr. Jorge Martín del Campo Ramírez  
**2do SUPLENTE:** Dra. Tania Ariadna García Mejía

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO F-104, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD UNIVERSITARIA.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

**SUSTENTANTE (S):**

---

Juan Cruz Puerto

---

## AGRADECIMIENTO

*Quiero agradecer al proyecto PAIP: 5000-9009 y PAPIIT: 223515 por el apoyo obtenido para el desarrollo de esta investigación.*

---

## Índice General.

<b>1. Resumen.</b>	<b>1</b>
<b>2. Introducción.</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Gases de efecto invernadero.</b>	<b>3</b>
<b>2.2. Esquema energético actual.</b>	<b>5</b>
<b>2.3. Perspectivas de energías alternativas.</b>	<b>6</b>
<b>2.4. La alternativa del hidrógeno.</b>	<b>8</b>
<i>2.4.1. Hidrógeno.</i>	<b>8</b>
<i>2.4.2. Producción de hidrógeno.</i>	<b>9</b>
<b>2.5. Generación de hidrógeno.</b>	<b>10</b>
<b>2.6. Fotólisis de agua.</b>	<b>11</b>
<b>2.7. Fotólisis mediada por semiconductores.</b>	<b>13</b>
<i>2.7.1. Estructura de bandas.</i>	<b>13</b>
<b>2.8. Wolframita.</b>	<b>16</b>
<b>2.9. InTaO<sub>4</sub>.</b>	<b>17</b>
<b>2.10. Dopaje químico.</b>	<b>19</b>
<i>2.10.1. Tipos de dopantes.</i>	<b>20</b>
<b>2.10.1.1. Dopante tipo “n”.</b>	<b>20</b>
<b>2.10.1.2. Dopante tipo “p”.</b>	<b>21</b>

---

<b>2.11. Técnicas de caracterización</b>	<b>22</b>
2.11.1. <i>Difracción de rayos X.</i>	<b>22</b>
2.11.2. <i>Refinamiento Rietveld.</i>	<b>24</b>
2.11.2.1. <i>Criterios de ajuste para refinamiento.</i>	<b>25</b>
2.11.2.2. <i>Requisitos para el uso del método Rietveld.</i>	<b>27</b>
<b>2.12. Método del complejo polimérico de “Pechini”.</b>	<b>28</b>
<b>2.13. Método de estado sólido convencional.</b>	<b>29</b>
<b>2.14. Espectroscopia de reflectancia difusa.</b>	<b>29</b>
<b>2.15. Teoría de Kubelka-Munk.</b>	<b>30</b>
<b>3. Hipótesis de este trabajo.</b>	<b>31</b>
<b>4. Objetivo general.</b>	<b>33</b>
<b>5. Objetivos particulares.</b>	<b>33</b>
<b>6. Metodologías.</b>	<b>34</b>
6.1. <i>Síntesis.</i>	<b>34</b>
6.2. <i>Caracterización.</i>	<b>36</b>
6.3. <i>Espectroscopia de reflectancia difusa.</i>	<b>37</b>
<b>7. Discusión y resultados.</b>	<b>37</b>
7.1 <i>Difracción de rayos X.</i>	<b>37</b>

---

7.2. <i>Refinamiento Rietveld.</i>	41
7.3. <i>Espectroscopia de reflectancia difusa.</i>	58
<b>8. Conclusiones.</b>	<b>69</b>
<b>9. Bibliografía.</b>	<b>71</b>

# 1. Resumen.

El propósito principal de este trabajo se centra en el estudio del sistema  $\text{InTaO}_4$ , que en tiempos recientes, puro y dopado, ha sido motivo de varias publicaciones en revistas científicas, en razón de que se clama su actividad en la fotólisis de agua utilizando luz visible. En 2001 Zou.<sup>1</sup> publicó haber preparado un sistema en el que la incorporación de In en un sistema a base de óxido de tántalo constituye un importante valor en el abatimiento de la brecha, desde  $\sim 4.0$  hasta  $2.6$  eV (región visible del espectro electromagnético).<sup>1</sup> En este sistema se han seguido las modificaciones, incorporando Bi, y cambiando los aniones por N. La propuesta es la misma, In, Bi y N tienen la capacidad de abatir la brecha, haciendo posible la fotocatalisis con luz visible. Estos reportes han sido controversiales porque experimentalmente se tienen también otros resultados. En este trabajo hemos preparado el sistema  $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$  (TR=Er, Yb) hasta un valor de  $x=0.20$  mediante una reacción convencional de estado sólido y se pretenderá mostrar, por una parte, que el sistema es ópticamente activo en el visible y que la fase mayoritaria es aquella de  $\text{InTaO}_4$ . Con esto se podría aportar evidencia experimental sobre las potenciales características de este compuesto con estructura tipo wolframita con átomos de tántalo en coordinación octaédrica.  $\text{InTaO}_4$ , que es una cerámica semiconductor, cuyas propiedades permitirán centrar ésta investigación en la descomposición fotocatalítica del agua<sup>2</sup> con el propósito de generar combustible renovable y no contaminante, teniendo como mediador, para aprovechar la luz visible del espectro electromagnético, a éste compuesto semiconductor.

Otra de las cuestiones que se tratará de resolver en esta propuesta es llevar a cabo de forma exitosa, la síntesis de  $\text{InTaO}_4$ , mediante el método del precursor polimérico de "Pechini"<sup>3</sup> y a través de estado sólido convencional.<sup>4</sup> Para el método polimérico de "Pechini"<sup>3</sup> se parte de los cloruros de indio (In) y tántalo (Ta), para después incorporar los cloruros de iterbio (Yb) y erbio (Er). Para el método de estado sólido convencional se parte de los óxidos de indio (In) y tántalo (Ta) para después reemplazar a los átomos de indio (In) por los átomos de iterbio (Yb) y erbio (Er). Lo anterior ayudará a determinar la influencia de la ruta de síntesis en las propiedades finales de los compuestos. La razón asociada con la incorporación de Er e Yb en la



---

estructura de  $\text{InTaO}_4$  tiene que ver con la obtención de compuestos coloridos, una vez que estos cationes son incorporados en la red cristalina de  $\text{InTaO}_4$ . Originalmente, podría pensarse que la ruta de “Pechini”<sup>3</sup> podría rendir mejor resultados; no ocurre así y la reacción convencional por estado sólido. Produjo mejores soluciones solidas al producir una mejor relación de fases al final de la reacción.

La caracterización estructural de los compuestos de este trabajo se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos,<sup>5</sup> en la cual debe ser apreciable la formación de una fase policristalina  $\text{InTaO}_4$ ,<sup>6</sup> posteriormente, mediante el método de refinamiento estructural de Hugo Rietveld, refinaremos los datos de difracción obtenidos, y esto permitió determinar los parámetros estructurales de las composiciones de esta fase.

Finalmente, se realizó una caracterización espectroscópica mediante espectroscopia de reflectancia difusa<sup>7</sup> que permite observar la respuesta óptica de cada una de las composiciones de las fases  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$  e  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$  ante estímulos de radiación electromagnética en el intervalo de 200-2500 nm,<sup>7</sup> que comprende el ultravioleta cercano, el espectro visible y el infrarrojo cercano. Mediante este recurso es posible anticipar una respuesta de los dos compuestos para que manifiesten su actividad catalítica en el intervalo de interés, por un lado; por otra parte, permite observar los cambios en la respuesta electrónica de los compuestos en el intervalo de ultravioleta,<sup>7</sup> y la evolución de las vibraciones metal-oxígeno, mediante la espectroscopia en el infrarrojo ya que se sabe que estos sistemas fotocatalizadores<sup>8</sup> a base de óxido de tántalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) son muy atractivos por las propiedades que exhiben en sistemas acuosos (extremadamente baja solubilidad e inercia química) y por los valores que muestra la brecha energética (~4.0 eV); por otro lado los valores de los potenciales Redox que se han medido (ENH) lo hacen especialmente atractivo para reacciones que implican, desde fotólisis de agua, hasta reducción fotocatalítica de dióxido de carbono, pasando por la degradación y mineralización de compuestos orgánicos tóxicos a partir de reacciones de fotoconversión. El problema con el valor de la brecha energética es que para que funcione un fotocatalizador a base de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,<sup>9</sup> se requiere de radiación muy energética (en el ultravioleta).

---

## 2 INTRODUCCIÓN.

### **2.1 Gases de efecto invernadero (GEI).**

Los GEI son los componentes gaseosos de la atmósfera, naturales o antropogénicos, que absorben eficazmente la radiación infrarroja emitida por la superficie de la Tierra, por la propia atmósfera y por las nubes, dando lugar al denominado efecto invernadero. El vapor de agua (H<sub>2</sub>O), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), el metano (CH<sub>4</sub>) y el ozono (O<sub>3</sub>) son los gases de efecto invernadero primarios de la atmósfera terrestre. El Protocolo de Kioto, acuerdo internacional sobre cambio climático, enumera seis gases, o grupos de gases de efecto invernadero (GEI) como los constituyentes principales del total de las emisiones procedentes de las actividades humanas, y cuyas emisiones se comprometen a reducir los firmantes de dicho acuerdo:<sup>10</sup>

- dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)
- metano (CH<sub>4</sub>)
- óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>)
- hexafluoruro de azufre (SF<sub>6</sub>)
- hidrofluorocarbonados (HFCs)
- perfluorocarbonados (PFCs)

De todos ellos, el emitido a la atmósfera en mayores cantidades y por lo tanto el responsable principal del cambio climático es el dióxido de carbono. El CO<sub>2</sub> es un gas incoloro, inodoro e incombustible que se encuentra en baja concentración en el aire que respiramos, y cuyo origen preferente es la oxidación de cualquier material o sustancia que contiene carbono. Las actividades humanas liberan dióxido de carbono a través de la quema de combustibles fósiles en procesos industriales y domésticos, y en el transporte. Los incendios forestales constituyen también una fuente importante de CO<sub>2</sub> atmosférico<sup>10</sup>, el fenómeno mismo de la respiración libera cantidades importantes de CO<sub>2</sub> a la atmósfera.

El metano es un gas incoloro e inodoro que se origina durante la descomposición anaeróbica de la materia orgánica, por lo que una de las principales fuentes naturales son los pantanos. El depósito de residuos orgánicos en vertederos genera metano que, si no es captado, se emite a la atmósfera, al igual que ocurre en muchas de las actividades agrícolas y ganaderas, así como en la extracción de gas natural o en la combustión incompleta de combustibles fósiles.<sup>11</sup>

El término óxidos de nitrógeno se aplica a varios compuestos químicos binarios gaseosos formados por la combinación de oxígeno y nitrógeno. El proceso de formación más habitual de estos compuestos inorgánicos es la quema a altas temperaturas de combustibles fósiles, pero el aumento de su concentración en la atmósfera también es debido al uso creciente de fertilizantes nitrogenados.

El hexafluoruro de azufre, los gases hidrofluorocarbonados y los perfluorocarbonados, son denominados genéricamente como gases fluorados. Se trata de gases artificiales creados por el hombre para aplicaciones industriales específicas, como la refrigeración o la fabricación de aerosoles<sup>11</sup>.

NOMBRE DEL GAS	CONCENTRACIÓN PREINDUSTRIAL (PPMV*)	CONCENTRACIÓN (PPMV)	PERSISTENCIA EN LA ATMÓSFERA (AÑOS)	PRINCIPAL ACTIVIDAD HUMANA QUE LO GENERA	POTENCIAL DE CALENTAMIENTO PCG
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	280	365	Variable	Combustibles fósiles, producción de cemento, cambios de uso del suelo	1
Metano (CH <sub>4</sub> )	0,7	1,75	12	Combustibles fósiles, arrozales, vertederos, ganado	21
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)	0,27	0,31	114	Fertilizantes, procesos de combustión industriales	310
HFC 23 (CHF <sub>3</sub> )	0	0,000014	250	Electrónica, refrigerantes	12.000
HFC 134 a (CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F)	0	0,0000075	13,8	Refrigerantes	1.300
HFC 152 a (CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> )	0	0,0000005	1,4	Procesos industriales	120
Tetrafluorometano (CF <sub>4</sub> )	0,0004	0,00008	>50.000	Producción de aluminio	5.700
Hexafluoretano (C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> )	0	0,000003	10.000	Producción de aluminio	11.900
Hexafluoruro de azufre (SF <sub>6</sub> )	0	0,0000042	3.200	Fluidos dieléctricos	22.000

\* ppmv= partes por millón en volumen.

Figura . 1: Estimación de los principales GEI.<sup>11</sup>

## 2.2 Esquema energético actual.

En la actualidad, el tipo de sociedad que hemos desarrollado mantiene una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, de los que quedan cantidades finitas, pero suficiente para causar estragos importantes una vez que pudieran ser productos de una combustión. La limitación de reservas, va unida en muchas ocasiones a una elevada concentración de los yacimientos (muy elevada en el caso del carbón, menor en el del petróleo y reducida en el caso del gas natural como se muestra en la figura 2), lo que facilita presiones políticas por parte de los países productores.<sup>12</sup>

	1993	2011	2020
Carbón Mt	4474	7520	10108
Petróleo	3179	3973	4594
Gas natural	2176	3510	4049
Nuclear	2106	2386	3761
Hidroelectricidad	2268	3229	3826
Biomasa Mtoe	1036	1277	1323
Otras renovables <sup>i</sup>	44	515	1999

Figura .2: Estimación actual de los recursos energéticos globales.<sup>11</sup>

Estas dos circunstancias obligan a volver la vista hacia otras fuentes energéticas: las energías renovables y la nuclear. Si bien el hidrógeno no es una fuente energética primaria su consumo se facilitaría mucho resolviendo los asuntos relacionados con su transporte y almacenamiento contrariamente a la manera en la que funcionan otras fuentes de energía como la eólica y la de generación por celdas de combustible. El hidrógeno puede ser producido a partir de fuentes renovables y nucleares, por lo que puede jugar un papel importante en cuanto a la reducción de la dependencia energética con los combustibles fósiles, también, por otro lado, se ve

favorecida esta fuente energética, por el elevado rendimiento en la conversión en las reacciones de combustión.<sup>12</sup>

