

**Estudio de los modos normales de vibración en el  
compuesto ZnO dopado con cerio utilizando  
espectroscopía Raman y Matlab**



Universidad de Córdoba  
Facultad de Ciencias Básicas  
Departamento de Física y Electrónica  
Programa de Física  
Montería, Córdoba, Colombia  
2025



**Estudio de los modos normales de vibración en el  
compuesto ZnO dopado con cerio utilizando  
espectroscopía Raman y Matlab**

**Over Andres Regino Llorente**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título  
de:

**Físico**

Director:

M.Sc. Rosbel Jiménez Narváez

Codirector:

Dr. Ing. Manuel Acosta Humánez

Universidad de Córdoba

Facultad de Ciencias Básicas

Departamento de Física y Electrónica

Programa de Física

Montería, Colombia

2025

---

**Director de Trabajo de grado**

M. Sc. Rosbel Jiménez Narváez

*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

---

**Codirector de Trabajo de grado**

Dr. Ing. Manuel Acosta Humánez

*Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre*

---

**Jurado de Trabajo de grado**

M. Sc. Juan Manuel Oviedo Cuéter

*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

---

**Jurado de Trabajo de grado**

Dr. Luis Carlos Sánchez Pacheco

*Departamento de Física, Universidad de Córdoba*

---

## Agradecimientos

- Primeramente a Dios, por darme la vida, la fortaleza y la sabiduría necesarias para culminar esta etapa académica.
- A mis padres, Rodrigo Regino y Escy Llorente, por su amor incondicional y constante apoyo a lo largo de mi formación académica; y a mis hermanos, Deiber Regino y Lina Regino, por su compañía, ánimo y confianza durante todo mi pregrado.
- A mi mayor fuente de inspiración: mis sobrinos Alan Arteaga, Alejandro Fernández y María Ángel Regino, quienes con su alegría y ternura me motivan cada día a seguir adelante.
- A mi director, Rosbel Jiménez, y a mi codirector, Manuel Acosta, por todas sus enseñanzas, orientación académica y por haber depositado su confianza en mí a lo largo de este proceso.
- A la Universidad de Córdoba, por brindarme la oportunidad de crecer tanto académica como personalmente, y por permitirme formarme como Físico.
- Por último, y no menos importante, a todas aquellas personas que hicieron parte de esta hermosa etapa de formación. Gracias por cada momento compartido, por su apoyo y por dejar una huella imborrable en mi vida. Los llevo siempre en el corazón.

## Resumen

El óxido de zinc (ZnO) dopado con cerio (Ce) es un material prometedor para aplicaciones en espintrónica y optoelectrónica, debido a las modificaciones en sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales. En este estudio, se elaboraron algoritmos en el software Matlab y se implementaron para el análisis de espectros Raman de muestras ZnO y ZnO dopado con Ce sintetizadas utilizando el método sol gel y se determinaron los modos normales de oscilación en estos compuestos. Los algoritmos permitieron graficar los espectros, eliminar ruido no deseado durante las medidas, ajuste para sustracción de línea base y detección de picos. Aplicando un ajuste Pseudo-Voigt se identificaron los modos vibracionales, en particular los modos  $E_2^{high}$  y  $E_2^{low}$ , resultados que permiten estudiar propiedades de la estructura cristalina y las propiedades electrónicas del material. Además, se identificaron modos de segundo orden como  $E_2^{high}$ -  $E_2^{low}$ , LA, 2LA, TO, 2TO, LO, 2LO, asociados con defectos y calidad cristalina.

**Palabras clave:** ZnO; cerio; espectroscopía Raman; modos normales de oscilación, Matlab.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>2</b>
<b>General</b> . . . . .	2
2.1. General . . . . .	2
<b>Específicos</b> . . . . .	2
2.2. Específicos . . . . .	2
<b>3. Marco teórico</b>	<b>3</b>
3.1. Semiconductores . . . . .	3
3.2. Óxido de zinc (ZnO) . . . . .	4
3.3. Método sol-gel como medio de preparación de nanopartículas . . . . .	5
3.4. Espectroscopía vibracional . . . . .	5
3.5. Espectroscopía Raman . . . . .	8
3.5.1. Generalidades . . . . .	8
3.5.2. Principios físicos de la técnica . . . . .	8
3.5.3. Modos vibracionales de la espectroscopía Raman aplicado a los materiales sintetizados . . . . .	9
3.6. Ajuste Pseudo - Voigt . . . . .	14
<b>4. Metodología</b>	<b>15</b>
4.1. Preparación de muestras . . . . .	15
4.2. Software Matlab . . . . .	15
4.3. Equipo utilizado . . . . .	16
4.4. Rutinas empleadas para la caracterización . . . . .	17
4.4.1. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman sin ningún ajuste . . . . .	17

