



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

Sustituciones en el fotocatalizador InTaO_4 , sus propiedades
estructurales y ópticas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

PRESENTA

CRISTINA RAMÍREZ CARRILLO

Asesor Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Supervisor técnico Dr. José Francisco Gómez García



Ciudad Universitaria, CDMX.

2021.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad de tener una excelente formación académica en sus aulas.

Al programa PAPIIT INN225217 bajo el nombre "Reacciones fotoquímicas mediadas por semiconductores, un estudio de tantalatos de indio sustituidos". Al financiamiento otorgado a través del proyecto CONCyT A1-S-10890 "Sistemas cerámicos como mediadores de procesos fotocatalíticos, un estudio teórico y experimental".

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por permitirme ser parte de su equipo de laboratorio, por su paciencia y consejos.

A la Q.I Cecilia Salcedo de la USAII, Facultad de Química, UNAM, por su apoyo en las mediciones de los patrones de difracción de rayos X.

A la M. en C. Nayeli López Balbiaux y el M. en I. Víctor Hugo Lemus Neri, por su apoyo en el estudio de análisis elemental.

A los miembros del jurado: Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, M. en C. José Martín Enrique Carreto Cortés, Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué y Dr. Marco Polo Jiménez Segura, por su tiempo dedicado a la revisión de este trabajo

Al equipo de trabajo del laboratorio: Dr. José Francisco Gómez García, Renata Miranda, Juan Cruz, Raúl Medina y Jorge Puga, por el apoyo académico y la amistad.





Jurado asignado:

PRESIDENTE: Dr. Luis Alberto Vicente Hinstroza

VOCAL: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

SECRETARIO: José Martín Enrique Carreto Cortés

1^{er}. SUPLENTE: Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué

2^o. SUPLENTE: Dr. Marco Polo Jiménez Segura

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA.

Laboratorio F-214, Facultad de Química, Ciudad Universitaria.

Asesor del tema:

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado.

Supervisor técnico:

Dr. José Francisco Gómez García

Sustentante:

Cristina Ramírez Carrillo



Contenido

1. Resumen	7
2. Introducción	9
3. Antecedentes	13
4. Hipótesis	34
5. Objetivos	35
6. Desarrollo experimental	36
7. Resultados y discusión	40
8. Conclusiones	90
9. Apéndices	92
9.1 Rayos X oxinitruros	92
9.2 Rayos X normalizados para oxinitruros y defectos	96
10. Referencias	103



1. Resumen

En el siguiente trabajo se presenta la síntesis y caracterización mediante análisis elemental, difracción de rayos X y reflectancia difusa de la serie de oxinitruros con fórmula general $In_{1-x}TR_xTaO_{4-y}N_y$ (TR = Er e Yb) y de los compuestos con defectos catiónicos en la estructura con fórmula general $In_{1-z}TaO_4$, el interés en este tipo de compuestos se debe a que tienen un alto potencial para ser usados como catalizadores en la degradación fotocatalítica de ciertos fármacos como el ibuprofeno, paracetamol y diclofenaco; así como la degradación de algunos colorantes orgánicos como el anaranjado de metilo, azul de metileno e índigo carmín.

La estructura que presentan los compuestos es del tipo wolframita, $InTaO_4$ y $In_{1-z}TaO_4$ que, con la misma estructura, presentaría vacancias entre los cationes que conforman la estructura.

La síntesis de los oxinitruros se realizó mediante la amonólisis de NH_4OH con flujo de N_2 a una temperatura de 850 °C y un tiempo de 24 horas aplicada a la serie de compuestos $In_{1-x}TR_xTaO_4$ (TR = Er e Yb) con $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 . Los compuestos con defectos en la estructura de $In_{1-z}TaO_4$ se sintetizaron mediante la técnica de estado sólido convencional con $z = 1, 0.05, 0.10$ y 0.15

El interés de trabajar con este sistema es porque se sabe que el semiconductor $InTaO_4$ muestra experimentalmente una brecha energética de 2.6 eV. Esta entra dentro del intervalo de radiación visible del espectro electromagnético, haciéndolo un buen candidato para fotocatalizador.

También se sabe que el dopaje y generación de vacancias en los semiconductores pueden reducir el valor de la brecha energética y con ello se mejoran las propiedades como fotocatalizador.



Para la determinación de la composición de nitrógeno en las muestras, se llevó a cabo un estudio de análisis elemental.

Para la caracterización estructural se utilizó la técnica de difracción de rayos x en polvos y con el empleo del método de Rietveld para refinamiento de los patrones de difracción experimentales. Para el estudio de la respuesta óptica de los materiales y su posible aplicación como fotocatalizadores, se realizó un análisis de espectroscopia de reflectancia difusa y con la elaboración de las gráficas de Tauc se determinó el valor de la brecha energética.



2. Introducción

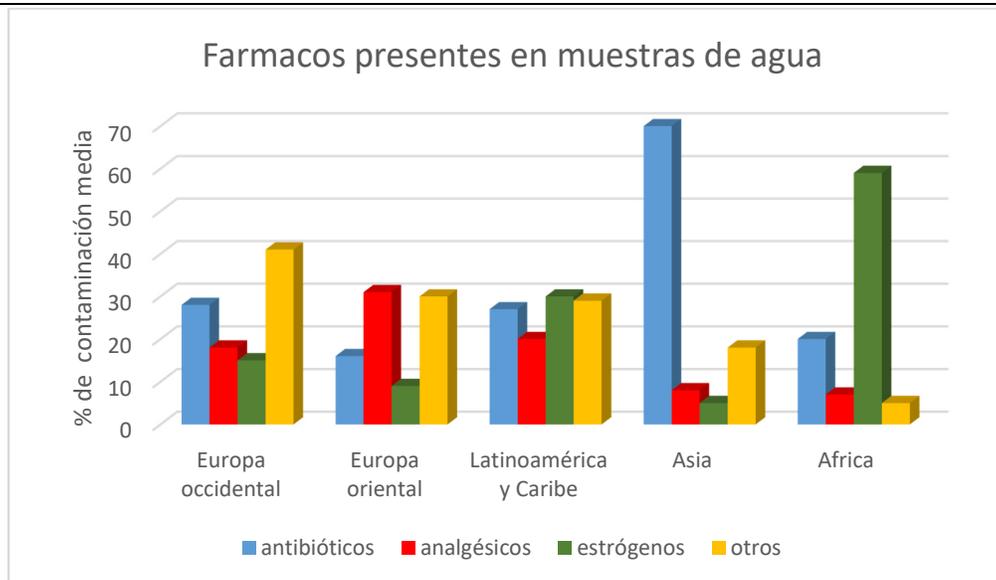
2.1 Contaminación de agua por fármacos

En los últimos 20 años se han detectado residuos de fármacos de uso humano y veterinario como contaminantes emergentes en el agua. El paracetamol (acetaminofén) es uno de los medicamentos más recetados en todo el mundo para el tratamiento de dolor de cabeza, migraña, dolores musculares, dolor de espalda, entre otros. En plantas de tratamiento de agua en Europa se ha detectado concentraciones en el intervalo de 1 a 6 $\mu\text{g/L}$ y en los Estados Unidos de Norteamérica, en fuentes naturales, se ha determinado concentraciones por arriba de 10 $\mu\text{g/L}$. Los fármacos una vez ingresando en el cuerpo humano son desechados entre un 58 y 68 % durante el tratamiento (S. Wu, L. Zhang, J. Chen, 2012).

La contaminación del agua es un tema de interés mundial, ya que causa deterioro ambiental, disminuye la calidad del agua y aumentan los problemas de salud pública al ser usada o ingerida por los seres vivos (M. Akari, P. Aranda, C. Belver *et al.*, 2018).

En la gráfica 1 se muestran las concentraciones de fármacos medidas a nivel mundial presentes en muestras de agua. Entre los grupos de fármacos analizados se encuentran los antibióticos, analgésicos, estrógenos y otros. En el grupo de "otros" se encuentran medicamentos de uso veterinario, metabolitos formados durante el tiempo que dura tratamiento con dichos fármacos y antivirales (T. Beek, F. Weber, A. Bergmann *et al.*, 2016).





Gráfica 1. Grupos de fármacos analizados en muestras de agua en cada una de las regiones señaladas.

En el grupo de los fármacos analgésicos se encuentran el diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno, paracetamol y ácido acetilsalicílico. Las concentraciones de dichos fármacos representan un problema toxicológico ya que afectan el medio ambiente y la salud de las personas al estar contaminada el agua para consumo humano y el agua con la que se riegan los cultivos (T. Beek, F. Weber, A. Bergmann *et al.*, 2016).

Estos contaminantes emergentes se introducen en el ambiente acuático por las vías de emisiones de las industrias donde se fabrican (S. Wu, L. Zhang, J. Chen, 2012). Cuando los fármacos son ingeridos y son excretados del organismo total o pobremente metabolizados, y en algunos casos quedan intactos, se forman metabolitos con nuevas propiedades farmacológicas y por lo tanto también cambia su toxicología. Estos metabolitos llegan a las aguas residuales y en algunos casos a las plantas de tratamiento de aguas (W. M. M. Mahmoud, T. Rastogi, K. Kümmerer, 2017).



En México se han analizado muestras de agua procedentes de plantas de tratamiento localizadas en el estado de Guanajuato y el Estado de México. En los análisis de aguas residuales se detectaron: naproxeno, ibuprofeno, paracetamol, cafeína, sulfadiazina, mestranol (hormona sintética), ofloxacina, entre otros. En la tabla 1 se muestran los valores determinados de algunos de los fármacos encontrados (Estrada-Arriaga, E.B., *et al.*, 2018).

Fármaco	Concentración [ng/L]	
	Planta Guanajuato	Planta Estado de México
Naproxeno	8040	2090
Ibuprofeno	975	404
Paracetamol	31100	6940
Sulfadiazina	217	62.9
Mestranol	741	947
Ofloxacina	201	51

Tabla 1. Concentraciones de fármacos en agua de plantas de tratamiento.

Por otro lado, está el problema que no se tiene una regularización para el manejo y desecho de los medicamentos una vez que ya ha pasado su fecha de expiración. La manera en la que la mayoría de las personas desechan de los medicamentos son tirándolas al drenaje o depositándolos en botes para la basura. Al depositarlos en la basura llegan a los rellenos sanitarios donde se puede dar la formación de otros complejos por estar en contacto con el resto de los desechos. Estos nuevos complejos pueden continuar teniendo actividad farmacológica y aumentar su toxicología. Por todo lo anterior es importante el desarrollo de nuevos métodos para disminuir la presencia de éstos contaminantes farmacéuticos porque las plantas para el tratamiento de agua no son suficientes para remover los residuos (A. Abdel-Wahab, A. H. Shirbini, O. Mohamed *et al.*, 2017).



2.2 Generalidades de paracetamol

El paracetamol conocido como acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol) por la IUPAC, es uno de los fármacos más vendidos, se tiene una producción de 100, 000 toneladas por año.

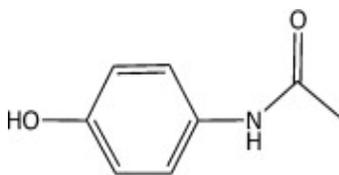


Figura 1. Estructura del paracetamol.

El paracetamol es una amida aromática acilada, que Von Mering introdujo por primera vez en la medicina como antipirético/analgésico en 1893 y ha estado en uso como analgésico para medicamentos en el hogar durante más de 30 años y se acepta como un tratamiento muy eficaz para el alivio del dolor y la fiebre en adultos y niños. Es el medicamento más utilizado después del ácido acetilsalicílico en muchos países como alternativa a la aspirina. Es un medicamento de libre venta con alta eficacia y precio bajo (X. Pan, X. Qiao, 2019).



3. Antecedentes

3.1 Métodos de remoción

El paracetamol es uno de los productos farmacéuticos detectados con mayor frecuencia en el agua mediante la excreción humana, como desechos hospitalarios y en su proceso de manufactura, se tienen algunos métodos para reducir la presencia de paracetamol. La remoción de residuos de fármacos presentes en el agua se ha realizado mediante las plantas de tratamiento de agua, pero tiene el inconveniente de que no se logra completamente porque durante el proceso pequeñas cantidades de los fármacos pueden volver nuevamente al agua que ya fue tratada (X. Pan, X. Qiao, 2019).

En los procesos de tratamiento de las industrias es común la cloración, durante éste proceso fue posible identificar 11 productos de cloración del paracetamol, entre ellos están *N-acetil-p-benzoqui-nona imina (NAPQI)* y *1,4-benzoquinona*. Los métodos más novedosos para la remoción de contaminantes farmacéuticos son procesos de oxidación, como la oxidación electroquímica, ozonización, H₂O₂/oxidación y oxidación solar fotoelectro-Fenton; pero requieren un consumo alto de energía, la degradación no es completa o con un rendimiento bajo, baja mineralización o se tienen productos secundarios de la reacción que también son contaminantes (S. Wu, L. Zhang, J. Chen, 2012).

3.1.1 Ozonificación

El ozono es un oxidante fuerte, que se ha aplicado desde hace unos años como desinfectante del agua, como tratamiento de efluentes de agua muy contaminados. Puede producirse *in situ* por una descarga eléctrica en una corriente de aire, pero presenta la desventaja de que se requiere de una

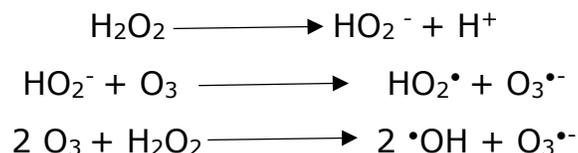


fuentes de agitación eficiente para lograr el proceso de transferencia entre el O₃, que es gaseoso, y el agua en tratamiento.

La descomposición del O₃ se inicia con el ion hidroxilo, seguida de la formación del radical •OH que es un fuerte oxidante y así realizar el ataque a los compuestos orgánicos.



También se ha utilizado la combinación de O₃/H₂O₂ en este proceso se genera la base conjugada de H₂O₂ que es HO₂⁻ que reacciona con el O₃ para dar como resultado la formación de los radicales •OH (Sharma A., Ahmad J., Flora S. J. S. (2018)).



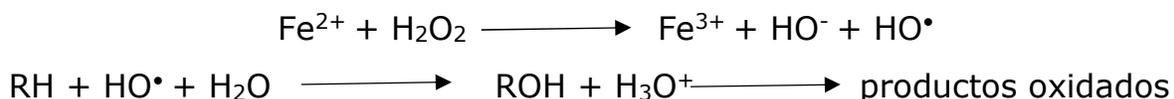
Esto genera que los costos de ésta técnica se eleven. Además, para que el agua pueda ser de uso humano debe encontrarse libre de residuos de ozono por lo que se pasaría por un proceso final de desgasificación. Adicionalmente se le agrega H₂O₂ para que la descomposición del O₃ sea más rápida (X. Domènech, W. Jardim, M. Litter, 2004).

3.1.2 Reactivo de Fenton y electro-Fenton

Las soluciones de peróxido de hidrógeno y las sales ferrosas son capaces de oxidar compuestos orgánicos porque se da la formación de radicales



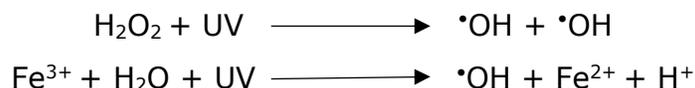
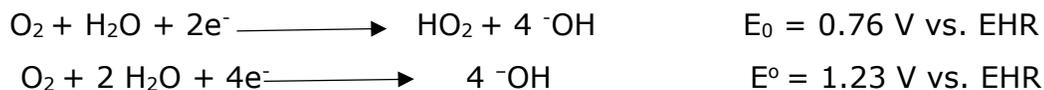
$\cdot\text{OH}$ que oxidan las sales de Fe (II) y así se promueve el ataque a la materia orgánica.



La serie de reacciones anteriores son una generalización del proceso que ocurre por el método de Fenton (M. Pérez, F. Torrades, J. A. García Hortal, J. Domènech, J. Peral, 2002).

En el mecanismo se generan los radicales $\cdot\text{OH}$ por la interacción de las soluciones de sales ferrosas con H_2O_2 y la efectividad de la reacción aumenta cuando hay una fuente de radiación de luz ultra violeta al momento de llevarse a cabo la reacción (M. Pérez, F. Torrades, J. A. García Hortal, J. Domènech, J. Peral, 2002).

Si se aplica una corriente eléctrica entre dos electrodos se ve un aumento en la eficacia del sistema y ahora el proceso se conoce como *electro-Fenton* (oxidación electroquímica), usando un ánodo de sacrificio de Fe para obtener las cantidades estequiométricas de Fe para que se lleve a cabo la reacción de Fenton (X. Domènech, W. Jardim, M. Litter, 2004).

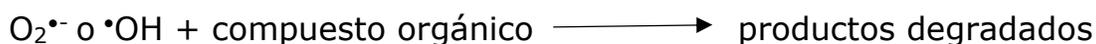


Este proceso es efectivo para la degradación de compuestos alifáticos, aromáticos clorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenoles, entre otros. Pero la desventaja es que se debe adicionar constantemente las cantidades estequiométricas de Fe(II) y H₂O₂.

3.1.3 Fotocatálisis heterogénea

Se han descrito métodos para la degradación de contaminantes en el agua, pero tienen inconvenientes como: la baja degradación, un gran consumo de energía y que se generen contaminantes secundarios en los procesos (W. L. da Silva, J. H. Z. dos Santos, 2017). En los años recientes la fotocatálisis ha atraído gran atención para la descomposición de contaminantes en el agua ya que el porcentaje de degradación es alto, presenta baja toxicidad y se puede trabajar en condiciones ambientales.

Este método requiere un material semiconductor y una fuente de luz para la generación de radicales, cuando el semiconductor es irradiado con luz de energía igual o mayor a la energía de la brecha energética se producen estados excitados de alta energía de pares de electrón y hueco (e⁻/h⁺). Los electrones y huecos generados migran a la interfaz del material semiconductor donde se pueden llevar a cabo reacciones redox (Li J., Wu N., 2015).



Entre las ventajas de la fotocatalisis heterogénea se encuentran (Gao M., Zhu L., Ong W. et al, 2015):

- Las condiciones de temperatura y presión de trabajo son ambientales
- No se forman productos secundarios
- Estabilidad de los catalizadores contra la corrosión química y la fotocorrosión
- La separación del catalizador después de la reacción de fotocatalisis

3.2 Semiconductores

Un semiconductor es un material que a temperaturas bajas presenta resistencia a la corriente eléctrica y a temperaturas altas aumenta la corriente eléctrica. Cuando las propiedades eléctricas de estos materiales son sensibles a pequeñas concentraciones de impurezas se les conoce como semiconductores extrínsecos (Donald R. Askeland 1998).

Para que un semiconductor pueda ser usado en la fotocatalisis heterogénea con radiación visible del espectro electromagnético debe cumplir con (William L. da Silva y Joao H. Z. dos Santos, 2017):

- i. Presentar señales de absorción en el espectro electromagnético en el intervalo de la radiación UV-vis.
- ii. Presentar un potencial redox positivo respecto a un EHR en la banda de conducción para lograr la degradación del contaminante orgánico.
- iii. Eficiencia en la reacción de reducción del oxígeno mediante una reacción electrocatalítica.



-
-
- iv. Baja toxicidad.
 - v. Ser de fácil recuperación del semiconductor (extremadamente baja solubilidad, preferentemente).

En los materiales semiconductores no existe un traslape entre la banda de valencia (llena con electrones) y la banda de conducción (parcialmente llena), están separadas por una zona de energía prohibida para los electrones llamada *brecha energética* (E_g). La separación entre ambas bandas es pequeña, menor a 4 eV y con temperaturas superiores a los 0 K la energía térmica es suficiente para desplazar a los electrones más energéticos de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta fracción de electrones transferidos entre una banda y otra, incrementa con la temperatura, pero la eficiencia energética de este proceso de excitación térmica es muy costosa (Nayak M., Singh J. Singh B. *et al.*, 2017).

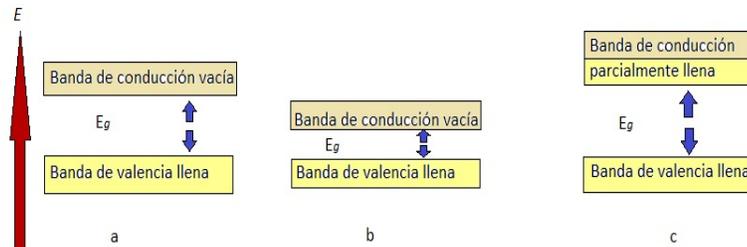


Figura 2. Representación esquemática de la posición relativa de la banda de valencia y la banda de conducción en un sólido, a) aislante, b) semiconductor y c) conductor.



La amplitud de la brecha energética es uno de los parámetros importantes en los semiconductores ya que es la energía mínima requerida para que un electrón de la banda de valencia y pase a la banda de conducción.

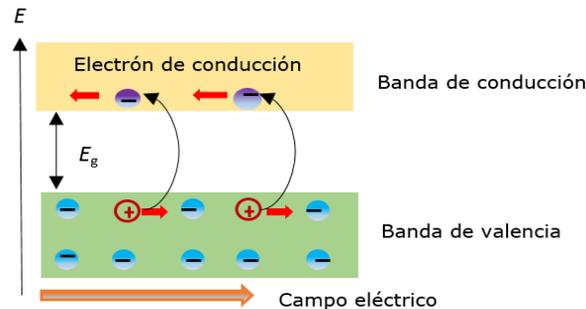


Figura 3. Representación del movimiento de electrones en la banda de conducción y de los "huecos" en la banda de valencia en presencia de un campo eléctrico.

Los semiconductores pueden *doparse* para tener un aumento de electrones en la banda de conducción o para la eliminación de electrones de la banda de valencia (generando huecos en su estructura) y de ésta manera mejorar sus propiedades eléctricas (J. Casabó i Gispert, 2007).

3.2.1 Semiconductores tipo *n*

Se tiene este tipo de semiconductores cuando se hace un dopaje. Teniendo un semiconductor, por ejemplo, germanio y se añade un átomo de arsénico que tiene una valencia de cinco. Cuatro de los cinco electrones de valencia del arsénico participan en enlaces de tipo covalente y el electrón restante pasa a un nivel de energía en estado de donación, por debajo de la banda de conducción. El electrón adicional no está unido fuertemente con los átomos se requiere un pequeño incremento en la energía para que el electrón pase a la banda de conducción (Donald R. Askeland 1998).



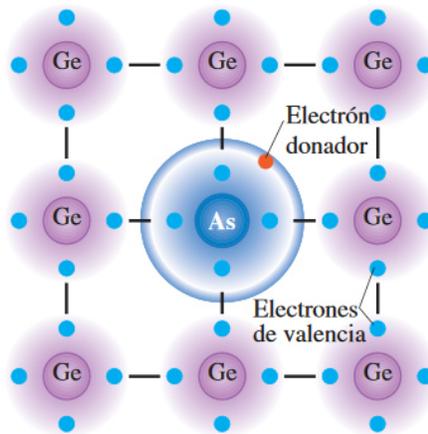


Figura 4. Representación de un semiconductor tipo n en el semiconductor de Ge dopado con As.

A los semiconductores tipo n también se les denomina también como *donadores*, ya que el nivel de energía del elemento dopante corresponde a un nivel aislado de energía por debajo de la banda de conducción; la energía que se requeriría, sería de alrededor de 0.025 eV los electrones pueden ganar energía para pasar de los niveles del donador a la banda de conducción (J. Casabó i Gispert, 2007).

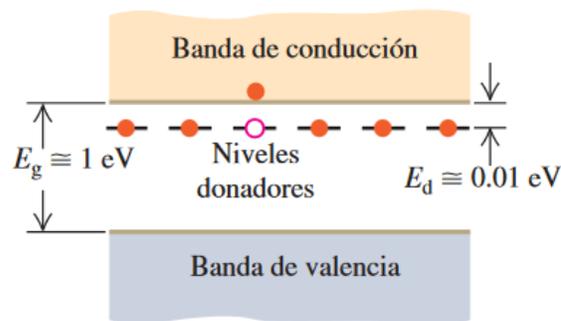


Figura 5. Excitación de un electrón de un donador a la banda de conducción en un semiconductor tipo n .



3.2.2 Semiconductores tipo p

Este tipo de semiconductores se presentan cuando se hace un dopaje con un átomo con una valencia menor, por ejemplo, al átomo de germanio se le adiciona un átomo de galio que tiene una valencia de tres, en este caso no existen electrones suficientes para completar los enlaces covalentes. Se crea un hueco de electrón en la banda de valencia y actúan como aceptores de electrones (Donald R. Askeland 1998).

En la figura 6 se ejemplifica el semiconductor Ge dopado con Ga, el electrón "extraído" se enlaza al átomo de Ga en el nivel *receptor* que se encuentra en la parte superior de la banda de valencia. El hueco funciona como carga positiva (h^+) y se puede mover a lo largo de la banda de valencia (Donald R. Askeland 1998).

Tanto en los semiconductores tipo n y tipo p la conductividad aumenta con la temperatura.

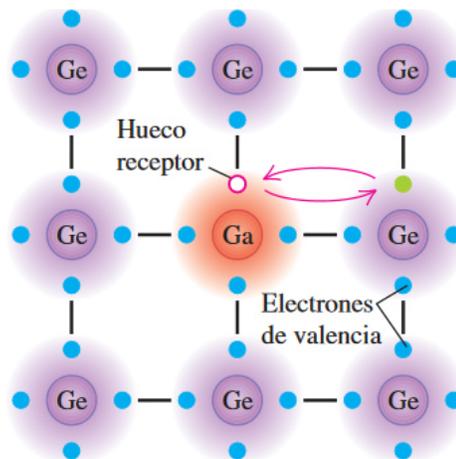


Figura 6. Ejemplificación de un semiconductor tipo p en el semiconductor de Ge dopado con Ga.



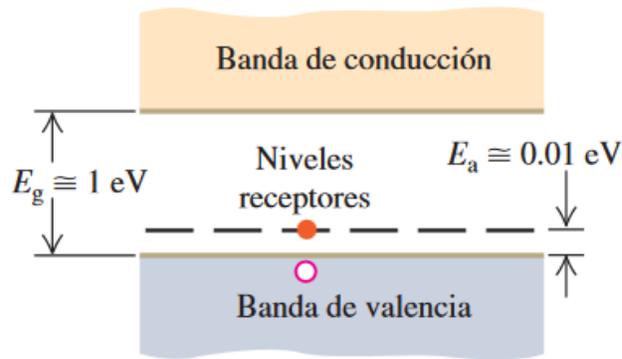


Figura 7. El nivel receptor acepta un electrón dejando un hueco en la banda de valencia en un semiconductor tipo p .

3.3 InTaO₄ como semiconductor

El InTaO₄ es un semiconductor que pertenece a la familia de compuestos con fórmula ABO_4 con estructura tipo wolframita con $A^{3+}B^{5+}O_4$. El tipo de estructura wolframita es tolerante a las sustituciones iónicas tanto en los sitios A y B .