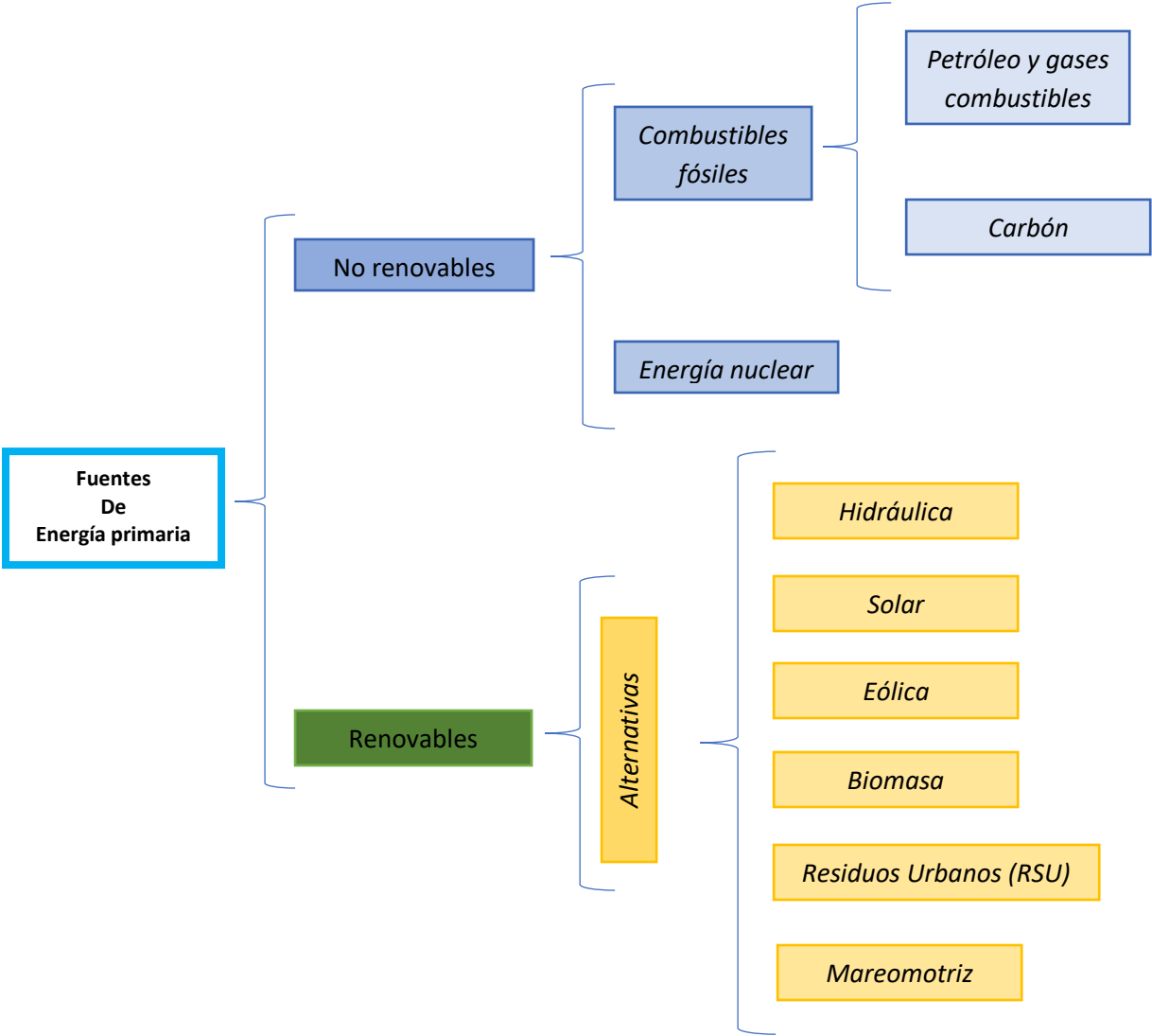


Figura 3: Energías renovables y no renovables.

### 2.3 Perspectivas de energías alternativas.

Las fuentes de energía alternativa son aquellas fuentes de energía que pudieran resultar más amigables al ecosistema, a diferencia de las tradicionales o clásicas. Todas las fuentes de energía que no implican este concepto son los

combustibles fósiles que han sido la fuente de energía empleada durante mucho tiempo, principalmente desde la revolución industrial; pero en la actualidad presentan fundamentalmente dos problemas: por un lado son recursos finitos, y se prevé el agotamiento de las reservas (especialmente de petróleo) en plazos más o menos cercanos (aunque en alguno los estiman en miles de años), en función de los distintos estudios publicados. Por otra parte, la quema de estos combustibles libera a la atmósfera grandes cantidades de CO<sub>2</sub>, que ha sido responsable de la causa principal del calentamiento global acelerado. Por estos motivos, es de suma importancia estudiar distintas opciones para sustituir la quema de combustibles fósiles por otras fuentes de energía, que en el mejor de los casos, pudieran ser carentes de estos problemas<sup>12</sup>.



Figura 4. Energías Alternativas.

Por lo anterior expuesto el hidrógeno responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para satisfacer la mayoría las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila que utiliza hidrógeno es agua.<sup>12</sup>

---

## 2.4 La alternativa de hidrógeno.

### 2.4.1 Hidrógeno.

El hidrógeno es el elemento químico representado por el símbolo H y con un número atómico de 1. En condiciones normales de presión y temperatura, es un gas diatómico ( $H_2$ ) incoloro, inodoro, insípido, no metálico y altamente inflamable. Con una masa atómica promedio de 1,00794 *uma*, el hidrógeno es el elemento químico más ligero y es, también, el elemento más abundante, constituyendo aproximadamente el 75% de la materia visible del universo.<sup>13</sup>



Figura 5. Imagen de hidrógeno.

El hidrógeno contiene más energía que otros combustibles comunes por masa, pero al ser el elemento más ligero y estar en estado gaseoso a temperatura y presión ambientales hace que contenga menos energía por volumen que cualquiera de los otros combustibles. Así mismo, aunque sea el elemento más abundante en nuestro planeta no se encuentra nunca en estado gaseoso libre, por lo que para obtenerlo necesitamos algún proceso que lo separe de otros elementos.<sup>13</sup>

### 2.4.2 Producción de hidrógeno.

La apuesta por el uso del H<sub>2</sub> como vector energético, permitirá mantener la capacidad de energía y transporte requerida actualmente por nuestras sociedades, para lo cual primero se deberá resolver dificultades técnicas, económicas y sociales.

Al igual que la electricidad, el hidrógeno es un transportador excelente de energía, ya que puede producirse a partir de diferentes y abundantes precursores, tales como gas natural, carbón, agua y energías renovables. La utilización del hidrógeno en las celdas de combustible, particularmente en el sector del transporte, permitirá en el futuro diversificar el suministro energético, aprovechar los recursos renovables y reducir la dependencia del sector petrolero.<sup>12</sup>

Por lo anterior la producción fotoquímica de combustibles mediante el uso de la radiación solar, ha tenido un importante auge en los últimos años. Entre las diversas reacciones propuestas está la disociación fotocatalítica del agua en hidrógeno y oxígeno, utilizando óxidos semiconductores bajo irradiación de luz visible, que ha recibido una gran atención.<sup>12</sup>

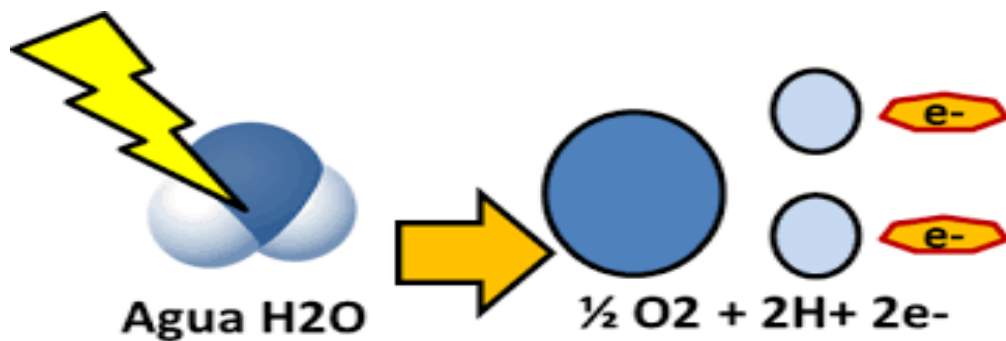


Figura 6. Fotólisis del agua.



---

## **2.5 La generación de hidrógeno.**

El hidrógeno va a ser un energético importantísimo en las próximas décadas. Es por eso que se dedican tantos esfuerzos hacia obtención por métodos avanzados, con respecto a los llamados procedimientos convencionales.

Para obtener hidrógeno se necesita descomponerlo de algún compuesto que lo contenga (normalmente agua o algún combustible fósil) siendo totalmente limpio cuando se obtiene del agua.<sup>14</sup>

A continuación describiremos algunos de los procesos más comunes para la obtención de hidrógeno:

- A partir de hidrocarburos: Este método es el que presenta mayor eficiencia de conversión (la energía del combustible a transformar se usa para la transformación), pero también libera emisiones de CO<sub>2</sub>. Por ejemplo si se convierte a partir del gas natural se obtiene un 80% de rendimiento.
- A partir de agua: La más conocida es la electrólisis, este método es poco eficiente (alrededor del 30%) por lo que la energía necesaria es más útil usarla cómo electricidad directamente y no transformarla en hidrógeno.
- Termólisis y otras reacciones químicas a partir de energías renovables: cuando el agua se expone a altas temperaturas (entre 2500°C y 3000°C) ésta se descompone en hidrógeno y oxígeno.
- Reacciones biológicas: Algunos residuos, agua sucia y plantas se pueden convertir en hidrógeno mediante la fermentación de sustratos orgánicos o electrohidrogenénesis.

Actualmente podemos usar el hidrógeno para dos funciones diferentes: Combustible en reacciones que implican su combustión y se aprovecha la entalpia de la reacción o a través de generar electricidad en celdas de combustible, generalmente.<sup>14</sup>

- 
- Combustible.

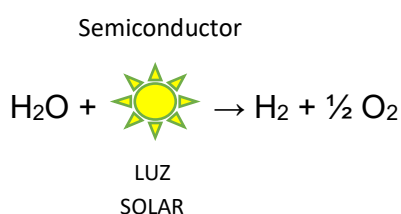
El hidrógeno es un combustible como la gasolina, por lo que cualquier motor de combustión interna debidamente adaptado podría funcionar con él.

- Generación de electricidad.

El uso más prometedor del hidrógeno como energía es la generación de pilas que usen hidrógeno para que produzcan electricidad y el único residuo que se genere sea agua y no otro contaminante.<sup>14</sup>

## **2.6 Fotólisis del agua.**

La reacción de descomposición de agua es un proceso altamente endotérmico, con un cambio grande y positivo en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ = 2,458 \text{ eV}$ ). Dado que el agua pura no absorbe la luz del espectro visible de la radiación electromagnética, el proceso de ruptura de la molécula de agua en sus productos ( $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ) necesita la incorporación de un intermediario que sea capaz de interactuar por efecto de la radiación, y aprovechar la radiación para que por cierto mecanismo se revierta ese valor positivo del cambio de la función de Gibbs. Un fotocatalizador podría ser capaz de absorber la radiación para realizar la reacción de disociación del agua. La disociación del agua en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  sobre semiconductores utilizando luz solar se empezó a estudiar en detalle a partir de 1972 cuando se construyó el primer dispositivo que permitió romper la molécula de agua. El fotocatalizador más utilizado para este propósito ha sido el  $\text{TiO}_2$ . Este sistema presenta una elevada actividad en la reacción pero requiere la utilización de luz ultravioleta. Esta peculiaridad limita seriamente la aplicación del  $\text{TiO}_2$  en la reacción de disociación del agua.<sup>15</sup>



La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del fotocatalizador empleado. Los desarrollos realizados han sido notables en este campo a lo largo de los últimos años, aun considerando que la máxima eficiencia alcanzada (próxima a 56%) todavía está alejada de una aplicación práctica ya que esta se tiene con  $\text{KTaO}_3$  dopado con lantano en condiciones de luz ultravioleta. Conforme el estado del arte de esta tecnología, la aplicación comercial de la producción de hidrógeno mediante la energía fotónica del espectro visible requiere desarrollos importantes en la ciencia e ingeniería hasta conseguir fotocatalizadores activos y estables en la reacción de disociación, buscando, por supuesto, que dicha radiación esté ubicada en la región visible del espectro electromagnético.<sup>8</sup>

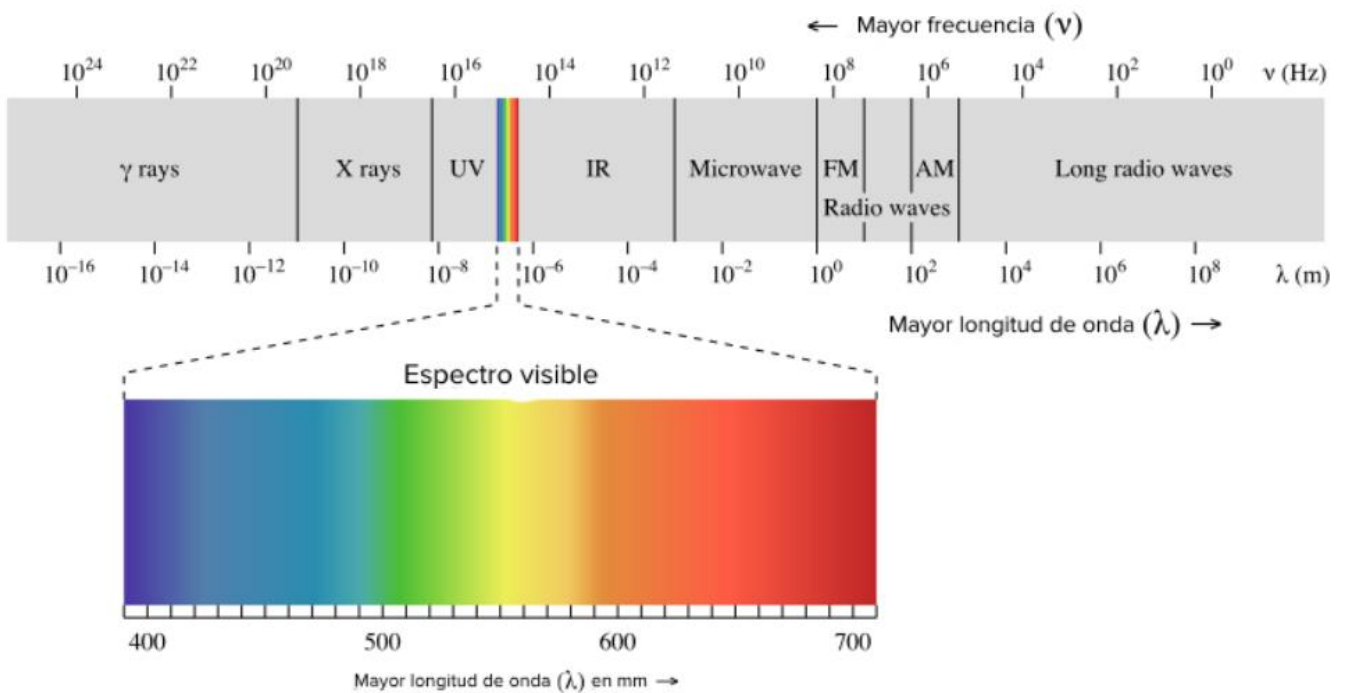


Figura 7. Espectro electromagnético.<sup>7</sup>

Analizado no solo los requerimientos energéticos que deben cumplir los semiconductores activos en la reacción sino también algunos ejemplos de óxidos y sulfuros que se han utilizado con éxito para producir  $\text{H}_2$  con luz solar en condiciones de reacción muy suaves (temperatura ambiente y presión atmosférica). Se conocen