## *Contenido*

4.4.2. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman con ajustes de línea base . . . . .	18
4.4.3. Rutina en Matlab para los ajustes Pseudo - Voigt y detección de picos . .	19
<b>5. Resultados y Discusión</b>	<b>20</b>
5.1. Espectros Raman experimentales sin ajustes . . . . .	20
5.2. Ajustes de línea base para espectros Raman . . . . .	21
5.3. Espectros Raman con ajustes Pseudo - Voigt . . . . .	22
5.4. Análisis de FWHM en espectros Raman de ZnO dopado con Ce . . . . .	27
5.5. Cálculo de la razón de intensidades $\frac{I(LO)}{I(E_2^{high})}$ . . . . .	28
<b>6. Conclusiones</b>	<b>30</b>
<b>Referencias</b>	<b>31</b>
<b>Anexos</b>	<b>33</b>
<b>A. Preparación del ZnO y ZnO dopado con Ce</b>	<b>35</b>
<b>B. Rutinas de los espectros Raman</b>	<b>37</b>
B.1. Código de los espectros sin nungún ajuste 4.3 . . . . .	37
B.2. Código de los espectros con ajuste de línea base 4.4 . . . . .	38
B.3. Código de los espectros de ajuste Pseudo - voigt 4.5 . . . . .	40
<b>C. Gráficas para la verificación de picos Raman en escala logarítmica</b>	<b>46</b>
C.1. Gráficas . . . . .	46
C.2. Código . . . . .	47
<b>D. Procedimientos experimentales Raman</b>	<b>53</b>
<b>E. Presentación a eventos académicos</b>	<b>54</b>

# 1. Introducción

El óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) es un material que ha sido bastante estudiado por la comunidad científica por su estructura tipo wurtzita, su amplia banda prohibida ( $\sim 3.37$  eV), entre otras propiedades y aplicaciones [1], [2]. Sin embargo, uno de los enfoques actuales en la ciencia de materiales es mejorar o adaptar las propiedades del  $\text{ZnO}$  mediante el dopado con elementos metálicos o tierras raras. En particular, el dopado con cerio ( $\text{Ce}$ ), un elemento del bloque  $f$  de la tabla periódica, ha demostrado alterar significativamente la estructura cristalina del  $\text{ZnO}$ , generando defectos, tensiones internas y, en algunos casos, favoreciendo la formación de fases adicionales como el  $\text{CeO}_2$ , lo que puede alterar sus propiedades vibracionales y electrónicas [3], [4].

Entre las técnicas más utilizadas para estudiar estos efectos se encuentra la espectroscopía Raman, ya que permite identificar los modos normales de vibración del material y detectar cambios estructurales a nivel atómico. Esta técnica se basa en la interacción inelástica entre la radiación electromagnética y las vibraciones de la red cristalina, revelando desplazamientos de frecuencia que están directamente relacionados con las simetrías, defectos y distorsiones del material [5]. Las transiciones Stokes y anti-Stokes permiten observar cómo las frecuencias vibracionales responden al dopado, proporcionando información valiosa sobre la calidad estructural del material. No obstante, la interpretación precisa de los espectros Raman puede resultar compleja, debido, entre otros factores al ruido experimental y la presencia de modos ópticamente inactivos [1], [6].

En este trabajo se hizo un estudio de los modos normales de vibración del  $\text{ZnO}$  y del  $\text{ZnO}$  dopado con  $\text{Ce}$  a partir de medidas de espectroscopía Raman utilizando algoritmos elaborados en el software Matlab para el procesamiento de los espectros experimentales. Las rutinas se generaron con el propósito de graficar los espectros, eliminar ruido e interferencias no deseadas durante las medidas, ajuste para sustracción de línea base y detección de picos e identificar los modos normales de vibración.

## **2. Objetivos**

### **2.1. General**

Analizar los espectros Raman del óxido de zinc y óxido de zinc el dopado con cerio mediante el uso del software Matlab implementando sus mecanismos de ajustes para evaluar el impacto del dopado en su estructura cristalina.

### **2.2. Específicos**

1. Caracterizar mediante espectroscopía Raman las muestras de óxido de zinc dopadas con cerio producidas mediante el método sol gel.
2. Determinar las posiciones e intensidades de los picos obtenidos mediante el software Matlab.
3. Identificar los modos normales de vibración presentes en las muestras sintetizadas.