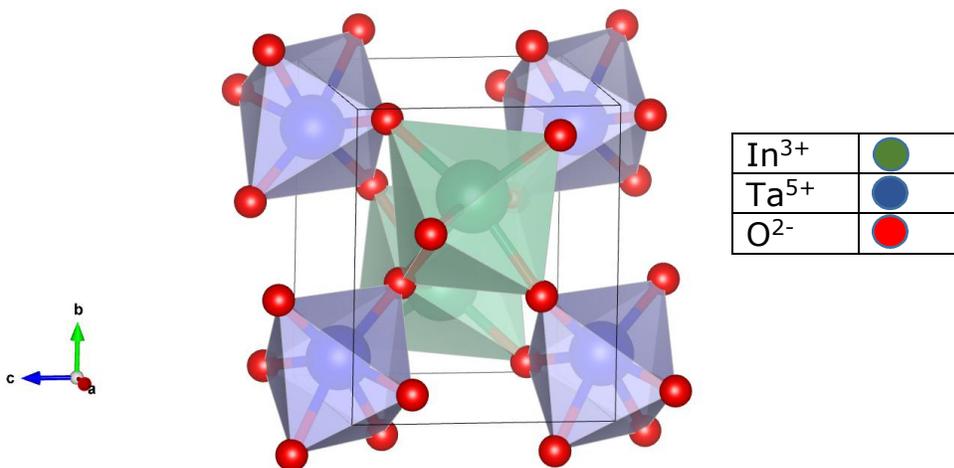


Figura 8. Celda unitaria para el compuesto InTaO₄.



La wolframita es un mineral con fórmula $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}) \text{WO}_4$ pertenece al sistema cristalino es monoclinico $P2_1/a$ con parámetros de celda $a = 5.16 \text{ \AA}$, $b = 7.77 \text{ \AA}$, $c = 4.83 \text{ \AA}$ y $\beta = 94^\circ$. Se forma a altas temperaturas y se halla generalmente en menas de cuarzo y en menor cantidad en menas de sulfuros (Cornelius K., Cornelius S. Hurlbut, 1998).

La estructura del InTaO_4 cuenta con dos tipos de oxígenos, $\text{O}_{(1)}$ que se encuentra unido por un enlace covalente a dos átomos de tántalo y uno de indio y $\text{O}_{(2)}$ que está unido a dos átomos de indio y uno de tántalo (Malingowski et al., 2012).

La estructura de bandas para este semiconductor está compuesta por los orbitales 5d de tántalo como principales componentes de la banda de conducción y los orbitales 2p del oxígeno como principales componentes de la banda de valencia. También presenta actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible arriba de 480 nm (J. Ye, Z. Zou, 2005).

3.4 Técnicas de caracterización

3.4.1 Análisis elemental

Es una técnica que permite la determinación total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio intervalo de muestras inorgánicas como orgánicas, medido en porcentaje respecto al peso. Es una técnica complementaria a otras técnicas de análisis.

La técnica se basa en la volatilización de una muestra por combustión total en una atmósfera de oxígeno puro, liberándose los elementos a de-



terminar en forma de CO_2 , H_2O , NO_x y SO_x . Posteriormente se da un proceso de reducción donde los NO_x y los SO_x se transforman en N_2 y SO_2 . La muestra se oxida por completo y de manera instantánea se transforman todos los elementos en productos de reducción.

Los gases de combustión resultantes son enviados a un tubo de reducción mediante un flujo de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$ de gas acarreador (He) y posteriormente se miden mediante cromatografía de gases.

Finalmente, los gases son desorbidos térmicamente e introducidos de forma separada a un detector de conductividad térmica que da una señal, el área que se encuentra debajo de cada pico cromatográfico, es proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra (James S. Fritz y George H. Schenk, 1979).

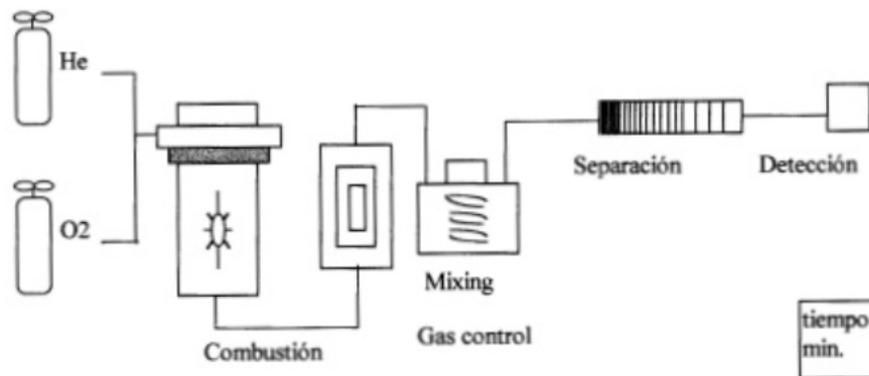


Figura 9. Esquema general de la técnica de análisis elemental.



3.4.2 Difracción de rayos X de polvos

Los rayos-X se generan acelerando electrones a muy altas velocidades y chocan con un blanco metálico (ánodo), estos electrones tienen la suficiente energía para remover electrones de niveles internos, provocando que los electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes. Los rayos-X generados en este proceso se utilizan para bombardear una muestra para obtener su patrón de difracción (*Manual XDR Teoría, consultado 26 febrero 2020*)

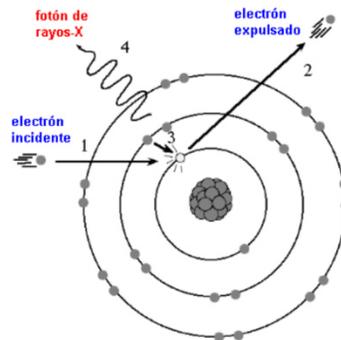


Figura 10. Representación de la generación de rayos-X que incidirán en la muestra para obtener un patrón de difracción.

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda en el intervalo de 10^{-1} y 10^{-2} nm. En la técnica de difracción de rayos-X, un haz monocromático incide sobre la muestra y la intensidad de la difracción (dispersión elástica) se mide mientras se mueve el detector en diferentes ángulos. El principio básico de la difracción de un sistema cristalino fue originalmente formulado por von Laue y la formulación que más se usa



es debida a W. L. Bragg y es conocida como ley de Bragg para los patrones de difracción de rayos-X (P. W. Atkins, L. Jones, 2012).

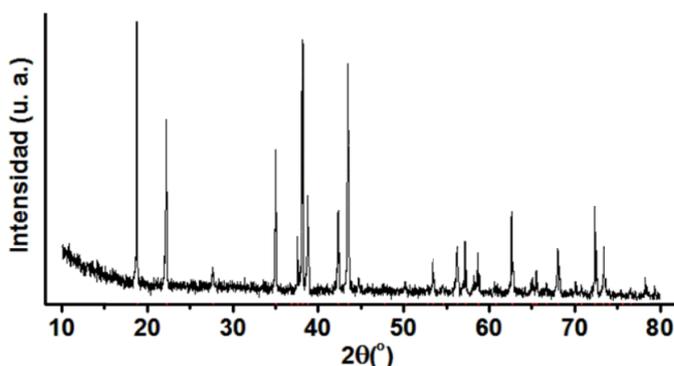


Figura 11. Ejemplo de un difractograma, resultado de la técnica de difracción de rayos-X.

Un patrón de difracción sirve para la identificación y cuantificación de fases presentes en un material ya que cada compuesto tiene su patrón de difracción característico, también es posible determinar la estructura cristalina y la composición química (Donald R. Askeland 1998).

3.4.2.1 Refinamiento por el método de Rietveld

Es una técnica diseñada para analizar estructuras cristalinas haciendo un análisis de los patrones de difracción de rayos-X, consiste en realizar un ajuste con un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos-X utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre el patrón de rayos-X obtenido experimentalmente y el calculado (M. L. Ramón García, M. Ramón, 2007. Toby B. H., 2006).



$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)})^2 \quad \text{Ec. (1)}$$

La ecuación 1 es la función que se minimiza por el método de mínimos cuadrados y que se conoce como el residuo S_y , donde:

$Y_{i(obs)}$ intensidades obtenidas experimentalmente

$Y_{i(calc)}$ intensidades calculadas

W_i es el peso dada a cada una de las intensidades

La función $Y_{i(calc)}$ incluye los aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad, factores térmicos), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, transparencia y microdeformaciones) e instrumentales (anchura de las rejillas, penetración de la luz de rayos-X en la muestra, anchura a la altura media del pico de difracción debida al instrumento). El refinamiento consiste en obtener los valores óptimos de todos los parámetros de tal manera que el valor de S_y tenga el valor mínimo posible (M. L. Ramón García, M. Ramón, 2007).

Los valores que indican que se ha hecho un buen refinamiento de los rayos-X experimentales son:

- I. **R_{wp}** es el residuo del patrón pesado, en la ecuación 2 el numerador contiene el residuo que está siendo minimizado durante el proceso de refinamiento.

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

- II. **$R_{(exp)}$** es el valor esperado, es un reflejo de la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, y se calcula como lo indica la ecuación 3.



$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)}{\sum W_i Y_{i(obs)}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde:

N es el número de datos observados

P el número de parámetros a refinar

$Y_{i(obs)}$ la intensidad observada en el paso i

- III. χ^2 la bondad del ajuste, si el número de datos por unidad de tiempo es muy grande se tendrán pocos errores estadísticos lo que daría como resultado un R_{exp} pequeño y la χ^2 sería mayor a 1. Por otro lado, si los datos son obtenidos pobremente R_{exp} sería grande y χ^2 sería menor a 1. El valor del ajuste de bondad se obtiene como lo indica la ecuación 4.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

- IV. R_B residuo del factor de Bragg, este criterio indica la calidad del modelo de la celda unitaria, parámetros de red, posiciones atómicas y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. Con la ecuación 5 se obtiene el valor de R_B .

$$R_B = \frac{\sum |y_{k(obs)} - y_{k(calc)}|}{\sum y_{k(obs)}}$$

Donde:

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

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

Para asegurar un buen refinamiento de un patrón de rayos-X se deben realizar gráficas donde se incluyan las intensidades observadas, las intensidades calculadas y la diferencia de las intensidades.



Para poder realizar un refinamiento por el método de Rietveld se debe tomar contar con:

- ✓ Una muestra cristalina
- ✓ Identificación de las fases presentes en la muestra
- ✓ Software para realizar el refinamiento
- ✓ Contar con los datos cristalográficos de las fases (grupo espacial, posición de los átomos, tipo de estructura cristalina, parámetros de red, entre otros)
- ✓ Una previa medición lenta de la muestra (tamaño de paso de 0.02 con un tiempo en cada paso de 2 a 9 segundos)
- ✓ Contar con la función instrumental del difractómetro de rayos-X (Ramón García & Ramón, 2007).

3.4.3 Espectroscopia de reflectancia difusa

La medida de la reflexión de la luz por la superficie de una muestra en función de la longitud de onda (λ), es otro método de análisis óptico de materiales. Las medidas de *reflectancia* (R) en función de la longitud de onda (λ) proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los sólidos. La *reflectancia difusa* consiste en la medida de luz que ha sido reflejada por la superficie del material en todas las direcciones (Donald R. Askeland 1998).



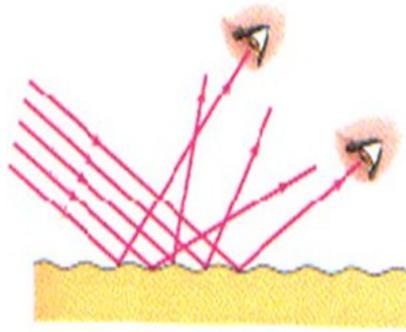


Figura 12. Esquema donde se representa el fenómeno de reflectancia difusa por un material.

Entre los métodos ópticos, la reflectancia difusa UV-vis es una de las más empleadas, a través de los espectros de absorción se proporciona información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en los sólidos y en los sistemas moleculares. Con el fin de comprender el fenómeno se usa un modelo de ecuaciones diferenciales conocido como Kubelka-Munk, que describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y la absorción (A. Hassanien, A. Aki, 2015).

3.4.3.1 Teoría de Kubelka-Munk

Se utiliza para describir las propiedades ópticas de materiales no homogéneos, en los cuales la luz además de que pudiera ser absorbida es dispersada al propagarse por el medio. La intensidad de la radiación difusa propagándose en uno u otro sentido decae debido a ser dispersada parcialmente en sentido contrario correspondiente, y a ser absorbida. La intensidad de radiación que se propaga también se incrementa al ser dispersada parcialmente en el mismo sentido la radiación difusa que viaja en sentido opuesto (W. E. Vargas, 2011).



La determinación de la energía de la brecha energética por el método de Kubelka-Munk está basada en la ecuación 6 (R. López, R. Gómez, 2012).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{EC. 6}$$

Donde:

$F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción (α)

R es la reflectancia

Una modificación a la función de Kubelka-Munk se obtiene multiplicando la función $F(R)$ por $h\nu$, usando el correspondiente exponente n que está asociado a una transición electrónica y se muestra en la ecuación 7 (López & Gómez, 2012).

$$[F(R) * h\nu]^n \quad \text{Ec. 7}$$

Para el cálculo de la energía de la brecha energética (E_g) se puede hacer para cuatro diferentes tipos de transiciones electrónicas mediante la ecuación 8 (R. López, R. Gómez, 2012).

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 8}$$

Donde E_g es la energía de la brecha energética (eV)

h es la constante de Planck ($J*s^{-1}$)

B es una constante de proporción

ν es la frecuencia de la luz

α es el coeficiente de absorción del material



Las transiciones electrónicas que se pueden tener son:

n	Tipo de transición	Expresión
2	Indirecta permitida	$\alpha(h\nu)^{1/2}$
3	Indirecta prohibida	$\alpha(h\nu)^{1/3}$
1/2	Directa permitida	$\alpha(h\nu)^2$
3/2	Directa prohibida	$\alpha(h\nu)^{2/3}$

Tabla 1. Tipo de transiciones electrónicas que se pueden obtener para el método de Kubelka-Munk.

Para obtener el valor de la brecha energética en cada una de las transiciones se realiza el gráfico de **Tauc** donde la energía (eV) se coloca en el eje x y $[\alpha h\nu]^n$ y de la gráfica se obtiene una ecuación lineal (ecuación 9) para la obtención de la brecha energética (Shimadzu Corp., R. López, R. Gómez, 2012)

$$E_g = \frac{(1239.84) \cdot m}{-b} \quad \text{Ec. 9}$$

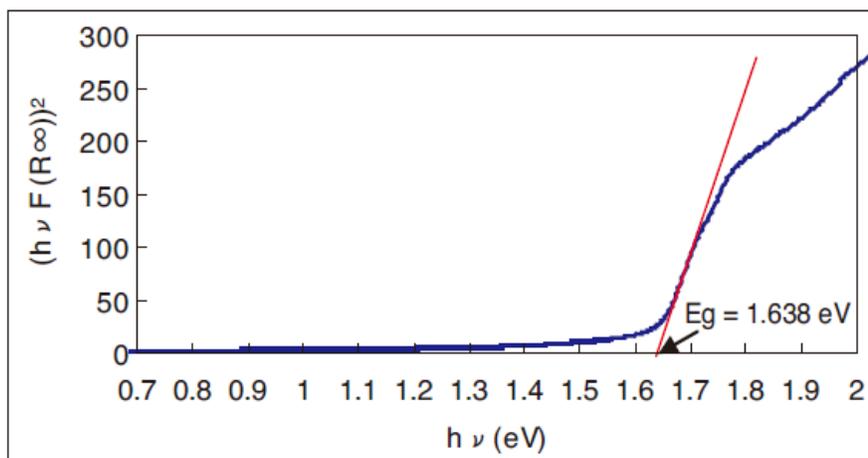


Figura 13. Ejemplo de una gráfica de Tauc para la determinación de la brecha energética de un material (Shimadzu Corporation International).



En los materiales semiconductores pueden observarse una "cola" en el borde de absorción, se encuentra debajo de la brecha energética y que son interpretadas como el resultado de transiciones entre estados localizados. Este fenómeno fue observado por **Urbach** en 1953 y es conocido como "colas" de bandas o de Urbach (N. F. Mott, E. A. Davis, 1970).

Las "colas" de Urbach se dan por diferentes orígenes: interacciones portador-portador, portador-impureza, impureza-impureza y por defectos en la red cristalina. Estas colas afectan las respuestas ópticas y eléctricas de los materiales semiconductores (L. Durán Flores, G. Fonthal, 2003).

En los materiales semiconductores el coeficiente de absorción (α) depende de la energía del fotón. Cerca del borde de la banda óptica, la relación entre (α) y $h\nu$ se conoce como la ecuación de Urbach, que se describe a continuación (A. Hassanien, A. Aki, 2015).

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde:

α_0 es una constante

$h\nu$ la energía del fotón

E_U la energía de Urbach



4. Hipótesis

La presencia de defectos catiónicos, Yb^{3+} , Er^{3+} y N^{3-} en la estructura del InTaO_4 mejora sus propiedades ópticas, lo que convierte a las series de compuestos con fórmula general $\text{In}_{1-z}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$ en candidatos para la fotodegradación de compuestos orgánicos como colorantes y fármacos.



5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Sintetizar una serie de oxinitruros $In_{1-x}TR_xTaO_{4-y}N_y$ y compuestos con defectos catiónicos en su estructura $In_{1-z}TaO_4$ para lograr una reducción en la brecha energética del semiconductor $InTaO_4$ para su posterior prueba como fotodegradadores de fármacos como el paracetamol.

5.2 Objetivos particulares

Sintetizar, mediante el método de amonólisis, las series de compuestos con fórmula $In_{1-x}TR_xTaO_4$, donde $TR = Er$ e Yb ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20).

Sintetizar la serie de compuestos con fórmula $In_{1-z}TaO_4$ ($z = 0.05, 0.10$ y 0.15) para obtener compuestos con defectos catiónicos en la estructura.

Caracterizar los oxinitruros mediante análisis elemental para la determinación del contenido de nitrógeno. Mediante la técnica de difracción de rayos x de polvos y haciendo uso del refinamiento por el método Rietveld se obtendrán los parámetros de celda para todos los compuestos.

Mediante espectroscopia de reflectancia difusa se determinará su factibilidad de actividad fotocatalítica para cada uno de los compuestos.



6.0 Desarrollo experimental

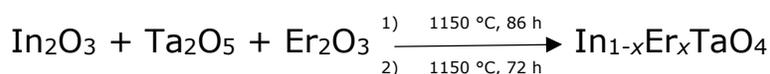
Los materiales de partida con fórmula $In_{1-x}TR_xTaO_4$ donde $TR = Er$ e Yb y con $0.05 \leq x \leq 0.20$, se sintetizaron mediante la técnica de estado sólido convencional que es la técnica más usada para la síntesis de sólidos policristalinos. Esta técnica consiste en mezclar dos o más reactivos, generalmente óxidos, con ayuda de un disolvente orgánico volátil, por ejemplo, acetona, posteriormente se realiza un tratamiento térmico para eliminar material orgánico y un proceso de sinterizado para lograr un mayor contacto entre los reactivos y conseguir los productos deseados.

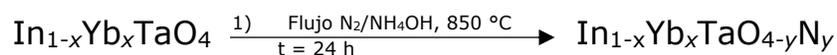
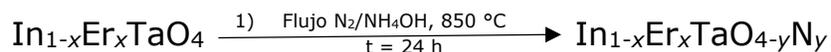
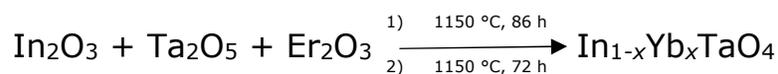
6.1 Síntesis

6.1.1 Síntesis de oxinitruros

La obtención de los compuestos con fórmula $In_{1-x}TR_xTaO_4$ donde $TR = Er$ o Yb , In_2O_3 (Aldrich 99.99 %), Ta_2O_5 (Aldrich 99.99 %), Er_2O_3 (Aldrich 99.99 %) y Yb_2O_3 (Aldrich 99.99 %). Se pesan las cantidades estequiométricas de cada uno de los reactivos de acuerdo a composición de x , se mezclan y muelen con ayuda de acetona y posteriormente se empastillaron. Estas pastillas se dejaron en reacción por 86 horas a una temperatura de 1150 °C; finalizando este tiempo, se repite en proceso de moler, empastillar y dejar reaccionando por un tiempo de 72 horas a una temperatura de 1150 °C.

Posteriormente se realizó la síntesis de la serie de oxinitruros mediante la amonólisis de los compuestos con fórmula $In_{1-x}TR_xTaO_4$ con $0.05 \leq x \leq 0.20$ y $TR = Er$ e Yb , con flujo de N_2/NH_4OH a una temperatura de 850° C por un tiempo de 24 horas.





6.1.2 Síntesis de InTaO_4 con defectos catiónicos

La serie de compuestos con defectos catiónicos en la estructura con fórmula $\text{In}_{1-z}\text{TaO}_4$ se obtuvieron pesando estequiometricamente las cantidades de In_2O_3 (Aldrich 99.99 %), Ta_2O_5 (Aldrich 99.99 %) de acuerdo a la composición de z , se mezclan y muelen con acetona y se procede a empastillar. Las pastillas se introducen en un horno para continuar con la reacción, a una temperatura de 1150°C durante 60 horas. Pasado este tiempo las pastillas se trituran y se realiza un nuevo empastillamiento y se introducen al horno a una temperatura de 1150°C por un tiempo de 30 horas.

6.2 Cuantificación de nitrógeno por análisis elemental

La determinación de la presencia y cantidad de nitrógeno en cada uno de los compuestos de oxinitruros se realizó por análisis elemental. El equipo usado para el análisis es un Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS (cisteína como compuesto de calibración).



6.3 Caracterización estructural por rayos X

Todos los compuestos se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos X en polvo (difractómetro Bruker D8 Advance, $K\alpha_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$, sin monocromador, filtro de Ni para radiación de Cu, máximo intervalo angular de medición en 2θ : 1° - 168° y una velocidad mínima de paso y avance mínimo: 0.0001°).

La caracterización estructural se realizó mediante la identificación de fases InTaO_4 , ErTaO_4 y YbTaO_4 de los difractogramas obtenidos experimentalmente con la base de datos *International Center for Diffraction data (ICDD-2)* con el programa Match[®]. El refinamiento de los patrones de difracción se realizó mediante el método de Rietveld con ayuda del software GSAS-II (*Generalized Structure Analysis System*), para obtener un mejor refinamiento del fondo se utilizó una función Chebychev a 36 términos.

6.4 Análisis mediante espectroscopia de reflectancia difusa

Para la determinación de la actividad fotocatalítica de los compuestos se realizó un estudio de espectroscopia de UV-visible en un intervalo de 200-1200 nm con un equipo Cary E5 UV-VIS NIR marca VARIAN. Posteriormente los datos obtenidos de absorbancias se les realizan un tratamiento matemático para obtener el valor de la brecha energética para cada uno de los compuestos. El tratamiento de datos se realiza de la siguiente manera:

- i. Obtener $F(R)$ con la ecuación $F(R) = \frac{1-(T)^2}{2*T}$ donde T es la transmitancia.
- ii. Convertir la longitud de onda en energía con la ecuación $E_{(eV)} = \frac{c*h}{\lambda}$



Donde c es la velocidad de la luz y h la constante de Planck en eV.

- iii. Hacer el producto de $F(R)$ con el valor de E , $h\nu = F(R) * E$
- iv. Se realizan las gráficas de Tauc



7.0 Resultados y discusión

7.1 Análisis elemental

En la tabla 2 se muestran la fórmula para cada uno de los compuestos oxinitruros, el contenido de nitrógeno se determinó a partir del peso medido en porcentaje.

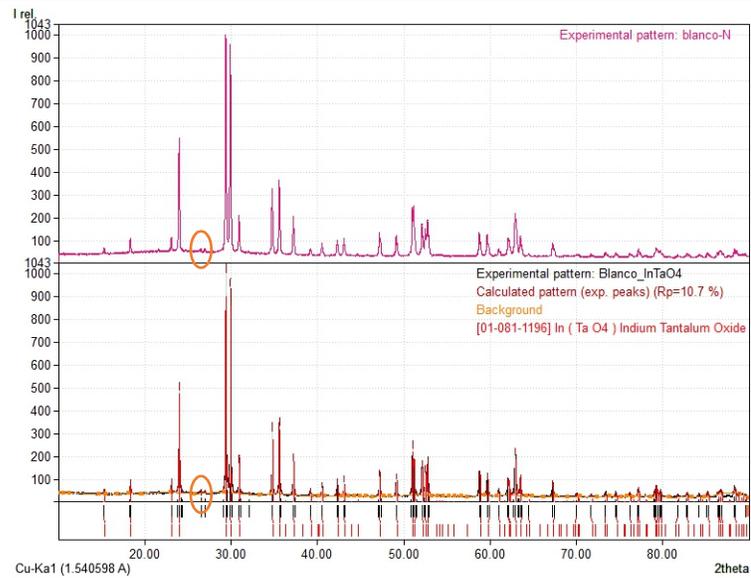
$\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$	$\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{3.904}\text{N}_{0.096}$	$\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{3.858}\text{N}_{0.142}$
$\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{3.934}\text{N}_{0.066}$	$\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$	$\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{3.886}\text{N}_{0.114}$
$\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{3.913}\text{N}_{0.087}$	$\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{3.889}\text{N}_{0.111}$	$\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$

Tabla 2. Resultados obtenidos del estudio por análisis elemental de los compuestos oxinitruros.

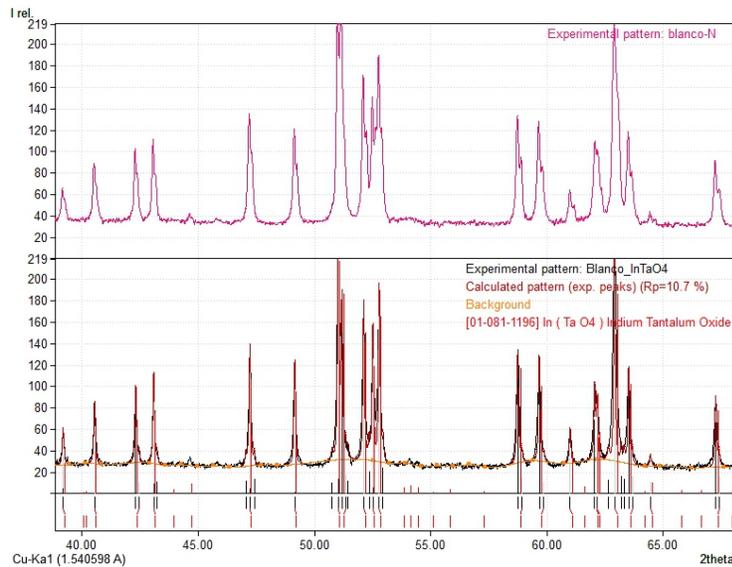
7.2 Difracción de rayos-X

Con ayuda del software Match!® y la base de datos *International Center for Diffraction Data (ICDD-2)* se pudo determinar que se sigue teniendo la misma estructura de InTaO_4 por lo que se puede afirmar que se logró la obtención de la fase de los oxinitruros. En la gráfica 2 se muestra que para el compuesto Blanco y Blanco-N se presentan las mismas señales que en la fase InTaO_4 y no se observan cambios significativos ya que la cantidad de nitrógeno introducido en la estructura es pequeña. La gráfica 2.1 es un acercamiento a la gráfica 2 en la que se puede observar que en señales del intervalo de 40° a 68° presentan un hombro en el difractograma del compuesto $\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$ etiquetado como Blanco-N





Gráfica 2. Patrones de difracción de rayos X experimentales, parte inferior corresponde al compuesto InTaO_4 y el superior al compuesto $\text{InTaO}_{3.946}\text{No.054}$.