---

unos 130 semiconductores capaces de realizar la reacción de disociación o las reacciones de oxidación o reducción en presencia de agentes de sacrificio. Si bien se han identificado los factores estructurales que influyen sobre la actividad, muchos aspectos de la función del componente catalítico y en especial el mecanismo molecular de las semireacciones en la superficie del fotocatalizador no se conocen en detalle.<sup>16</sup>

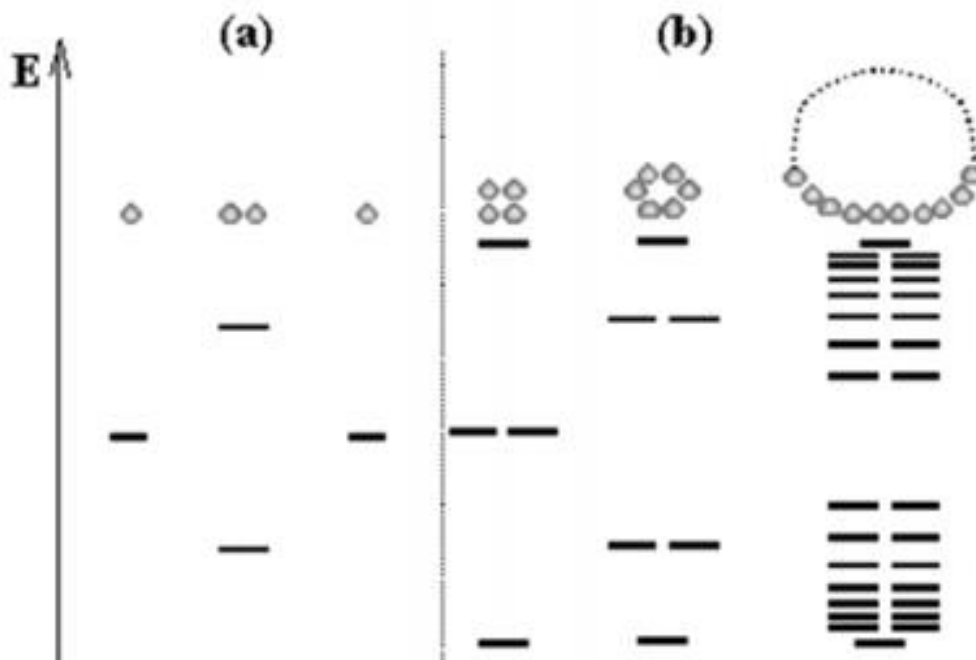
## ***2.7 Fotólisis mediada por semiconductores.***

El proceso de fotocatalisis se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfaz semiconductor – solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor.<sup>16</sup> En otras palabras, se pretende que las partículas del semiconductor, aparte de presentar una alta superficie reactiva, pueda comportarse con un par de microelectrodos en los que ocurren reacciones de transferencia de carga; produciendo la reducción química de  $H^+$  para producir hidrógeno, y la oxidación de agua para producir  $O_2$ . Los mecanismos de este proceso de transferencia de carga no están del todo definidos, pero las opiniones en el campo, aseguran que dicha transferencia ocurre como una reacción rápida, en el caso de la reducción, y como una reacción mediante la formación de radicales libres en el caso de la oxidación de agua.

### ***2.7.1 Estructura de bandas de los semiconductores.***

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados

deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 8. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos de energía existe una “banda de energía prohibida”, brecha, o gap. Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos energéticamente referidos.<sup>17</sup>



*Figura 8: Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos.*

En el estado fundamental, y a 0 K, los electrones ocupan estos estados electrónicos (dos electrones por cada estado) hasta un determinado valor de energía,  $E_f$ , quedando los estados con energía mayor que  $E_f$  desocupados, como se esquematiza en la Figura 9. La energía de Fermi, coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones.<sup>17</sup>

A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de  $E_f$ , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta  $E_f + k_B T$  ( $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura). Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo  $E_f - k_B T$ .

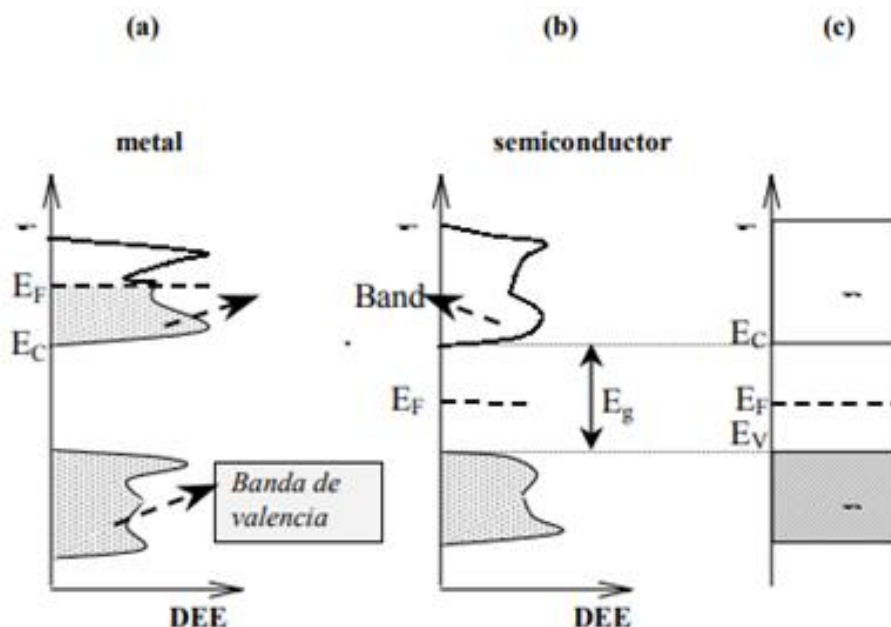


Figura 9: Estructura de bandas y distribución de electrones a 0K para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco. (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K. (c) y a  $T \gg 0$  K. El color gris indica los estados ocupados por electrones.

---

El valor de la brecha energética y la posición de la energía de Fermi con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros,  $E_f$  cae dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.<sup>18</sup>

La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida. Para los semiconductores  $E_g$  es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar térmicamente, con luz o con incrementos de electrones de la banda de valencia a la de conducción.<sup>18</sup>

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga.

## **2.8 Wolframita.**

La wolframita es un mineral relativamente raro, formado a altas temperaturas, y se halla generalmente en las venas de cuarzo y vetas de pegmatita, asociado al granito y raras veces en las venas de sulfuros. Se encuentra corrientemente junto a la casiterita y asociado también con la scheelita, bismuto, cuarzo, pirita, galena, blenda y arsenopirita. La wolframita es el mineral más importante del tungsteno. La composición química de la wolframita se puede relacionar con la de un wolframato de hierro y manganeso. Esta es una solución sólida, cuyos miembros son la ferberita (tungstato de hierro,  $FeWO_4$ ) y hubnerita (tungstato de manganeso). La wolframita es un mineral duro, frágil y muy denso. Su densidad oscila entre 7.0 y 7.5  $g/cm^3$  y su dureza entre 5.0 y 5.5 en escala de Mohs. El tantalato de indio y los compuestos que aquí se estudian tienen una estructura directamente relacionados con la wolframita, o son isoestructurales con ella.<sup>19</sup>

## 2.9 $\text{InTaO}_4$

El  $\text{InTaO}_4$  es un semiconductor que recientemente ha llamado la atención por la posibilidad de que tenga un comportamiento como fotocatalizador que responda ante la luz del espectro visible. En cuestiones de la eficiencia de este comportamiento, aun no hay reportes certeros, pero la idea de que pueda no ser baja en reacciones de fotoconversión con radiación visible lo hace un compuesto muy atractivo. Suele ser sintetizado principalmente mediante reacciones de estado sólido q temperaturas de más de 1100 °C. El  $\text{InTaO}_4$  se puede sintetizar mediante tres vías las cuales son sol-gel, la hidrólisis térmica, los métodos de esterificación y estado sólido<sup>19</sup>.

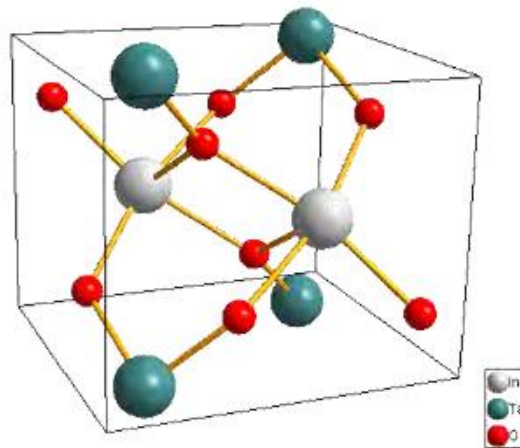


Figura 10: Celda unitaria de la estructura cristalina del  $\text{InTaO}_4$ .

En la figura 10 se puede observar que el  $\text{InTaO}_4$  tiene una estructura de tipo wolframita con un sistema monoclinico que presenta cadenas de octaedros perteneciente al sistema  $P_2 / a$ . cuyos parámetros de red que se hallan reportados son  $a = 5,16 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,83 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 9,4^\circ$ , con una banda prohibida experimental reportado de 2,6 eV.<sup>19</sup>



---

En la tabla 1 se menciona cada uno de los átomos que forman dicha celda así como sus números de coordinación de cada uno de los átomos.<sup>19</sup>

Elemento	Estados de oxidación	Número de coordinación
In	3 <sup>+</sup>	6
Ta	5 <sup>+</sup>	6
O	2 <sup>-</sup>	3

*Tabla 1: Estados de oxidación y número de coordinación de los átomos que conforman al  $InTaO_4$ .*<sup>19</sup>

Cabe mencionar que el  $InTaO_4$  contiene dos tipos de oxígenos el (1) está coordinado con dos átomos de tántalo y uno de indio y el (2) está coordinado con dos átomos de indio y uno de tántalo como se muestra en la figura 11

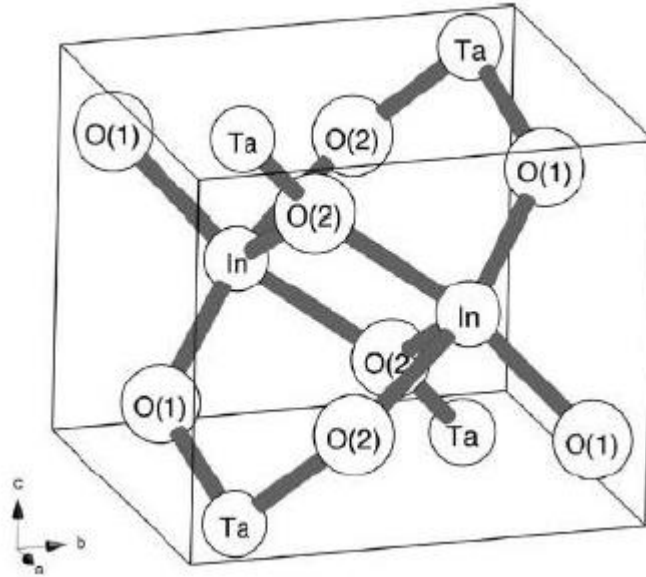


Figura 11: Diferencia de oxígenos en la estructura cristalina de InTaO<sub>4</sub>.

## 2.10 Dopaje químico

En la producción de semiconductores, se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un semiconductor extremadamente puro (también referido como intrínseco) con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar. A los semiconductores con dopajes ligeros y moderados se los conoce como extrínsecos. Un semiconductor altamente dopado, que actúa más como un conductor que como un semiconductor, es llamado degenerado (por el gran número de nuevos estados electrónicos que habrán dentro de la brecha prohibida).<sup>19</sup>

---

## 2.10.1 Tipos de dopantes.

### 2.10.1.1 Dopante tipo n.

Se llama material tipo n al que posee átomos de impurezas que permiten la aparición de electrones sin huecos asociados a los mismos. Los átomos de este tipo se llaman donantes ya que "donan" o entregan electrones y para el caso más frecuente que se presenta en silicio serán de valencia cinco como el arsénico y fósforo. De esta forma no se ha desbalanceado la neutralidad eléctrica, ya que el átomo introducido al semiconductor es neutro; pero, a diferencia de los átomos que conforman la estructura original, posee un electrón no ligado, por lo tanto la energía necesaria para separarlo del átomo será menor que la necesaria para romper una ligadura en el cristal (o del semiconductor original).<sup>19</sup>

Finalmente tendremos más electrones que huecos por lo que los primeros serán los portadores mayoritarios y los últimos los minoritarios. La cantidad de portadores mayoritarios será función directa de la cantidad de átomos de impurezas introducidas.

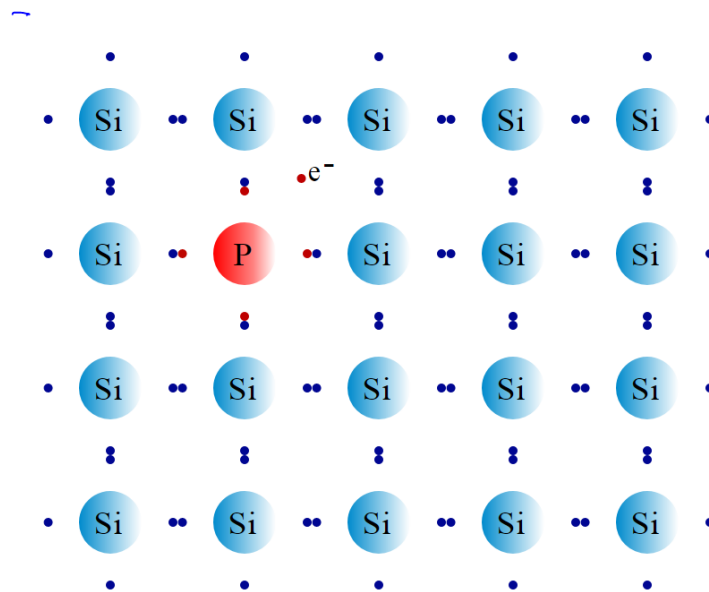


Figura 12 Ejemplo de dopante tipo n.