## 3. Marco teórico

### 3.1. Semiconductores

Los semiconductores son materiales cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de los metales y los aislantes. Esta propiedad puede ajustarse significativamente mediante factores como la temperatura, la excitación óptica y la introducción de impurezas, lo que los hace fundamentales para el diseño de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.

En la Figura 3.1 se ilustra la estructura de bandas de los metales, semiconductores y aislantes. Se observa que en los metales el borde superior de la banda de valencia coincide con el borde inferior con la banda de conducción, mientras que en los semiconductores y en los aislantes existe una brecha energía prohibida (*band gap*) entre estas dos bandas siendo en los aislantes mayor que en los semiconductores.

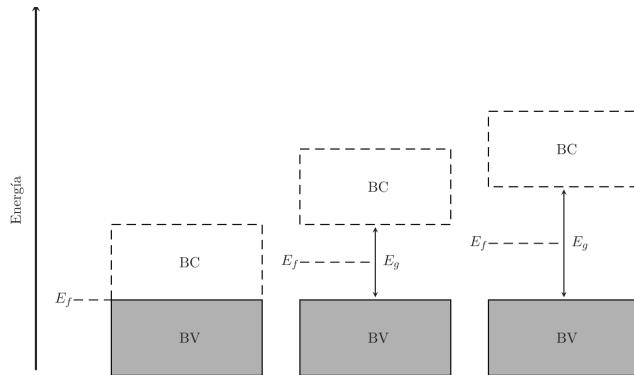


Figura 3.1. *Estructura de bandas para metales, semiconductores y aislantes.* Tomado y adaptado de [7]

Una característica esencial de los semiconductores es su banda de energía prohibida, que determina las longitudes de onda de luz que pueden absorber o emitir. Por ejemplo, el arseniuro de galio (GaAs), con una banda prohibida de 1.43 eV, emite luz en la región del infrarrojo cercano, mientras que el fosfuro de Galio (GaP), con 2.3 eV, emite en la porción verde del espectro. Estas propiedades permiten que los semiconductores se utilicen en dispositivos como LEDs y láseres que operan en diversas longitudes de onda.

### 3. Marco teórico

Entre los materiales semiconductores podemos destacar elementos del grupo IV de la tabla periódica como el silicio (Si) y el germanio (Ge), compuestos como los formados por combinaciones de elementos de los grupos III–V, II–VI y IV–VI de la tabla periódica. Algunos ejemplos de estos compuestos se muestran en la Tabla 3.1. El silicio es el material predominante para transistores y circuitos integrados, mientras que los compuestos III-V, como GaAs y GaN, son ideales para aplicaciones que requieren la emisión o absorción de luz [8].

Tabla 3.1. *Materiales semiconductores comunes ampliamente utilizados [8].*

<b>Grupo IV</b>	<b>Compuestos III – V</b>	<b>Compuestos IV–VI</b>	<b>Compuestos II–VI</b>
Si	GaN	PbS	ZnO
Ge	GaP	PbSe	ZnS
	GaAs		CdTe
	InAs		ZnSe

## 3.2. Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material que ha llamado mucho la atención y ha sido bastante estudiado por la comunidad científica, debido a sus interesantes propiedades y a sus diversas aplicaciones. El ZnO tiene información detallada de las propiedades de su estructura cristalina de ella se conoce que es hexagonal de tipo wurtzita como se muestra en la Figura 3.2. para la cual su factor de empaquetamiento ideal se conoce como la razón  $c/a = (8/3)^{1/2}$  donde  $a$  y  $c$  son las longitudes de los parámetros de red y parámetro  $u = 3/8$ , (que es una medida de cuánto se desplaza cada átomo con respecto al siguiente a lo largo del eje  $c$ )[9].

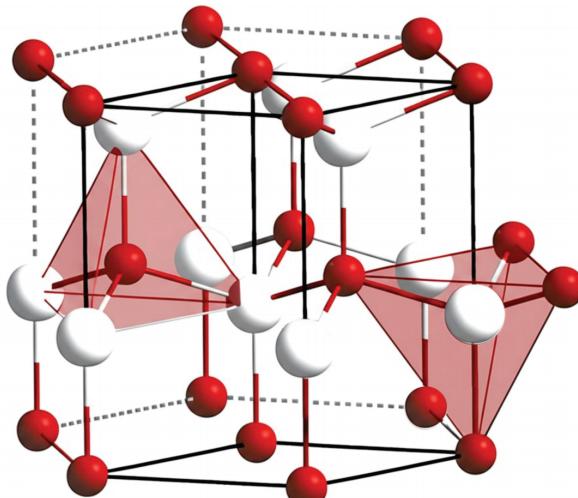


Figura 3.2. *Estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita para el ZnO. Las esferas rojas representan a los átomos de Zn y las blancas a los átomos de O. Tomado y adaptado de [10].*

