

Síntesis por el método Pechini y caracterización estructural, óptica y termoelectrica de CuAlO₂

Pechini method synthesis and structural, optical and thermoelectric characterization of CuAlO₂

C. Estrada-Moreno*, F. Caballero-Briones

Materiales y Tecnologías para Energía Salud y Medio Ambiente, CICATA Altamira, Instituto Politécnico Nacional Altamira, Tamaulipas, 89600, México.

C. Guarneros-Aguilar

CONACYT-Instituto Politécnico Nacional, Materiales y Tecnologías para Energía Salud y Medio, CICATA Altamira Altamira, Tamaulipas, 89600, México.

M. Pacio-Castillo

Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla Puebla, Puebla, 72520, México.

(Received: April 17th, 2017; Accepted: September 7th, 2017)

El aluminato de cobre (CuAlO₂) es un material termoelectrico semiconductor tipo-p, que cristaliza en fase delafosita a temperatura de 1100 °C. En este trabajo se sintetizaron dos muestras por el método Pechini y se calcinaron por dos procedimientos diferentes para determinar el efecto de la historia térmica en la formación de las fases y en las propiedades termoelectricas. La muestra M1 se calcinó a 1100 °C después de un tratamiento térmico a 550 °C y la muestra M2 se calcinó a 1100 °C sin tratamiento térmico previo. La estructura cristalina de los materiales obtenidos se analizó por difracción de rayos X y el ancho de banda prohibida se obtuvo por el método de Kubelka-Munk a partir de los espectros de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible. En la muestra M1 se tiene una mezcla de fases, espinela y delafosita y en la M2 se observa una mezcla de Al₂O₃ y delafosita. Se midió la conductividad eléctrica, la densidad de portadores y la movilidad de la muestra M2 por efecto Hall a temperatura ambiente, así como la conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck en un intervalo de temperaturas de 100 °C a 800 °C, confirmándose que las dos muestras son semiconductores tipo-p y que la conductividad ocurre por polarones pequeños. Se demuestra que las rampas de temperatura y pre tratamiento térmico tienen un efecto en la formación de fases secundarias, lo que afecta directamente las propiedades termoelectricas del material.

Copper aluminate (CuAlO₂) is a p-type semiconducting thermoelectric material that crystalize in delafosite phase at a temperature of 1100 °C. In this work, two samples were synthesized by Pechini method and calcined using two different procedures in order to determine the effect of thermal history on the phase formation and the thermoelectric properties. Sample M1 was calcined at 1100 °C after a thermal treatment at 550 °C and the sample M2 was calcined at 1100 °C without previous treatment. Crystalline structure of obtained materials was analyzed by X-ray diffraction and bandgap energy obtained from Kubelka-Munk method applied to UV-Vis diffuse reflectance spectra. In sample M1 a mixture of spinel and delafosite phases was obtained and in sample M2 a mixture of Al₂O₃ and delafosite. Electrical conductivity, carrier density and Seebeck effect were measured from 100 °C to 800 °C, confirming that both samples are p-type semiconductors and their conductivity occurs from small polarons. It is shown that temperature ramp and pre-treatment affect the formation of secondary phases, which has a direct effect on thermoelectric properties of the material.

Introducción

En la actualidad, se han realizado muchos estudios buscando alternativas viables de generación de energía eléctrica a partir de la recuperación directa del calor residual, por ejemplo, a través del efecto Seebeck (S) de conversión termoelectrica (TE) [1,2]. El efecto Seebeck sucede cuando se aplica un gradiente de temperatura (ΔT) a un par de materiales termoelectricos; los portadores de carga en el extremo caliente tienden a difundirse hacia el extremo frío, produciendo un potencial electrostático (ΔV) [3]. Entre los materiales termoelectricos inorgánicos con mayor eficiencia que existen actualmente, se encuentran Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ entre otros, con eficiencias de conversión de aproximadamente el 10 %. Sin embargo, los precursores son tóxicos, escasos en

la naturaleza, se oxidan fácilmente y son inestables a altas temperaturas, por lo que se buscan materiales que superen estas desventajas y tengan eficiencias comparables.