### 2.10.1.2 Dopante tipo p.

Se llama así al material que tiene átomos de impurezas que permiten la formación de huecos sin que aparezcan, como ocurre al romperse una ligadura, electrones asociados a los mismos. Los átomos de este tipo se llaman aceptores, ya que "aceptan" o toman un electrón, y para el caso en que se realiza dopaje sobre silicio serán de valencia tres como el indio o el boro.

Nuevamente, una vez que el átomo introducido es neutro, no modificará la neutralidad eléctrica del cristal; pero, debido a que solo tiene tres electrones en su última capa de valencia, aparecerá como una ligadura rota que tendrá afinidad por tomar electrones de los átomos próximos; generando finalmente más huecos que electrones por lo que los primeros serán los portadores mayoritarios y los segundos los minoritarios.

Al igual que en el material tipo n, la cantidad de portadores mayoritarios será función directa de la cantidad de átomos de impurezas introducidos.<sup>19</sup>

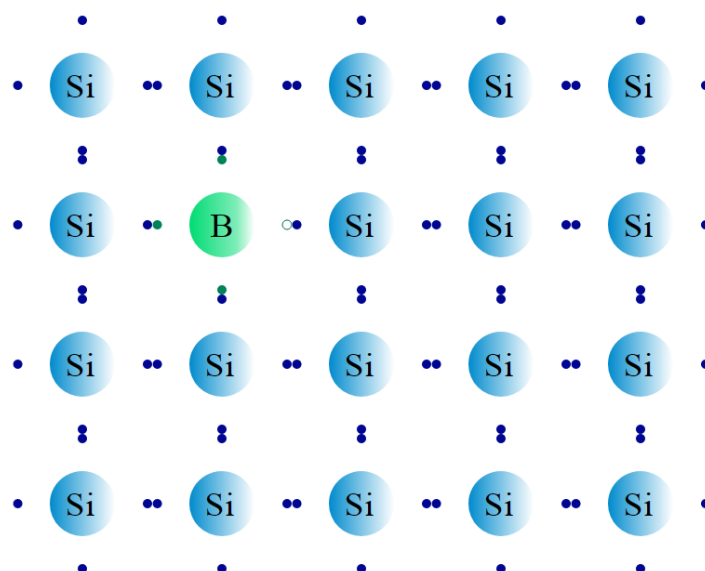


Figura 13: Ejemplo de dopante tipo p.

---

## 2.11 Técnicas de caracterización.

### 2.11.1 Difracción de rayos X.

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento.

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos X en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de diversos tipos de elementos y compuestos.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de longitud de onda mucho más corta que la de la luz visible, la unidad de medida en la región de los rayos X es el angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$  m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el intervalo de 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en intervalo de 400-800 nm.<sup>5</sup>

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.<sup>5</sup>

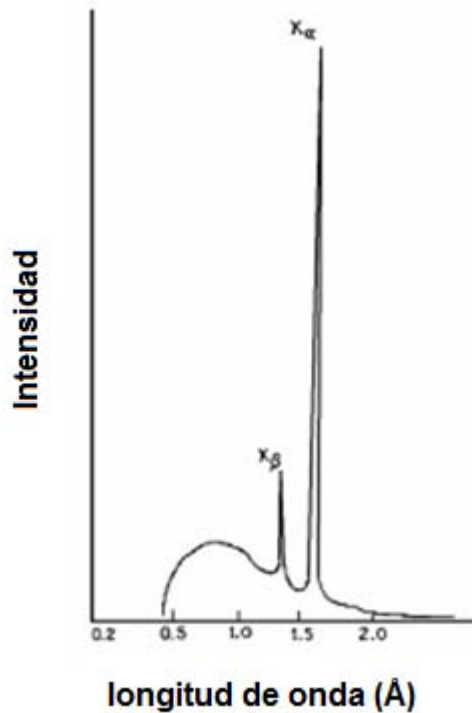


Figura 14: Ejemplo de curvas obtenidas de intensidad en un patrón de rayos X.

Los rayos X emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con  $\lambda$  depende de la diferencia de potencial eléctrico del tubo y del material que se use con los fines de frenado (ánodo). La figura 14 muestra el tipo de curvas obtenidas. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada  $\lambda_{lim}$ , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto.<sup>5</sup>

Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda. Cuando la diferencia de potencial eléctrico de un tubo de rayos X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Normalmente

---

únicamente las líneas K son útiles en difracción, las de  $\lambda$  más larga son absorbidas por los materiales con demasiada facilidad.

Las líneas de rayos X características fueron sistematizadas por Moseley, quien encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor aumentaba. En concreto, encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad \text{ec. (1).}$$

donde C y  $\sigma$  son constantes. Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la desaceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de rayos X, el origen del espectro característico está en la estructura electrónica de los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K, L, M... corresponden al número cuántico principal  $n=1,2,3,\dots$  <sup>5</sup>

### 2.11.2 Refinamiento de Rietveld.

El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor valor de la diferencia entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores térmicos, etc.), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos

cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como  $S_y$  y se calcula con el siguiente modelo:<sup>20</sup>

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad \text{ec. (2).}$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción.

El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo posible. La función expresada en la ecuación 2 no es lineal.<sup>20</sup>

#### 2.11.2.1 Criterios de ajuste para el refinamiento.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento indican al usuario el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto y también si se ha caído en un falso mínimo, por lo que es importante tener varios indicadores para cada ciclo. Así el usuario puede juzgar si el proceso de refinamiento es satisfactorio y además cuando se debe detener el refinamiento.<sup>21</sup>

Los criterios de ajuste más utilizados son:

a) El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ). Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada durante el refinamiento Rietveld. El residuo del patrón pesado se calcula de la siguiente manera:<sup>22</sup>

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{ec. (3).}$$



---

Dónde:

$y_{i(obs)}$  es la intensidad observada en el paso  $i$ .

$y_{i(calc)}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ .

$W_i$  es el peso asignado.

b) El valor esperado ( $R_{exp}$ ). Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos).

c) El ajuste de “bondad” ( $\chi^2$ ). Si el tiempo de adquisición de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos,  $R_{exp}$  podría ser muy pequeña y la  $\chi^2$  para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente,  $R_{exp}$  podría ser grande y  $\chi^2$  podría ser menor; el valor de  $\chi^2$  debe estar entre 1 a 1.3. La “bondad” se define como;

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{ec. (4).}$$

Dónde:

$R_{wp}$  es el residuo del patrón pesado.

$R_{exp}$  es el residuo del valor esperado.

d) Residuo del factor de Bragg ( $R_B$ ). Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la unidad asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. El modelo para calcular el residuo del factor de Bragg es:<sup>22</sup>

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}} \quad \text{ec. (5).}$$

---

Dónde:

$Y_{k(obs)}$  es la intensidad observada de la k-ésima reflexión.

$Y_{k(calc)}$  es la intensidad calculada de la k-ésima reflexión.

Los valores del residuo, ya sea  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $\chi^2$  o  $R_B$  son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo, pero no debe de ser sobreinterpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste visual de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.

2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento, esta información estaría presente a través de los parámetros de la celda, el número de unidades de fórmula, los factores térmicos de las especies involucradas, etc. Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, etc.<sup>22</sup>

#### 2.11.2.2 Requisitos para el uso del método Rietveld.

Para poder aplicar el método Rietveld, se deben de tomar en cuenta los siguientes requisitos:

- Tener una muestra de buena cristalinidad.
- Identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra.
- Contar con un programa (software) para realizar el refinamiento.
- Contar con los datos cristalográficos de cada una de las fases presentes en el material: grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, etc.

- 
- Realizar una medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos dependiendo de la cristalinidad de la muestra y de la disposición de un difractor de rayos X).
  - Contar con la Función Instrumental del difractor de rayos X.<sup>20</sup>

## **2.12 Método del complejo polimérico de “Pechini”.**

La técnica de Pechini consiste básicamente en mezclar los reactivos de partida en una solución de etanol; en donde los compuestos de partida son solubles, posteriormente se le adiciona ácido cítrico en relación al catión (4:1) en agitación constante, una vez acomplejado el medio y disuelto el ácido cítrico se adiciona etilenglicol considerando la relación con el ácido cítrico (2:1).

Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, experimenten polimerización dando origen a una resina. En este paso es importante tener un control de pH para mantener solubilizados los cationes metálicos y evitar la precipitación de productos secundarios.

Finalmente, se calienta el gel resultante a temperaturas controladas; con moliendas cuando sea necesario, para inducir la reacción al producto deseado.

Entre las ventajas del procedimiento señalado, se encuentra la eliminación de problemas de difusión y falta de homogeneidad del producto, la obtención de productos a menor temperatura que las del método cerámico, posibilidad de obtención de fases meta estables, eliminación de fases intermedias impuras, producción de compuestos con pequeños cristalitas.<sup>3</sup>

---

### 2.13 Método de estado sólido convencional.

Las reacciones por estado sólido son reacciones que ocurren entre dos o más sustancias sólidas para producir otra sustancia sólida sin utilizar disolventes para solubilizar a los reactantes. Los reactivos deben ser finalmente pulverizados para aumentar la superficie de contacto entre ellos y se exponen a altas temperaturas para que aumente la interdifusión y su reacción entre ellos, motivo por el que también se conoce como reacción seca la cual es un ejemplo prototipo de reacciones sin disolventes.<sup>4</sup>

### 2.14 Espectroscopia de reflectancia difusa.

La reflectancia difusa se define como la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda. El espectro obtenido tiene una serie de bandas cuya intensidad no tiene una relación directa con la concentración, como sucede en los espectros de absorción en muestras líquidas. Esto sucede por las distorsiones espectrales, pues la longitud de onda efectiva va cambiando constantemente durante la medida. La intensidad depende de la absorptividad de la muestra a una longitud de onda concreta. Por lo que en estos casos con distorsiones espectrales se puede aplicar la corrección de Kubelka-Munk para liberalizar los datos  $f(x)$ , donde se puede establecer una relación entre la intensidad y la concentración.<sup>23</sup>

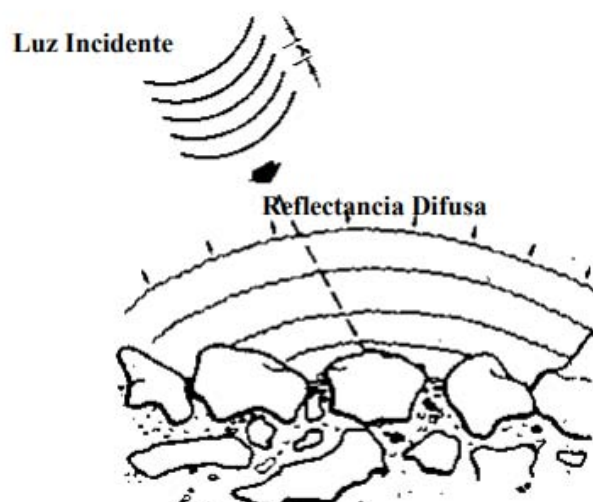


Figura 15: Esquema donde se ilustra el fenómeno de reflectancia difusa

---

## 2.15 Teoría de Kubelka-Munk.

La reflectancia difusa es explicada por la teoría de Kubelka-Munk, esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción “k” y de dispersión “s”. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk se describe mediante: <sup>24</sup>

$$F_{KM} = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}$$

ec. (6).

Donde  $F(R_{\infty})$  es una función de reemisión por lo que  $F_{KM}$  es conocida como la función de reemisión de Kubelka-Munk.  $R_{\infty}$  es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa,  $K$  y  $s$  son las constantes de absorción y dispersión respectivamente. Esta función guarda una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La  $F_{KM}$  es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite estimar el valor de la banda prohibida (bandgap) del material.

Por otra parte, el método de Tauc estudia el incremento de la absorción de cierta longitud onda ocasionado por la excitación óptica de los electrones que se encuentran en la banda de valencia (BV) y saltan a la banda de conducción (BC), esto es apreciable mediante un espectro directo de absorbancia. Para determinar el valor de la brecha óptica (bandgap) es necesario determinar el valor del límite de la energía necesaria para tener un electrón que ha de ser excitado de la banda de valencia a la banda de conducción.<sup>24</sup>

Existen dos tipos de transiciones de electrones de la BV a la BC, estas transiciones dependen de la estructura electrónica del material. La primera es la transición directa, en la que se asume que el mínimo que se encuentra en el borde inferior de la BC coincide directamente con el máximo del borde superior de la BV; mientras que las segundas, transiciones indirectas, la no coincidencia de los bordes de las

bandas necesita de la energía un fonón extra para que la transición se lleve a cabo. Generalmente se piensa que existe la mediación de un fonón de la red para que esta transición ocurra. En los semiconductores pueden ocurrir ambas transiciones, más aún, la presencia de una no es excluyente de la presencia de la otra. Para los semiconductores, la dependencia energética del coeficiente de absorción en una región cercana al límite de absorción energético está dada por:<sup>24</sup>

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_{gap})^n}{h\nu} \quad \text{ec. (7).}$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia de la radiación,  $h$  es la constante de Planck y  $E_{gap}$  es la energía del bandgap. El tipo de transición se representa con  $n$  y se pueden tener diferentes valores,  $3/2$  para transiciones directas prohibidas,  $1/2$  para transiciones directas permitidas,  $2$  indirectas permitidas y  $3$  para indirectas prohibidas. El coeficiente de absorción  $\alpha$ , se obtiene de la ecuación de Kubelka-Munk.

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{ec. (8).}$$

Ya que el coeficiente de dispersión  $s$ , es prácticamente independiente de la longitud de onda y el intervalo donde se ajusta el método de Tauc es pequeño, se desprecia. Por lo tanto, la ecuación final para determinar el tipo de transición con el tratamiento de Tauc es la siguiente: <sup>25</sup>

$$\alpha(\nu)h\nu = (h\nu - E_{gap})^n \quad \text{ec. (9).}$$

---

### 3 HIPÓTESIS.

Considerando que el sistema  $\text{InTaO}_4$  tiene una estructura cristalina de tipo wolframita<sup>1</sup> mediante el método de síntesis de polimerización "Pechini"<sup>3</sup> y el método por estado sólido<sup>4</sup> convencional será posible obtener sistemas derivados de las sustituciones del catión  $\text{In}^{3+}$ , remplazándolo con  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Yb}^{3+}$ . Las composiciones de la solución sólida tendrán un espectro en la región UV-vis<sup>7</sup> que muestre la absorción de radiación en el intervalo visible del mismo. Esta respuesta ante la radiación será indicativa de la factibilidad de que el semiconductor sea adecuado para mediar en fotorreacciones que procedan ante excitaciones en la región visible del espectro electromagnético.