### 3.3. Método sol-gel como medio de preparación de nanopartículas

El método sol-gel es una técnica de síntesis que permite un control preciso de la estequiometría de los reactivos y facilita la creación de materiales con estructuras específicas, como matrices porosas, películas delgadas, fibras, y partículas esféricas. Esté método resulta particularmente atractivo para la fabricación de semiconductores, sensores y catalizadores [11].

En el caso del ZnO dopado con Ce, el método sol-gel ha demostrado ser altamente efectivo para incorporar de manera uniforme el dopante en la red cristalina del ZnO. Por ejemplo, Caregnato y colaboradores sintetizaron el ZnO dopado con Ce mediante esta técnica, observando modificaciones estructurales y desplazamientos en los modos vibracionales detectados por espectroscopía Raman [12]. De manera similar, Pathak y colaboradores utilizaron el método sol-gel para producir ZnO dopado con Ce, reportando una reducción del band gap y mejoras en las propiedades photocatalíticas y antibacterianas, atribuibles a defectos estructurales inducidos por el dopado [3]. Abdelouhab y colaboradores también aplicaron este método para sintetizar nanovarillas de ZnO dopado con Ce, identificando alteraciones en la morfología y la aparición de tensiones internas en la red cristalina [3].

### 3.4. Espectroscopía vibracional

El estudio de los modos de vibración en una cadena lineal biatómica de átomos con diferentes masas revela la existencia de dos tipos de ramas en la relación de dispersión. Estas ramas se comportan de manera distinta bajo la influencia de campos eléctricos, siendo las vibraciones de la rama óptica más susceptibles a la interacción con ondas electromagnéticas.

Para ello se propone un modelo, en el cual suponemos dos masas  $M_1$  y  $M_2$ , separadas a una distancia  $a$ , las cuales están unidas por un resorte, además suponemos interacciones para primeros vecinos como se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Cadena infinita de átomos que forma  $N$  celdas unitarias, cada una de longitud  $a$ . En cada celda hay dos tipos de átomos de masas  $M_1$  y  $M_2$ . Tomado y adaptado de [13].

### 3. Marco teórico

Por la segunda ley de Newton aplicada a las masas alternadas  $M_1$  y  $M_2$  acopladas mediante una constante elástica  $C$ :

$$M_1 \frac{d^2 u_n}{dt^2} = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (3.1)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_n}{dt^2} = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (3.2)$$

Donde  $u_n$  y  $v_n$  son los desplazamientos de las masas en el resorte. Las expresiones anteriores se interpretan como una consecuencia directa de la ley de fuerzas, entonces

$$F_1 = C(v_n + v_{n-1} - 2u_n) \quad (3.3)$$

$$F_2 = C(u_{n+1} + u_n - 2v_n) \quad (3.4)$$

Con el objetivo de resolver este sistema, se propone una solución en forma de onda plana, considerando que el sistema es periódico y puede admitir soluciones armónicas:

$$u_n = A_1 e^{i(nka - \omega t)} \quad (3.5)$$

$$v_n = A_2 e^{i(nka - \omega t)} \quad (3.6)$$

Donde  $n$  indica el oscilador,  $A_1$  y  $A_2$  son las amplitudes,  $k$  es el vector de onda,  $a$  distancia entre las masas en la cadena,  $\omega$  es frecuencia angular,  $i$  es la unidad imaginaria y  $t$  el tiempo. Al sustituir estas soluciones en las ecuaciones de movimiento, se obtienen las siguientes relaciones:

$$-\omega^2 M_1 A_1 = C(2A_2 \cos(ka) - 2A_1) \quad (3.7)$$

$$-\omega^2 M_2 A_2 = C(2A_1 \cos(ka) - 2A_2) \quad (3.8)$$

Se llega a un sistema de ecuaciones algebraicas para las amplitudes  $A_1$  y  $A_2$ , estas dos ecuaciones pueden escribirse en forma matricial:

$$\begin{bmatrix} -\omega^2 M_1 + 2C & -2C \cos(ka) \\ -2C \cos(ka) & -\omega^2 M_2 + 2C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Para obtener soluciones no triviales ( $A_1, A_2 \neq 0$ ), el determinante de la matriz debe anularse. Esto conduce a una ecuación característica cuya solución permite obtener las frecuencias angu-

lares  $\omega$  del sistema. El resultado final es:

$$x = \omega^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm C\sqrt{(M_1 + M_2)^2 - 4M_1 M_2 \sin^2(ka)}}{2M_1 M_2} \quad (3.10)$$