Entre los materiales que se han estudiado, los óxidos metálicos de la familia de las delafositas como CuAlO₂ y CuFeO₂, han llamado la atención por su fácil síntesis, están constituidos por elementos abundantes en la naturaleza, tienen conductividad eléctrica dependiente de la temperatura, son estables a temperaturas superiores a 1000 °C y tienen eficiencias de conversión termoelectrica que pueden incrementarse mediante dopaje [4,5]. En este trabajo se sintetizaron polvos de CuAlO₂ por el método de Pechini, utilizando como precursores CuCl₂ y Al₂Cl₃. El origen del método se remonta a la patente Pechini de 1967, donde se reportó un método para la fabricación de películas

* carito8123@hotmail.com

delgadas capacitores usando ácidos orgánicos multifuncionales capaces de quelar iones metálicos en complejos estables y un diol que sirve como un solvente durante el paso de la formación del complejo que, posteriormente, participa en la reacción de poli esterificación para formar una red polimérica tridimensional con la incorporación de una mezcla de complejos metálicos a escala atómica, lo que permite la síntesis de óxidos complejos y estequiometrias controlables a tiempos de calcinación menores, comparados por ejemplo, con la síntesis en estado sólido [6,7]. En este trabajo se estudia el efecto de la historia térmica de dos materiales calcinados a 1100 °C sobre sus propiedades termoeléctricas.

Metodología

Para realizar la síntesis, se mezclaron 6.93 gr de CuCl_2 y 6.87 gr de AlCl_3 para tener una proporción molar nominal Cu:Al de 1:1; a la mezcla se agregaron 6 mL de etilenglicol y 50 mL de etanol para disolver los componentes con calentamiento y agitación constante. Al alcanzar 75 °C se agregaron 9.89 gr ácido cítrico y se continuó agitando durante 4 h hasta que la mezcla de citrato bimetalico queda casi seca. Finalmente, la mezcla se secó a 250 °C en una estufa de calentamiento durante 3 h.

Se prepararon dos muestras con la misma composición inicial, pero se varió el tratamiento térmico a que se sometió cada una para estudiar el efecto en las propiedades del

compuesto final. La muestra M1 se calentó desde 250 °C hasta 550 °C en intervalos de 100 °C cada 30 min; una vez alcanzados los 550 °C, se dejó a esta temperatura durante 3 h para finalmente realizar la calcinación a 1100 °C por 6 h. La muestra M2 se llevó a calcinación directa a 1100 °C durante 6 horas, con una rampa de calentamiento de 36.6 °C/min [8].

La caracterización estructural se realizó por difracción de rayos X (XRD) en un difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) a 30 kV y 25 mA, en la geometría de Bragg-Brentano. Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) se adquirieron en un microscopio FEI SCIOS operando a 2 kV. La reflectancia difusa se evaluó en un espectrofotómetro ultravioleta-visible Evolution 600 calibrado con un estándar Spectralon, con un paso de 0.1 nm en un rango espectral de 200 – 1100 nm. Se realizó la caracterización eléctrica de los materiales mediante efecto Hall a temperatura ambiente, en un equipo Ecopia HMS-5300. La caracterización termoeléctrica se realizó en un equipo SBA 458 Nemesis (Netzsch) con purga de N_2 (10 mL/min) en un rango de 100 - 800 °C con un incremento de temperatura de 5 K/min y una corriente de 0.05 A.

Resultados y discusión

Caracterización estructural

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las muestras M1 (Figura 1a) y M2 (Figura 1b), respectivamente. En el difractograma de la muestra M1 se aprecian picos correspondientes a las fases espinela (CuAl_2O_4) y delafosita (CuAlO_2). El CuAlO_2 presenta una estructura romboédrica cuyo grupo espacial es $R\bar{3}m$ (166); dichos datos se obtienen de la carta cristalográfica 01-075-2357. La primera señal característica de esta estructura cristalina es el plano (006) y el pico más intenso, correspondiente al plano (101), se observa en 36.69 ° en el ángulo 2θ . La fase espinela tiene una estructura cúbica centrada en las caras, con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227); la señal más intensa corresponde al plano (311) ubicado en $2\theta = 36.86^\circ$ y la carta cristalográfica correspondiente a este material es la 00-033-0448. En el difractograma de la muestra M2 (Figura 1b) se observan los picos correspondientes a la fase delafosita (CuAlO_2) y al óxido de aluminio (Al_2O_3). Con base a estos resultados, se realiza un análisis del diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ reportado en [9] y que se presenta en la Figura 2. Dependiendo de la composición del sistema, éste puede evolucionar a la fase única CuAlO_2 ($\approx 42 \text{ wt\% Al}_2\text{O}_3$) o a mezclas de fases $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuAlO}_2$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 42 \text{ wt\%}$) o $\text{CuAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 42 \text{ wt\%}$). A temperaturas menores de 1000 °C, el diagrama de fases puede representarse como $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ y en el rango de 800 – 1000 °C, el sistema tiene como componente principal la fase espinela (CuAl_2O_4). Del mismo modo que para el CuAlO_2 , se presentan mezclas $\text{CuO} + \text{CuAl}_2\text{O}_4$ cuando $\text{Al}_2\text{O}_3 < 58 \text{ wt\%}$ y $\text{CuAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$ cuando $\text{Al}_2\text{O}_3 > 58 \text{ wt\%}$ en la composición del sistema [10].