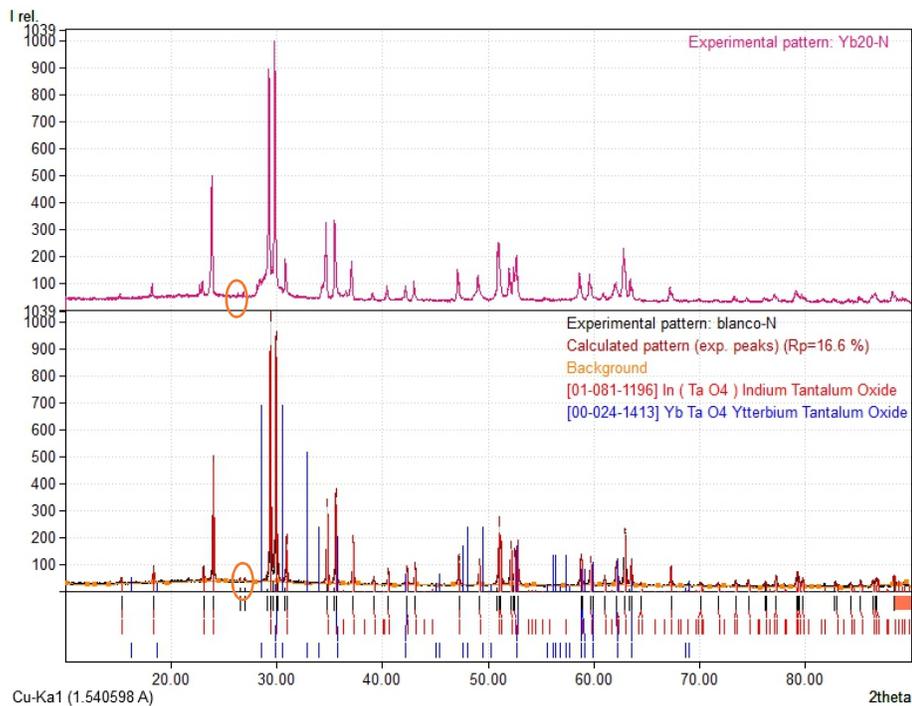


Gráfica 2.1. Acercamiento en el intervalo de 40° a 68° de la gráfica 2.

En la gráfica 2.1 también es posible observar que en el intervalo de 58.0 a 65.0 y en el intervalo de 67.36 a 67.65 del eje de 2θ (grados) se observa otro desplazamiento hacia la izquierda de la fase InTaO_4 igualmente debida a la presencia de nitrógeno.

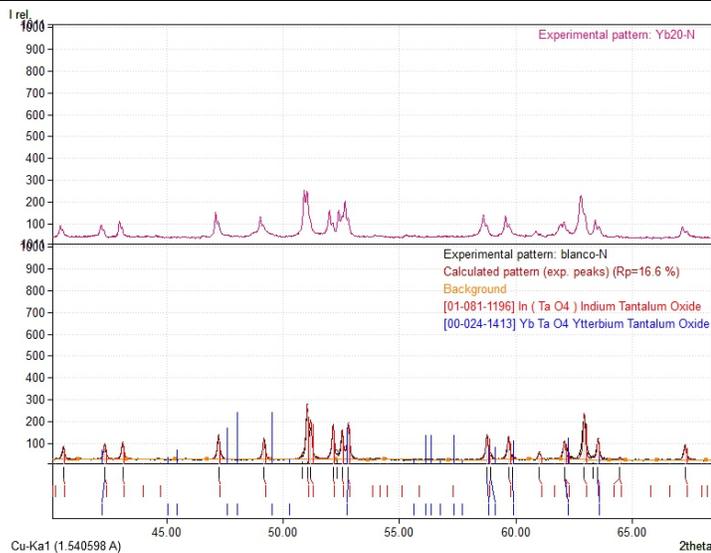


En los oxinitruros que tienen dopaje con Yb^{3+} y N^- se observa un desplazamiento hacia la izquierda en el eje de 2θ (grados) de la fase de YbTaO_4 en el intervalo de 35.49 a 35.86 grados que pueden deberse a la presencia de nitrógeno en la estructura.



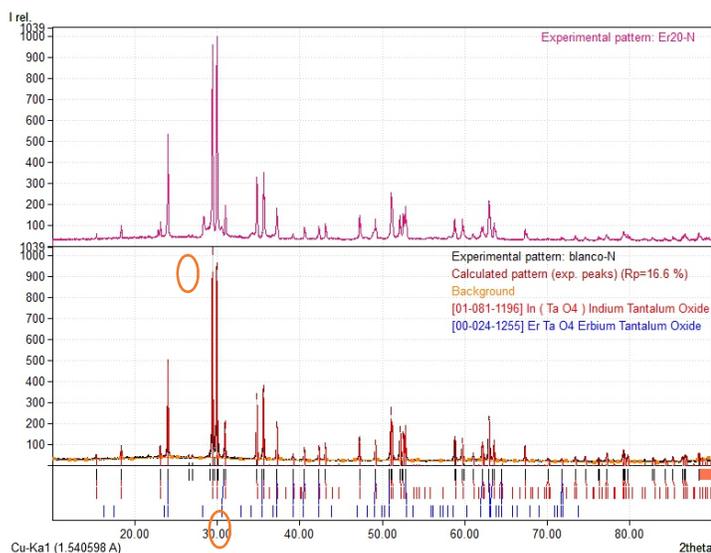
Gráfica 3. Patrones de difracción de rayos X experimentales, parte inferior corresponde al compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_4$ y el superior al compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.





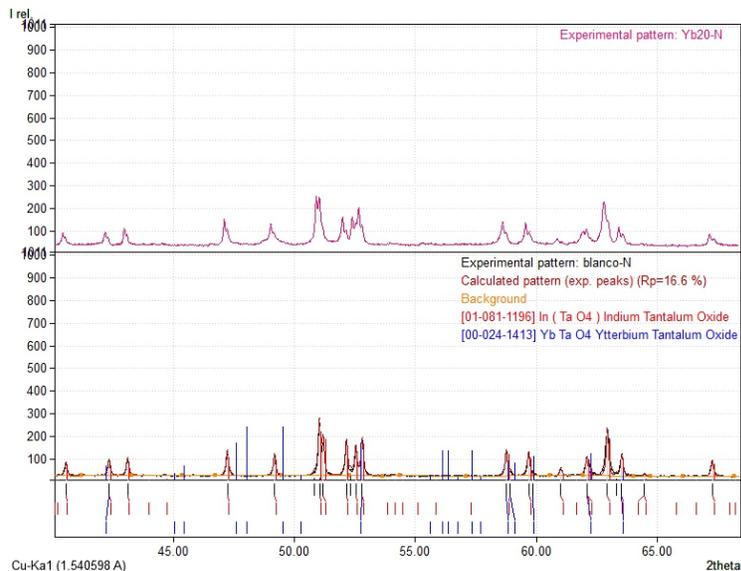
Gráfica 3.1. Acercamiento de la gráfica 3 en el intervalo de 40° a 68°.

En la serie de oxinitruros dopados con Er^{3+} y N^- gráfica 4, se observa que las señales tienen un ligero desplazamiento hacia la izquierda, haciendo un acercamiento en el intervalo de 40° a 68° es visible el desplazamientos y hombros en los picos que no se observan en el compuesto sin nitrógeno.



Gráfica 4. Patrones de difracción de rayos X experimentales, parte inferior corresponde al compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_4$ y el superior al compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.





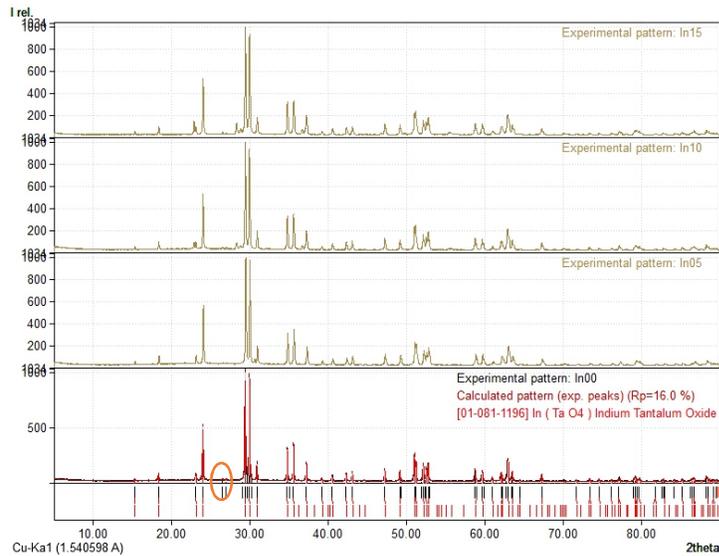
Gráfica 4.1. Acercamiento de la gráfica 3 en el intervalo de 40° a 68° $\text{In}_{0.897}\text{Ta}_{0.103}\text{O}_3$

Al comparar los compuestos con fórmula general $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$ y los oxinitruros con fórmula general $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$, en ambas series se observan desplazamientos en el eje de 2θ (grados) hacia la izquierda en todas las señales, pero es más notorio en el intervalo de 40° a 68° fase que pueden atribuirse a la presencia de nitrógeno en la estructura, ya que el enlace N-M estaría más distendido que el enlace O-M ya que en la asignación de radios iónicos O (-2) ($\text{NC}=\text{IV}$) = 1.38 \AA y N (-3) ($\text{NC}=\text{IV}$) = 1.46 \AA . Lo anterior, en términos de los parámetros de celda, significaría un incremento en los mismos, como consecuencia de un radio iónico mayor.

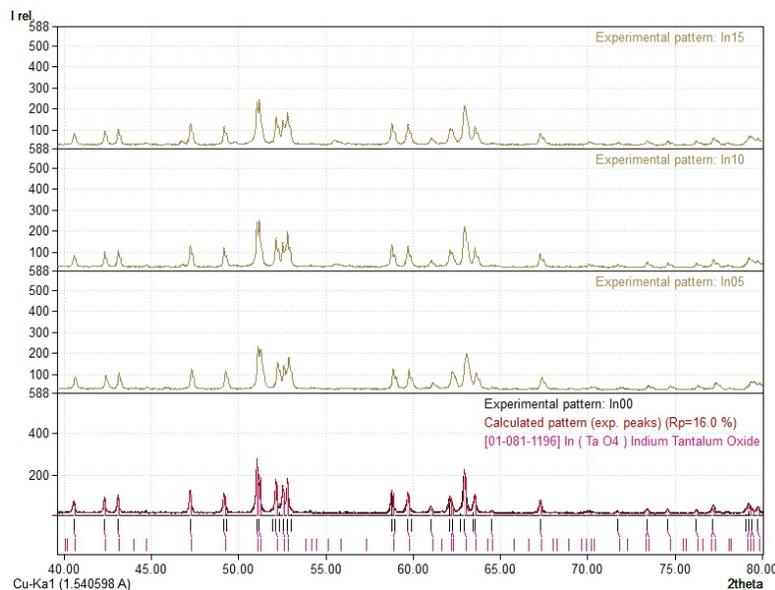
Se pudo obtener una fase policristalina de oxinitruros, en los patrones de difracción de rayos X es posible observar que se presentan señales de fases minoritarias que pertenecen a YbTaO_4 y ErTaO_4 .



En la gráfica 5 se muestran los difractogramas de rayos X de los compuestos con defectos catiónicos en la estructura, no hay desplazamiento de las señales en el eje de 2θ .



Gráfica 5. Difractogramas experimentales de los compuestos con defectos catiónicos en la estructura con fórmula general $In_{1-z}TaO_4$.



Gráfica 5.1. Acercamiento de la gráfica 5 en el intervalo de 40° a 80°

Haciendo un acercamiento de la gráfica 5 es posible observar que las señales aparecen en la misma posición que en $InTaO_4$, pero a medida que



se va cambiando la composición de In^{3+} las señales tienen la formación de un hombro.

En las gráficas 2, 3, 4 y 5 se observan señales que no pertenecen a las fases InTaO_4 , ErTaO_4 ni YbTaO_4 . Dichas señales se encuentran en el intervalo de 26.52° y 27° en el eje de 2θ y se asocia a una k_β del difractómetro utilizado para el análisis de rayos X.

7.3 Refinamiento por método de Rietveld

El análisis estructural se realizó mediante el uso del método de Rietveld y con ayuda del software GSAS-II tomando como referencia la fase InTaO_4 con los siguientes datos:

Átomo	Tipo	x	Y	z	U [\AA^2]
In	In^{3+}	0.25000	0.32159(3)	0.50000	0.464(6)
Ta	Ta^{5+}	0.25000	0.82515(26)	0.00000	0.473(6)
O_1	O^{2-}	0.43498(15)	0.10723(139)	0.21771(7)	0.407(31)
O_2	O^{2-}	0.905031(15)	0.37829(14)	0.26378(15)	0.263(28)

Tabla 3. Posiciones atómicas para la fase InTaO_4 (Malingowski et al., 2012).

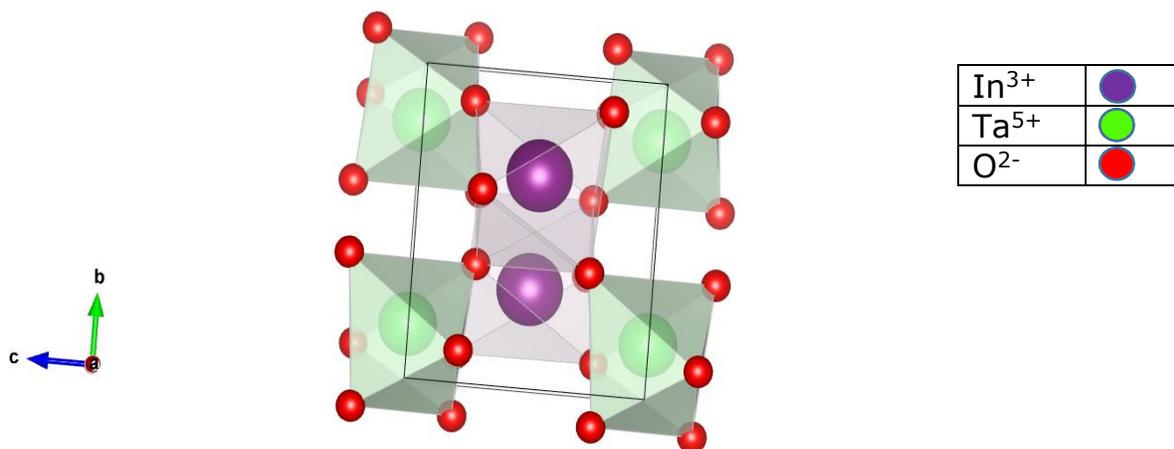


Figura 14. Celda unitaria del compuesto InTaO_4 reportado en (Malingowski et al., 2012).



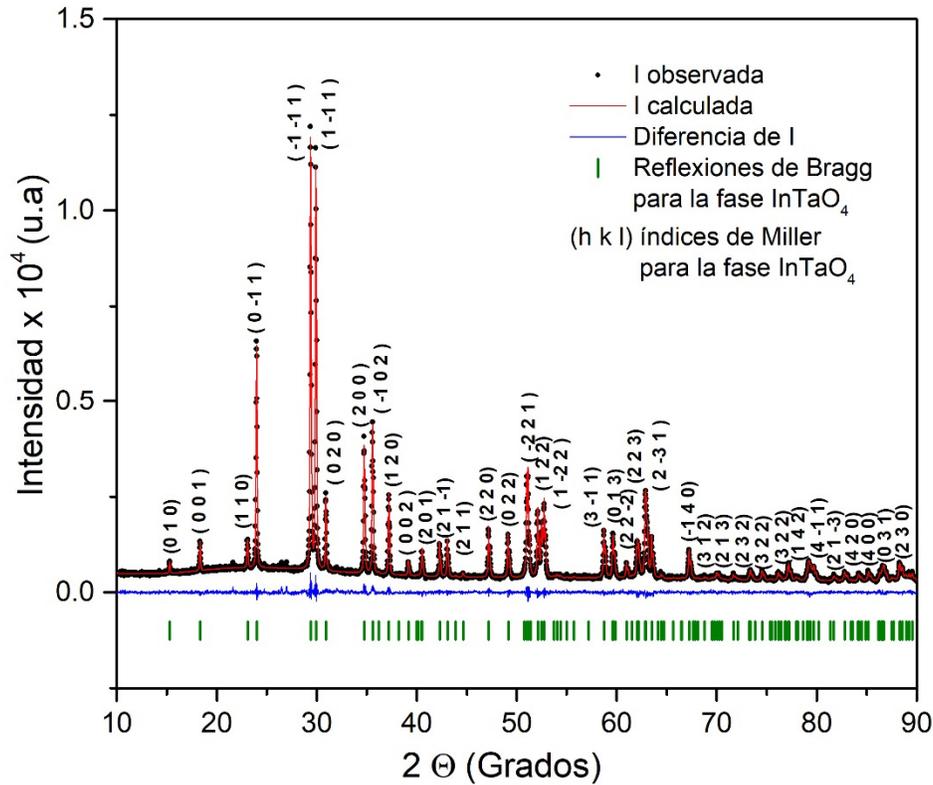
A continuación, se muestra el procedimiento empleado para obtener un buen resultado en el refinamiento de los patrones de difracción para la serie de compuestos sintetizados:

- Proponer un fondo inicial con base en los polinomios de Chevyshev, a 9 términos
- Minimizar los parámetros de la celda unitaria
- Posiciones atómicas (X) de cada uno de los átomos de las fases con las que se esté trabajando, en este caso InTaO₄, ErTaO₄ y YbTaO₄
- Corrección del fondo con 36 términos
- Parámetros de la muestra como son, desplazamiento de la muestra y transparencia
- Parámetros instrumentales

El refinamiento de las posiciones de los átomos en cada una de las fases se debe comenzar con los átomos de mayor tamaño y multiplicidad, en el caso de la fase InTaO₄ se comienza por el átomo de tántalo seguido por el átomo de indio y por último los átomos de oxígenos. En el caso de las fases de ErTaO₄ y YbTaO₄ se comienza por los átomos de erbio e iterbio, dependiendo de la fase que se esté refinando, seguido del átomo de tántalo y por último los oxígenos. El procedimiento anterior se hace con la finalidad de conseguir que el cálculo sea convergente.

El valor de χ^2 debe encontrarse en un intervalo de 1.14 y 2.80 ya que este valor nos dice que tan bueno es el ajuste entre la intensidad calcula por el programa y la intensidad observada de los patrones experimentales de rayos x de cada una de las muestras analizadas.





Grafica 3. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff.	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	1/4	0.3223(4)	1/2	0.0100
Ta	5	2e	1/4	0.82560(26)	0	0.0100
O ₁	-2	4g	0.4399(14)	0.1040(11)	0.2190(13)	0.0100
O ₂	-2	4g	0.9024(13)	0.3790(12)	0.2607(13)	0.0100

Tabla 4. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$.



InTaO _{3.946} N _{0.054}		Grupo espacial P1 2/a1	
Parámetro de celda	<i>a</i> (Å)		5.15830
	<i>b</i> (Å)		5.77790
	<i>c</i> (Å)		4.82900
	α		90°
	β		91.3750°
	γ		90°
	<i>z</i>		2
Bondad del ajuste	χ^2		1.14
	R _w		4.551

Tabla 5. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto InTaO_{3.946}N_{0.054}.

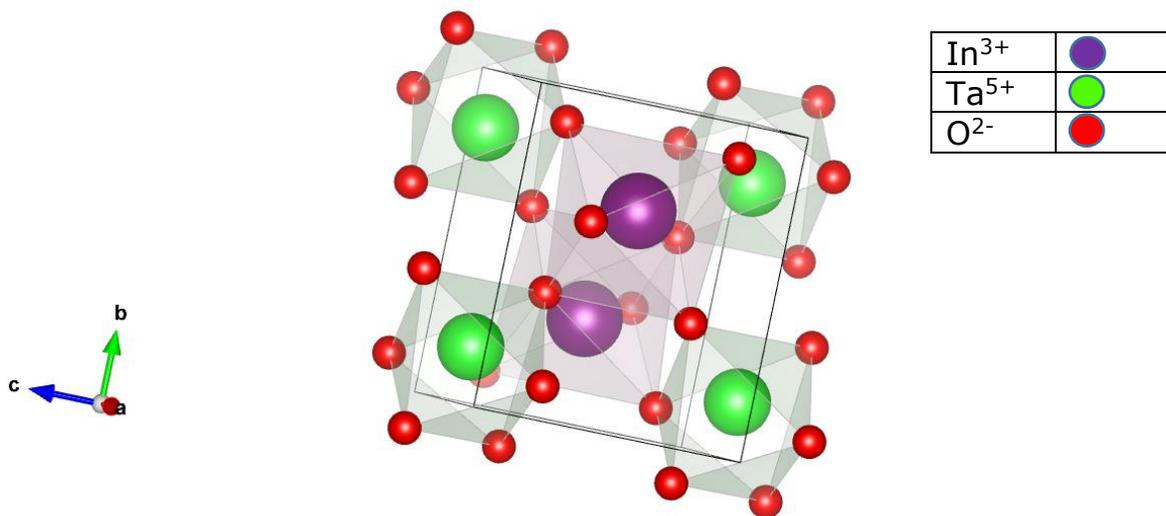
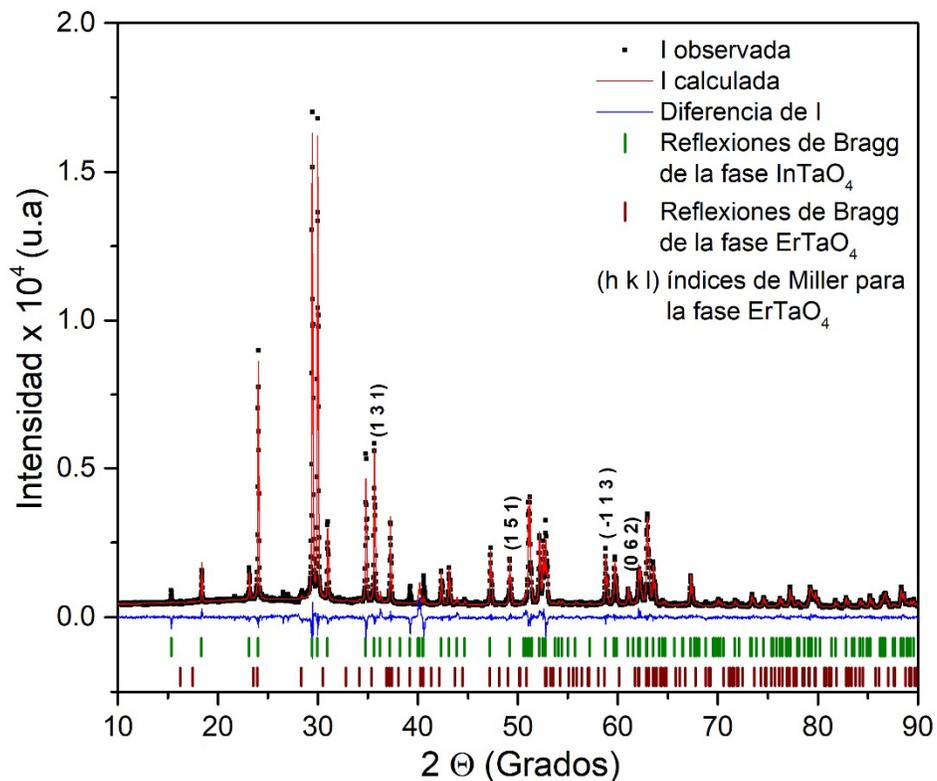


Figura 15. Celda unitaria para el compuesto InTaO_{3.946}N_{0.054}.





Gráfica 4. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{3.934}\text{N}_{0.066}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.95	1/4	0.3220(4)	1/2	0.0199(8)
Ta	5	2e	1	1/4	0.82519(26)	0	0.0173(7)
O ₁	-2	4g	1	0.4373(14)	0.1046(11)	0.2209(13)	0.018(3)
O ₂	-2	4g	1	0.9008(14)	0.3853(12)	0.2570(13)	0.0241(30)
Er	3	2f	0.05	1/4	0.32203	1/2	0.0100

Tabla 6. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{3.934}\text{N}_{0.066}$.



In _{0.90} Er _{0.05} TaO _{3.934} N _{0.066}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	a (Å)	5.16177	
	b (Å)	5.78133	
	c (Å)	4.83309	
	α	90°	
	β	91.3834°	
	γ	90°	
	z	2	
Bondad de ajuste	χ ²	1.35	
	R _w	5.163	

Tabla 7. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.95}Er_{0.05}TaO_{3.934}N_{0.066}.

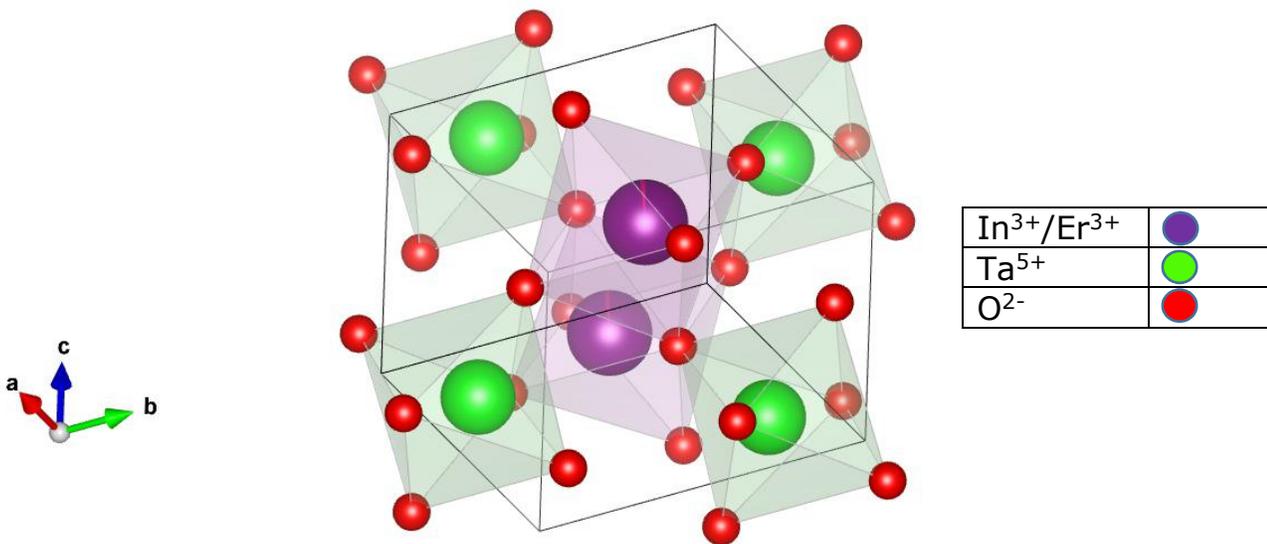
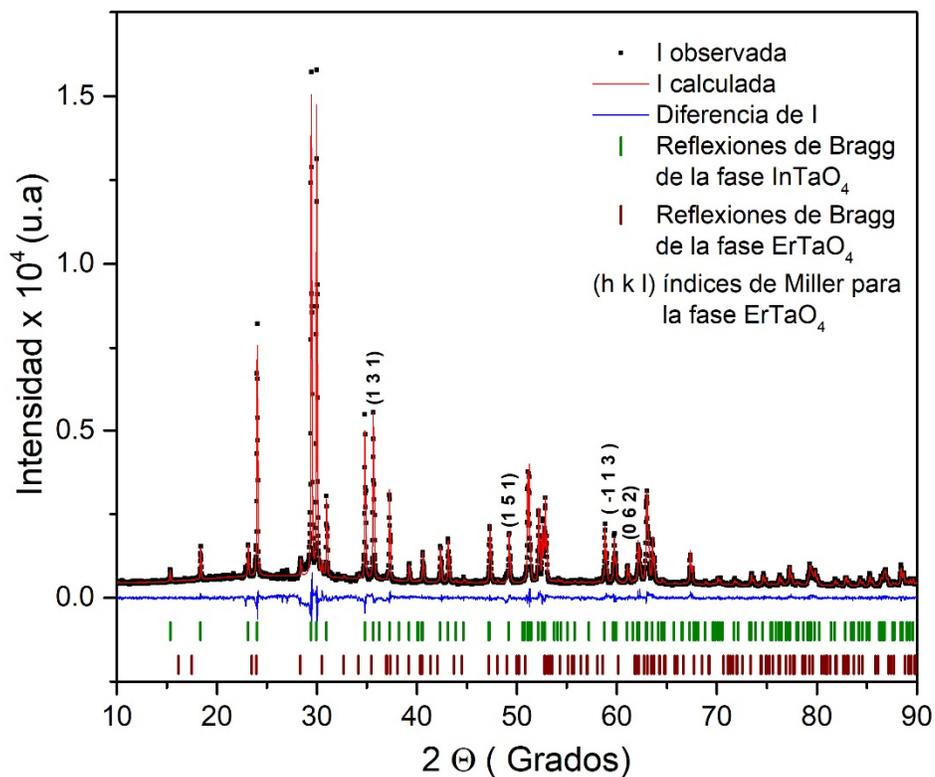


Figura 16. Celda unitaria para el compuesto In_{0.95}Er_{0.05}TaO_{3.934}N_{0.066}.