---

## 4 OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar las soluciones de los sistemas  $\text{InTaO}_4$  y  $\text{In}_{(1-x)}\text{TR}_x\text{TaO}_4$  ( $x = \text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ), mediante la ruta del complejo polimérico de Pechini<sup>26</sup> y mediante reacción de estado sólido. Obtener los límites de solubilidad de Er e Yb en la estructura de wolframita en el sistema de  $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) y obtener los parámetros estructurales de la celda cristalina mediante refinamientos estructurales de Rietveld.<sup>20</sup> Realizar la caracterización espectroscópica de los compuestos preparados espectroscopia de reflectancia difusa<sup>7</sup> y obtener los valores de las brechas ópticas de cada composición en el sistema.

## 5 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Realizar la síntesis por el método de polimerización “Pechini”<sup>3</sup> y el método por estado sólido convencional del compuesto; así como los compuestos derivados por el dopaje del compuesto principal.
- Caracterización estructural mediante la técnica de difracción de rayos X, tomando en cuenta el método de refinamiento de Rietveld.<sup>20</sup>
- Determinación de la brecha energética<sup>18</sup> de los compuestos en estudio mediante el uso de la espectroscopia de reflectancia difusa.



---

## 6 Metodologías.

La primera síntesis que se realizó fue por el método del complejo polimerizable de “Pechini”<sup>3</sup> la cual consiste en mezclar los reactivos en una solución de etanol en donde los compuestos son solubles; posteriormente se le adiciona ácido cítrico en relación al catión (4:1) en agitación constante, una vez acomplejado el medio y disuelto el ácido cítrico se adiciona etilenglicol considerando la relación con el ácido cítrico (2:1) dando origen a una resina la cual se calcinará para poder introducir a la mufla a altas temperaturas por un periodo de tiempo determinado el cual consta de 168 horas.

La segunda síntesis de interés se llevó a cabo mediante la técnica de estado sólido convencional.<sup>4</sup> Dicho método consiste en mezclar y moler los reactivos estequiométricamente y posteriormente someterlos a altas temperaturas a un periodo de tiempo determinado.

La diferencia entre estos dos métodos de síntesis puede ser importante en lo referente a los límites de solubilidad y características, como tamaño de grano de las muestras policristalinas y la formación de fases que por uno u otro método resultan cinéticamente más favorecidas.

### 6.1 Síntesis.

Para la primera síntesis del  $\text{InTaO}_4$  por el método del complejo polimerizable de “Pechini” se partió de cantidades estequiométricas de  $\text{TaCl}_5$  (*Sigma-Aldrich* 99.999%),  $\text{InCl}_3$  (*Sigma-Aldrich* 99.999%).

Para la serie  $\text{In}_{(1-x)}\text{TR}_x\text{TaO}_4$  ( $x = \text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ), se partió de las cantidades estequiométricas de acuerdo al dopaje planteado (tabla 2)  $\text{YbCl}_3$  (*Sigma-Aldrich* 99.999%), y  $\text{ErCl}_3$  (*Sigma-Aldrich* 99.999%), cada uno de estos en forma hexahidratados, por conveniencia, para no considerar la masa de agua de hidratación de dichos cloruros fueron secados a 200° C por 12 horas en una mufla.

Por el método de estado sólido convencional se partió de cantidades estequiométricas de  $Ta_2O_5$  (*Sigma-Aldrich 99.999%*),  $In_2O_3$  (*Sigma-Aldrich 99.999%*) dichos óxidos fueron previamente secados a  $200^\circ C$  por 3 horas en una mufla a  $400^\circ C$ .

Para la serie  $In_{(1-x)}TR_xTaO_4$  ( $x= Er^{3+}, Yb^{3+}$ ), se partió de las cantidades estequiométricas de acuerdo al dopaje planteado (tabla 2)  $Yb_2O_3$  (*Sigma-Aldrich 99.999%*), y  $Er_2O_3$  (*Sigma-Aldrich 99.999%*).

<b>Cantidades de dopaje planteado</b>	
<b>Compuesto</b>	<b>Concentración sustituida de In</b>
$InTaO_4$	Blanco
$In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$	0.05
$In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$	0.05
$In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$	0.10
$In_{0.90}Er_{0.10}TaO_4$	0.10
$In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$	0.15
$In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$	0.15
$In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_4$	0.20
$In_{0.80}Er_{0.20}TaO_4$	0.20

*Tabla 1: Cantidades de dopaje planteado.*

Para la síntesis por el método del complejo polimerizable de “Pechini” se llevó a cabo en una solución de etanol donde se solubilizaron las especies de cloruro de erbio e iterbio, una vez solubilizadas las especies se le adiciona ácido cítrico en relación al catión (4:1) en agitación constante, una vez acomplejado el medio y disuelto el ácido cítrico se adiciona el etilenglicol considerando la relación con el ácido cítrico (2:1). Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible

---

que se conformen quelatos polibásicos, por lo cual es muy importante mantener un pH de 7 para mantener solubilizados los cationes metálicos, posteriormente por el calentamiento se experimentará una polimerización dando origen a una resina la cual se calcinará hasta  $\sim 650^\circ\text{C}$  para poder introducir los polvos ennegrecidos en una mufla a  $1200^\circ\text{C}$  por 168 horas (7 días); haciendo una molienda intermedia y un empastillado pasando las 86 horas de reacción.

Esta metodología de síntesis también se llevó a cabo para las series dopadas con erbio e iterbio, finalizando las síntesis se repitió el proceso de moler, y una vez ya teniendo el compuesto en forma de un polvo fino recolectamos una muestra para realizar los análisis cualitativos mediante difracción de rayos X.

Para la síntesis por estado sólido convencional se pesaron estequiométricamente los óxidos de erbio e iterbio en un mortero, se mezclaron íntimamente, usando acetona como medio de dispersión, posteriormente se empastillaron y estas pastillas se pusieron en reacción durante 168 horas (7 días) a  $1150^\circ\text{C}$ , repitiendo el proceso de moler y empastillar por segunda vez a las 86 horas.

## 6.2. CARACTERIZACIÓN.

La caracterización estructural se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X<sup>5</sup> por el método de polvos (difractómetro D8 advance, Bruker, de la USAII en la Facultad de Química), con lámpara de Cu con  $K\alpha = 1.5406\text{ \AA}$ . Obteniendo un difractograma en el cual las fases cristalinas fueron identificadas con la ayuda del programa Match<sup>®</sup> comparando con las reflexiones con difractogramas obtenidos con la base de datos *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-2)*, identificando dos fases principalmente, por lo cual se llevó a cabo un refinamiento de cada una de los patrones de difracción por el método de Rietveld<sup>20</sup> utilizando el software GSAS (Generalized Structure Analysis System, acoplado a EXPGUI,<sup>22</sup> una interfaz gráfica, su fondo se refinó con una función tipo Chebyshev a 12 términos.

---

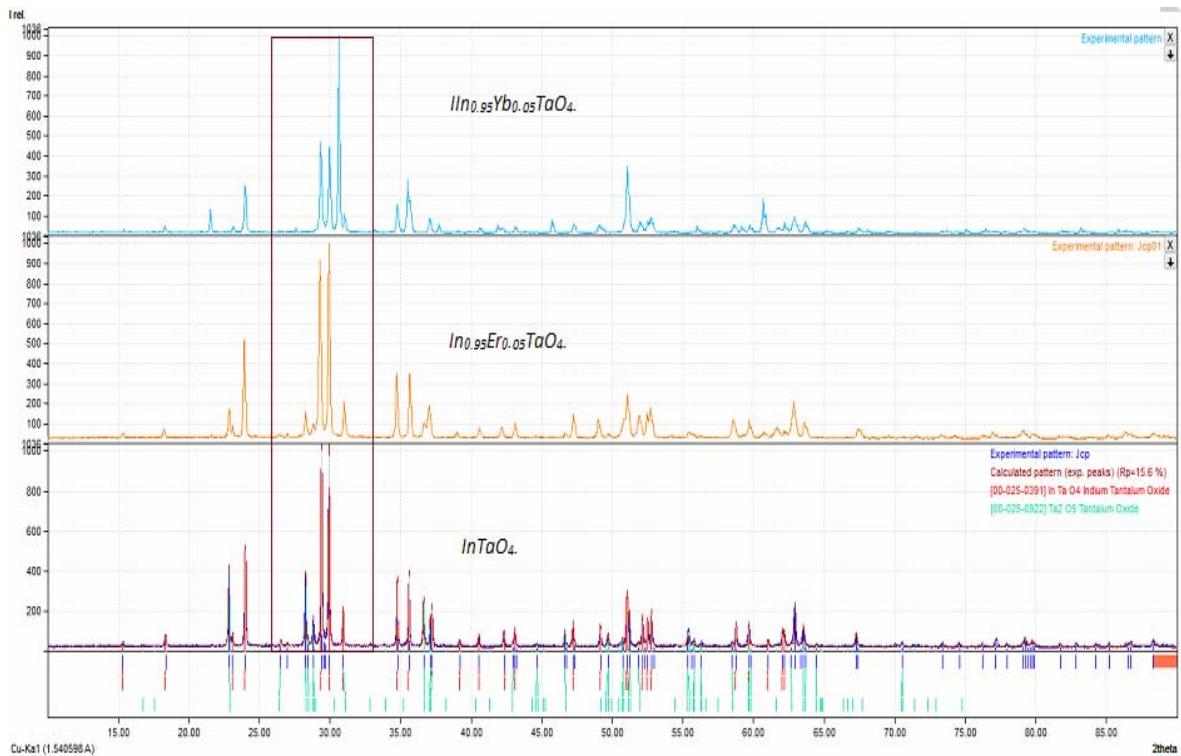
### 6.3 Espectroscopia de reflectancia difusa.

La espectroscopia de reflectancia difusa se usó para determinar el tamaño de brecha energética (band-gap) de los compuestos de la solución sólida de este estudio. Para este estudio, se usó el equipo de modelo Cary 5E UV-VIS-NIR marca Varian en cual todas las muestras se midieron en un intervalo de 200 a 2500 nm.<sup>7</sup>

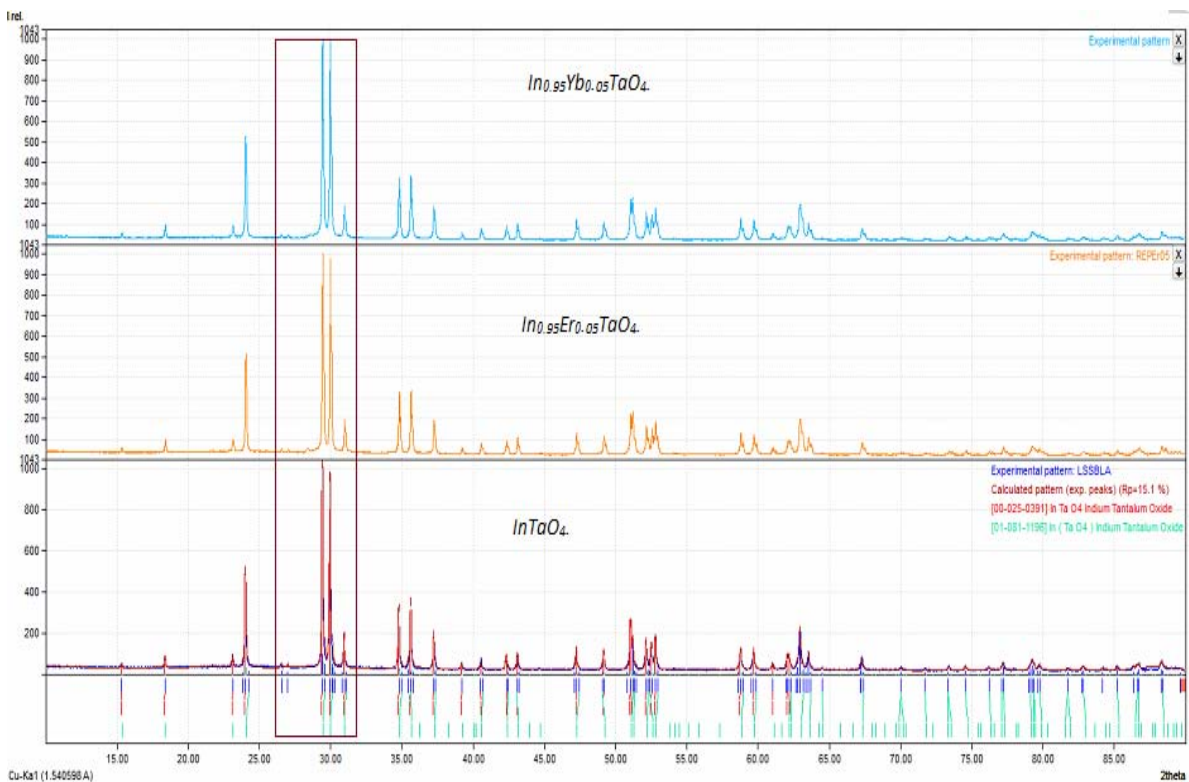
## 7. DISCUSIÓN Y RESULTADOS.

### 7.1. Difracción de rayos X.

En este segmento se presenta los patrones de difracción de rayos X<sup>5</sup> por el método de polvos de nuestros compuestos realizados haciendo una comparación detallada por las dos rutas de síntesis realizadas apoyándonos con el software MATCH!<sup>®</sup>, junto con la base de datos *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-2)* así se pudo determinar qué ruta de síntesis resulta mejor para la obtención de nuestros compuestos. Los difractogramas mostraron que la utilización del complejo polimerizable de “Pechini” se tradujo en la aparición de un número de fases no determinado que aparecía como contaminante de nuestros productos. Entre los productos resultantes, se pudieron identificar las fases de  $\text{InTaO}_4$  y compuestos de este con Er e Yb que no fueron plenamente identificados pero con señales distinguibles de  $\text{ErTaO}_4$  y de  $\text{YbTaO}_4$ . La reacción de estado sólido permitió la obtención de una sola fase policristalina con un límite superior de solubilidad cercano a  $x = 0.20$ . Aparecen además fases que también pueden ser identificadas como pertenecientes a las señales de  $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$ . Las muestras obtenidas mediante la reacción de los sólidos resultaron con una mejor cristalinidad y los patrones de difracción parecen “más limpios” cuando los productos fueron obtenidos mediante la reacción de estado sólido que por el método de “Pechini” en estudio, por lo tanto la ruta de estado sólido convencional resulta ser la mejor ruta de síntesis ya que por la ruta de polimerización (“Pechini”) no se nota una fase uniforme en comparación con la de estado sólido como se muestra en las gráficas 1 y 2.



Gráfica 1: Patrón de difracción de rayos X  $InTaO_4$  (blanco),  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$  y  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$  método polimérico "Pechini".