En el caso de las muestras M1 y M2, preparadas con la misma composición nominal, la composición de fases observada puede atribuirse a la historia térmica. La muestra

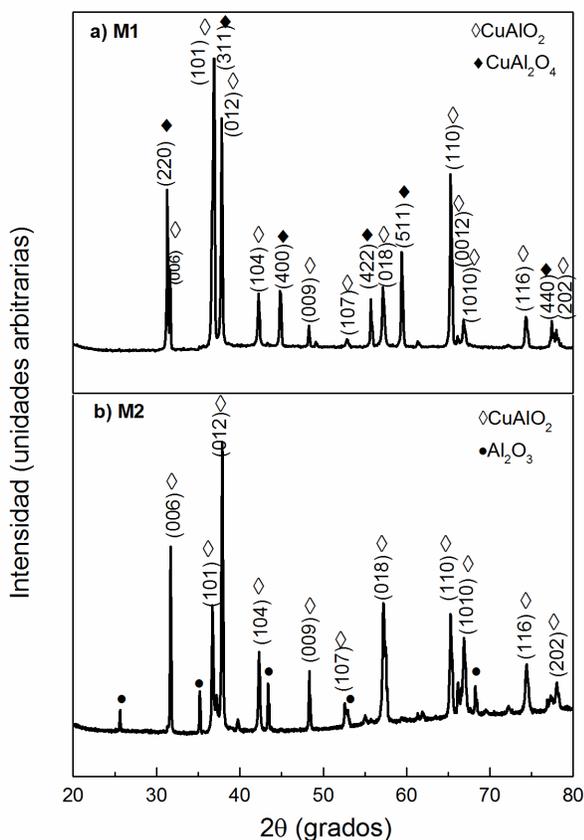


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-X de las muestras a) M1, con tratamiento térmico y b) M2, sin tratamiento térmico.

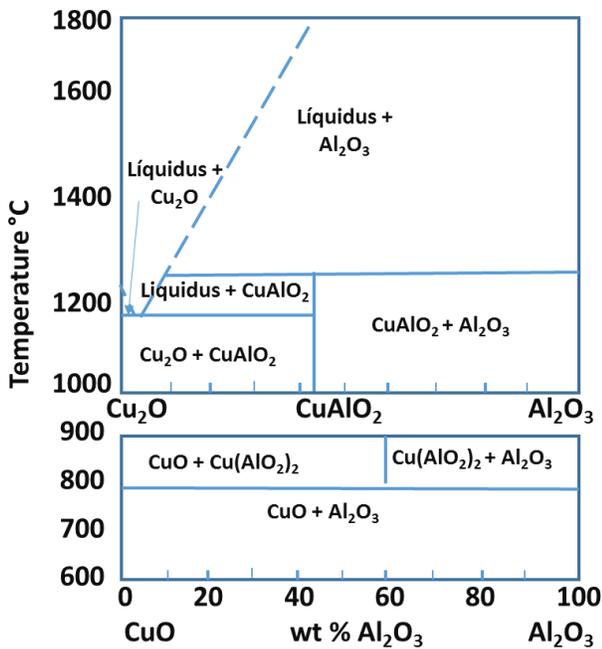


Figura 2. Diagrama de fases de CuO-Al₂O₃ (Adaptado de [9]).