Gráfica 5. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{3.913}\text{N}_{0.087}$

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.9	1/4	0.3219(6)	1/2	0.0227(12)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8251(4)	0	0.0140(8)
O ₁	-2	4g	1	0.4376(18)	0.1025(15)	0.2236(18)	0.020(4)
O ₂	-2	4g	1	0.8942(19)	0.3892(16)	0.2524(17)	0.024(4)
Er	3	2f	0.1	1/4	0.32228	1/2	0.0100

Tabla 8. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{3.913}\text{N}_{0.087}$.



In _{0.90} Er _{0.10} TaO _{3.913} N _{0.087}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15780	
	<i>b</i> (Å)	5.77662	
	<i>c</i> (Å)	4.85210	
	α	90°	
	β	91.5171°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.62	
	R _w	6.197	

Tabla 9. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.90}Er_{0.10}TaO_{3.913}N_{0.087}.

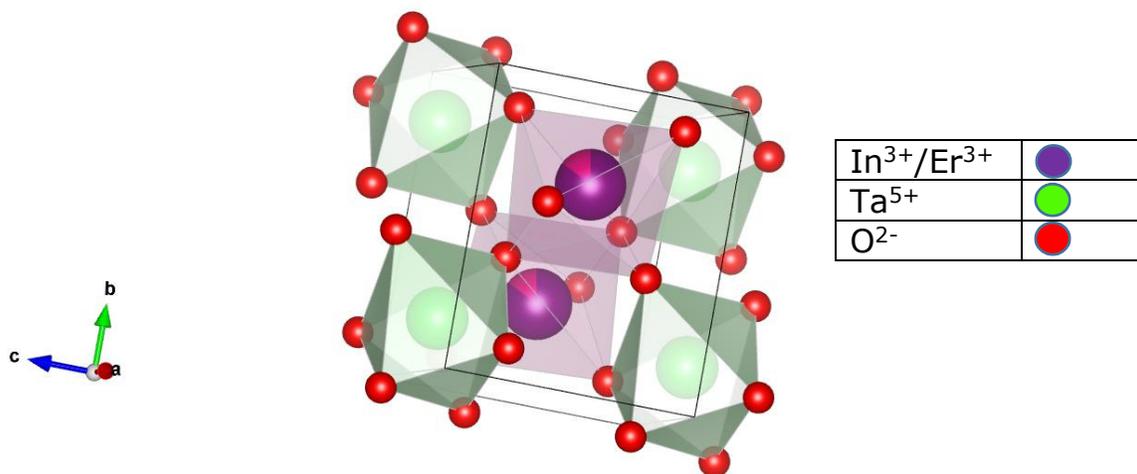
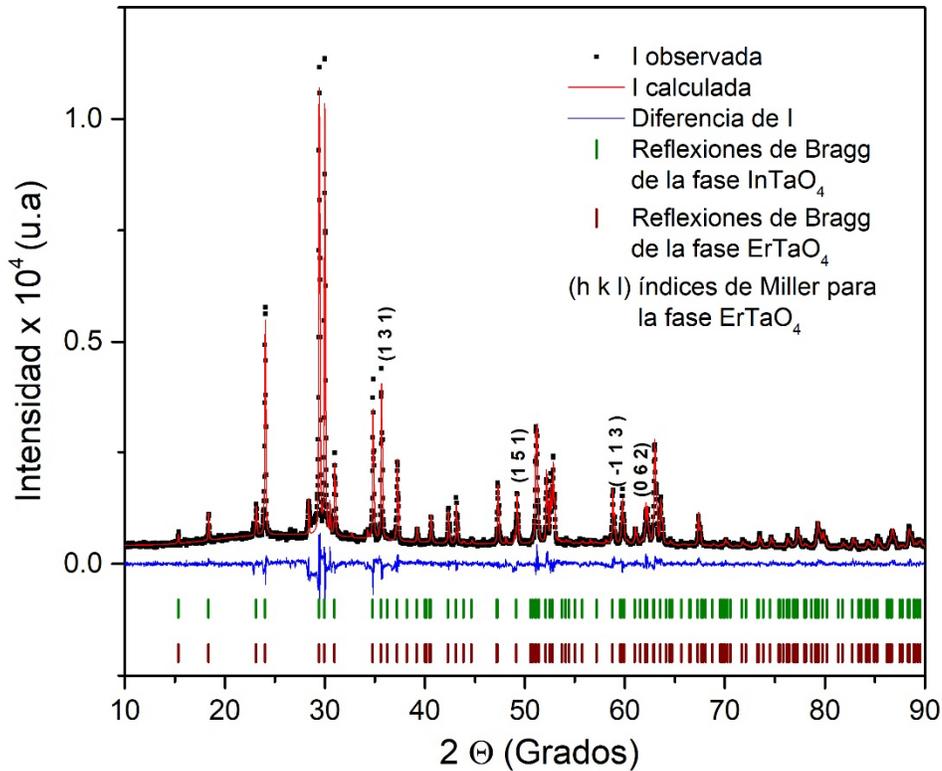


Figura 17. Celda unitaria para el compuesto In_{0.90}Er_{0.10}TaO_{3.913}N_{0.087}.





Gráfica 6. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{3.904}\text{N}_{0.096}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.85	1/4	0.3222(8)	1/2	0.0167(17)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8243(5)	0	0.0167(12)
O ₁	-2	4g	1	0.4364(24)	0.1051(20)	0.2307(23)	0.022(6)
O ₂	-2	4g	1	0.9050(25)	0.3943(21)	0.2573(23)	0.024(5)
Er	3	2f	0.15	1/4	0.32219	1/2	0.0100

Tabla 10. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{3.904}\text{N}_{0.096}$.



In _{0.85} Er _{0.15} TaO _{3.904} N _{0.096}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15781	
	<i>b</i> (Å)	5.77663	
	<i>c</i> (Å)	4.85211	
	α	90°	
	β	91.5731°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.78	
	R _w	6.960	

Tabla 11. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.85}Er_{0.15}TaO_{3.904}N_{0.096}.

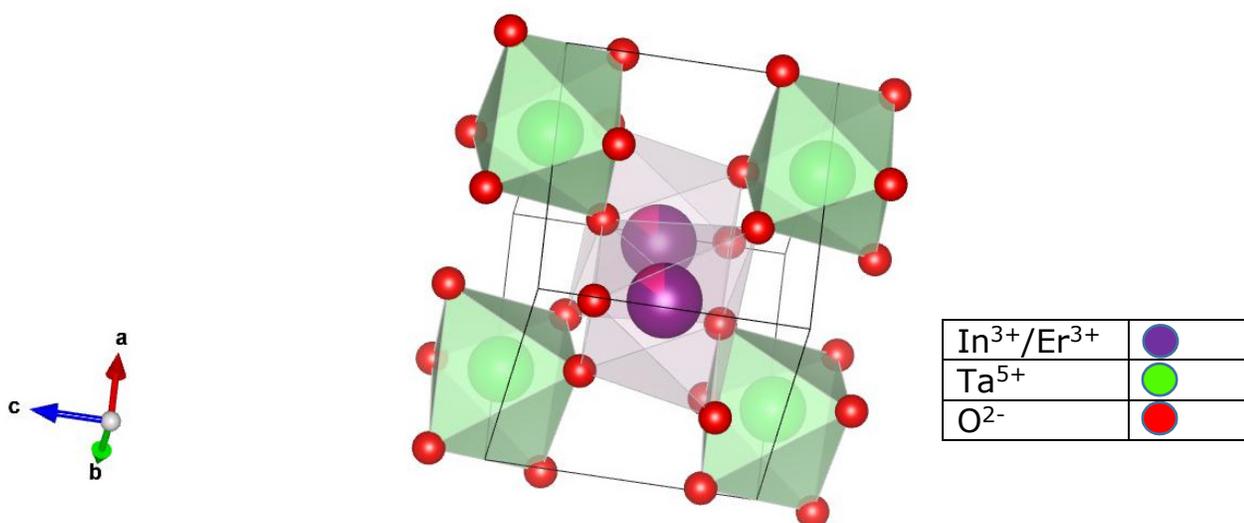
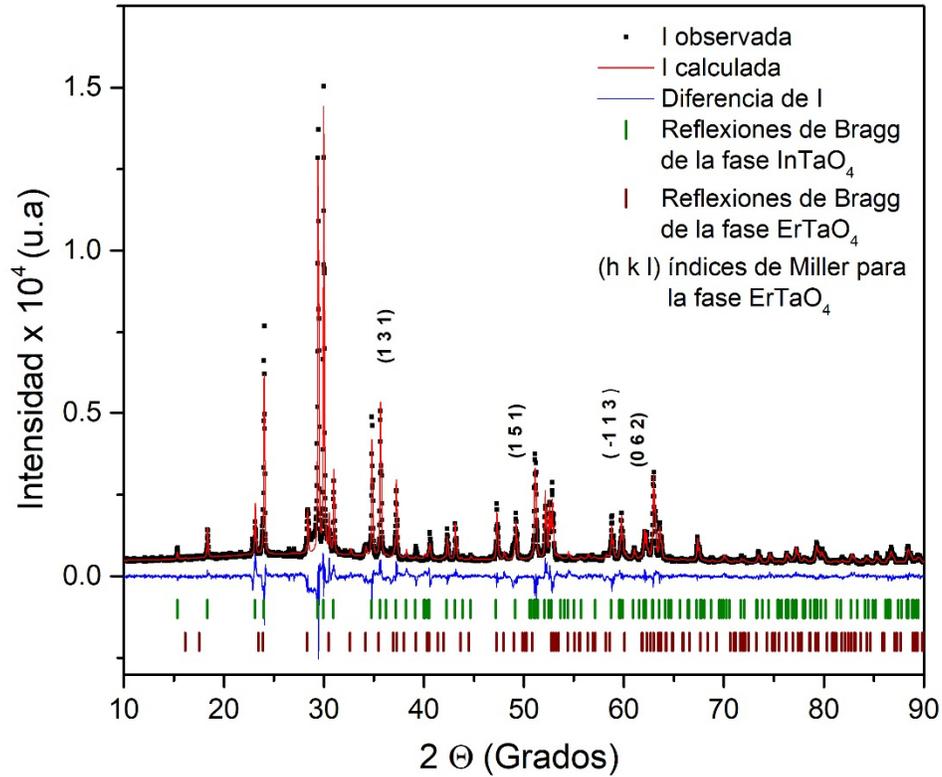


Figura 18. Celda unitaria para el compuesto In_{0.85}Er_{0.15}TaO_{3.904}N_{0.096}.





Gráfica 7. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.80	1/4	0.322(12)	1/2	0.035(21)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8238(6)	0	0.0128(17)
O ₁	-2	4g	1	0.4469(29)	0.0993(24)	0.2196(28)	0.011(7)
O ₂	-2	4g	1	0.8932(31)	0.3880(28)	0.2491(30)	0.028(7)
Er	3	2f	0.20	1/4	0.32(3)	1/2	0.01(6)

Tabla 12. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.



In _{0.80} Er _{0.20} TaO _{3.897} N _{0.103}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.1590	
	<i>b</i> (Å)	5.76700	
	<i>c</i> (Å)	5.83980	
	<i>α</i>	90°	
	<i>β</i>	91.6664°	
	<i>γ</i>	90°	
Bondad del ajuste	<i>z</i>	2	
	χ^2	2.41	
	R _w	8.796	

Tabla 13. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.80}Er_{0.20}TaO_{3.897}N_{0.103}.

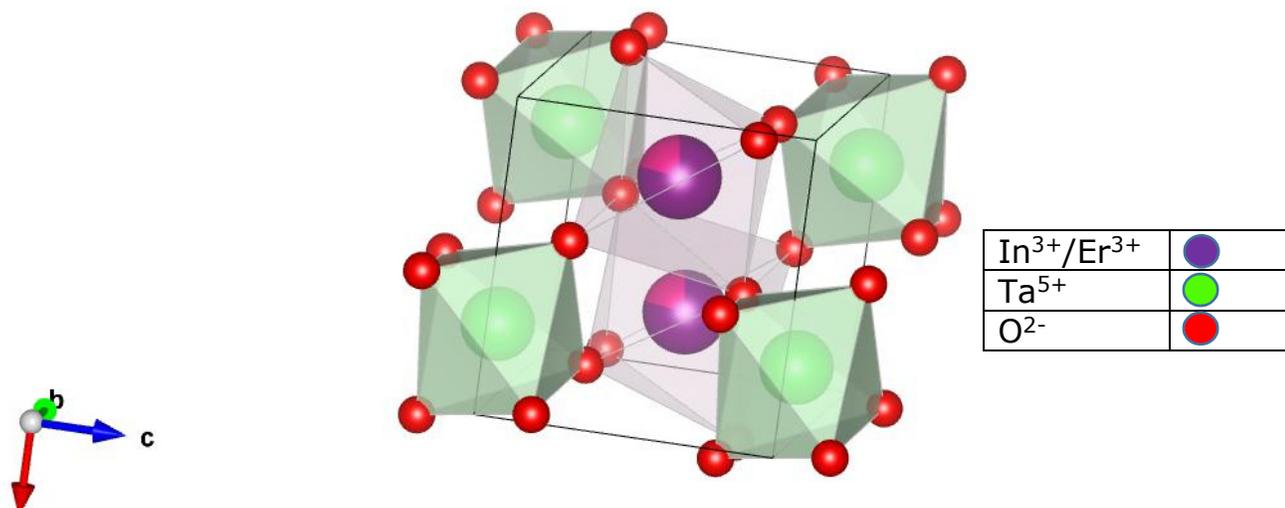
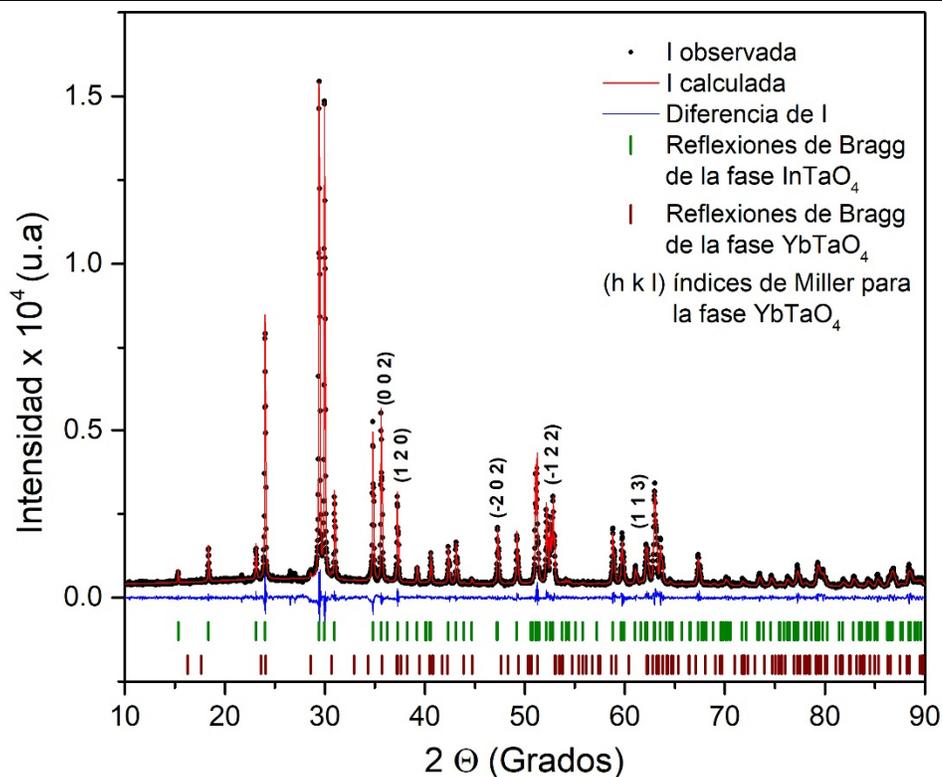


Figura 19. Celda unitaria para el compuesto In_{0.80}Er_{0.20}TaO_{3.897}N_{0.103}.





Gráfica 8. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{3.889}\text{No}_{0.111}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.95	1/4	0.31858	1/2	0.02(5)
Ta	5	2e	1	1/4	0.82662(22)	0	0.0149(7)
O ₁	-2	4g	1	0.4402(15)	0.1047(12)	0.2165(14)	0.022(3)
O ₂	-2	4g	1	0.8964(15)	0.3920(12)	0.2577(13)	0.0218(31)
Yb	3	2f	0.05	1/4	0.31858	1/2	0.0(8)

Tabla 14. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{3.889}\text{No}_{0.111}$.



In _{0.80} Yb _{0.05} TaO _{3.889} N _{0.111}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15312	
	<i>b</i> (Å)	5.77194	
	<i>c</i> (Å)	4.82470	
	α	90°	
	β	91.3713°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.42	
	R _w	5.501	

Tabla 15. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_{3.889}N_{0.111}.

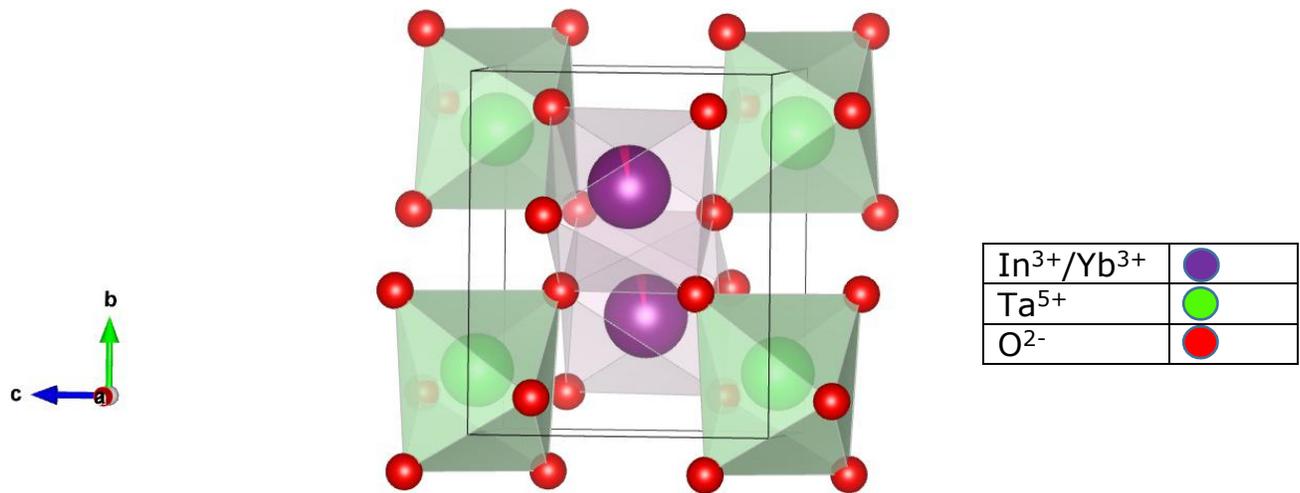
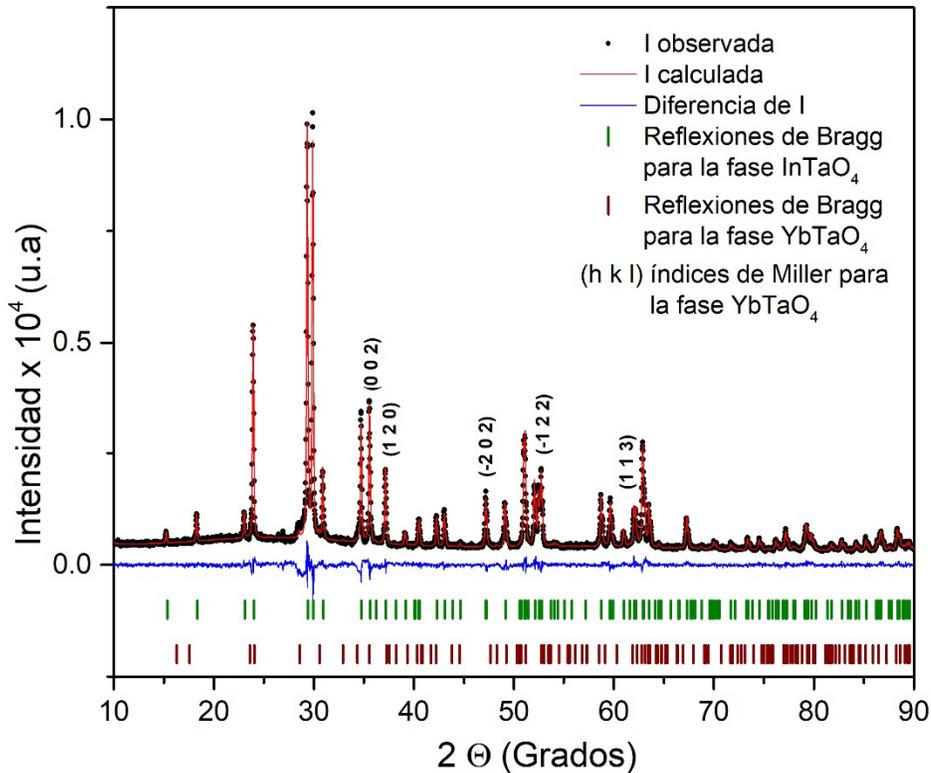


Figura 20. Celda unitaria para el compuesto In_{0.95}Yb_{0.05}TaO_{3.889}N_{0.111}.





Gráfica 9. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{3.858}\text{No}_{0.142}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff.	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.9	1/4	0.3139(7)	1/2	0.0174(26)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8250(4)	0	0.0147(10)
O ₁	-2	4g	1	0.4408(18)	0.1042(16)	0.2145(19)	0.005(4)
O ₂	-2	4g	1	0.9007(21)	0.3938(18)	0.2577(20)	0.025(4)
Yb	3	2f	0.1	1/4	0.314(6)	1/2	0.008(14)

Tabla 16. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{3.858}\text{No}_{0.142}$.



In _{0.90} Yb _{0.10} TaO _{3.858} N _{0.142}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15744	
	<i>b</i> (Å)	5.77138	
	<i>c</i> (Å)	4.83254	
	α	90°	
	β	91.5174°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.36	
	R _w	5.452	

Tabla 17. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_{3.858}N_{0.142}.

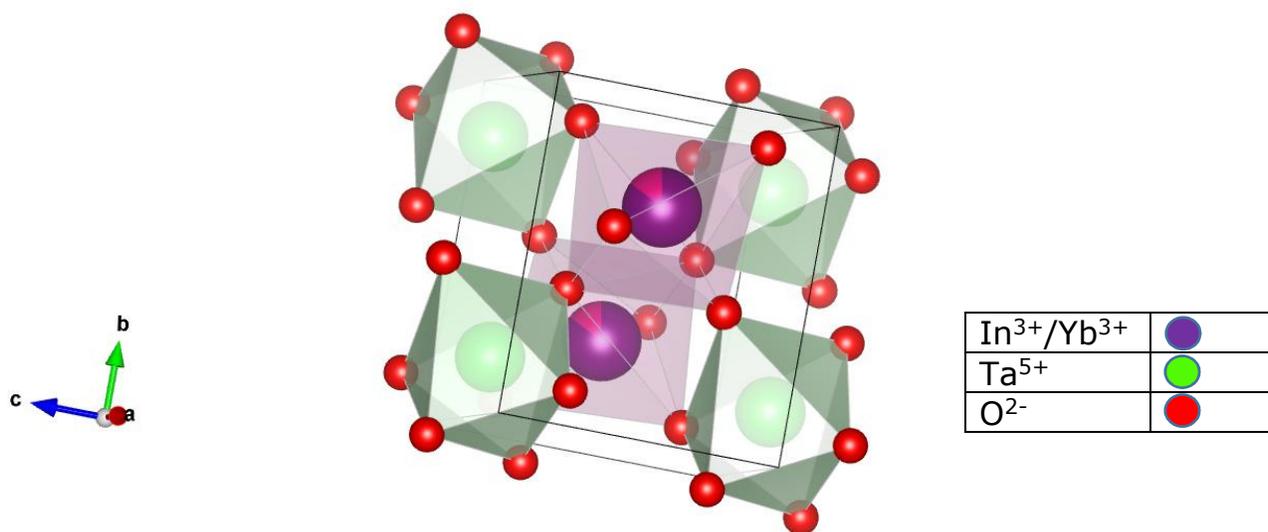
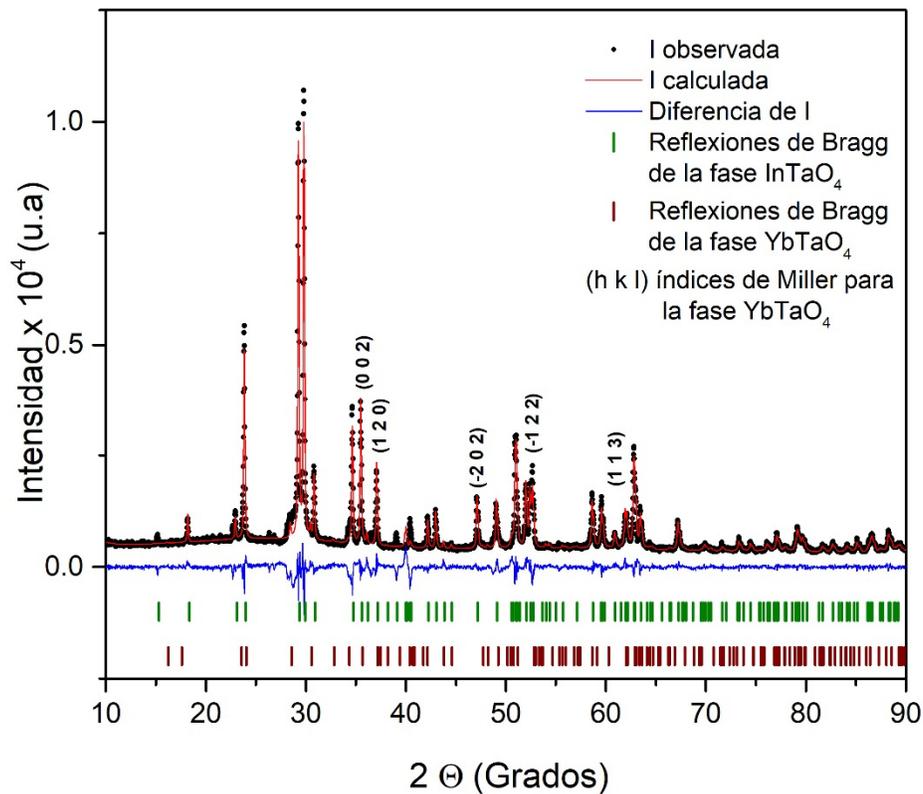


Figura 21. Celda unitaria para el compuesto In_{0.90}Yb_{0.10}TaO_{3.858}N_{0.142}.