Gráfica 2: Patrón de difracción de rayos X  $InTaO_4$  (blanco),  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$  y  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$  método por estado sólido convencional.

---

Después de saber qué método de síntesis es el más favorable para la formación del compuesto  $\text{InTaO}_4$  se empieza el análisis de identificación de las fases cristalinas existentes en nuestra primera muestra la cual es la que no tiene dopante simplemente es  $\text{InTaO}_4$ .

En el patrón de difracción obtenido podemos apreciar un par de señales por la zona de los  $26^\circ$ - $27^\circ$  las cuales no pertenecen al patrón reportado. Al realizar el estudio mediante la ley de Bragg se obtuvo que pertenece a una  $\text{Cu } K_\beta$  por lo cual no se toma en cuenta para el análisis del patrón de difracción, y dado que también los patrones de difracción para los compuestos dopados con erbio y con iterbio se realizaron con el mismo equipo concluimos que también aparecerán dichas señales las cuales tampoco se tomarán en cuenta para el estudio de sus difractogramas.

Del análisis del patrón de difracción logramos observar que la fase cristalina es la deseada de  $\text{InTaO}_4$  (gráfica 2) lo cual nos confirma la presencia de la fase cristalina de interés, esto nos da la seguridad de que la síntesis empleada para la obtención del mismo es la correcta.

Al no observar la presencia de alguna otra fase, se puede afirmar que el tratamiento térmico a  $1150^\circ\text{C}$  durante 168 horas (7 días) que se estableció para sintetizar es el correcto.

Posteriormente se realizó la identificación a los patrones de difracción de rayos X a las muestras dopadas en las proporciones ya mencionadas en la tabla 2, apoyándose de igual manera con el software MATCH!<sup>®</sup>, comparando las reflexiones con difractogramas obtenidos con la base de datos *Internacional Centre for Diffraction Data (ICDD-2)* de las cuales se pudo apreciar de que no se consiguió una fase homogénea como se muestra en el gráfico 3 y 4; ya que hay una segunda fase que de manera minoritaria y apenas perceptible aparece como una fase secundaria en el compuesto de interés. De acuerdo con la base de datos es de tantalato de Erbio e Iterbio; esto ocurrió en las muestras dopadas tanto con erbio como en las que se doparon con iterbio en las concentraciones ya mencionadas en la tabla 1.

---

*Gráfica 3: Patrones de difracción de rayos X de la muestra  $\text{InTaO}_4$  (blanco) y de los compuestos dopados con Er.*

*Gráfica 4: Patrones de difracción de rayos X de la muestra  $\text{InTaO}_4$  (blanco) y de los compuestos dopados con Yb.*

Aunque no se consiguió una sola fase como se deseaba; salvo en el caso de  $\text{InTaO}_4$ , que se obtuvo con excelente pureza de fase, y con la finalidad de hacer una caracterización estructural más a fondo, se realizara el análisis estructural por medio de refinamiento de los patrones de difracción obtenidos para lo cual se empleará el método de Rietveld<sup>20</sup> por medio del programa GSAS auxiliado por la interfaz gráfica EXPGUI.<sup>22</sup>

## 7.2. Refinamiento Rietveld.

El análisis estructural se llevó a cabo apoyándonos en el método de Rietveld, junto con el programa de cómputo GSAS, con la interfaz gráfica EXPEGUI tomando como modelo inicial el ya reportado (tabla 2) para la muestra de  $\text{InTaO}_4$ . En este caso se toma el grupo espacial y las posiciones de indio, y que de hecho resultan las más compatibles, una vez que se revisan los radios iónicos de los cationes involucrados en las sustituciones.

<b>Parámetros estructurales del <math>\text{InTaO}_4</math>.</b>					
<b>Átomo</b>	<b>Sitio de Wyckoff</b>	<b><math>x/a</math></b>	<b><math>y/b</math></b>	<b><math>z/c</math></b>	<b><math>B(\text{Å}^2)</math></b>
<b><i>In</i></b>	2f	0.2500	0.32159(3)	0.5000	0.464(6)
<b><i>Ta</i></b>	2e	0.2500	0.82515(26)	0.0000	0.473(6)
<b><i>O(1)</i></b>	4g	0.43498(15)	0.10723(13)	0.21771(7)	0.407(31)
<b><i>O(2)</i></b>	4g	0.90531(15)	0.37829(14)	0.26378(15)	0.263(28)

Tabla 2: Parámetros estructurales del  $\text{InTaO}_4$ .<sup>19</sup>



---

Posteriormente se siguió la siguiente estrategia para el refinamiento de las muestras:

1. Se ajustó el factor de escala.
2. Se minimiza el fondo del patrón experimental.
3. Se minimizan los parámetros de la celda cristalina.
4. El perfil.
5. Orientaciones preferenciales.
6. Posiciones atómicas y factores térmicos.
7. Perfil del patrón.
8. Desplazamiento de la muestra.
9. Reestimar el fondo con un polinomio de mayor grado.
10. Buscar la consistencia de todas las variables del refinamiento.

Los valores de ocupación cristalográfica se fijaron de acuerdo a la estequiometría de cada uno de los compuestos. Posteriormente al refinar la posición atómica, se comenzó con el átomo de mayor masa y mayor multiplicidad en la ocupación (indio) seguido por el de tántalo. Una vez conseguida una buena convergencia, se debe continuar con los sustituyentes de erbio e iterbio en la posición del Indio y finalizando con los oxígenos (uno por uno).<sup>22</sup>

La razón por la que se necesita ayudar con la convergencia al programa se relaciona con la estabilidad del método de minimización, que para el caso de átomos ligeros o de poca proporción en una solución sustitucional, se hace más lento e inestable.

El resultado del refinamiento se muestra en la gráfica 5, así como el valor obtenido de sus datos cristalográficos refinados. Igualmente puede apreciarse de esta gráfica la diferencia entre el modelo cristalográfico originalmente propuesto y aquel que se observa del experimento de difracción (línea inferior azul). A partir de los parámetros de red, las posiciones atómicas obtenidas y el grupo espacial que se ha puesto, es posible construir la celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar de los compuestos de  $\text{InTaO}_4$ .<sup>19</sup> Partiendo de los resultados de GSAS, es posible que se puede observar en la tabla 3 para poder visualizar y obtener un gráfico de celda cristalina, en este caso se utilizó en archivo \*.cif aportado por GSAS, con el cual se construyó la celda con el código computacional Diamond 3.2, ver la figura 16; este estudio se lleva a cabo con cada una de las muestras sinterizadas.

---

Gráfica 5: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $InTaO_4$  (blanco).

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3221 (2)	0.5000
Ta	2e	0.25000	0.82587(14)	0.0000
O	4g	0.4364(7)	0.1077(6)	0.2244(7)
O	4g	0.9025(7)	0.3803(7)	0.2588(7)

Tabla 3. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $InTaO_4$ .

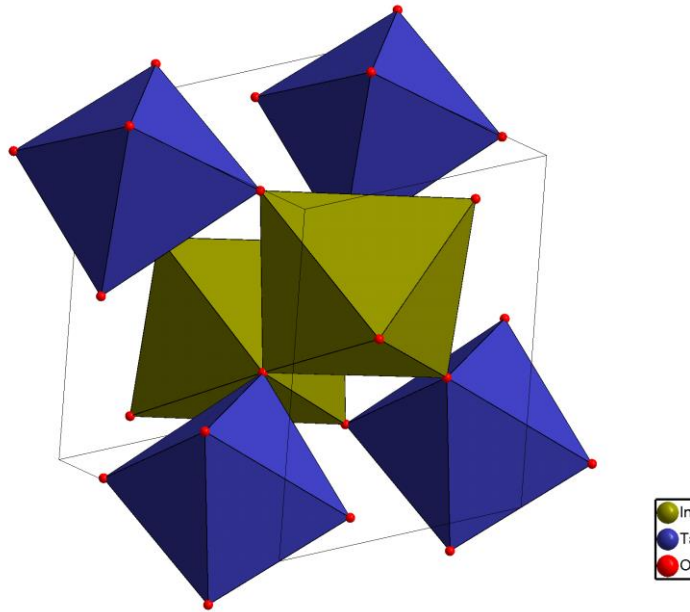
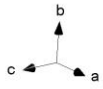


Figura 16: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $InTaO_4$ . Donde se muestra la coordinación octaédrica de los cationes indio y tántalo (con oxígeno).

Gráfica 6: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3198(2)	0.5000
Ta	2e	0.23767	0.81986(14)	0.3487
O	4g	0.4156(7)	0.09934(6)	0.8374(7)
O	4g	0.8909(7)	0.2348(7)	0.2489(7)
Er	2f	0.25000	0.3859(9)	0.5000

Tabla 4. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$ .

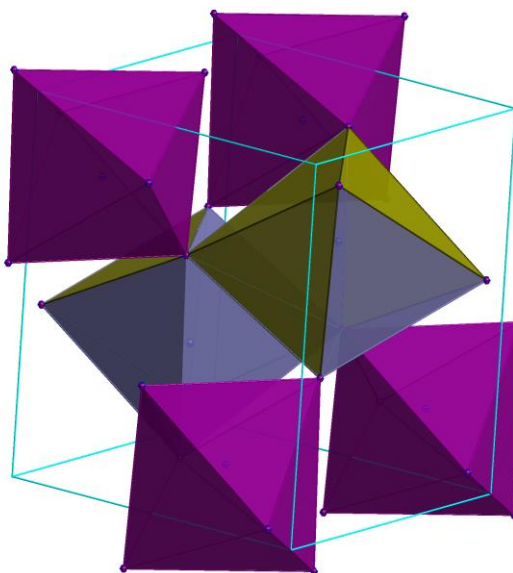
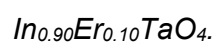


Figura 17: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$ .

Gráfica 7:

Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para



Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3221 (3)	0.5000
Ta	2e	0.2433	0.7467(14)	0.4983
O	4g	0.3419(8)	0.2007(6)	0.2540(7)
O	4g	0.8746(7)	0.3952(7)	0.2766(7)
Er	2f	0.25000	0.2990(23)	0.5000

Tabla 5. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.90}Er_{0.10}TaO_4$ .

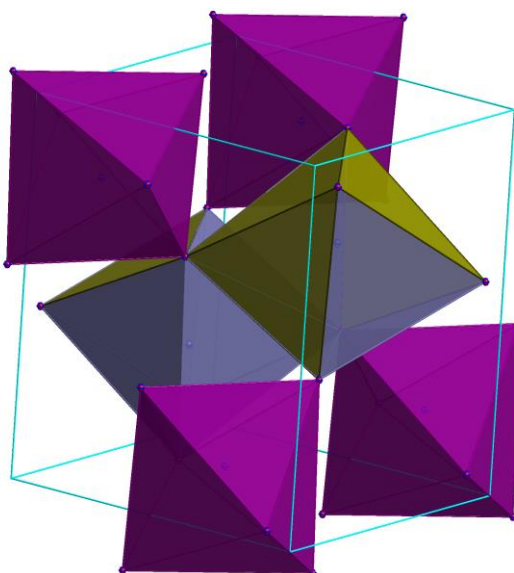


Figura 18: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.90}Er_{0.10}TaO_4$ .

Gráfica 8: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3221 (6)	0.5000
Ta	2e	0.2563	0.82587(4)	0.4996
O	4g	0.4325(2)	0.0979(17)	0.2234(20)
O	4g	0.8978(21)	0.3910(18)	0.2498(20)
Er	2f	0.25000	0.32245	0.5000

Tabla 6. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$ .

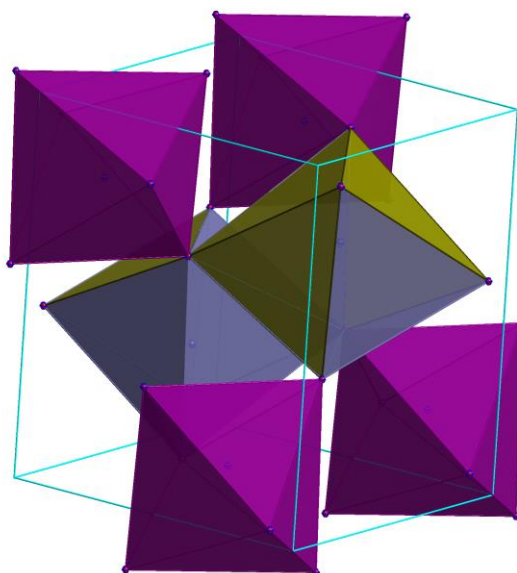


Figura 19: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$ .

Grafica 9: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.80}Er_{0.20}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3223 (6)	0.5000
Ta	2e	0.2463	0.8238(4)	0.27983
O	4g	0.4275(2)	0.0979(17)	0.2234(7)
O	4g	0.8978(21)	0.3910(18)	0.2498(20)
Er	2f	0.25000	0.32245(8)	0.5000

Tabla 7. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.80}Er_{0.20}TaO_4$ .



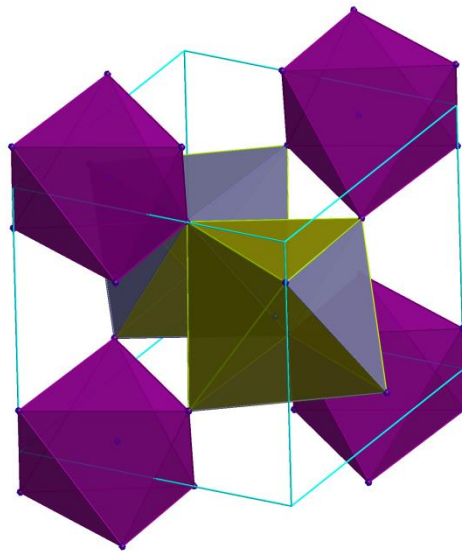


Figura 20: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.80}Er_{0.20}TaO_4$ .

Gráfica 10: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3234(21)	0.5000
Ta	2e	0.2418	0.8242(6)	0.5649
O	4g	0.4427(29)	0.0918(25)	0.2192(31)
O	4g	0.8953(31)	0.3973(27)	0.2482(30)
Er	2f	0.25000	0.3765(15)	0.5000

Tabla 8. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$ .