M1 se calentó por etapas sucesivas desde 250 °C a 550 °C antes de calcinarse a 1100 °C y la fase ternaria de Cu-Al-O es la espinela, que pese a no ser termoeléctrica, tiene importantes aplicaciones en fotocatalisis [9]. La muestra M2 se llevó directamente a 1100 °C obteniéndose como fase ternaria de Cu-Al-O la delafosita. Ubicando los materiales obtenidos en el diagrama de fases presentado en la Figura 2, es interesante notar que, pese a que las fases presentes en M2 corresponden a un contenido de Al₂O₃ > 42 wt%, la composición nominal 1:1 Cu:Al corresponde a ≈ 30 wt% de Al₂O₃. Esta composición inicial se fijó para procurar que en la mezcla final de fases obtenida al calcinar hubiera, además de la delafosita, un exceso de Cu₂O en lugar de un exceso de Al₂O₃, ya que el primero es soluble en HNO₃ y el segundo no, con lo que hubiera podido purificarse la fase CuAlO₂. La composición de fases obtenida se atribuye a que durante el tratamiento térmico se observó una pérdida importante de CuCl₂, lo que posiblemente desplazó el equilibrio hacia un mayor contenido de Al₂O₃ que el nominal. Esta pérdida de CuCl₂ también se observó durante el pre tratamiento de la muestra M1 a 550 °C, aunque es posible que conforme la muestra se calcinó a 1100 °C, el Cu₂O formado durante el pre tratamiento reaccionara con el Al₂O₃ para formar CuAlO₂, de ahí la presencia de ambas fases de óxidos de Cu y Al, delafosita y espinela, en la muestra M1.

Morfología

Las imágenes de SEM de las muestras M1 y M2 se presentan en la Figura 3. En la imagen correspondiente a la muestra con pre-tratamiento térmico (Figura 3a), se observan estructuras poliédricas, con límites de grano bien definidos, tamaños de partícula muy variados, lo cual posiblemente se debe al proceso de molienda del material, por lo que no se observa una morfología definida, aunque los granos tienen facetas que sugieren alta cristalinidad como también indican

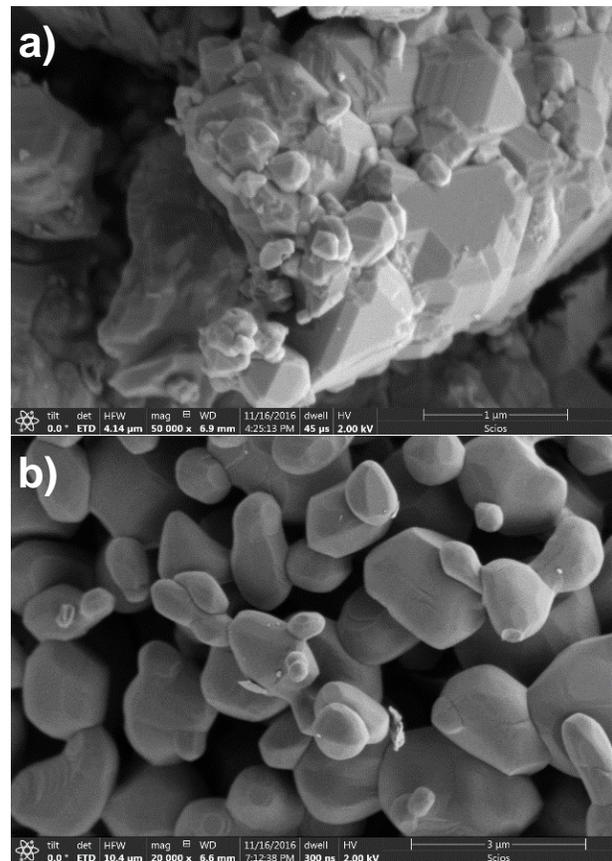


Figura 3. Micrografías electrónicas de a) M1 con pretratamiento térmico y b) M2 sin pretratamiento térmico.

los difractogramas. La morfología de la muestra M2 (Figura 3b), que corresponde a la mezcla de fases de CuAlO₂ y Al₂O₃, presenta un tamaño de grano más homogéneo de forma semioctaédrica, con planos cristalinos bien definidos y facetas.

El tamaño de cristalita de ambas muestras se calculó utilizando la ecuación de Scherrer [11] a partir de los resultados de difracción de rayos X. La muestra M1 presenta un tamaño de cristalita de 430 nm para CuAlO₂ sobre el plano (012) y de 599 nm para CuAl₂O₄ en el plano (220). Al comparar estos resultados con los obtenidos de la imagen SEM, se puede observar que si hay partículas con ese tamaño; sin embargo, los tamaños varían desde unos cientos de nanómetros hasta de 1 μm. En la muestra M2, el tamaño de cristalita calculado es de 472 nm para el plano (012) del CuAlO₂, mientras que en las imágenes de SEM se pueden observar tamaños de partícula mayor que para la M1, desde 0.5 a 3 μm aproximadamente.