Gráfica 10. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{3.886}\text{N}_{0.114}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.85	1/4	0.3196(9)	1/2	0.0219(17)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8254(5)	0	0.0113(12)
O ₁	-2	4g	1	0.4426(25)	0.1010(22)	0.2306(24)	0.005(6)
O ₂	-2	4g	1	0.8910(29)	0.3998(24)	0.2502(25)	0.028(6)
Er	3	2f	0.15	1/4	0.33385	1/2	0.0370

Tabla 18. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{3.886}\text{N}_{0.114}$.



In _{0.85} Yb _{0.15} TaO _{3.886} N _{0.114}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15871	
	<i>b</i> (Å)	5.77663	
	<i>c</i> (Å)	4.85210	
	α	90°	
	β	91.5730°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
bondad del ajuste	χ^2	2.01	
	R _w	7.856	

Tabla 19. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_{3.886}N_{0.114}.

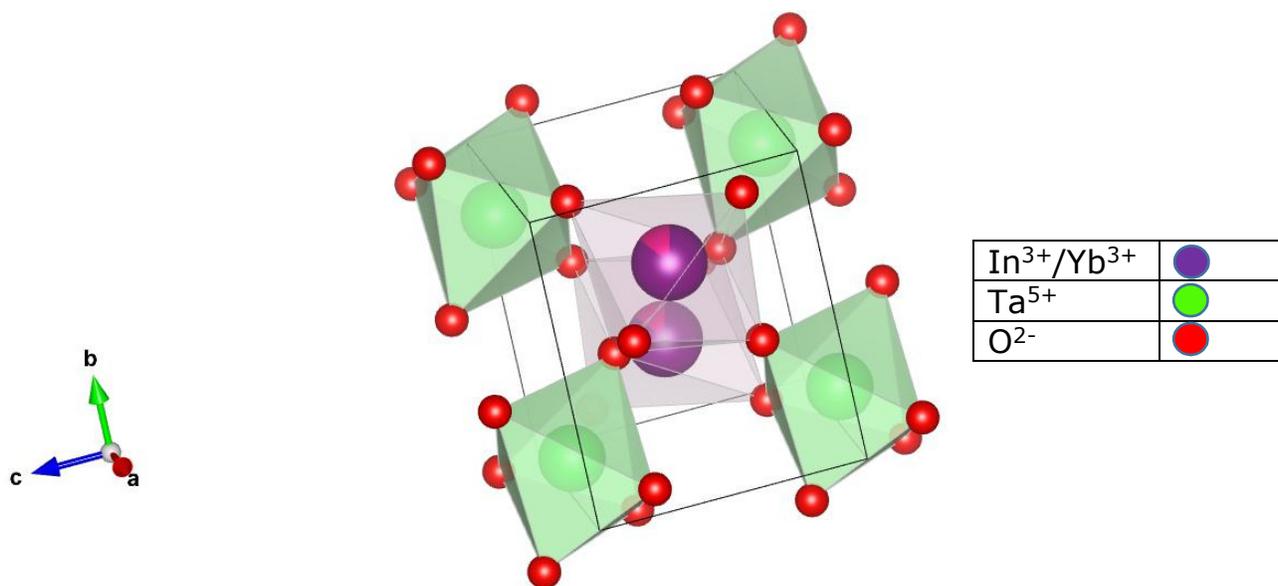
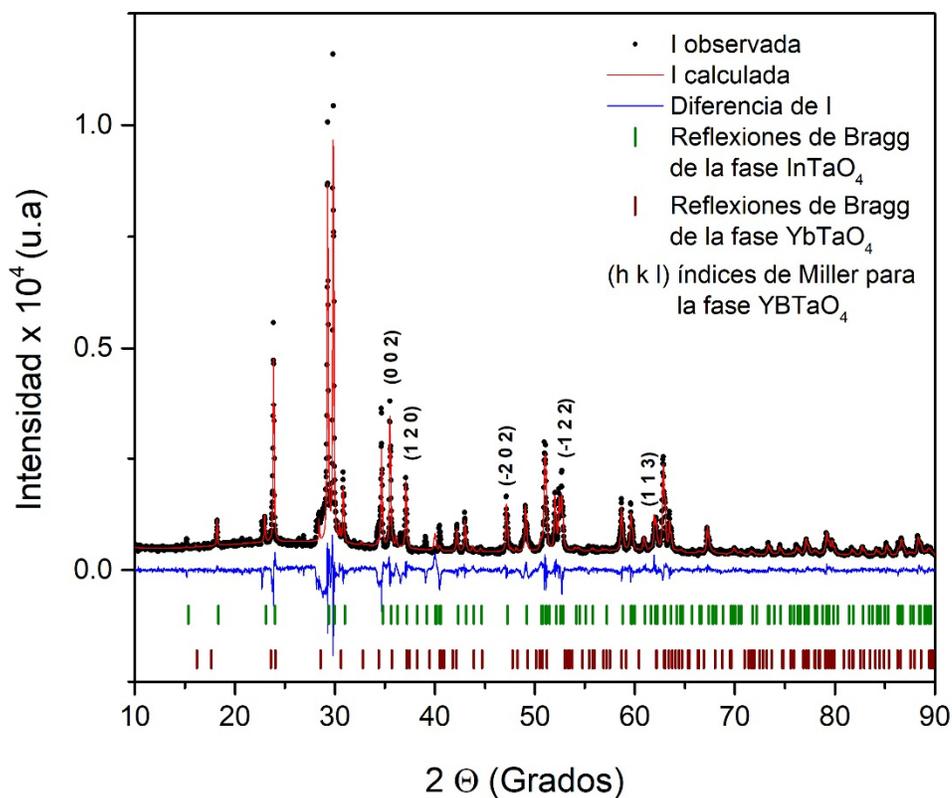


Figura 22. Celda unitaria para el compuesto In_{0.85}Yb_{0.15}TaO_{3.886}N_{0.114}.





Gráfica 11. Patrón de difracción de rayos x refinado con método Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.8	1/4	0.31834	1/2	0.012(10)
Ta	5	2e	1	1/4	0.8277(5)	0	0.0005(19)
O ₁	-2	4g	1	0.447(4)	0.1133(30)	0.212(3)	0.0240
O ₂	-2	4g	1	0.893(4)	0.407(3)	0.2562(32)	0.026(8)
Yb	3	2f	0.2	1/4	0.31834	1/2	0.07(5)

Tabla 20. Posiciones atómicas obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.



In _{0.80} Yb _{0.20} TaO _{3.886} N _{0.103}		Grupo espacial P112/b(13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.15914	
	<i>b</i> (Å)	5.76698	
	<i>c</i> (Å)	4.83975	
	α	90°	
	β	91.6664°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	2.29	
	R _w	9.116	

Tabla 21. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_{3.897}N_{0.103}.

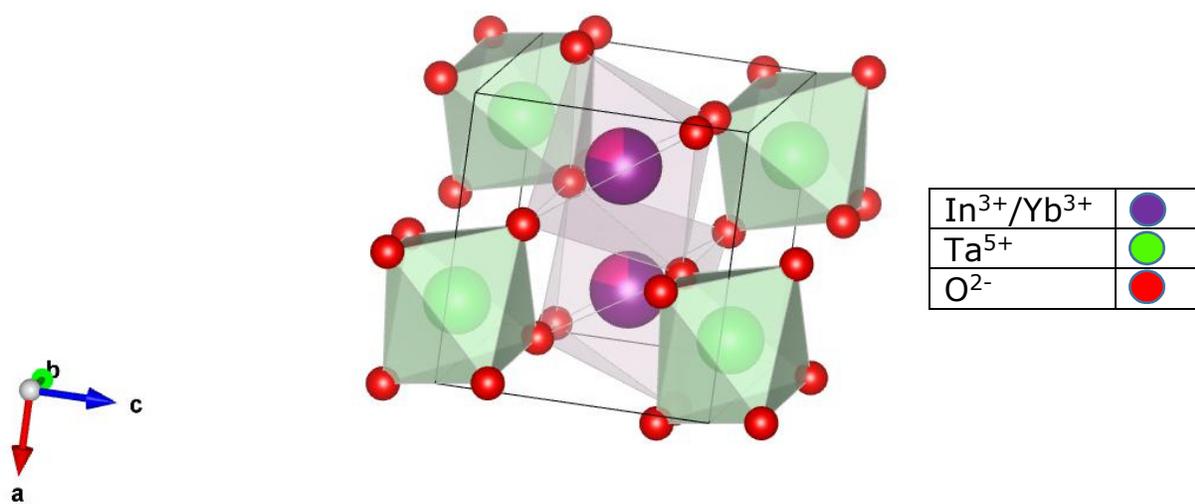
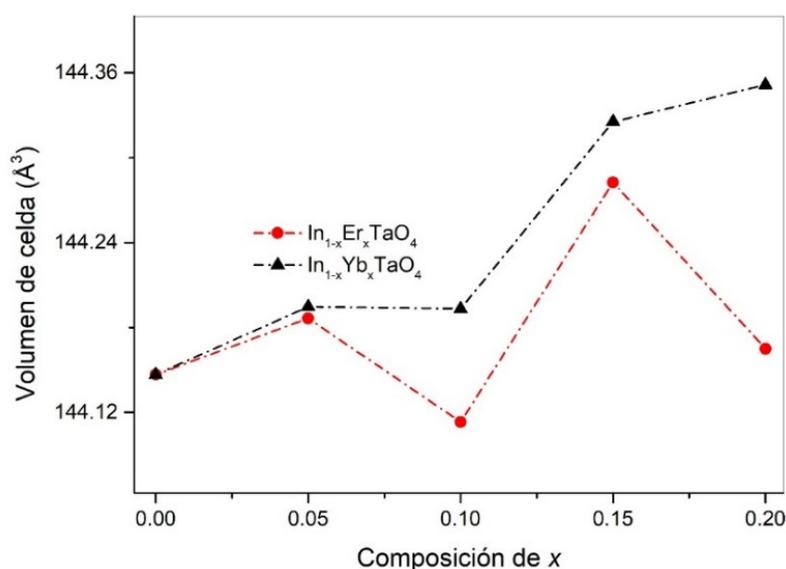


Figura 23. Celda unitaria para el compuesto In_{0.80}Yb_{0.20}TaO_{3.897}N_{0.103}.



En todas las estructuras para la serie de oxinitruros, las esferas que corresponden al átomo de indio (morado) presentan una fracción de la esfera de un color azul, para hacer notar el dopaje realizado con el átomo de erbio o con el átomo de iterbio.

También como resultado de los refinamientos se obtienen los valores de volumen de celda para cada uno de los compuestos, en las gráficas 12 y 13 se muestra el comportamiento del volumen de celda para cada una de las series $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{1-x}\text{TRTa}_x\text{O}_{4-y}\text{N}_y$.

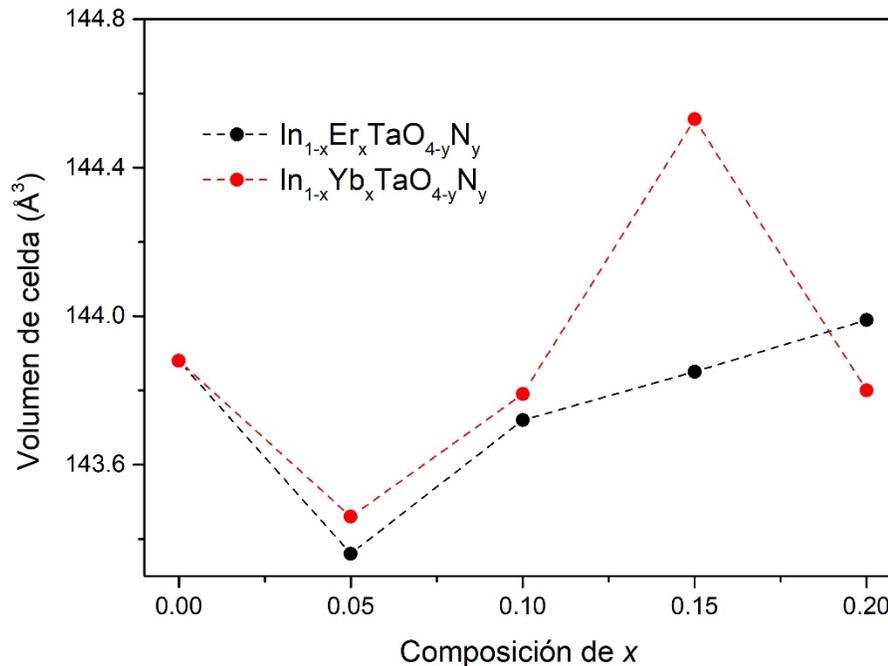


Gráfica 12. Comportamiento en el volumen de celda para los compuestos con fórmula $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$.

De la gráfica 12 se observa que con el incremento de TR se tienen comportamientos distintos, en el caso de los compuestos dopados con Er^{3+} el volumen de la celda se incrementa y esto se debe a que el radio iónico del átomo de erbio es mayor que el radio iónico del átomo de indio. En el caso de los compuestos dopados con Yb^{3+} en los valores de $x = 0.10$ y $x = 0.20$ el volumen de la celda disminuye, este comportamiento puede deberse a que el radio iónico del átomo de iterbio es mayor que el radio



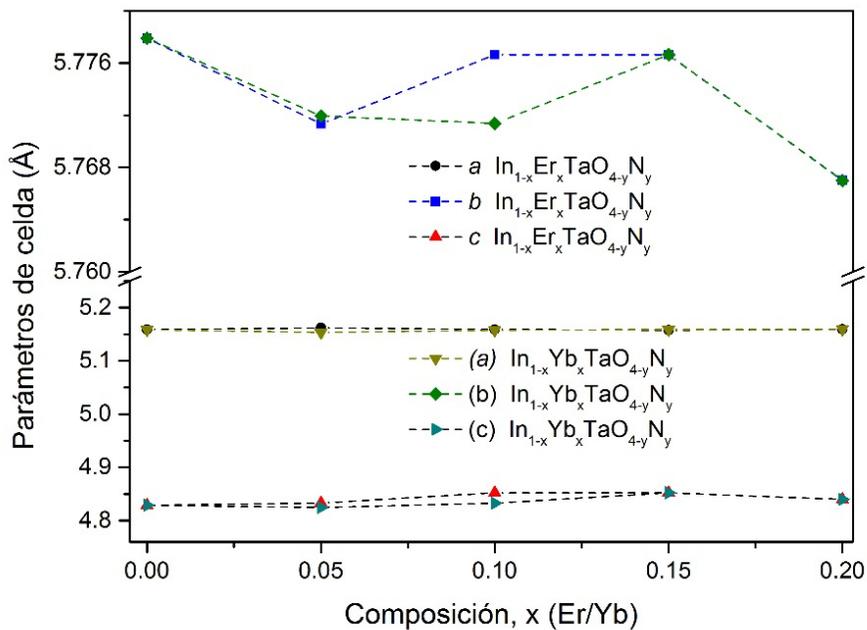
iónico de erbio y que el radio iónico de indio; lo anterior puede afectar el volumen de la celda debido a que la sustitución del átomo de indio por el átomo de iterbio sería más favorable en intervalos de x menores a 0.10.



Gráfica 13. Comportamiento en el volumen de la celda para los compuestos con fórmula $In_{1-x}TRTaO_{4-y}N_y$.

El comportamiento del volumen de celda para los oxinitruros que se muestran en la gráfica 13. Para los compuestos dopados con Er^{3+} en la composición de 0.05 se nota una disminución en el volumen de celda, este comportamiento es distinto al de la gráfica 12 para la misma composición, lo anterior puede deberse a que el radio iónico de N^{3-} es mayor que el radio iónico de O^{2-} pero la sustitución de nitrógeno por oxígeno en ese compuesto es menor. En el caso de los compuestos dopados con Yb^{3+} también se tiene una disminución en el volumen de la celda para la composición de 0.05 en este compuesto se tiene una mayor sustitución de nitrógeno por oxígeno, pero la composición de iterbio es la menor, lo que puede resultar en la disminución del volumen de celda.

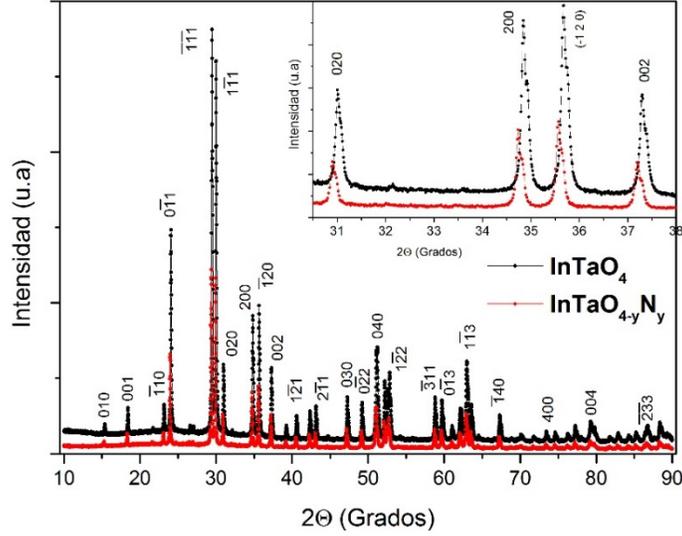




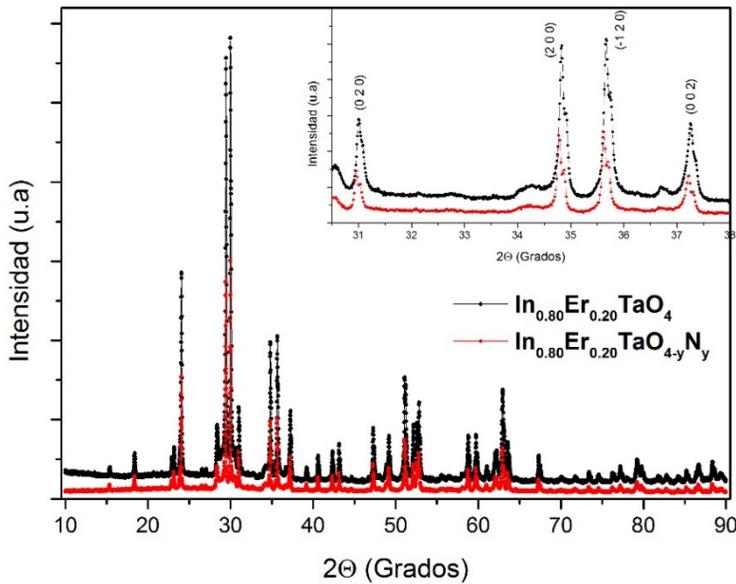
Gráfica 14. Parámetros de celda (a, b y c) para los oxinitruros con fórmula general $In_{1-x}TR_xTaO_{4-y}N_y$.

La gráfica 14 muestra los valores de los parámetros de celda de los oxinitruros, el parámetro b se comporta de manera diferente tanto para los compuestos que están dopados con Er^{3+} y los que contienen Yb^{3+} esto puede ser atribuido a la presencia de cada uno de los cationes dopante que pueden llegar a distorsionar la estructura de partida.



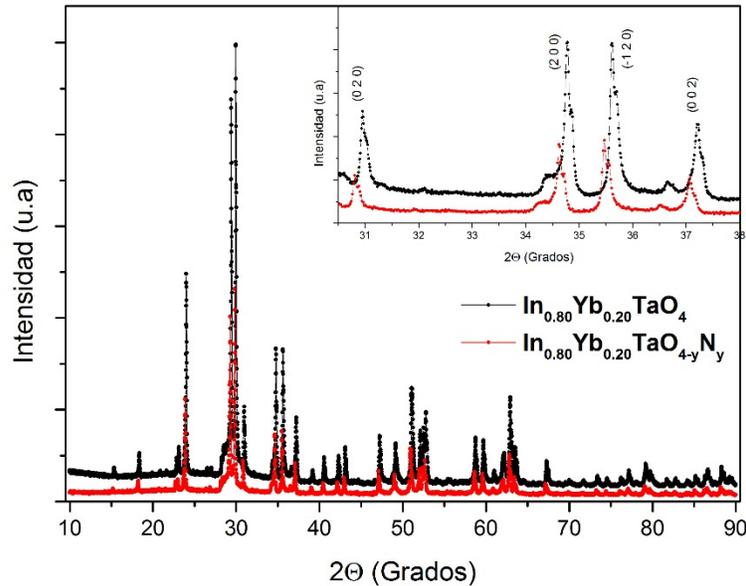


Gráfica 15. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X para InTaO_4 y $\text{InTaO}_{4-y}\text{N}_y$.



Gráfica 16. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X para $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.

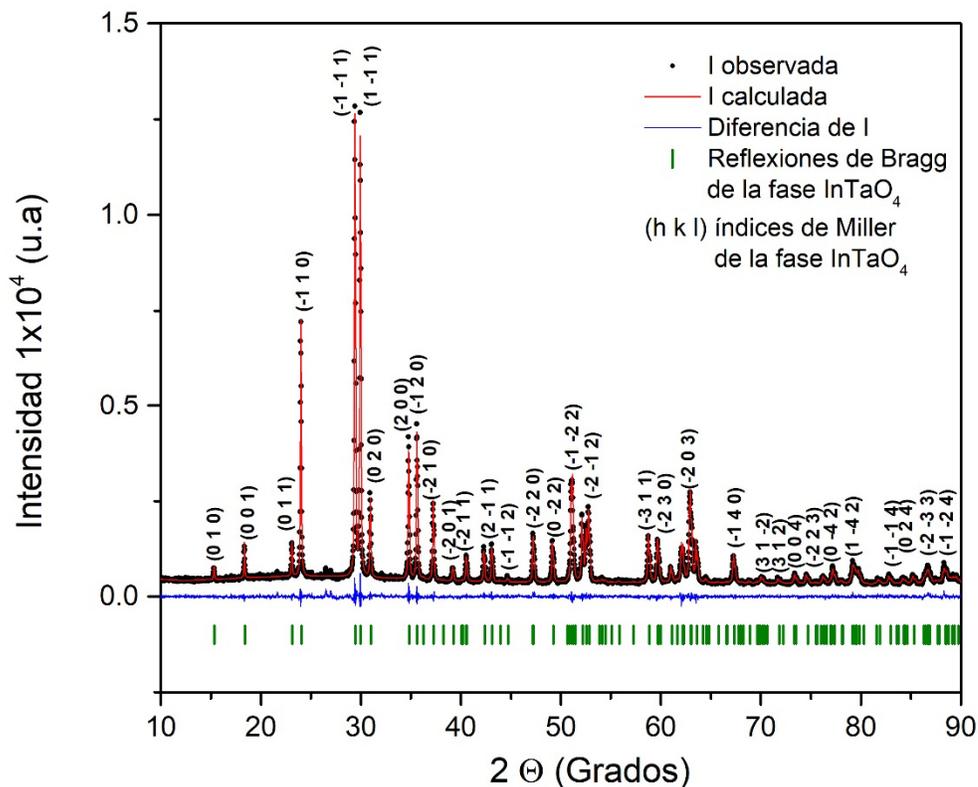




Gráfica 17. Comparación de los patrones de difracción de rayos-X para $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.

En las gráficas 15, 16 y 17 se muestra la comparación de los patrones de difracción de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$ y se puede observar un desplazamiento de las señales del oxinitruro a ángulos menores respecto al óxido en el intervalo de 31° a 38.5° que es atribuido a la incorporación de anión N^{3-} que resulta de mayor tamaño que el O^{2-} (1.46 \AA y 1.4 \AA respectivamente).





Gráfica 18. Patrón de difracción de rayos X refinado con el método de Rietveld para el compuesto InTaO_4 .

Átomo	Edo. Ox.	Ocupación	Sitio Wyckoff.	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	1	2f	1/4	0.3226(4)	1/2	0.0145(8)
Ta	5	1	2e	1/4	0.82519(26)	0	0.0137(7)
O ₁	-2	1	4g	0.4393(14)	0.1069(12)	0.2208(13)	0.024(3)
O ₂	-2	1	4g	0.9006(13)	0.3785(12)	0.2613(13)	0.0230(29)

Tabla 22. Parámetros atómicos obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto InTaO_4 .



InTaO₄		Grupo espacial P12/a1 (13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)		5.1590
	<i>b</i> (Å)		5.7783
	<i>c</i> (Å)		4.8305
	α		90°
	β		91.3916°
	γ		90°
	<i>z</i>		2
Bondad del ajuste	χ^2		1.23
	R _w		4.943

Tabla 23. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto InTaO₄.