Las dispersiones que se muestran tanto ópticas como acústica están separadas por una banda prohibida, las cuales nos dicen que algunos valores de frecuencias no están permitidos [13]. La Figura 3.4 muestra la relación de dispersión  $\omega(k)$  obtenida para una cadena lineal biatómica, deducida a partir del sistema de ecuaciones de movimiento para los desplazamientos  $u_n$  y  $v_n$ . Estas ecuaciones consideran masas alternantes  $M_1$  y  $M_2$ , acopladas mediante una constante elástica  $C$  y se resolvieron proponiendo soluciones en forma de ondas planas.

A partir del análisis matricial del sistema, se obtiene una ecuación característica cuadrática en  $\omega^2$ , cuya solución lleva a dos ramas distintas en la gráfica de dispersión:

- La **rama acústica**, correspondiente a las frecuencias más bajas, aparece cuando  $k \rightarrow 0$ , y describe vibraciones en las que las masas oscilan en fase [7].
- La **rama óptica**, en cambio, corresponde a vibraciones en las que las masas oscilan en oposición de fase, con frecuencias más altas incluso para valores pequeños de  $k$  [7].

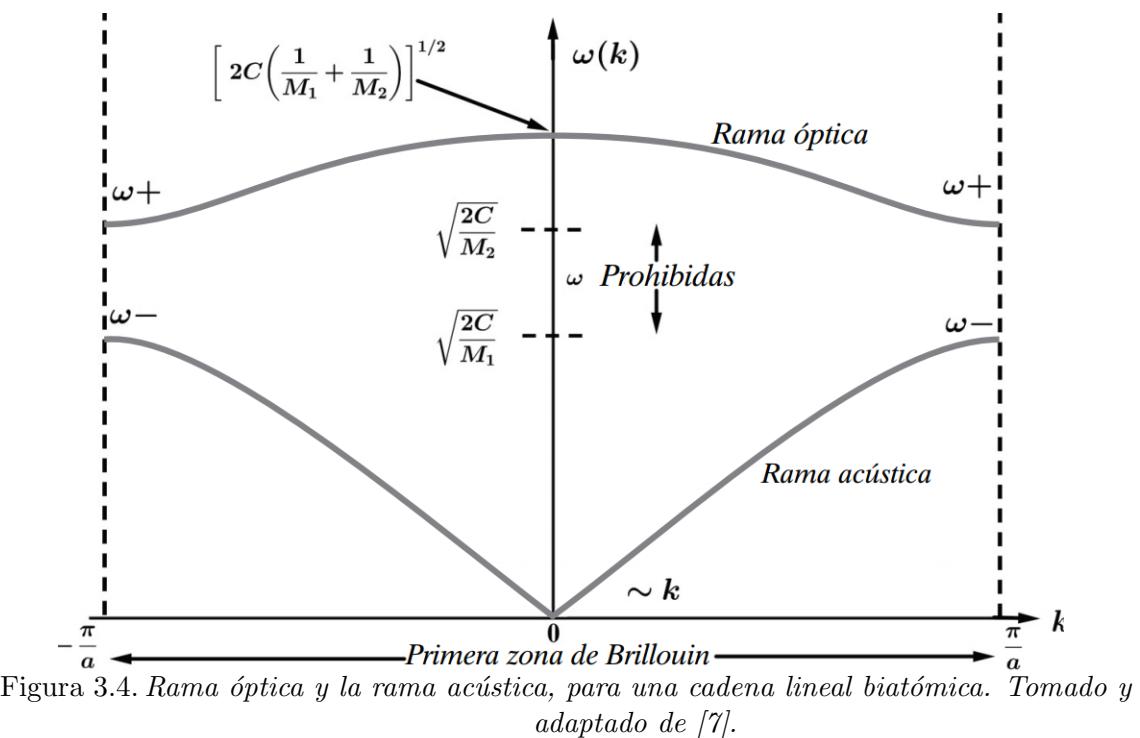


Figura 3.4. Rama óptica y la rama acústica, para una cadena lineal biatómica. Tomado y adaptado de [7].