Caracterización Óptica

La espectroscopia de reflectancia difusa localiza las principales regiones de absorción y proporciona información sobre la energía, el ancho y la intensidad de las bandas de absorción [12]. El CuAlO₂ y el CuAl₂O₄ son semiconductores de ancho de banda (E_g) indirecto, por lo que para calcular E_g , se utiliza la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (1)$$

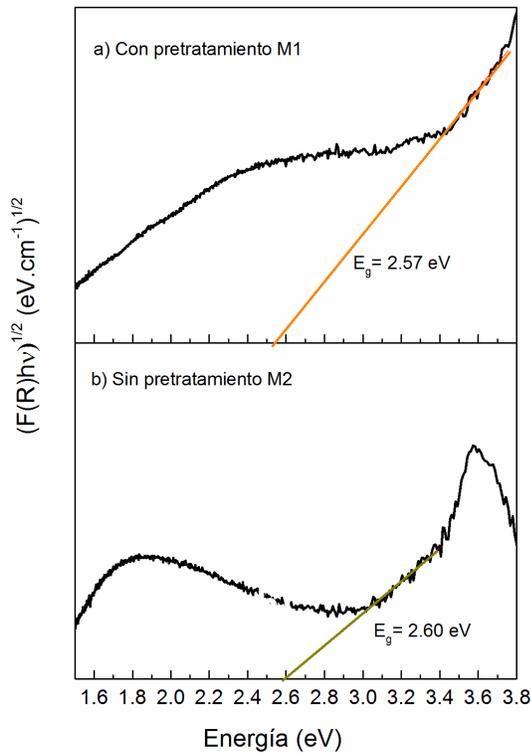


Figura 4. Representación gráfica del método de K-M para el cálculo de E_g , para las muestras a) con tratamiento térmico y b) sin tratamiento térmico.

Donde R es la reflectancia difusa, k es el coeficiente de absorción molar y s es el coeficiente de dispersión [13,14]. La ecuación de Kubelka-Munk crea una relación lineal para la intensidad espectral relativa a la concentración de la muestra (asume una dilución infinita de la muestra en una matriz no absorbente, un coeficiente de dispersión constante y una capa de muestra "infinitamente gruesa"). Una vez realizado el cálculo de $F(R)$, que es proporcional al coeficiente de extinción (α), se grafica $(F(R) \cdot hv)^n$ contra hv , tomando $n = 1/2$ para transiciones indirectas. El ancho de banda prohibida (E_g), se determina por la extrapolación de la porción lineal de $(F(R) \cdot hv)^n$ contra hv al eje de energía a $(F(R) \cdot hv)^n = 0$ [15].

En la Figura 4 se presenta el cálculo de E_g para ambas muestras. En el espectro de la muestra M1 se observa un ancho de banda prohibida de 2.57 eV y para la muestra M2, se observa una banda de absorción en 2.60 eV, que se atribuye a la fase delafosita con estructura romboédrica, cuyos valores reportados están entre 2.1 eV y 2.97 eV [16,17,18]. Por lo tanto, en los valores obtenidos de ancho de banda prohibida, no se tiene un efecto considerable al aplicar un tratamiento térmico intermedio en las muestras.

Caracterización termoeléctrica

Para realizar la caracterización termoeléctrica del material, la muestra en polvo se comprimió en pastillas de 1 cm² y 7 mm de espesor usando una prensa hidráulica de 3 Ton. La conductividad eléctrica y el coeficiente Seebeck se midieron simultáneamente entre 100 y 800 °C. En la Figura 5 se presentan los resultados de conductividad eléctrica y coeficiente Seebeck de las muestras M1 y M2. Para ambas