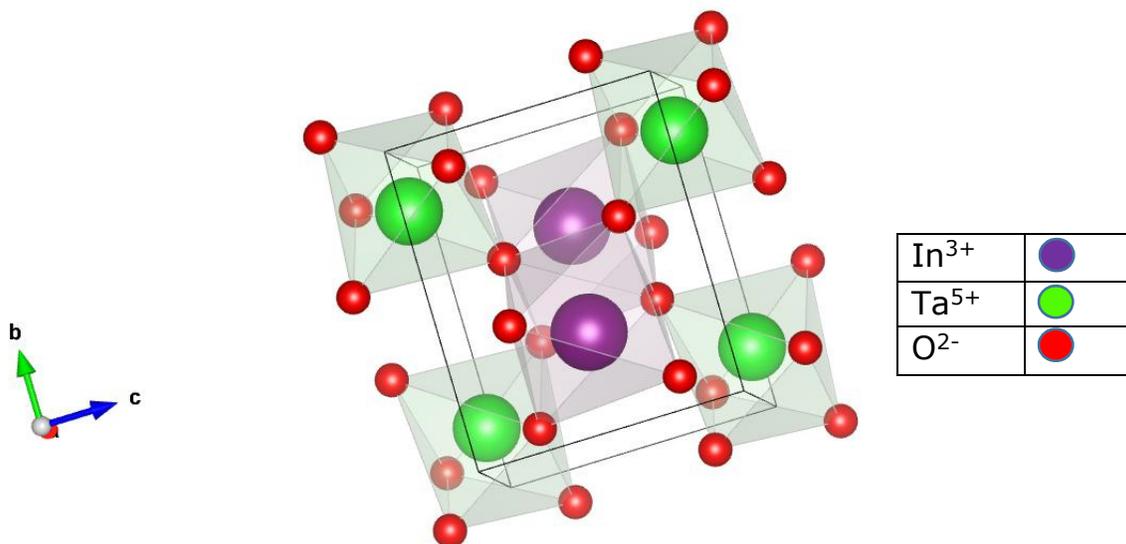
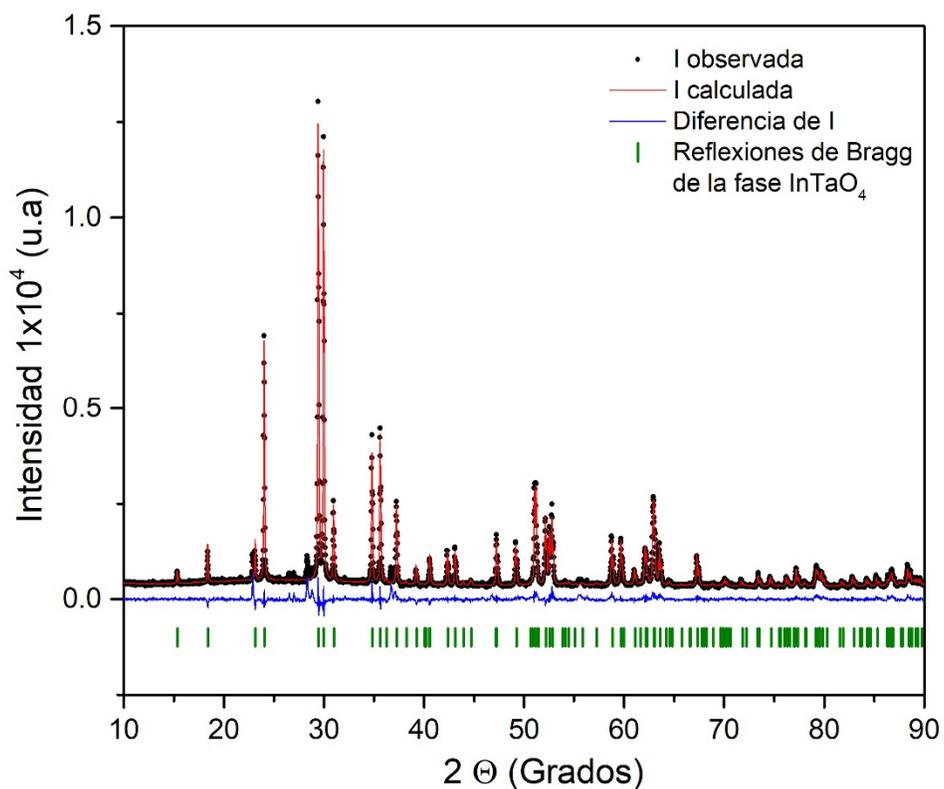


Figura 24. Celda unitaria para el compuesto InTaO₄.





Gráfica 19. Patrón de difracción de rayos X refinado con el método de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff.	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.95	1/4	0.3236(4)	1/2	0.0076(8)
Ta	5	2e	1	1/4	0.82512(28)	0	0.0139(7)
O ₁	-2	4g	1	0.4381(15)	0.1095(13)	0.2238(14)	0.022(4)
O ₂	-2	4g	1	0.9095(15)	0.3831(13)	0.2645(13)	0.023(3)

Tabla 24. Parámetros atómicos obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{TaO}_4$.



In _{0.95} TaO ₄		Grupo espacial P12/a1 (13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.1535	
	<i>b</i> (Å)	5.7726	
	<i>c</i> (Å)	4.8207	
	α	90°	
	β	91.3429°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.32	
	R _w	5.390	

Tabla 25. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.95}TaO₄.

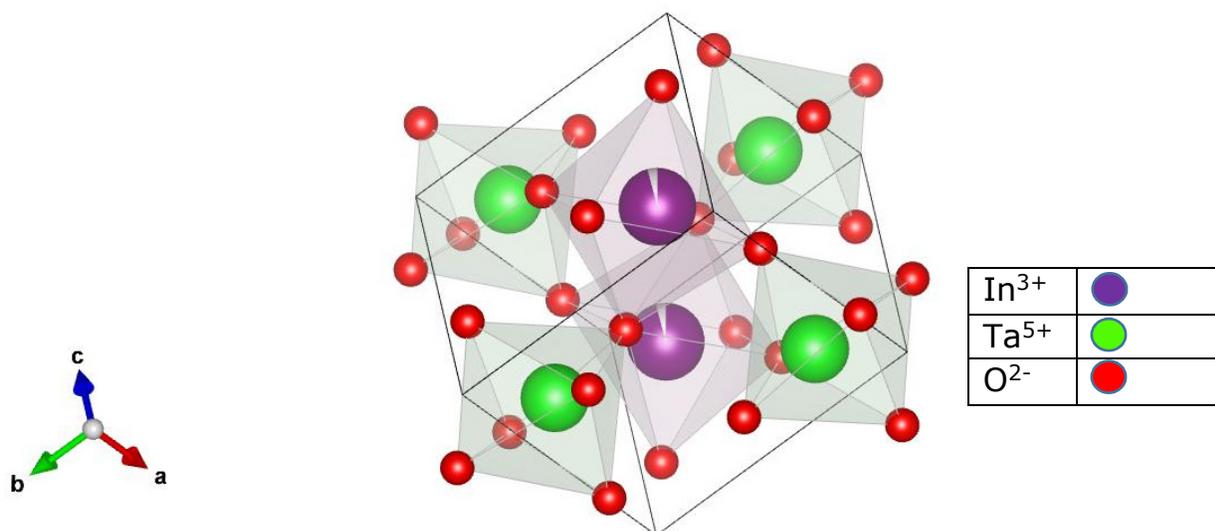
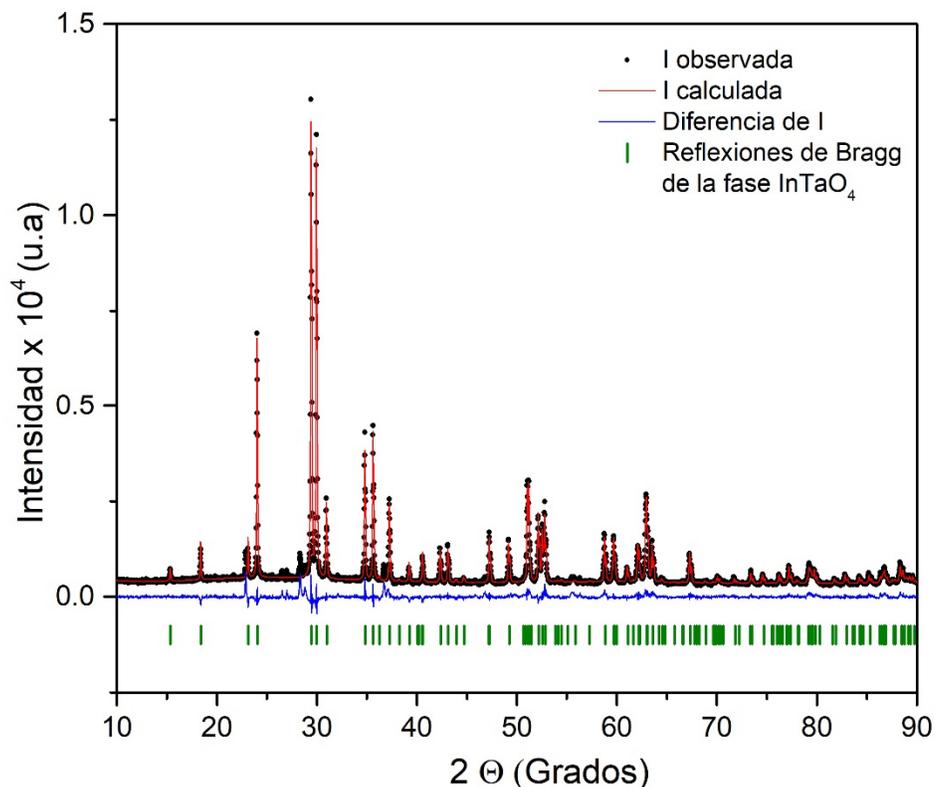


Figura 25. Celda unitaria para el compuesto In_{0.95}TaO₄.





Gráfica 20. Patrón de difracción de rayos X refinado con el método de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{TaO}_4$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff	Composición	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.90	1/4	0.3236(6)	1/2	0.0200
Ta	5	2e	1	1/4	0.8250(4)	0	0.0270
O ₁	-2	4g	1	0.4189(23)	0.115(2)	0.2392(20)	0.0550
O ₂	-2	4g	1	0.9180(22)	0.3921(18)	0.2701(19)	0.0330

Tabla 26. Parámetros atómicos obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{TaO}_4$.



In _{0.90} TaO ₄		Grupo espacial P12/a1 (13)	
Parámetros de celda	<i>a</i> (Å)	5.1587	
	<i>b</i> (Å)	5.7782	
	<i>c</i> (Å)	4.8291	
	α	90°	
	β	91.3757°	
	γ	90°	
	<i>z</i>	2	
Bondad del ajuste	χ^2	1.96	
	R _w	8.160	

Tabla 27. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.90}TaO₄.

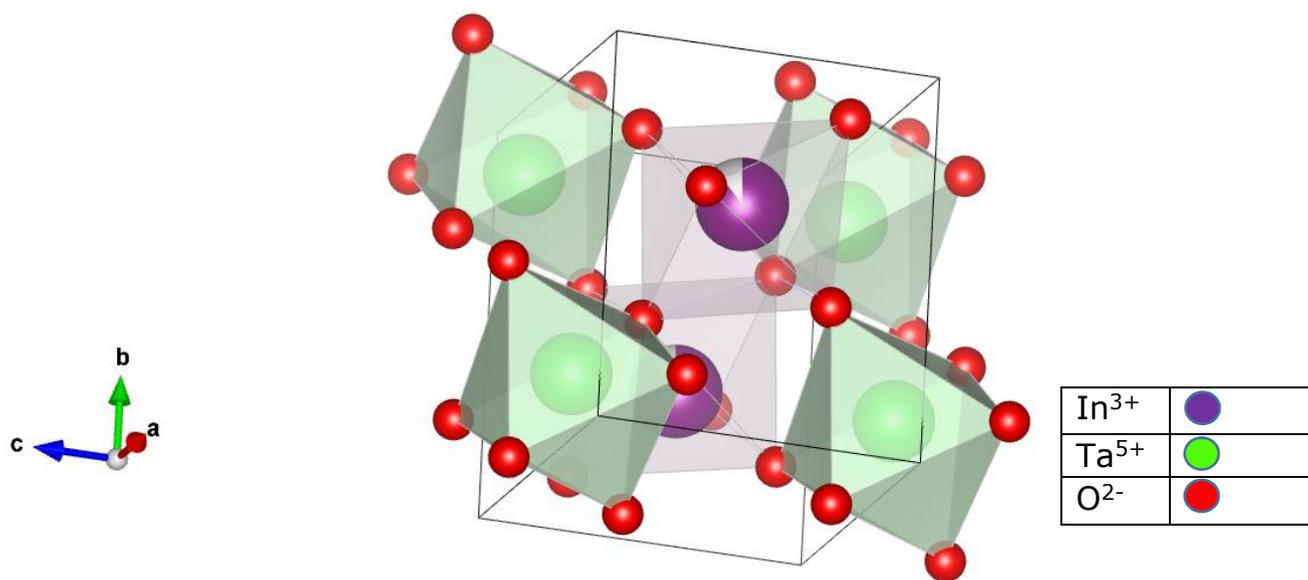
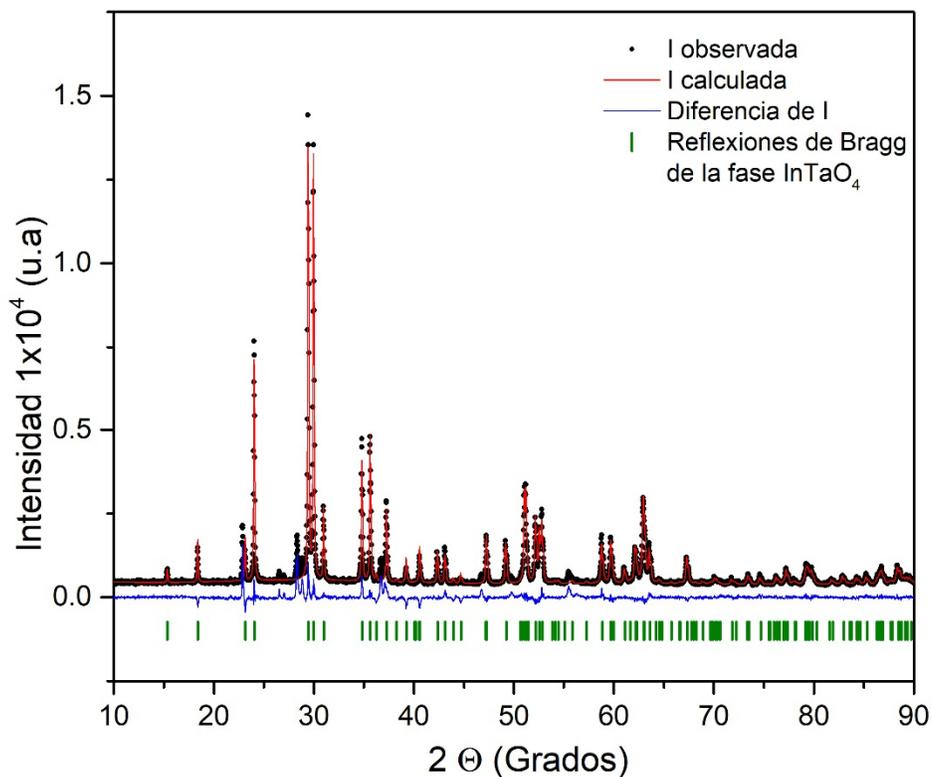


Figura 26. Celda unitaria para el compuesto In_{0.90}TaO₄.





Gráfica 21. Patrón de difracción de rayos X refinado con el método de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{TaO}_4$.

Átomo	Edo. Ox.	Sitio Wyckoff.	Ocupación	x/a	y/b	z/c	U [\AA^2]
In	3	2f	0.85	1/4	0.3244(7)	1/2	0.0100
Ta	5	2e	1	1/4	0.8230(5)	0	0.0100
O ₁	-2	4g	1	0.4193(26)	0.1118(23)	0.2351(25)	0.0100
O ₂	-2	4g	1	0.9286(28)	0.3966(23)	0.2845(24)	0.0100

Tabla 28. Parámetros atómicos obtenidos por el refinamiento de Rietveld para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{TaO}_4$.



In _{0.85} TaO ₄		Grupo espacial P12/a1 (13)	
Parámetros de celda	a (Å)	5.1580	
	b (Å)	5.7778	
	c (Å)	4.8287	
	α	90°	
	β	91.3772°	
	γ	90°	
	z	2	
Bondad del ajuste	χ ²	2.95	
	R _w	11.409	

Tabla 29. Parámetros de celda y valores de bondad obtenidos por el método de Rietveld para el compuesto In_{0.85}TaO₄.

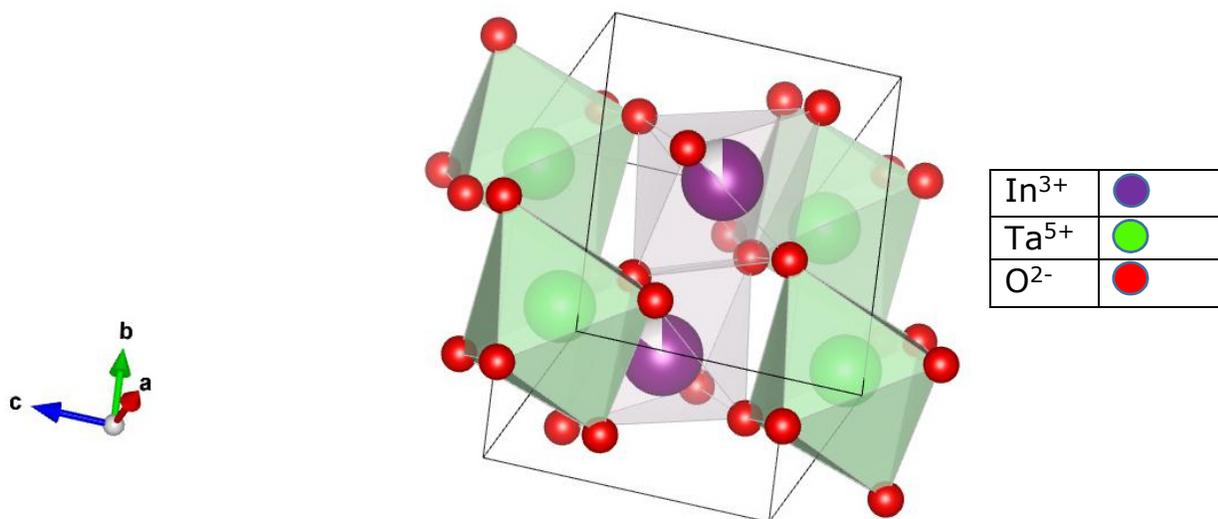
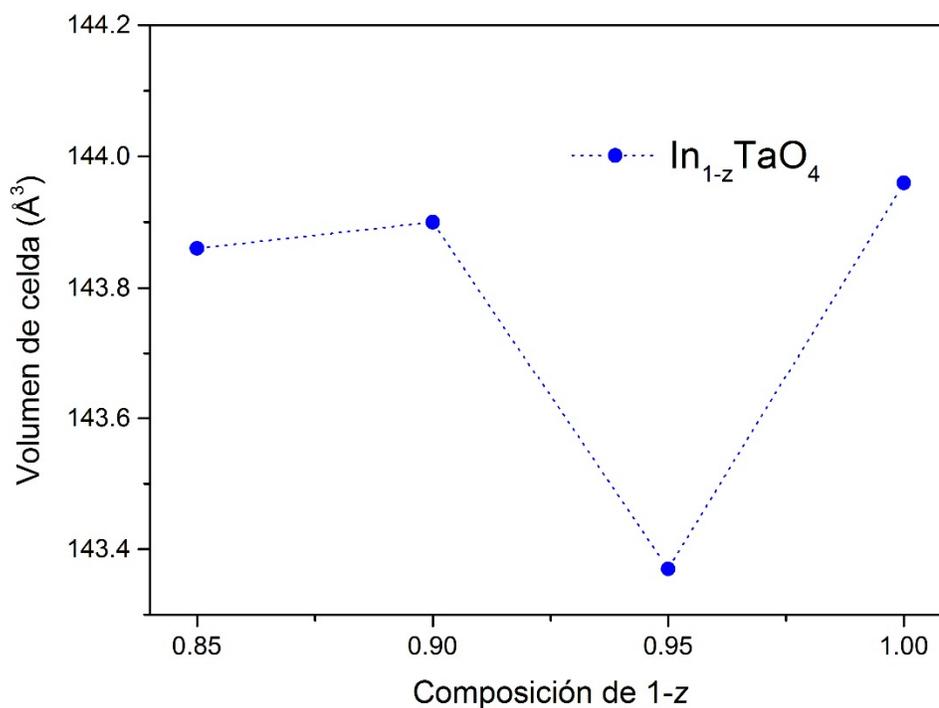


Figura 27. Celda unitaria para el compuesto In_{0.85}TaO₄.

En todas las estructuras para la serie de defectos, las esferas que corresponden al átomo de indio (morado) presentan una fracción de la esfera de un color gris, para hacer notar la vacancia generada en el átomo de indio. En las tablas 23, 25, 27 y 29 se puede observar que el valor de R_w



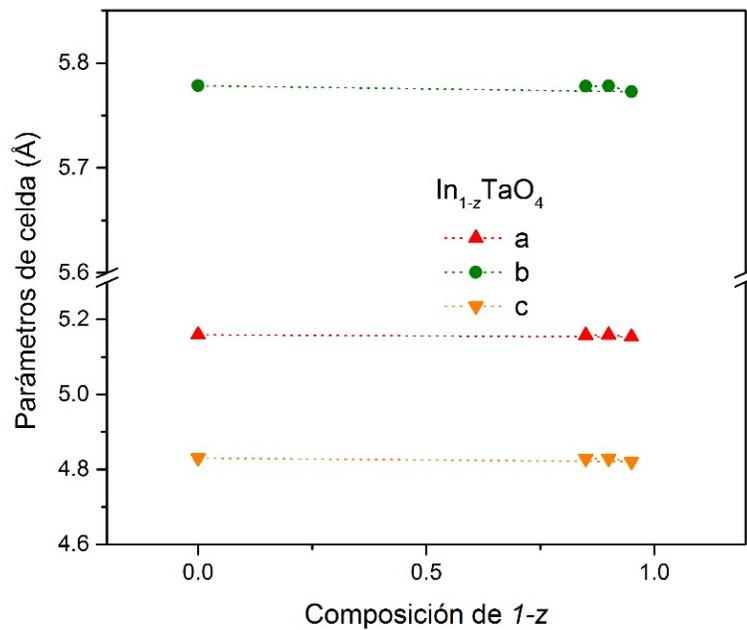
va aumentando conforme aumenta el número de vacancias en el átomo de indio.



Gráfica 22. Comportamiento en el volumen de la celda para los compuestos con fórmula $\text{In}_{1-z}\text{TaO}_4$.

La gráfica 22 muestra el comportamiento del volumen de celda para los compuestos con defectos catiónicos, se observa una disminución drástica para el valor de 0.95, se sale de la tendencia lineal que muestran las demás composiciones.





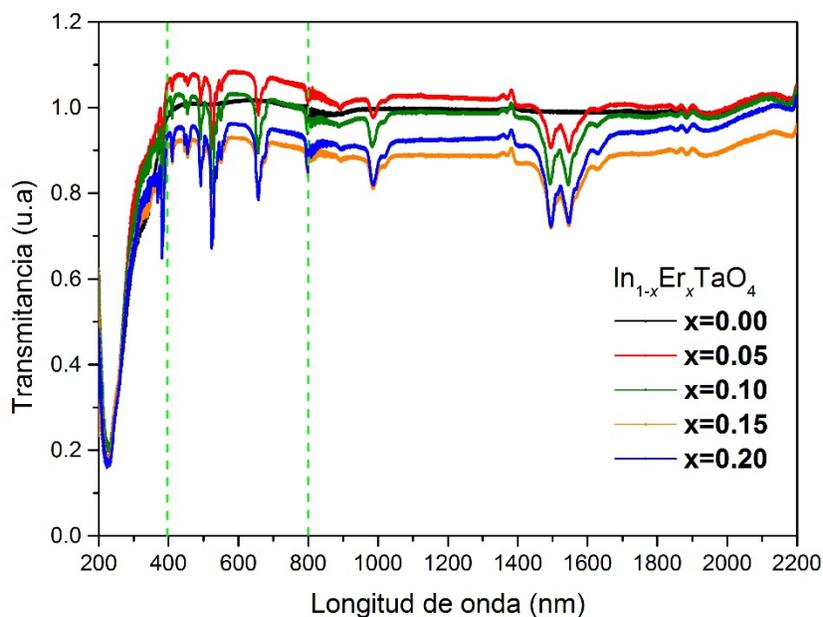
Gráfica 23. Comportamiento de los parámetros de celda (a, b y c) para la serie de compuestos $\text{In}_{1-z}\text{TaO}_4$.

En la gráfica 23 se presentan los datos de los parámetros de celda para los compuestos con defectos catiónicos y no se observa un cambio significativo a pesar de los defectos generados.



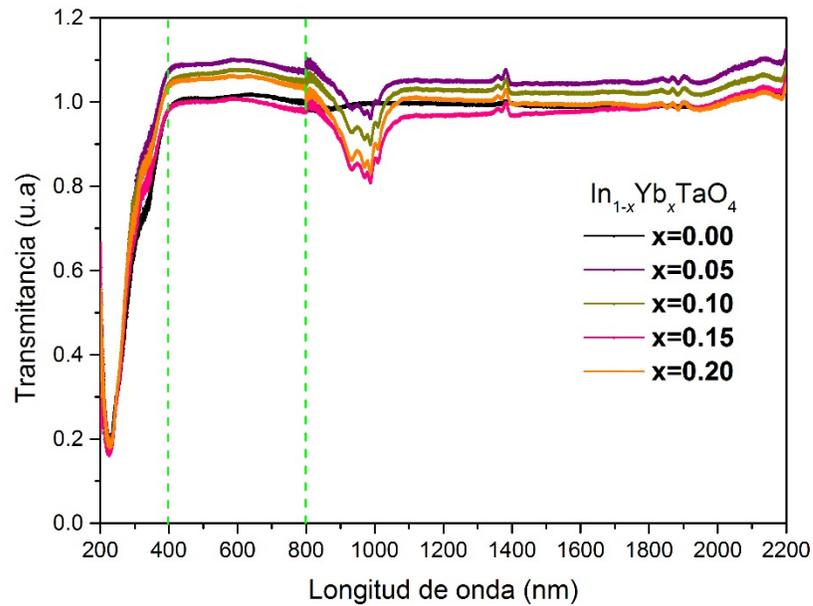
7.4 Espectroscopia de reflectancia difusa

Por medio del análisis de espectroscopia de reflectancia difusa se realiza la determinación de la brecha energética (E_g) de cada una de la serie de compuestos en la región del visible del espectro electromagnético. Se realizaron mediciones de transmitancias en función de la longitud de onda, en un intervalo de 200 a 2000 nm, en un equipo Cary 5E UV-VIS-NIR. En las gráficas se muestran los comportamientos para los compuestos $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$ y $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$ respectivamente.

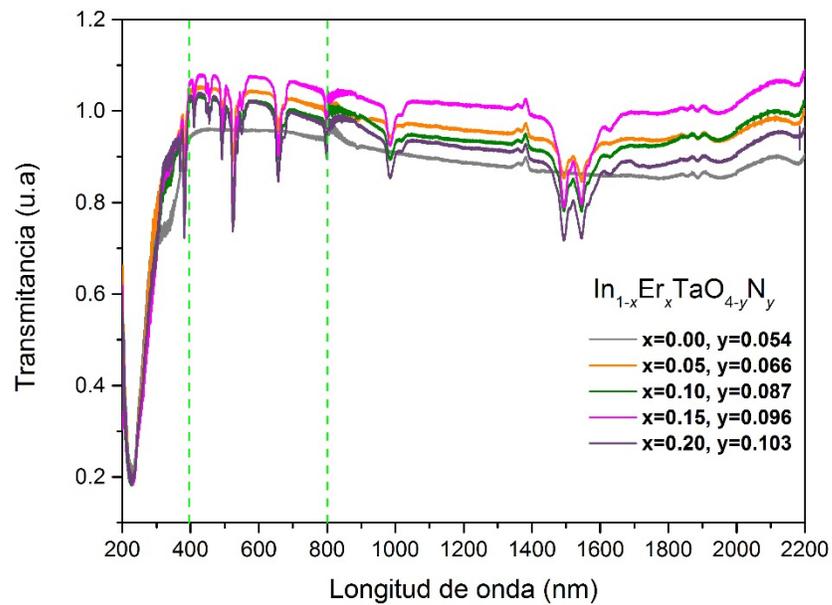


Gráfica 24. Espectros de transmitancias para la serie de compuestos $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$



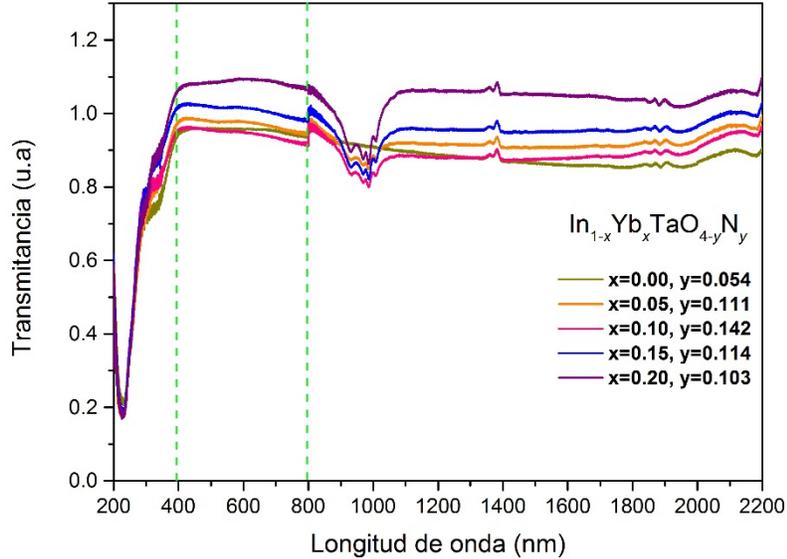


Gráfica 25. Espectros de transmitancias para la serie de compuestos $In_{1-x}Yb_xTaO_4$.