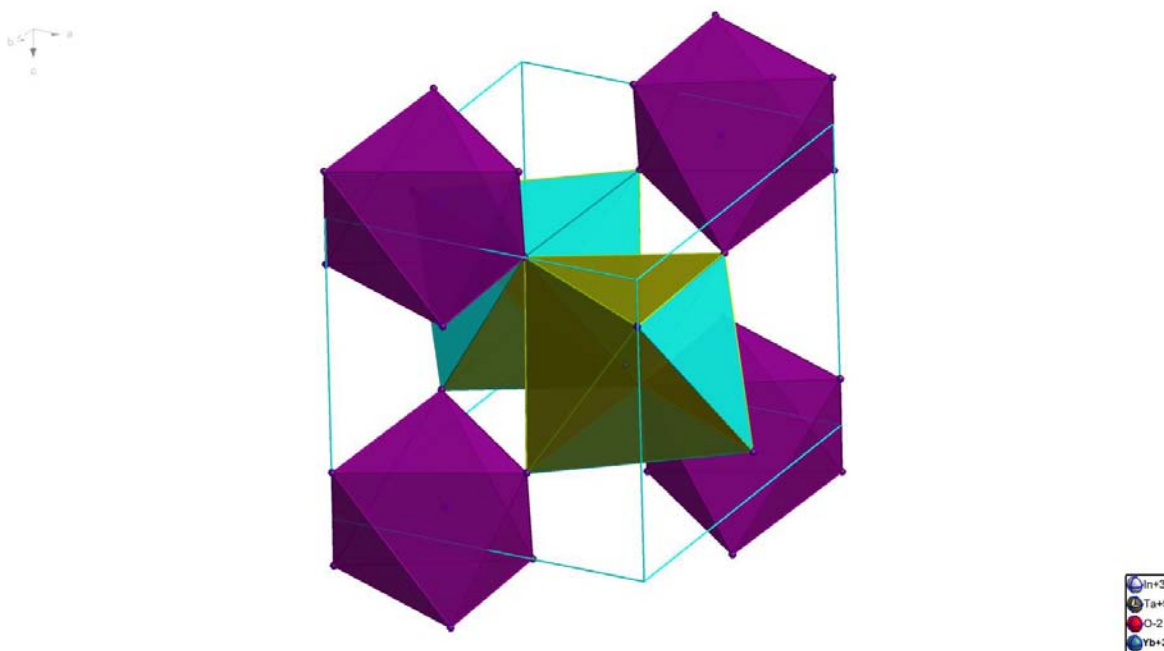


Figura 21: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$ .

Gráfica 11: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS)  
para  $In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3219(9)	0.5000
Ta	2e	0.2476	0.82605(2)	0.4395
O	4g	0.4215(3)	0.1082(9(12))	0.2315(2)
O	4g	0.8954(5)	0.3925(16)	0.2568(5)
Yb	2f	0.25000	0.3229(6)	0.5000

Tabla 9. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$ .

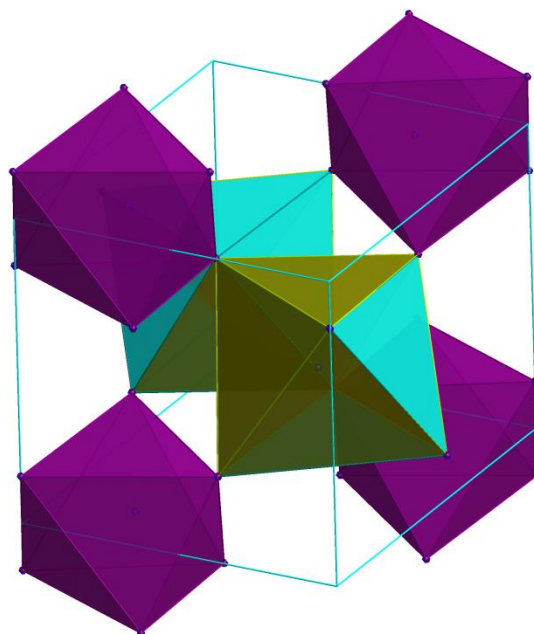


Figura 22: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$ .

Gráfica 12: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.3206(6)	0.5000
Ta	2e	0.2211	0.8255(4)	0.4488
O	4g	0.4400(19)	0.1042(16)	0.2152(19)
O	4g	0.8888(21)	0.3896(18)	0.2589(19)
Yb	2f	0.25000	0.3219(5)	0.5000

Tabla 10. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$ .

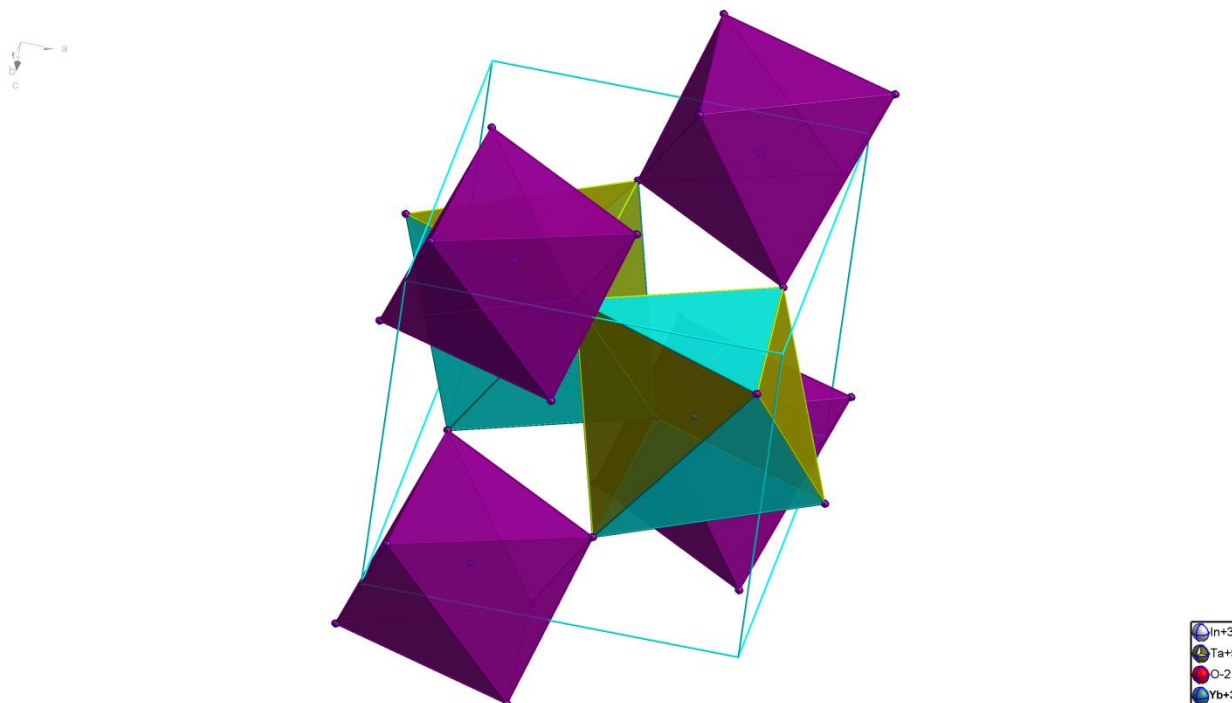


Figura 23: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$ .

Gráfica 13: Gráfica de los resultados del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para  $In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_4$ .

Átomo	Sitio de Wyckoff	x/a	y/b	z/c
In	2f	0.25000	0.31961(7)	0.5000
Ta	2e	0.2491	0.3678(12)	0.1956
O	4g	0.4558(20)	0.01400(15)	0.0540(10)
O	4g	0.8988(5)	0.4300(4)	0.4510(6)
Yb	2f	0.25000	0.3351(13)	0.5000

Tabla 11. Parámetros de red obtenidos después de refinar la estructura  $In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_4$ .

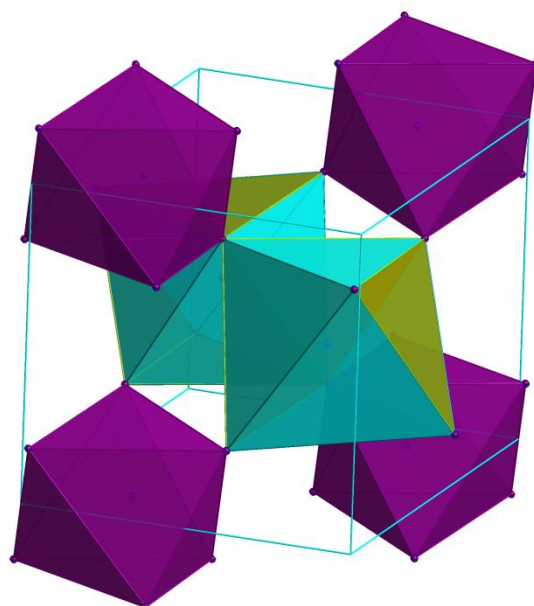


Figura 24: Celda unitaria de la estructura cristalina obtenida después de refinar  $In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_4$ .

Como podemos ver en los casos de Er e Yb. La celda se modifica ligeramente, indicando que hay incorporación de dopante en sitios de In, pero la coexistencia de fases persiste, a primera vista los sistemas  $In_{1-x}TR_xTaO_4$  e  $InTaO_4$  parecen isoestructurales, tienen la misma celda monoclinica, el mismo grupo espacial, pero la vecindad de Ta en ambos casos no parece la misma como lo muestran las gráficas 14 y 15 esto podría deberse en consecuencia de la similitud de radios iónicos efectivos entre  $In^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+19}$ . Lo que se puede ahora observar sobre la metodología de síntesis y a la luz de las observaciones de los patrones de difracción de rayos X, es que la ruta de Pechini propicia la formación de más fases que las que pudieran ser “deseables” para nuestros propósitos. Seguramente que lo anterior puede ser asociado más con factores cinéticos que con estabilidad termodinámica de fases, ya que al existir un contacto más íntimo entre los reactivos involucrados, la cinética de una reacción se vuelve un elemento más importante; una forma de probar la estabilidad termodinámica implicaría utilizar temperaturas más altas para provocar una perturbación más importante, sin embargo, ese recurso está más allá de los propósitos del presente trabajo.

---

En el caso de la síntesis por la ruta de estado sólido, igualmente aparecen fases que no son deseables y que, según las señales de difracción corresponden con  $\text{ErTaO}_4$  (en el caso de  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$ ) y de  $\text{YbTaO}_4$  (en el caso de  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$ ). En todos los casos estas composiciones aparecen como fase 2 en las gráficas de los refinamientos; en el caso de la composición  $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_4$ , la tercera fase que aparece en una fracción apenas apreciable, es también  $\text{YbTaO}_4$  con grupo espacial 15, que aunque monoclinica tiene una  $Z=4$ . La presencia de estas composiciones no pudo ser eliminada y se optó por cuantificar su presencia mediante los refinamientos estructurales.

*Gráfica 14: Comportamiento del volumen de la celda en relación con su composición.*

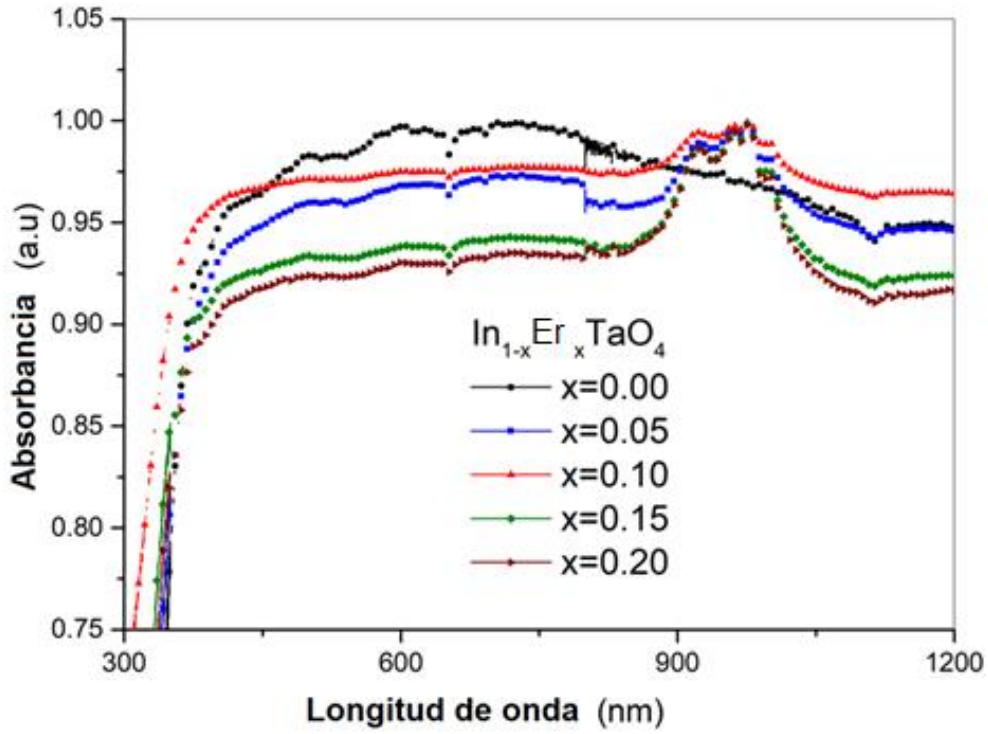


---

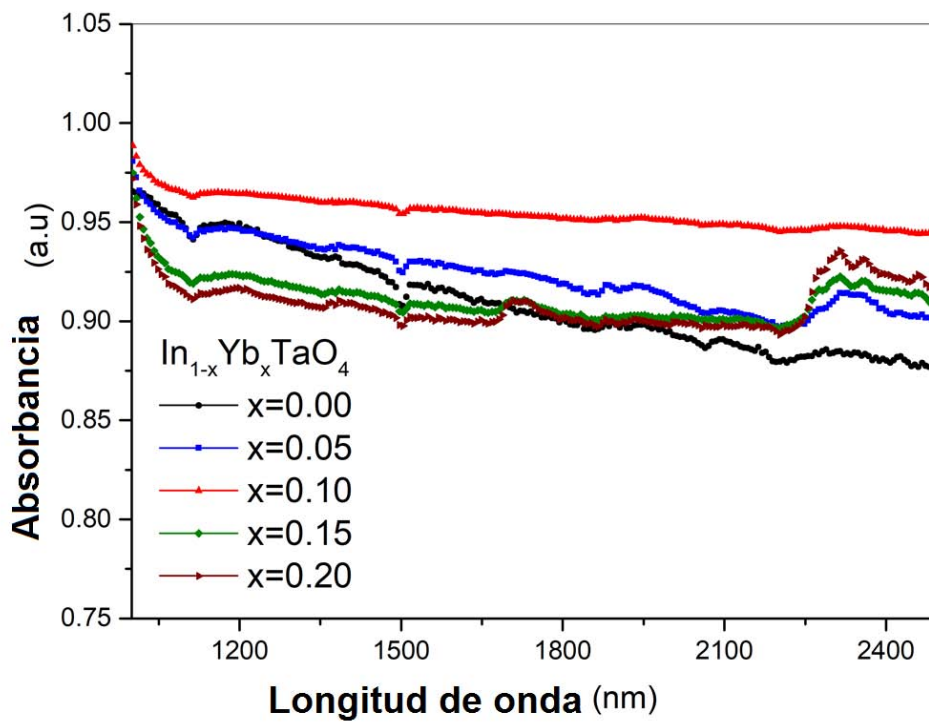
*Gráfica 15: Comportamiento de la celda de  $In_{1-x}TR_xTaO_4$  como función del contenido de TR ( $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ ).*

### 7.3 Espectroscopia de reflectancia difusa.

La espectroscopia de reflectancia difusa proporcionará la información sobre cuál de nuestros sistemas que se han sintetizado pudiera tener alguna absorbancia en la región visible del espectro electromagnético. Los experimentos fueron colectadas en un intervalo de 200 a 2500 nm (gráfica 16 y 17) en un espectrómetro CARY 5E UV-VIS-NIR, obteniendo espectros de absorbancia vs longitud de onda.<sup>7</sup>



Gráfica 16: Espectros de absorción de  $In_{1-x}Er_xTaO_4$  en las regiones próximas al visible y en la región del infrarrojo.