### *3. Marco teórico*

## **3.5. Espectroscopía Raman**

### **3.5.1. Generalidades**

La espectroscopía Raman es una técnica que analiza la interacción entre la radiación electromagnética y las vibraciones moleculares. Cuando un haz de luz monocromática incide sobre una muestra, los fotones pueden ser dispersados de manera elástica como lo es la dispersión Rayleigh o inelástica como lo es la dispersión Raman, nuestro interés se centra hacia los modos de dispersión inelásticos de la rama óptica [5].

La espectroscopía Raman es una técnica muy usada para caracterización de materiales, ya que permite identificar modos vibracionales específicos y evaluar el impacto de defectos o dopado en la estructura cristalina [5].

A continuación, se definirá con mayor detalle en qué consiste la técnica de espectroscopía Raman, así como las definiciones de los modos de vibración para el ZnO, puesto que esta técnica es usada especialmente en materiales semiconductores, nanomateriales o compuestos dopados [14], [15].

### **3.5.2. Principios físicos de la técnica**

La espectroscopía Raman se fundamenta en la dispersión inelástica de haces de luz monocromática, las cuales generan interacciones en la muestra, con una diferencia de energía, con respecto a la luz incidente.

En experimentos de espectroscopía Raman se presentan tres tipos de interacciones: la dispersión Rayleigh y los efectos Raman Stokes y anti-Stokes.

- La dispersión Rayleigh es un proceso elástico en el que la molécula se excita desde el estado fundamental hacia un estado virtual y luego regresa al mismo estado inicial.
- En la interacción Stokes, la transición parte del estado fundamental hacia un estado virtual, pero retorna a un nivel de energía mayor que el inicial.
- en la interacción anti-Stokes, el proceso comienza en un nivel excitado, pasa por un estado virtual y finaliza en el estado fundamental.

Por otro lado, las interacciones Stokes y anti-Stokes implican un intercambio de energía entre la radiación incidente (fotón láser) y los átomos del material. Este intercambio está directamente relacionado con los modos vibracionales específicos de la estructura que se está caracterizando

[6]. Las diferencias energéticas resultantes de estas transiciones pueden observarse con mayor claridad en la siguiente Figura 3.5.

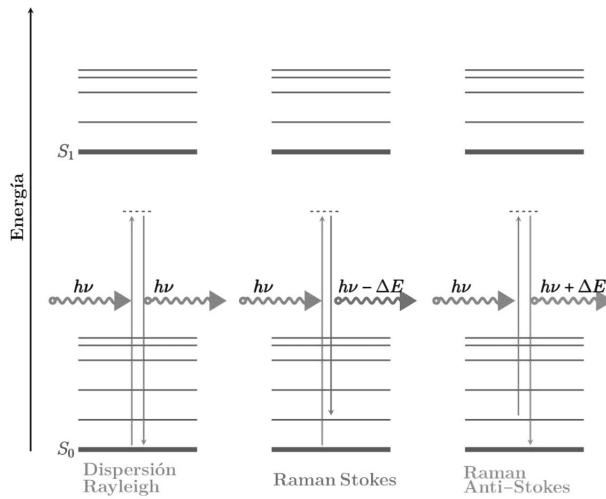


Figura 3.5. Dispersión Rayleigh, Stokes y anti-Stokes. Tomado y adaptado de [7].

### 3.5.3. Modos vibracionales de la espectroscopía Raman aplicado a los materiales sintetizados

La estructura wurtzita del ZnO presenta 4 átomos en la celda unitaria, lo que implica que existen 12 ramas fonónicas, 3 acústicas y 9 ópticas, clasificadas de acuerdo con la ecuación (3.11),

$$\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2 \quad (3.11)$$

Los modos  $A$  y  $B$  son no degenerados (una sola frecuencia), mientras que los modos  $E$  son doblemente degenerados. De los tres modos acústicos, uno pertenece al tipo  $A_1$  y dos al tipo  $E_1$ . Los nueve modos ópticos restantes se dividen en:

- Un modo  $A_1$  (activo en Raman e IR),
- Un modo  $E_1$  doblemente degenerado (activo en Raman e IR),
- Dos modos  $E_2$  doblemente degenerados (activos solo en Raman),
- Dos modos  $B_1$  (ópticamente inactivos).

Por tanto, existen cuatro modos activos en espectroscopía Raman en el centro de la zona de Brillouin:  $A_1$ ,  $E_1$  y dos modos  $E_2$  [14].

A continuación, se describen algunos de los modos normales de vibración de más significativos presentes en las muestras estudiadas.