Gráfica 26. Espectros de transmitancias para la serie de compuestos $In_{1-x}Er_xTaO_{4-y}N_y$.





Grafica 27. Espectros de transmitancias para la serie de compuestos $In_{1-x}Yb_xTaO_{4-y}N_y$.

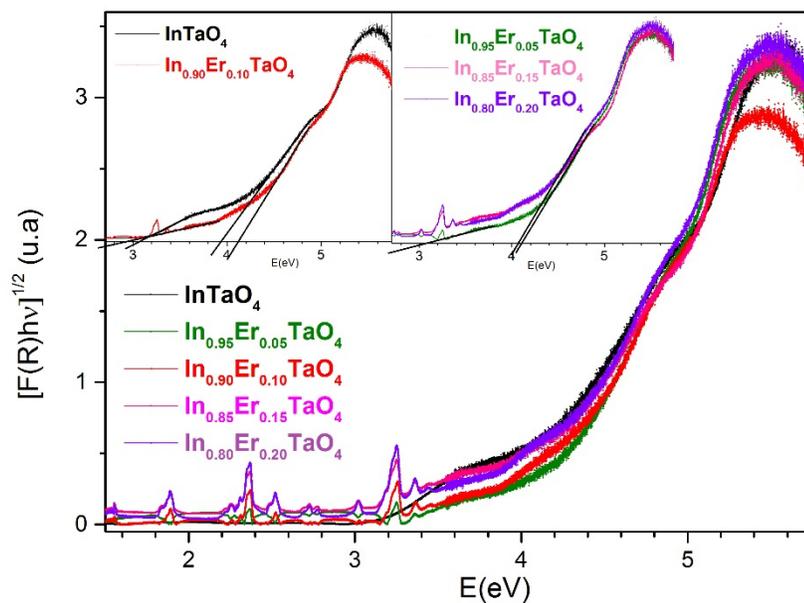
En las gráficas 24 y 25 se presentan los espectros de transmitancia para los compuestos $In_{1-x}TR_xTaO_4$, para los compuestos dopados con Er^{3+} (gráfica 24) se observan señales importantes en el intervalo de 400 a 800 nm, pero para los compuestos dopados con Yb^{3+} (gráfica 25) en el mismo intervalo de longitud de onda no se observan señales, lo que indicaría que no tienen actividad óptica en la región del visible.

En la gráfica 26 se muestra el comportamiento de la serie de los compuestos $In_{1-x}Er_xTaO_{4-y}N_y$ en los que se observan señales dentro del intervalo del visible que comprende de los 400 a los 800 nm. En cambio, para los compuestos con fórmula $In_{1-x}Yb_xTaO_{4-y}N_y$, gráfica 27, en el intervalo del visible del espectro electromagnético no se observan señales que indiquen que tengan actividad óptica en el intervalo de 400 a 800 nm.

Para determinar el valor de E_g para cada una de las series de los compuestos se realizan las gráficas de T_{auc} a partir de los datos obtenidos de transmitancias (T) en función de la longitud de onda (λ). El

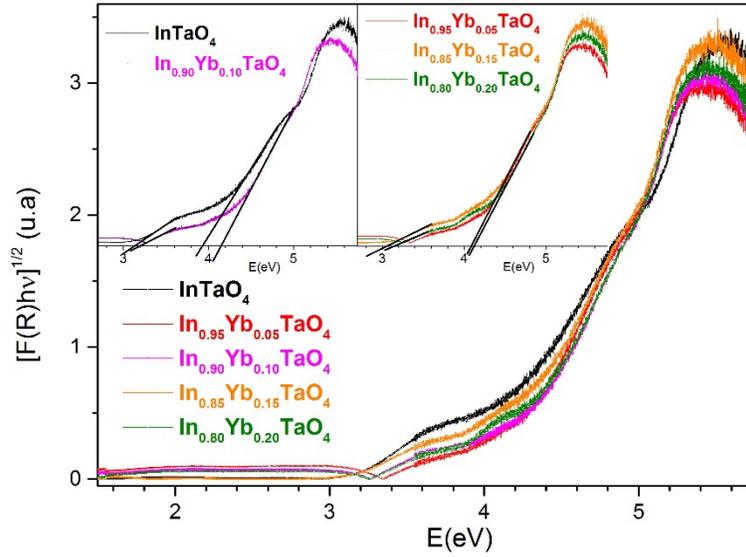


tratamiento de datos se realiza con el procedimiento descrito en el punto 6.4.

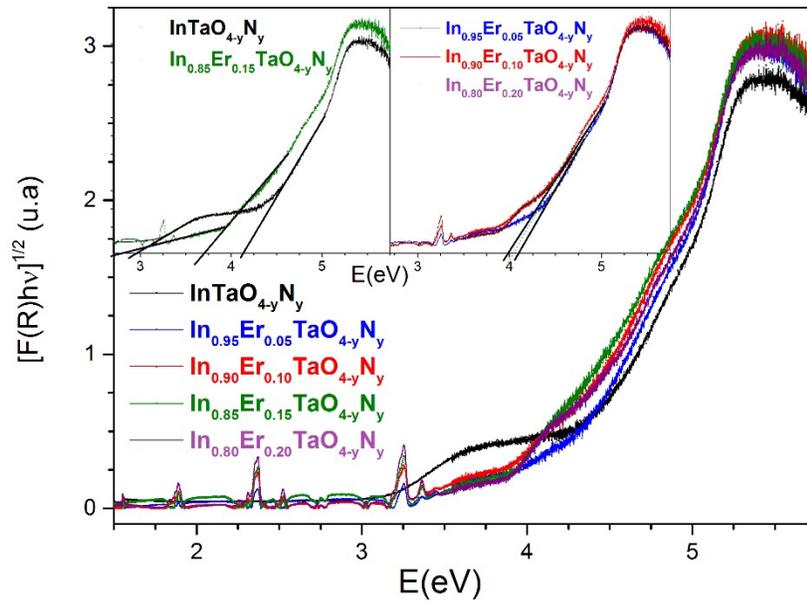


Gráfica 28. Gráficas de Tauc para la serie de compuestos con fórmula $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_4$.



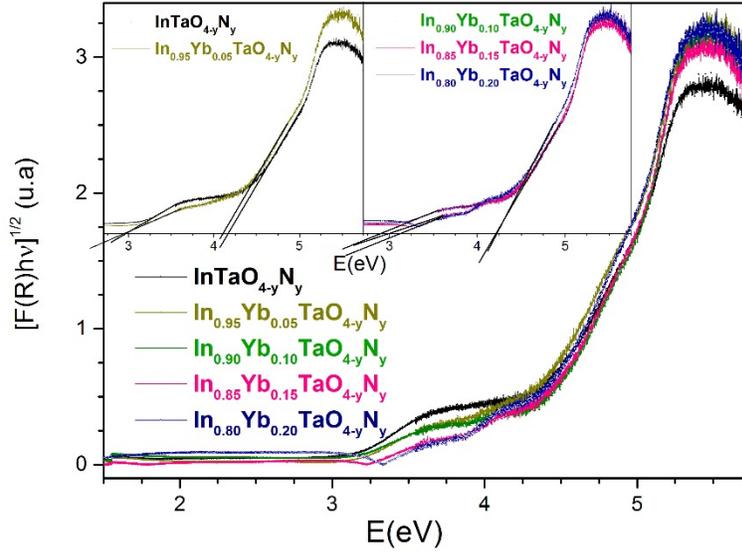


Gráfica 29. Gráficas de Tauc para la serie de compuestos con fórmula $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_4$.



Gráfica 30. Obtención de los valores de la brecha energética para la serie de compuestos con fórmula $\text{In}_{1-x}\text{Er}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.





Gráfica 31. Obtención de los valores de la brecha energética para la serie de compuestos con fórmula $\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$

En las tablas 30 y 31 se muestran los valores de la brecha energética para cada una de las series de compuestos $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$

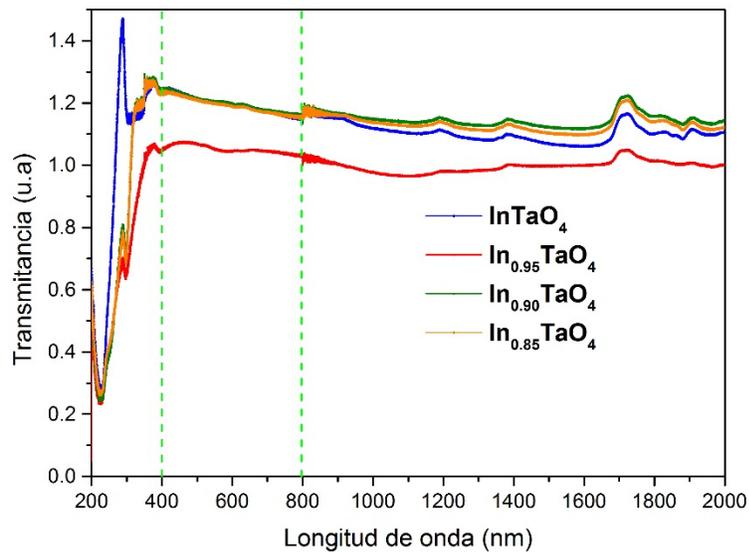
Compuesto	Brecha energética (eV)	Brecha energética de Urbach (eV)
InTaO_4	3.9	3.18
$\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_4$	4.12	3.0
$\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_4$	4.18	3.11
$\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_4$	3.9	3.15
$\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_4$	3.85	3.20
$\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_4$	4.14	3.18
$\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_4$	4.18	3.86
$\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_4$	4.17	3.0
$\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_4$	3.83	3.15

Tabla 30. Valores obtenidos para la brecha energética de la serie de compuestos $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_4$.



Compuesto	Brecha energética (eV)	Brecha energética de Urbach (eV)
$\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$	4.10	2.9
$\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{3.934}\text{N}_{0.066}$	4.09	3.10
$\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{3.913}\text{N}_{0.087}$	3.9	3.20
$\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{3.904}\text{N}_{0.096}$	3.79	3.0
$\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$	3.75	3.10
$\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{3.889}\text{N}_{0.111}$	4.7	3.0
$\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{3.858}\text{N}_{0.142}$	4.10	2.75
$\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{3.886}\text{N}_{0.114}$	4.8	2.9
$\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$	4.24	3.12

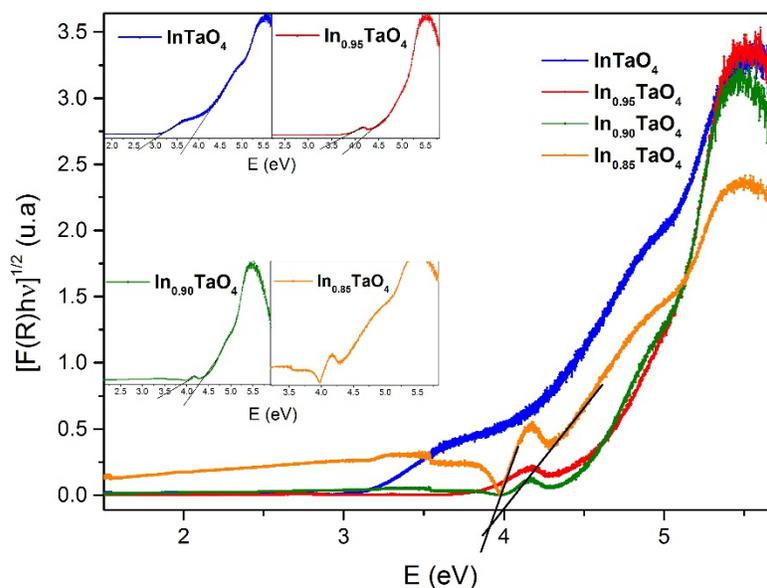
Tabla 31. Valores obtenidos para la brecha energética de la serie de compuestos $\text{In}_{1-x}\text{TR}_x\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.



Gráfica 32. Espectros de transmitancias para la serie de compuestos con la fórmula $\text{In}_{1-z}\text{TaO}_4$



En la gráfica 32 se muestran las señales de transmitancia para los compuestos con defectos, en el intervalo de 400 a 800 nm que corresponde a la región del visible del espectro electromagnético, se observan ligeras señales, con lo que se puede pensar que tengan actividad óptica. En la gráfica 33 es el resultado del tratamiento de datos de las transmitancias y longitud de onda mediante el punto 6.4.



Gráfica 33. Obtención de los valores de la brecha energética para los compuestos con defectos en su estructura.

Compuestos	Brecha energética (eV)	Brecha energética de Urbach (eV)
InTaO ₄	3.9	3.0
In _{0.95} TaO ₄	4.5	3.5
In _{0.95} TaO ₄	4.6	3.8
In _{0.85} TaO ₄	4.0	3.9

Tabla 32. Valores de la brecha energética para la serie de compuestos con fórmula In_{1-z}TaO₄.



En las tablas 30,31 se recopilaron los valores de las brechas energéticas principales y las de Urbach. Para la serie de los óxidos dopados con $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (precursores de los oxinitruros) se tienen valores de 3.83 a 4.18 eV para la primera brecha energética y que corresponde al intervalo del espectro electromagnético de 323.71 a 296.61 nm; mientras que para la brecha energética de Urbach se tienen valores de 3.0 a 3.86 eV, que corresponden al intervalo del espectro electromagnético de 413.28 a 321.2 nm y estos valores se encuentran en el ultravioleta y en el visible (color violeta). Para los oxinitruros se tienen valores de brecha energética principal de 4.24 a 4.10 eV, que corresponde al intervalo del espectro electromagnético de 292.41 a 302.40 nm y para la brecha energética de Urbach 3.20 a 2.9 eV que en el espectro electromagnético corresponde al intervalo de 387.45 a 427.53 nm y que también se encuentra en la región del ultravioleta y del visible.

Para los compuestos con vacancias se observa que el primer valor de la brecha esta alrededor de 4.0 eV, pero en la brecha energética de Urbach esos valores disminuyen para estar en valores alrededor de 3.0 a 3.9 eV, que corresponde a la región de UV-vis en un intervalo de 317.90 a 413.28 nm, que también se encuentra dentro del ultravioleta y el visible.



8.0 Conclusiones

8.1 Conclusiones para los oxinitruros

- I. Por medio de la reacción de amonólisis de los compuestos $In_{1-x}TR_xTaO_4$, se obtuvieron la serie de oxinitruros $In_{1-x}TR_xTaO_{4-y}N_y$, que se comprobó con el estudio de análisis elemental. Ya que la sustitución de nitrógeno por oxígeno no fue alta, puede sugerirse prolongar los tiempos de la reacción de amonólisis para obtener mejores resultados en términos del contenido de nitrógeno.
- II. Con el refinamiento de Rietveld se observa que la incorporación de nitrógeno en la estructura hay cambios modificaciones en la estructura pero aún se conserva la fase de $InTaO_4$ y por ello se aprecia un desplazamiento en las reflexiones de Bragg, hacia valores más bajos de 2θ .
- III. Mediante los espectros de transmitancias se confirma que los compuestos con fórmula $In_{1-x}Yb_xTaO_{4-y}N_y$ no presentan actividad en el intervalo del visible del espectro electromagnético, pero si en el intervalo del ultravioleta. Obteniendo las gráficas de $Tauc$ se determinó la energía de la brecha energética (E_g) y se tiene un valor menor para la brecha energética de Urbach debida al dopaje con Yb^{3+} , Er^{3+} y la incorporación de nitrógeno.

8.2 Tantalatos con vacancias catiónicos en la estructura

- I. Mediante el método de estado sólido convencional se logró la síntesis de los compuestos con defectos catiónicos en la estructura y que tienen como fórmula general $In_{1-z}TaO_4$.



-
-
- II. Con el refinamiento de los rayos-X experimentales y con el uso del método de Rietveld se confirma que se conserva la estructura original, ya que no hay cambios significativos en la estructura que es similar a la de InTaO_4 .
 - III. Por los espectros de transmitancia se puede observar ligeras señales en el intervalo del visible del espectro electromagnético. Una vez que se obtuvieron las gráficas de Tauc y se obtuvo el valor de la brecha energética (E_g) y la brecha energética de Urbach que tiene valores menores que la primera y en estos compuestos la brecha energética de Urbach es debida por las vacancias generadas.

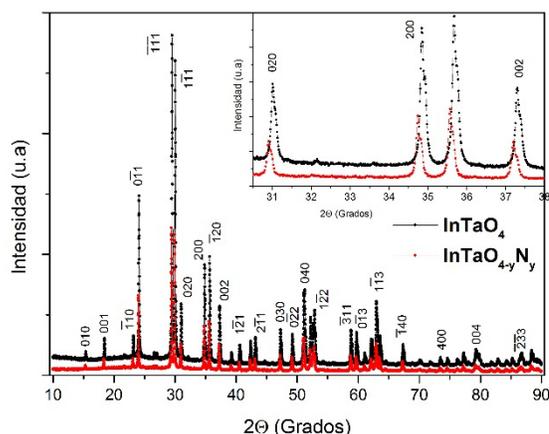
Como parte de este trabajo se logró la publicación de un artículo, **J. Cruz Puerto, C. Ramírez Carrillo, J. Puga Lechuga, P. de la Mora, G. Tavizón Alvarado (2020)**. "*Crystal Structure and optical absorption properties of Er and Yb doped InTaO_4 and $\text{InTaO}_{4-y}\text{N}_y$ as photocatalysts under visible light*". Chemical Physics Letters, 79 (1-11).



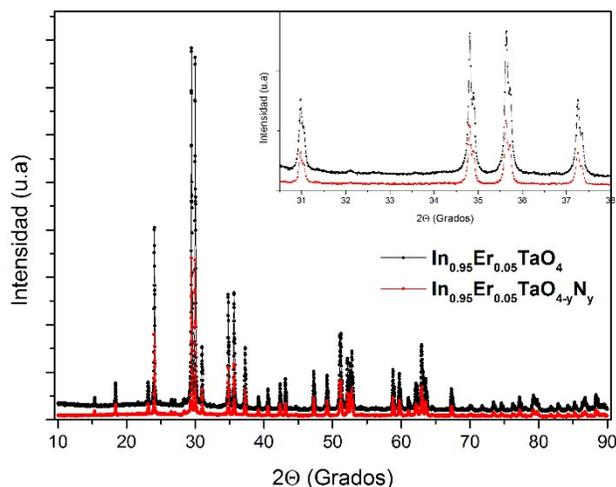
9.0 Apéndices

9.1 Rayos-X oxinitruros

En éste apéndice se muestran los difractogramas de los oxinitruros comparados con los óxidos precursores para observar los desplazamientos hacia ángulos 2θ menores.

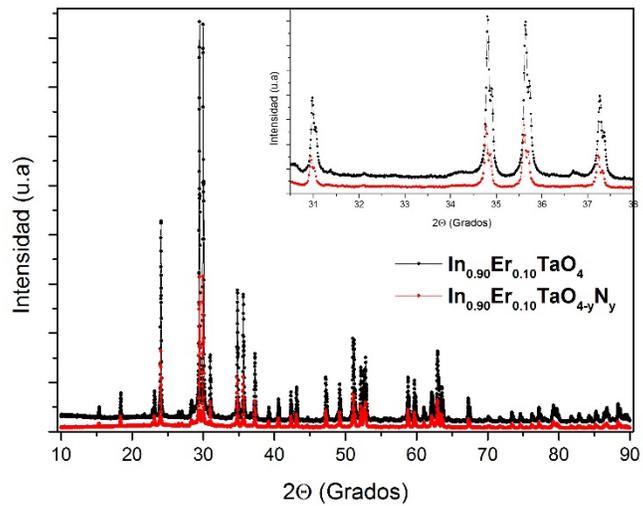


Gráfica 34. Comparación de rayos-X para los compuestos InTaO_4 y $\text{InTaO}_{4-y}\text{N}_y$.

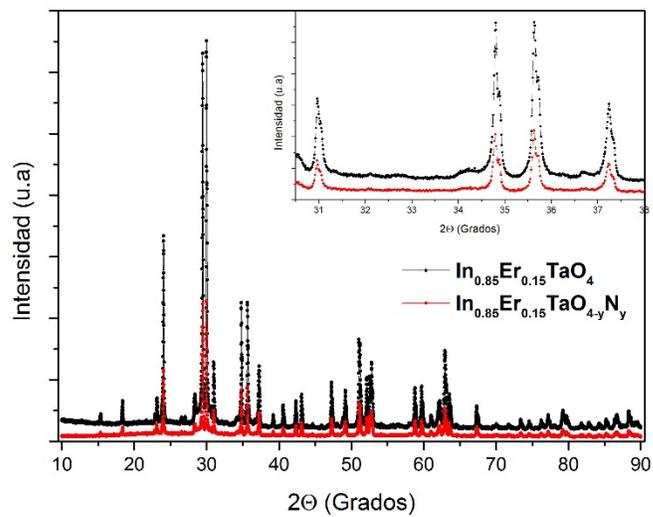


Gráfica 35. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.



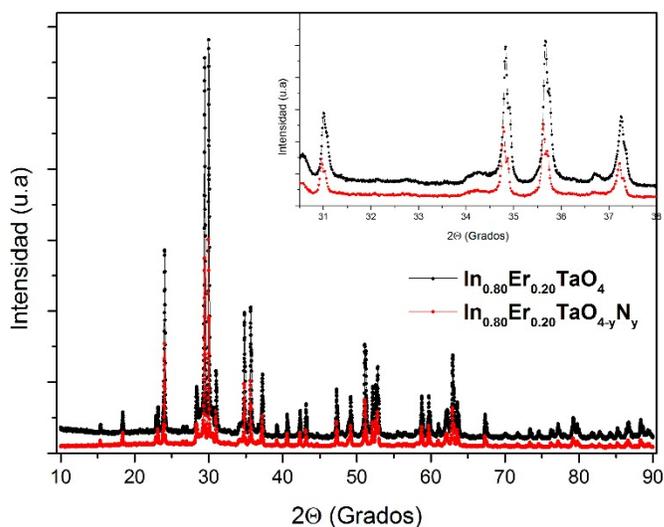


Gráfica 36. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.

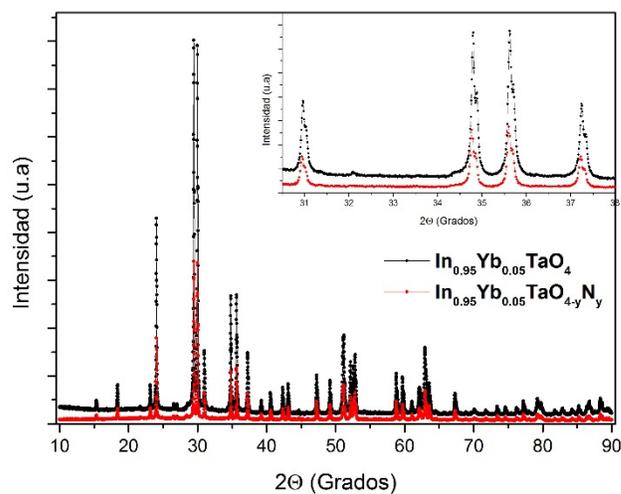


Gráfica 37. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.



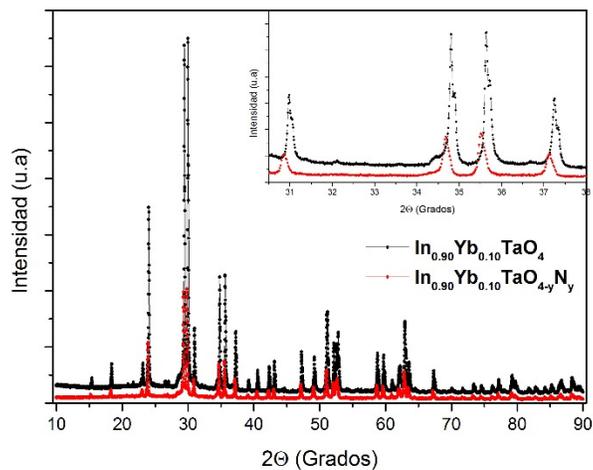


Gráfica 38. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.

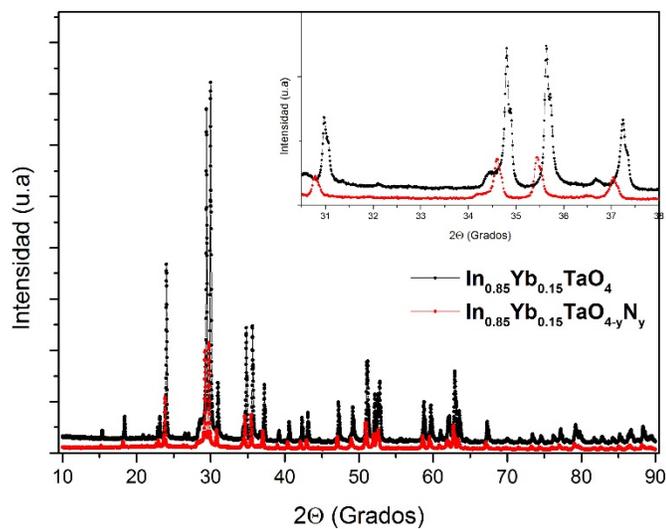


Gráfica 39. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.



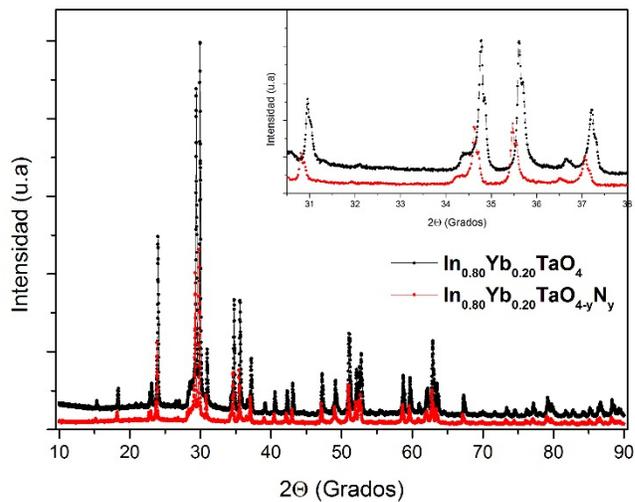


Gráfica 40. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.