Gráfica 17: Espectros de absorción de  $In_{1-x}Yb_xTaO_4$  en las regiones próximas al visible y en la región del infrarrojo.

---

En el gráfico 16 se puede observar las bandas características del enlace erbio oxígeno el cual está reportado dentro del intervalo<sup>27</sup> de los 900-1050 nm esto da certeza de que nuestro dopaje forma parte del nuevo compuesto sintetizado; al igual en el gráfico 17 se observa las bandas características de iterbio oxígeno que están reportadas en el intervalo<sup>27</sup> de 2300-2350 lo cual confirma que la incorporación de iterbio a la muestra fue satisfactoria y forma parte del nuevo compuesto sintetizado.

Por otro lado observándose la absorbancia de los compuestos dopados con erbio (gráfica 18) muestra un atractivo espectro en el que se pueden observar varios picos en el intervalo del espectro de UV-Vis de 400-800 nm.<sup>7</sup>

*Gráfica 18: Espectros de absorción del  $\text{InTaO}_4$  y del sistema dopado con Er en el intervalo de 200-1200 nm del espectro electromagnético, amplificados de 400-800 nm.*

---

*Gráfica 19: Espectros de absorción del  $\text{InTaO}_4$  y del sistema dopado con Yb en el intervalo de 200-1200 nm del espectro electromagnético, amplificados de 400-800 nm.*

También puede observarse en el gráfico 19 que en el sistema  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$  no muestra alguna absorbancia que pueda resultar atractiva en el intervalo visible en el espectro electromagnético (para intervalos originalmente planeados).

Posteriormente con los resultados obtenidos de la espectroscopia de reflectancia difusa, mediante la aproximación de Tauc<sup>25</sup> (ecuación 9, página 31).y con la construcción de sus gráficos, se podrá hacer la determinación de las brechas energéticas,<sup>18</sup> para esto se considera un coeficiente de correlación lineal mayor a 0.99<sup>18</sup> para poder así tener mayor precisión en la interpolación al eje horizontal, siendo esta intersección el valor de su brecha energética las cuales muestran una transición indirecta permitida ( $n=2$ ).<sup>25</sup>



*Gráfica 20: Gráfica de la muestra  $InTaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

---

*Gráfica 21: Gráfica de la muestra  $In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

*Gráfica 22: Gráfica de la muestra  $In_{0.90}Er_{0.15}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

---

*Gráfica 23: Gráfica de la muestra  $In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

*Gráfica 24: Gráfica de la muestra  $In_{0.90}Er_{0.20}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

---

*Gráfica 25: Gráfica de la muestra  $In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

*Gráfica 26: Gráfica de la muestra  $In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*



---

*Gráfica 29 Gráfica de la muestra  $In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

*Gráfica 30: Gráfica de la muestra  $In_{0.90}Yb_{0.20}TaO_4$ , con transición indirecta permitida.*

En los gráficos anteriores (gráficas 20-30) se puede observar que la brecha energética de los compuestos dopados es menor en ambos casos comparados con la muestra sin dopar.

En las siguientes tablas 12 y 13 se exponen los valores de la brecha energética de las gráficas de Tauc (página 62-66). para todas las muestras desde la muestra sin dopar hasta las que se doparon con erbio e iterbio.

Serie 1 blanco y dopados con Erbio	
Compuesto	Eg (eV)
$InTaO_4$	4.29
$In_{0.95}Er_{0.05}TaO_4$	3.04
$In_{0.90}Er_{0.10}TaO_4$	4.25
$In_{0.85}Er_{0.15}TaO_4$	4.17
$In_{0.80}Er_{0.20}TaO_4$	4.16

Tabla 12: Valores de band gaps obtenidos de las especies dopadas con erbio.

Serie 2 blanco y dopados con Iterbio	
Compuesto	Eg (eV)
$InTaO_4$	4.29
$In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_4$	4.13
$In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_4$	4.09
$In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_4$	4.1
$In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_4$	4.09

Tabla 13: Valores de band gaps obtenidos de las especies dopadas con iterbio.

---

De acuerdo con las tablas 13 y 14, donde se describen los resultados del valor de la brecha prohibida<sup>18</sup> de las diferentes muestras sintetizadas así como también de la muestra sin dopaje podemos ver que en nuestras muestras, conforme va aumentando la cantidad de Er en las muestras, el valor de 2.28-3.3 eV se va afianzando como un nuevo valor de brecha prohibida, mientras que las muestras sin dopaje muestran un valor que es ligeramente que el reportado en la literatura (~2.6 eV). En el caso del dopaje con Yb, este parece tener un efecto poco relevante en el valor de la brecha energética, y se mantiene el valor asociado con las transiciones de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>18</sup>.

Pero en comparación de la brecha prohibida reportada del InTaO<sub>4</sub> que es de 2.6 eV<sup>28</sup>, los resultados indican un valor que no parece coincidir con el reportado para las muestras del sistema “blanco” InTaO<sub>4</sub>. En el caso de las muestras con Er, el valor de la brecha es cercano a 2.3, con la importante mención de que aparecen las señales de lo que podría asociarse con transiciones internas. Las transiciones internas, en el caso de los sistemas 4f, aparecen cuando se tienen orbitales que están semillenos y se asocian con transiciones intraorbital, que en la mayor parte de los casos no se pueden asociar con transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción, que serían las propicias para la formación del par electrón-hueco que resultan ser un requisito muy importante en las reacciones fotocatalizadas<sup>29</sup>. Haciendo una correlación con la caracterización de los compuestos por rayos X y mediante el refinamiento Rietveld<sup>20</sup> podemos decir que la segunda fase que se encuentra y que pertenece al ErTaO<sub>4</sub> resulta imprescindible en la definición de la nueva brecha energética<sup>19</sup>.

---

## 8. CONCLUSIONES

- La ruta de síntesis de estado sólido convencional propuesta en este trabajo es más apropiada para la obtención de los compuestos planteados en este trabajo,  $\text{InTaO}_4$ ,  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$  e  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$ . Este método permite conseguir una más alta proporción del compuesto buscado, en comparación con la ruta de Pechini del complejo polimerizable. Aunque en todos los casos las fases obtenidas presentan la fase de wolframita (grupo espacial No. 15) las distorsiones de los octaedros en torno de la tierra rara son muy distintos y la obtención de buenos fotocatalizadores a base de óxido de tántalo, parece tener como requisito el formar octaedros poco distorsionados<sup>30</sup>.
- De acuerdo con los patrones de difracción de rayos  $X^5$  y con el refinamiento de Rietveld<sup>20</sup> realizado a dichos patrones podemos asegurar que ambas series de compuestos presentan una estructura que es similar a la de  $\text{InTaO}_4$ . Los resultados de los refinamientos son consistentes con la sustitución de Er e Yb en sitio de  $\text{In}^{3+}$ . Aunque los cambios en las constantes de celda son apenas perceptibles en cada una de las soluciones sólidas  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$  e  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$ , el cambio en sus volúmenes de celda. Los cambios más importantes ocurren en las distorsiones de los octaedros de Er, Yb y Ta<sup>19</sup>.
- Los espectros de absorción, parecen contundentes, en el sentido de que Yb no tiene absorción en el intervalo visible, como sí es el caso de  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$ . En el caso de  $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$ , el sistema sólo absorbe en el UV<sup>7</sup> y el valor de la brecha es apenas modificado alrededor de 4 eV.<sup>19</sup>
- Con los estudios de reflectancia difusa, se puede sugerir que la adición del dopante de erbio al sistema tiene un efecto positivo ya que este hace que el compuesto presente absorción de luz en el espectro visible<sup>7</sup> lo cual hace más notorias las propiedades que se desean aprovechar para diferentes aplicaciones como la fotocatalisis como es el caso de los compuestos de fórmula  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$ . La presencia de Er es notoria en los espectros de energías de absorción, presuntamente asociadas con las transiciones electrónicas internas que son típicas del sistema 4f con orbitales semillenos.

---

El valor de la brecha en el sistema de óxido de tántalo, está asociado con transiciones O: 2p-Ta: 5d que es de alrededor de 4.0 eV,<sup>19,29</sup> pero conjuntamente aparecen señales de brechas en valores más pequeños de energía: 2.32 y 2.7 eV,<sup>18</sup> que harían de este compuesto fotocatalíticamente activo en el intervalo visible del espectro electromagnético, por tal motivo el cambio en el tamaño de brecha energética por efecto de los dopantes haría al sistema  $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$  digno de mejores y más profundos estudios de fotocatalisis<sup>18</sup>.

- Cuando se intentó obtener sistemas cristalinos con mayores composiciones de Er e Yb, los resultados no fueron satisfactorios. Lo anterior es especialmente atractivo, una vez que las composiciones isoestructurales de  $\text{ErTaO}_4$  e  $\text{YbTaO}_4$ , están reportadas y han sido objeto de numerosos estudios.

---

## 9. BIBLIOGRAFÍA

1. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. & Arakawa, H. Photocatalytic hydrogen and oxygen formation under visible light irradiation with M-doped  $\text{InTaO}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cu) photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148, 65–69 (2002).
2. Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. & Kudo, A. Photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled  $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_2(1-x)\text{S}_2$  solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 13406–13413 (2004).
3. Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M. & Páez, J. E. R. Síntesis de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, por el método pechini. *Supl. la Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* 1, 931–937 (2009).
4. SMART, L. y MOORE, E. Química del Estado Sólido. Una Introducción. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.
5. Universidad Carlos III de Madrid. Difracción de Rayos X. *Curso Caracter. Mater.* 1–22 (2015).
6. Wang, Z. Y. *et al.*  $\text{CO}_2$  photoreduction using  $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$  in optical-fiber reactor for renewable energy. *Appl. Catal. A Gen.* 380, 172–177 (2010).
7. Klaas, J., Schulz-Ekloff, G. & Jaeger, N. I. UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy of Zeolite-Hosted Mononuclear Titanium Oxide Species. *J. Phys. Chem. B* 101, 1305–1311 (1997).
8. De, G. C., Roy, A. M. & Bhattacharya, S. S. Photocatalytic production of hydrogen and concomitant cleavage of industrial waste hydrogen sulphide. *Int. J. Hydrogen Energy* 20, 127–131 (1995).
9. Shirai, S. *et al.* Effects of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Surface Modification by  $\text{NH}_3$  on the Electronic Structure of a Ru-Complex/ $\text{N-Ta}_2\text{O}_5$  Hybrid Photocatalyst for Selective  $\text{CO}_2$  Reduction. *J. Phys. Chem. C* 122, 1921–1929 (2018).
10. Colque, M. T. & Sánchez, V. Los Gases de Efecto Invernadero. 1–8 (2007).
11. Nocera, D. G. & Nash, M. P. For the “In This Issue” summary”. 104, (2007).
12. Botas, J., Calles, J., Dufour, J. & Miguel, G. S. Producción y almacenamiento de hidrógeno. *La Econ. del hidrógeno—Una visión ...* 1–12 (2005).
13. Linares, J. I. & Moratilla, B. Y. *El hidrógeno. El hidrógeno y la energía.* (2007).
14. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38, 253–278 (2009).
15. Chiou, Y. C., Kumar, U. & Wu, J. C. S. Photocatalytic splitting of water on  $\text{NiO}/\text{InTaO}_4$  catalysts prepared by an innovative sol-gel method. *Appl. Catal. A Gen.* 357, 73–78 (2009).

- 
16. Maeda, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 12, 237–268 (2011).
  17. Bassat, J. M., Odier, P. & Loup, J. P. The Semiconductor-to Metal transition in Question in  $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+d}$  ( $d > 0$  or  $d < 0$ ). *Journal of Solid State Chemistry* 110, 124–135 (1994).
  18. Nuza, S. Determinación de la banda de energía prohibida ( Band Gap ) en semiconductores de Si y Ge. *Solid State Phys.* 5–7 (2001).
  19. Malingowski, A. C. *et al.* Substitutional mechanism of Ni into the wide-band-gap semiconductor  $\text{InTaO}_4$  and its implications for water splitting activity in the wolframite structure type. *Inorg. Chem.* 51, 6096–6103 (2012).
  20. Young, R. A. *The Rietveld Method*. (International Union of Crystallography OXFORD University Press, 1993).
  21. Toby, B. H. What is GSAS? and What is EXPGUI? 1–11 presentation (2001).
  22. Toby, B. H. EXPGUI , a graphical user interface for GSAS. *J. Appl. Crystallogr.* 34, 210–213 (2001).
  23. Hassanien, A. S. & Akl, A. A. Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline thin films. *J. Alloys Compd.* 648, 280–290 (2015).
  24. Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Ž. & Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper ( I ). *Tech. Gaz.* 18, 117–124 (2011).
  25. J., T. Tauc-1966.Pdf. *Phys. Stat. Sol.* 15, 627–637 (1966).
  26. Fernandes, J. D. G. *et al.* Low-temperature synthesis of single-phase crystalline  $\text{LaNiO}_3$  perovskite via Pechini method. *Mater. Lett.* 53, 122–125 (2002).
  27. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. (John Wiley & Sons, Inc., 2008). doi:10.1002/9780470405840
  28. Zou, Z., Ye, J. & Arakawa, H. Structural properties of  $\text{InNbO}_4$  and  $\text{InTaO}_4$  with correlation.pdf. 271–277 (2000).
  29. Maeda, K. & Domen, K. 1352.J.Phys.Chem.C 2007,111,7851.pdf. 7851–7861 (2007). doi:10.1021/jp070911w
  30. Chen, H. C., Chou, H. C., Wu, J. C. S. & Lin, H. Y. Sol-gel prepared  $\text{InTaO}_4$  and its photocatalytic characteristics. *J. Mater. Res.* 23, 1364–1370 (2008).