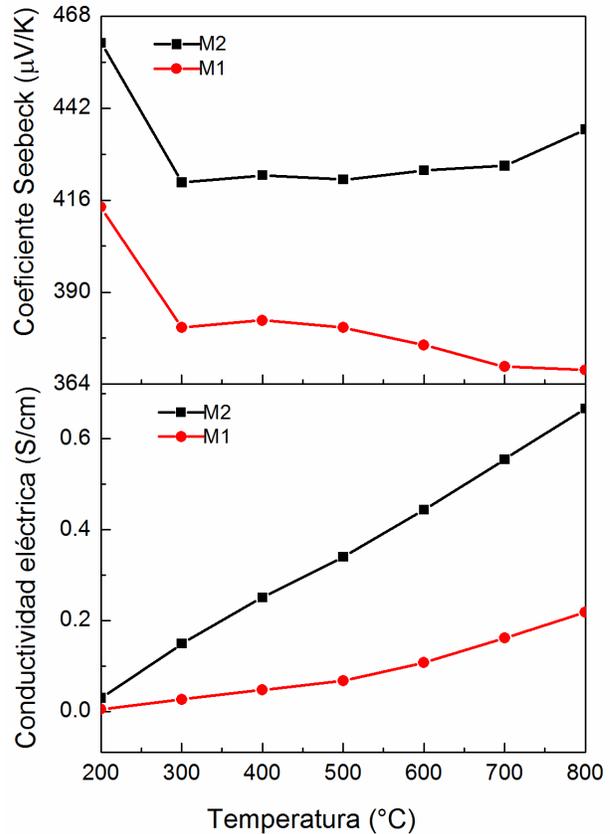


Figura 5. Caracterización termoeléctrica de las muestras M1 con pretratamiento térmico y M2 sin pretratamiento.

muestras la conductividad eléctrica presenta una dependencia lineal con la temperatura, siendo éste el comportamiento normal de un material semiconductor, ya que conforme se incrementa la temperatura, también se incrementa la concentración de portadores de carga, y por lo tanto la conductividad del material. Sin embargo, el comportamiento de cada muestra es diferente, ya que en el caso de la muestra M1 se observa un incremento lineal de la conductividad entre 200 y 500 °C, pero a partir de 500 °C se observa un cambio en la pendiente que se puede atribuir a una descomposición o cambio en la fase espinela; por el contrario, la conductividad de la muestra M2 se incrementa linealmente en todo el rango de medición [8].

En cuanto a los resultados obtenidos de coeficiente Seebeck, se observan valores positivos, confirmando que se trata de un semiconductor tipo p, es decir la conducción se lleva a cabo por medio de huecos. La muestra M2 presenta mayor coeficiente Seebeck en todas las temperaturas de medición en comparación con la muestra M1, lo se debe a que está compuesta mayormente por la fase delafosita. En ninguna muestra se observa una dependencia del coeficiente Seebeck con la temperatura, en el rango entre 300 - 700 °C, lo que sugiere conductividad por polarones pequeños [19].

Los valores del coeficiente Seebeck y conductividad eléctrica son menores a los valores reportados por Yanagiya *et al.* [20], lo que se atribuye a las fases secundarias presentes en ambas muestras: en el caso de la M1 la espinela no es termoeléctrica y en la M2 el óxido de aluminio es aislante,

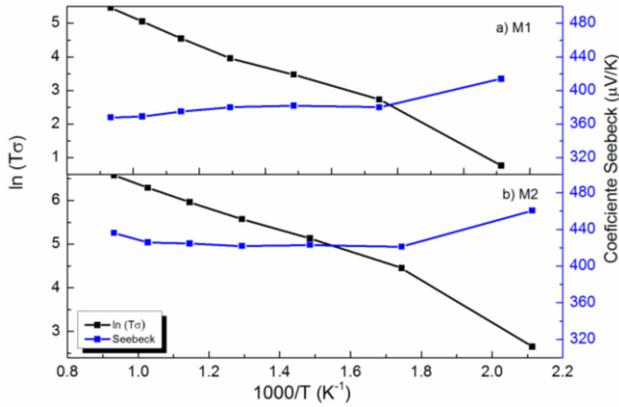


Figura 6. Gráfico de Arrhenius para las muestras a) M1 con pretratamiento térmico y b) M2 sin pretratamiento térmico.

por lo que dependiendo del contenido de impurezas o fases secundarias, las propiedades conductoras se verán afectadas por una reducción en la movilidad.

En la Figura 6 se presentan los diagramas de Arrhenius, S y $\ln(T\sigma)$ contra $1000/T$, respectivamente, donde S es el coeficiente Seebeck, σ la conductividad eléctrica y T la temperatura en K. Se observa que el coeficiente Seebeck es independiente de la temperatura, lo que confirma la conducción por polarones pequeños [19]. En un polaron, el electrón se asienta en un pozo potencial resultante de los desplazamientos iónicos que creó. En algunos materiales, la forma y la fuerza de este pozo potencial es tal, que el electrón puede ser confinado a un volumen de aproximadamente una celda unitaria o menos, lo que se conoce como un polaron pequeño [21]. En los resultados de conductividad eléctrica se observa una dependencia lineal inversa con $1000/T$, a partir de la pendiente obtenida de $\ln(T\sigma)$ vs $1000/T$ se calculó la energía de activación E_a , la cual es la mínima cantidad de energía requerida para iniciar el proceso de conducción [19].