### 3. Marco teórico

- **Modo  $E_2^{\text{low}}$ :** es un modo no polar dominado por las vibraciones de átomos más pesados en la red cristalina, como el zinc en ZnO. Este modo refleja tensiones mecánicas y deformaciones estructurales en el material. Físicamente, se relaciona con la respuesta elástica del cristal bajo esfuerzos externos. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está en  $99 \text{ cm}^{-1}$  [2], [14], [16], [17]. Una representación de este modo se ilustra en la Figura 3.6(a).
- **$2B_1^{\text{low}}$ :** el modo  $2B_1^{\text{low}}$  Es un modo de segundo orden que resulta de la combinación de dos fonones  $B_1^{\text{low}}$ , normalmente silenciosos (no activos en Raman ni IR) bajo simetría perfecta. Se activa en presencia de desorden, defectos o confinamiento, especialmente en muestras nanocrystalinas. Su presencia indica una ruptura de simetría local y puede confundirse con sobretonos acústicos cercanos, como  $2LA$  y también está en  $536 \text{ cm}^{-1}$  [1], [2], [18]. Una representación de este modo se ilustra en la Figura 3.6(b).
- **Modo  $A_1(TO)$ :** es un modo polar transversal óptico que describe vibraciones perpendiculares a la dirección de propagación. Permite analizar la simetría y los cambios estructurales en la red, así como las interacciones polarizables en materiales anisotrópicos. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está en  $380 \text{ cm}^{-1}$  [14], [16], [17]. Una representación de este modo se ilustra en la Figura 3.6(c).
- **Modo  $E_2^{\text{high}}$ :** este modo no polar está asociado a las vibraciones de los átomos más ligeros, como el oxígeno. Es un indicador de la calidad cristalina y de la presencia de defectos estructurales. Desde una perspectiva física, está vinculado con las propiedades vibracionales intrínsecas de los enlaces químicos en la red. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está en  $438 \text{ cm}^{-1}$  [2], [14], [16], [17]. Una representación de este modo se ilustra en la Figura 3.6(d).
- **Modo  $A_1(LO)$ :** el modo polar longitudinal óptico con vibraciones alineadas con la dirección de propagación. Genera fuertes campos eléctricos macroscópicos, siendo clave en el análisis de interacciones electrón-fonón y defectos polares. Este modo también permite estudiar el comportamiento no lineal de materiales sometidos a altos campos. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está en  $574 \text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de las propiedades ópticas del material [1], [2], [14], [16]. Una representación de este modo se ilustra en la Figura 3.6(e).
- **Modo longitudinal (LA):** permite describir las vibraciones en las que los átomos oscilan en la misma dirección que la propagación de la onda. Estas vibraciones están asociadas a ondas sonoras longitudinales que transportan energía y momentum a través del material.

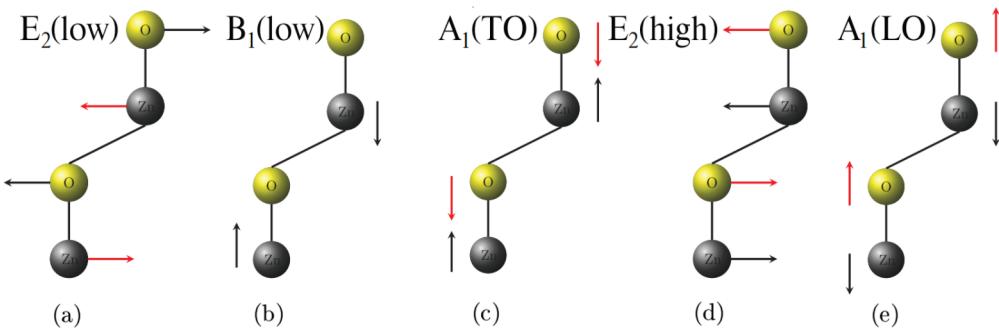


Figura 3.6. Modos de vibración principales en el ZnO. Tomado y adaptado de [16].

Físicamente, están relacionadas con la compresión y descompresión del medio, y son fundamentales para analizar el acoplamiento electrón-fonón en materiales polares y cristales iónicos. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está en de  $269\text{ cm}^{-1}$ , en el rango de frecuencias bajas [18].