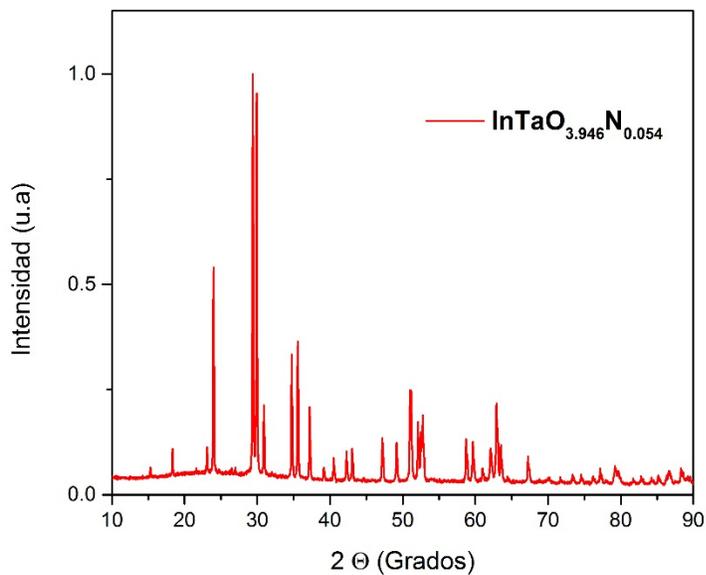
Gráfica 41. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.





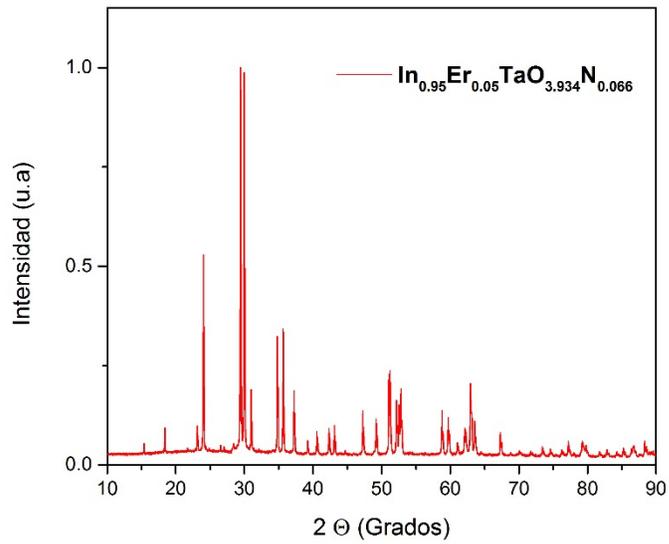
Gráfica 42. Comparación de rayos-X para los compuestos $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_4$ y $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{4-y}\text{N}_y$.

9.2 Rayos X normalizados de oxinitruros

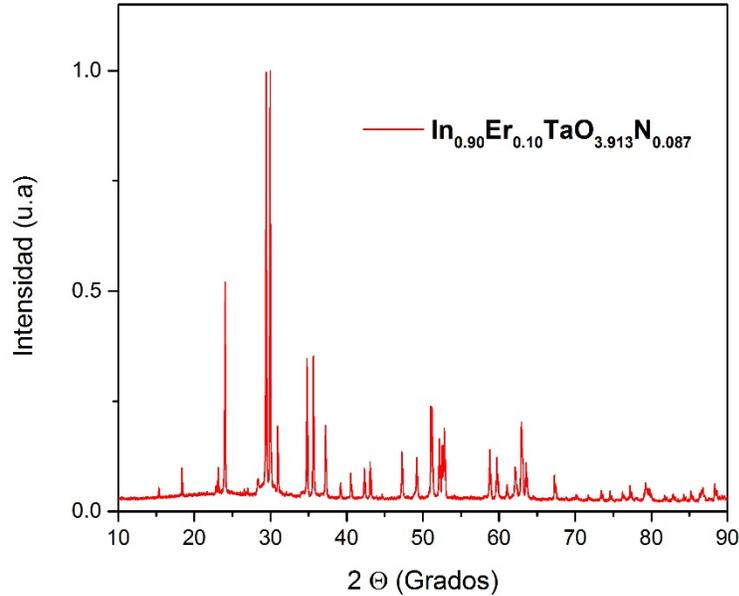


Gráfica 43. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{InTaO}_{3.946}\text{N}_{0.054}$.



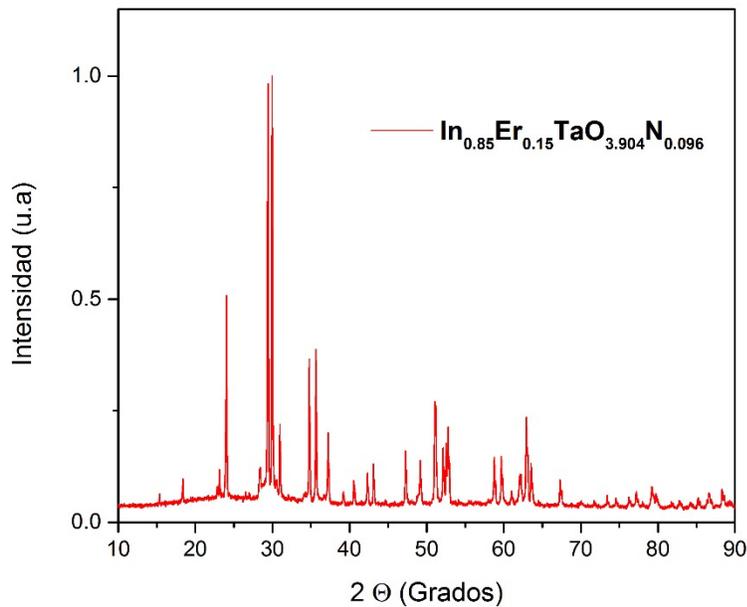


Gráfica 44. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{TaO}_{3.934}\text{N}_{0.066}$.

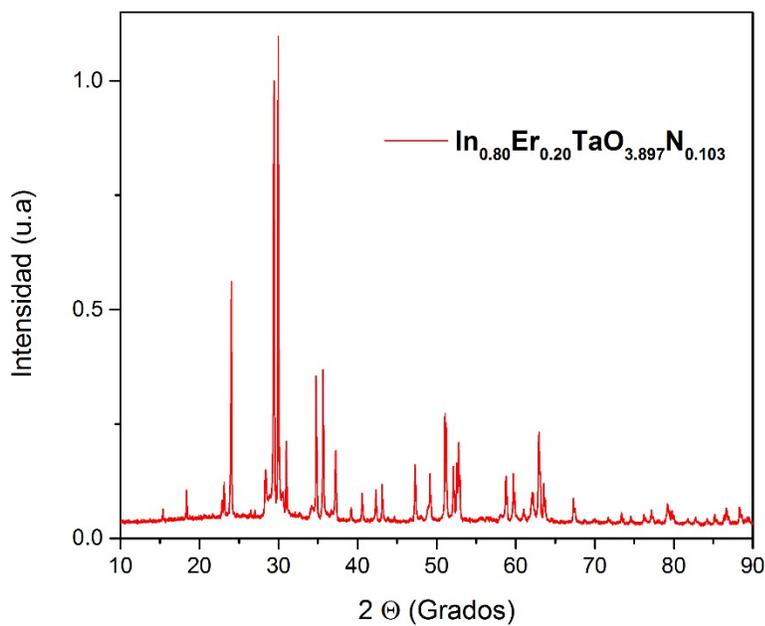


Gráfica 45. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Er}_{0.10}\text{TaO}_{3.913}\text{N}_{0.087}$.



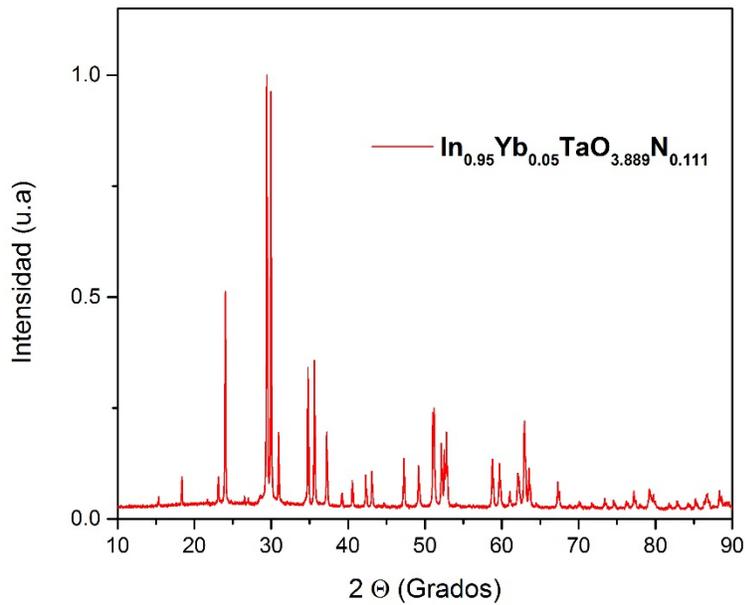


Gráfica 46. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Er}_{0.15}\text{TaO}_{3.904}\text{N}_{0.096}$.

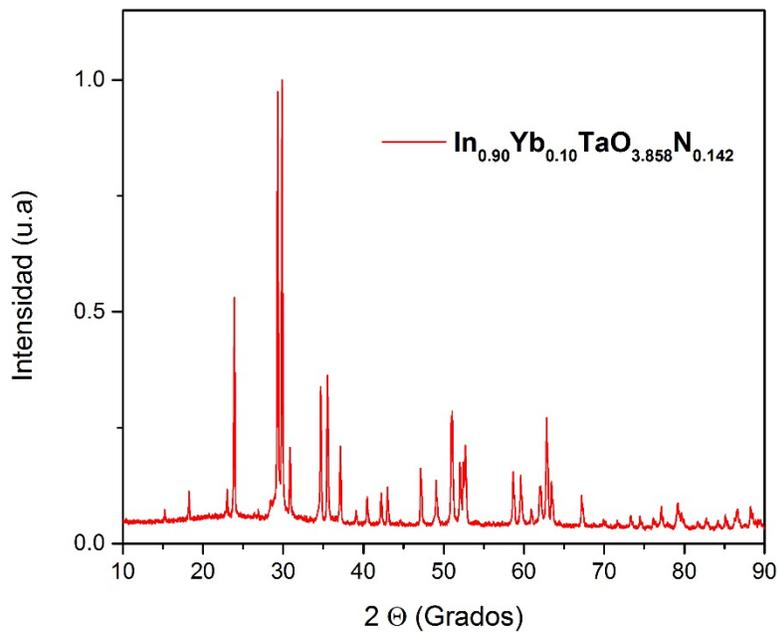


Gráfica 47. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Er}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.



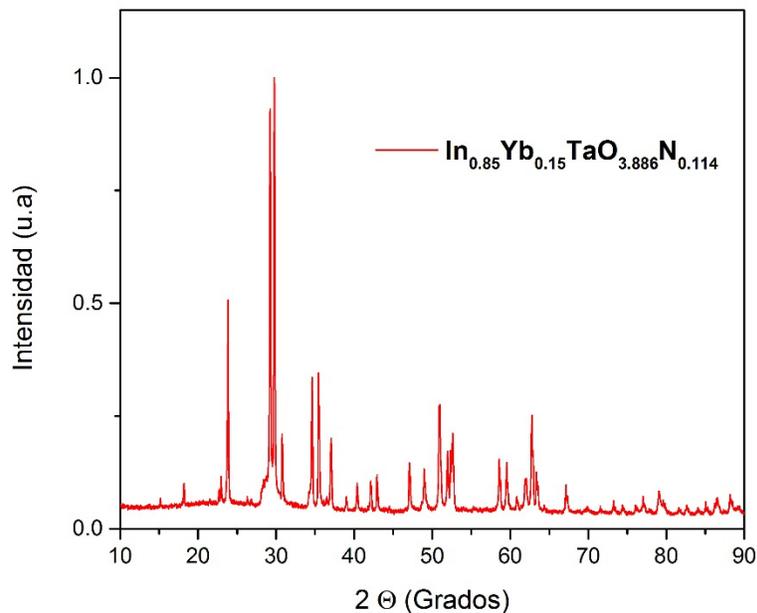


Gráfica 48. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{TaO}_{3.889}\text{N}_{0.111}$.

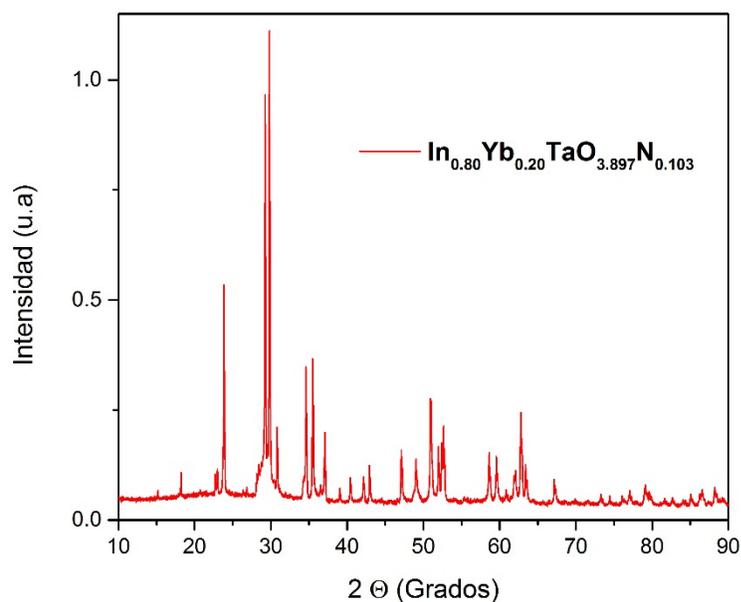


Gráfica 49. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.90}\text{Yb}_{0.10}\text{TaO}_{3.858}\text{N}_{0.142}$.



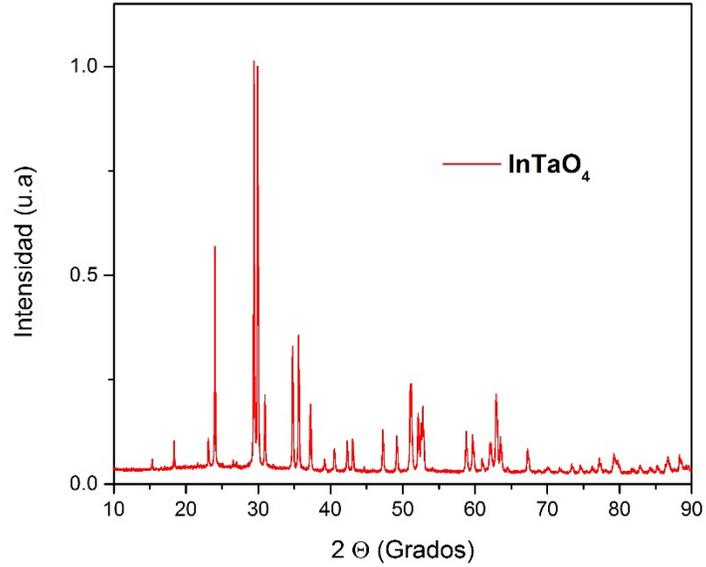


Gráfica 50. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{Yb}_{0.15}\text{TaO}_{3.886}\text{N}_{0.114}$.

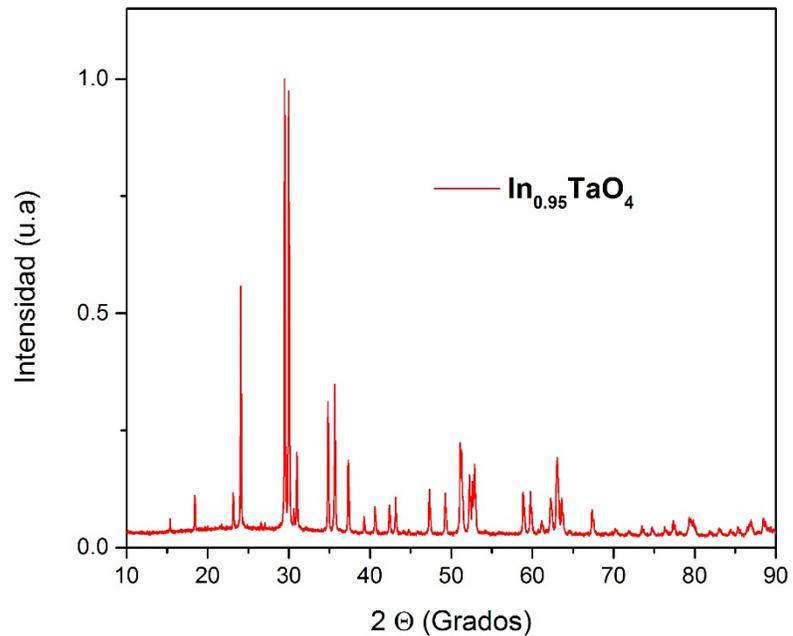


Gráfica 51. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{Yb}_{0.20}\text{TaO}_{3.897}\text{N}_{0.103}$.



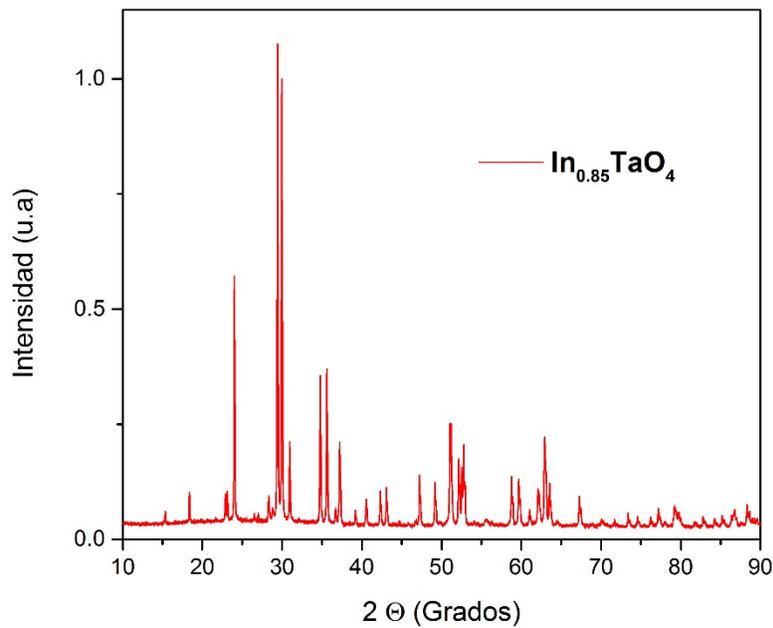


Gráfica 52. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto InTaO₄.

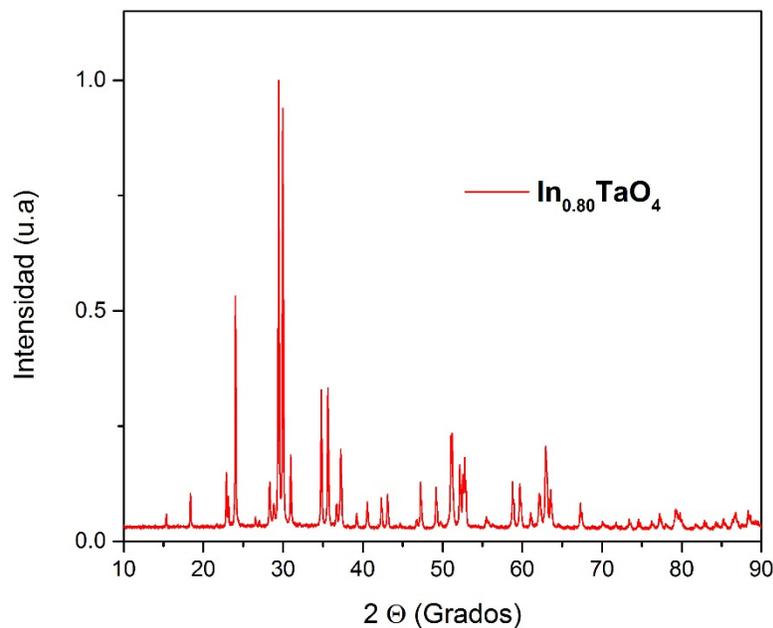


Gráfica 53. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto In_{0.95}TaO₄.





Gráfica 54. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.85}\text{TaO}_4$.



Gráfica 55. Normalización del patrón de difracción de rayos X experimental para el compuesto $\text{In}_{0.80}\text{TaO}_4$.



10. Referencias

A. Abdel-Wahab, A. H. Shirbini, O. Mohamed et al. (2017). "Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like TiO_2/Fe_2O_3 core-shell nanostructures". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 347 (186-198).

T. Beek, F. Weber, A. Bergmann et al. (2016). "Pharmaceuticals in the environment global occurrence and perspectives". Environmental Toxicology and Chemistry, 35 (823-835).

M. Akari, P. Aranda, C. Belver et al. (2018). "Reprint of ZnO/sepiolite heterostructural materials for solar photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater". Applied Clay Science, 160 (3-8).

J. Cruz Puerto, C. Ramírez Carrillo, J. Puga Lechuga, P. de la Mora, G. Tavizón Alvarado (2020). "Crystal Structure and optical absorption properties of Er and Yb doped $InTaO_4$ and $InTaO_{4-y}N_y$ as photocatalysts under visible light". Chemical Physics Letters, 79 (1-11).

X. Domènech, W. Jardim, M. Litter (2004). "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". Capítulo 1 (3-26).

L. Durán Flores, G. Fonthal (2003). "Estudio de la cola de Urbach en semiconductores cristalinos de brecha indirecta". Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad de Zulia, 26 (3-9).

J. Casabó i Gispert (2007). "Estructura atómica y enlace químico". Capítulo 13. Sólidos metálicos. Editorial Reverté.

G. Camps Valls, J. Espí López, J. Muñoz Marí. "Fundamentos de electrónica analógica. Editorial Retrieved (fecha de consulta 25 de febrero de 2020).



A. Hassanien, A. Aki (2015). "Influence of composition on optical and dispersion parameters of termally evaporated non-crystalline $Cd_{50}S_{50-x}Se_x$ thin films". Journal of Alloys and Compounds, 648 (280-290).

"Manual de operación del difractorómetro D8 ADVANCE Brucker". Laboratorio de investigaciones en nanociencia y nanotecnología. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, División de Materiales Avanzados (1-30) (fecha de consulta 26 de febrero de 2020).

J. M. Albella Martín (1993). "Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización". Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

R. López, R. Gómez (2012). "Band gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study". Journal of Sol-Gel Science and Technology, 61 (1-7).

W. M. M. Mahmoud, T. Rastogi, K. Kümmerer (2017). "Application of titanium dioxide nanoparticles as a photocatalyst for the removal of micropollutants such as pharmaceuticals from water". Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 6 (1-10).

A. C. Malingowski, P. W. Stephens, Q. Huang, P. G. Khalifah (2012). "Substitutional mechanism of Ni into wide band-gap semiconductor $InTaO_4$ its applications for water splitting activity in the wolframite structure type". Inorganic Chemistry, 51(6096-6103).

N. F. Mott, E. A. Davis (1970). "Conduction in non-crystalline systems V, conductivity, optical and photoconductivity in amorphous semiconductors". Philosophical Magazine, 22 (903-922).



Shimadzu Corp. "*Measurements of band gap in compound semiconductors. Band gap determination from diffuse reflectance spectra*". Application news (1-2).

X. Pan, X. Qiao (2019). "*Ecotoxicology and environmental safety influences of nitrite on paracetamol degradation in dielectric barrier discharge reactor*". Ecotoxicology and environmental Safety, 180 (610-615).

P. W. Atkins, L. Jones (2012). "*Principios de química: Los caminos del descubrimiento*". 5ª edición, Editorial Panamericana.

M. L. Ramón García, M. Ramón (2007). "*Introducción al método de Rietveld*". Centro de investigación en energía, UNAM, (34).

Y. Hugh, R. A. Freedman (2009). "*Física universitaria con física moderna*". Volumen 2. Editorial Pearson Education, (77-100).

M. Pérez, F. Torrades, J. A. García Hortal, J. Domènech, J. Peral (2002). "*Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions*". Applied Catalysis B: Environmental, 36 (63-74).

W. E. Vargas (2011). "*Difusión y absorción de luz en materiales no homogéneos: Modelo de Kubelka-Munk*". Óptica Pura y Aplicada, 44 (163-183).

W. L. da Silva, J. H. Z. dos Santos (2017). "*Ecotechnological strategies in the development of alternative photocatalysis*". Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 6 (63-68).

S. Wu, L. Zhang, J. Chen (2012). "*Paracetamol in the environmental and its degradation by microorganism*". Appl. Microbiol. Biotechnol. 96 (875-884).



J. Ye, Z. Zou (2005). "Visible light sensitive photocatalysts $In_{1-x}M_xTaO_4$ ($M= 3d$ transition metal) and their activity controlling factors". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (266-273).

V. Viano, O. Sacco, M. Matarangolo (2018). "Photocatalytic degradation of paracetamol under UV irradiation using TiO_2 -graphite composites". Catalysis Today, 315(230-236).

M. Espinosa Bosch, A. J. Ruiz Sánchez, F. Sánchez Rojas, C. Bosch Ojeda (2006). "Determination of paracetamol: Historical evolution". Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 42 (291-321).

S. N. Mane, S. M. Gadalkar, V. K. Rathod (2018). "Intensification of paracetamol (acetaminophen) synthesis from hydroquinone using ultrasound". Ultrasonics-Sonochemistry, 49 (106-110).

A. Dolgonos, T. O. Mason, K. R. Poeppelmeier (2016). "Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method". Journal of Solid State Chemistry, 240 (43-48).

Li J., Wu N. (2015). "Semiconductor based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review". Catalysis Science and Technology, 5(3) 1360-1384.

Gao M., Zhu L., Ong L., et al. (2015). "Structural design of TiO_2 -based photocatalysts for H_2 production and degradation applications". Catalysis Science and Technology, 5(10) 4703-4726.

Sharma A., Ahmad J., Flora S. J. S. (2018). "Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products". Environmental Research, 167 (223-233).

Donald R. Askeland (1998). "Ciencia e ingeniería de los materiales", México, 3^{ra} edición, International Thomson Editores.



Nayak M. K., Singh J., Singh B., et al. (2017). "Introduction to semiconductor nanomaterial and its optical and electronics properties". Chapter 1, Core-shell nanomaterial. Energy and Environmental Applications, (1-33).

Cornelius K., Cornelius S. Hurlbut (1998). "Manual de mineralogía". México 4^{ta} edición, Editorial Reverté.

James S. Fritz, George H. Schenk (1979). "Química analítica cuantitativa", México 3^{ra} edición, Editorial Limusa.

Robert E. Dinnebier, Andreas L., John S. O. Evans (2019). "Rietveld refinement. Practical powder diffraction pattern analysis using TOPAS". México 1^{ra} edición, Editorial DeGruyter.

L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, et al. (1999). "Rietveld refinement guidelines". Journal App. Cryst. 32 (36-50).

Kanakaraju D., Glass B. D. and Oelgemöller M. (2018). "Advanced oxidation process mediated removal of pharmaceuticals from water: A review". Journal of Environmental Management. 219 (189-207).

A. L. Ortiz, F. L. Cumbreira, F. Sánchez Bajo, et al. (2000). "Aplicación del método de Rietveld al análisis cuantitativo SiC sintetizado en fase líquida". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 39 (347-350).

Toby B. H. (2006). "R factors in Rietveld analysis: How good is enough?" Powder Diffraction 21 (10), 67-70.

Rietveld H. M. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". Journal of Applied Crystallography, 2 (2), 65-71.