Realizando el ajuste lineal en la gráfica de Arrhenius, se obtuvieron los valores de la pendiente $m = 2.58$ y del intercepto $b = 8.94$. Estos valores se sustituyeron en la fórmula siguiente:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

donde σ es la conductividad, E_a la energía de activación y k la constante de Boltzman que es igual a 8.6173×10^{-5} eV/K.

Al linealizar la ecuación (2) se obtiene la siguiente expresión de la forma $y = b + mx$:

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma - \frac{E_a}{kT} \quad (3)$$

De la formula anterior $m = E_a/k$ y $x = 1/T$. Por lo tanto, al despejar la energía de activación se obtienen los valores siguientes: $E_a = 0.28$ eV para muestra M1 y $E_a = 0.22$ eV para la muestra M2. El valor de energía de activación obtenido para la muestra M2 de CuAlO_2 , se encuentra dentro del intervalo de valores reportado en [19]. En el caso de la muestra M1 el valor está por encima de lo calculado para CuAlO_2 , lo que se atribuye a la presencia de CuAl_2O_4 .

Por otra parte, a través de efecto Hall se mide la densidad, resistividad y movilidad del portador mayoritario, a una temperatura dada o en función de la temperatura para extraer

Tabla 1. Propiedades eléctricas de la muestra M2 obtenidas por efecto Hall a temperatura ambiente.

| Muestra | σ (S/cm) | μ (cm^2/Vs) | ρ ($1/\text{cm}^3$) |
|---------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| M2 | 0.0357 | 0.419 | 1.595×10^{16} |

información adicional como la energía de activación. Para un semiconductor de tipo p con densidad de dopado N_A compensado con la densidad de donores N_D , la densidad de los huecos se determina a partir de la ecuación:

$$\frac{p(p+N_D)-n_i^2}{N_A-N_D-p+n_i^2/p} = \frac{N_v}{g} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (4)$$

Donde N_v es la densidad efectiva de los estados en la banda de valencia, g el factor de degeneración para aceptores (usualmente tomado como 4) y E_A el nivel de energía de los aceptores por encima de la banda de valencia, tomando el borde superior de la banda de valencia como energía de referencia [22]. La movilidad Hall de Van der Pauw se determina midiendo la resistencia $R_{24,13}$ con y sin campo magnético. $R_{24,13}$ se mide forzando la corriente dentro y fuera de la terminal opuesta con las medidas de voltaje fuera de las terminales a través de las terminales 1 y 3. La movilidad Hall se obtiene por:

$$\mu_H = \frac{d\Delta R_{24,13}}{B\rho} \quad (5)$$

donde $\Delta R_{24,13}$ es el cambio de la resistencia $R_{24,13}$ debido al campo magnético.

La conductividad (σ) de semiconductores extrínsecos tipo-p, se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\mu_p = \frac{\sigma}{qp} = \frac{1}{qp} \quad (6)$$

En la Tabla 1 se presentan los valores de la conductividad (σ); movilidad (μ) y densidad de portadores (ρ), obtenidos de la medición de efecto Hall a temperatura ambiente en la muestra M2. La muestra M1 no presentó conductividad eléctrica a temperatura ambiente, probablemente por la cantidad de espinela en la misma, lo que confirma el aumento en E_a para la muestra M2.

La conductividad eléctrica medida es cercana a la reportada por Kawasoe *et al.* [23], mientras que la movilidad y la densidad de portadores obtenidos son menores ($10.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ y $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente). Estas variaciones se pueden atribuir a las fases secundarias presentes en los materiales preparados.

Conclusiones

Se obtuvieron dos polvos termoelectricos de CuAlO_2 a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, a partir de resinas preparadas por el método de Pechini, utilizando como precursores CuCl_2 y Al_2Cl_3 . La muestra M1 que tuvo un pretratamiento térmico a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, presenta una mezcla de fases espinela y delafosita, mientras que la muestra M2, calcinada directamente sin pretratamiento, consiste principalmente de CuAlO_2 en fase delafosita con estructura romboédrica y Al_2O_3 . La caracterización termoelectrica mostró que ambas muestras presentan coeficiente Seebeck positivo y conductividad

eléctrica dependiente de la temperatura. Los valores positivos de coeficiente Seebeck de ambas muestras, confirman que los materiales son semiconductores tipo p y la no dependencia del coeficiente Seebeck con la temperatura, indica conducción por polarones pequeños. El incremento de la conductividad de los materiales con la temperatura, los hace candidatos para su aplicación en dispositivos termoelectrónicos, a temperaturas de operación de 1000 °C, ya que CuAlO₂ es térmicamente estable a esta temperatura. En cuanto a la morfología de la muestra M2, presenta cristales semioctaédricos y un ancho de banda prohibida indirecta de 2.60 eV. Por lo tanto, se demostró que es posible obtener un material en fase delafosita, con estructura romboédrica por el método de Pechini, con un solo paso de calcinación, en un tiempo de 6 h, sin aplicación de tratamientos térmicos intermedios y con propiedades termoelectrónicas comparables a las reportadas por otros autores.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el proyecto Multidisciplinario SIP-IPN 20161804/0291, por CONACYT INFR-2015-01 para la adquisición del equipo SBA 458 Nemesis (Netzsch) a través del proyecto No. 252705, y por el proyecto de Cátedras CONACYT No. 1061. Carolina Estrada Moreno, recibe una beca del Programa de Sustentabilidad Energética SENER-CONACYT. Los autores agradecemos al Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) las facilidades otorgadas en la realización de las medidas de Efecto Hall en el sistema Ecopia HMS-5000, al Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica, y Electrónica (INAOE) para la adquisición de imágenes a través del Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI modelo SCIOS. También agradecemos al Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores (CIDS-ICUAP), a la Dra. Edith Osorio de la Rosa, y al IQPI Juan Jesús Reyes Valdés por su apoyo en las mediciones de reflectancia difusa; así como al MC. Sebastián Anselmo Pacheco Buendía (CICATA Altamira) por su asistencia técnica en las mediciones de difracción de rayos-X.

Referencias

- [1]. A. Shakouri, *Ann. Rev. Mater. Res.* **41**, 399 (2011).
- [2]. M.H. Elsheikh, D.A. Shnawah, M.F. Sabri, S.B. Said, M.H. Hassan, M.B. Bashir, M. Mohamad, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **30**, 337 (2014).
- [3]. X. Zhang, L.D. Zhao, *J. Materiomics* **1**, 92 (2015).
- [4]. K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo, *J. Mater. Chem.* **11**, 251 (2001).
- [5]. A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films* **474**, 261 (2005).
- [6]. K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, *J. Eur. Ceram Soc.* **25**, 2219 (2005).
- [7]. R.H. Jarman, J. Bafia, T. Gebreslasse, B.J. Ingram, J.D. Carter, *Mater. Res. Bull.* **48**, 3916 (2013).
- [8]. A. Gaki, R. Chrysafi, G. Kakali, *J. Eur. Ceram Soc.* **27**, 1781 (2007).
- [9]. S.K. Misra, C.D. Chaklader, *J. Am. Ceram Soc.* **46**, 509 (1963).
- [10]. The International Centre for Diffraction Data (ICDD), Cartas cristalográficas 01-075-2356, 00-033-0448 y 01-070-5679.
- [11]. B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, (Notre Dame, Indiana, 1956).
- [12]. B.J. Wood, R.G.J. Strens, *Mineral. Mag.* **43**, 509 (1979).
- [13]. *Diffuse Reflectance - Theory and Applications*, Pike technologies (2011).
- [14]. R. López, R. Gómez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1 (2012).
- [15]. B. Lee, R. Gadow, V. Mitic, in: *Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference* (Atlantis Press, Paris, 2017).
- [16]. M. Salavati, F. Davar, M. Farhadi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **51**, 48 (2009).
- [17]. A.N. Banerjee, S. Kundoo, K.K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films* **440**, 5 (2003).
- [18]. J. Tate, H.L. Ju, J.C. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell, D.H. McIntyre, *Phys. Rev. B* **80**, 165206 (2009).
- [19]. B.J. Ingram, T.O. Mason, R. Asahi, K.T. Park, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **64**, 155114 (2001).
- [20]. S.I. Yanagiya, N.V. Nong, J. Xu, N. Pryds, *Materials* **3**, 318 (2010).
- [21]. H. Arabshahi, *Int. J. Sci. Adv. Technol.* **1**, 6 (2011).
- [22]. D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed. (Hoboken New Jersey 2006).
- [23]. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature* **389**, 939 (1997).