- **Modo transversal (TA):** describe vibraciones donde los átomos oscilan perpendicularmente a la dirección de propagación de la onda. Estos modos están relacionados con las ondas de corte, que generan deformaciones tangenciales en la estructura del material. Son clave para estudiar defectos estructurales, anisotropías mecánicas y tensiones internas en sólidos. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está aproximadamente en  $128\text{ cm}^{-1}$  [18].
- **Modo óptico longitudinal (LO):** representa vibraciones atómicas en fase que generan fuertes campos eléctricos macroscópicos debido a la polarización colectiva del material. Este modo es especialmente sensible a la respuesta dieléctrica del material y se utiliza para estudiar el acoplamiento fonón-plasmón en materiales polares. Físicamente, el campo eléctrico asociado puede interactuar significativamente con las cargas libres presentes en el material. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está aproximadamente en  $561\text{ cm}^{-1}$ , aunque pueden alcanzar valores más altos en materiales con enlaces fuertes o estructuras complejas [2].
- **Modo óptico transversal (TO):** describe vibraciones fuera de fase, donde los cambios en la polarización eléctrica se cancelan dentro de la celda unitaria. Estos modos son activos en espectroscopía Raman e IR y permiten identificar defectos estructurales, tensiones y propiedades dieléctricas locales. Físicamente, el modo refleja las interacciones entre átomos vecinos en un cristal. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración se ubica en  $403\text{ cm}^{-1}$  pero generalmente ligeramente más bajas debido a las diferencias en

### 3. Marco teórico

las interacciones elásticas dentro del material [2].

- **Modo  $E_1(LO)$ :** vibración longitudinal polar caracterizada por generar fuertes campos eléctricos oscilantes. Es fundamental para analizar propiedades de polarización en materiales con alta anisotropía, así como para estudiar efectos no lineales y la interacción fonón-luz. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración está de  $590 \text{ cm}^{-1}$  [1], [2], [14].
- **Modo  $E_1(TO)$ :** es un modo polar transversal óptico que describe vibraciones en las que los átomos oscilan perpendicularmente a la dirección de propagación y generan cambios en la polarización local del material. Este modo es esencial para estudiar la respuesta anisotrópica de los materiales y sugiere la presencia de tensiones internas o interacciones interatómicas en el cristal. Se utiliza para analizar fenómenos como la deformación estructural y la simetría vibracional en materiales con propiedades polarizables. Las frecuencias en las que oscila el modo de vibración es  $410 \text{ cm}^{-1}$  [2], [14], [17], [19].
- **$TO + E_2^{\text{high}}$ :** es un modo vibracional óptico localizado en la superficie del material, originado por la ruptura de simetría en la interfaz cristal. Surge típicamente en nanopartículas y películas delgadas, donde el alto cociente superficie-volumen permite su activación. Estos modos combinan características de fonones ópticos transversales en la región superficial, siendo sensibles al tamaño de grano, la permitividad del entorno y el confinamiento estructural. Se utilizan para estudiar fenómenos de interacción fonón-superficie, desorden estructural y efectos cuánticos en sistemas nanométricos, frecuencia estimada es de  $348 \text{ cm}^{-1}$  [18].
- **$TO + TA$ :** es un modo vibracional de segundo orden que surge de la combinación de un fonón óptico transversal ( $TO$ ) y un fonón acústico transversal ( $TA$ ). Físicamente, este modo refleja la interacción entre vibraciones de alta energía ( $TO$ ) y vibraciones de red de baja energía ( $TA$ ). Es útil para estudiar perturbaciones de simetría, distribución de la densidad de estados fonónicos y la influencia de imperfecciones cristalinas y se encuentra a una frecuencia de  $618 \text{ cm}^{-1}$  [1], [2], [18].
- **$LO + LA$ :** es un modo vibracional de segundo orden que resulta de la combinación de un fonón óptico longitudinal ( $LO$ ) y un fonón acústico longitudinal ( $LA$ ). Desde una perspectiva física, este modo representa la interacción entre campos eléctricos generados por el  $LO$  y las vibraciones de compresión típicas del  $LA$ , lo que lo convierte en un indicador útil para estudiar tensiones internas, acoplamientos fonón-fonón, y la respuesta

no lineal de materiales como el ZnO y se encuentra a una frecuencia de  $812\text{ cm}^{-1}$  [1], [2].

- $E_2^{high} - E_2^{low}$ : es un modo de segundo orden que resulta de la diferencia energética entre los fonones no polares  $E_2^{high} - E_2^{low}$ , característicos de la estructura wurtzita del ZnO. Este modo se intensifica a baja temperatura y es útil como herramienta espectroscópica para analizar la estructura vibracional interna, la calidad cristalina, y la presencia de tensiones residuales y se encuentra a una frecuencia de  $333\text{ cm}^{-1}$  [2], [16], [17].
- $B_1^{high} - B_1^{low}$ : es un modo de segundo orden que surge de la diferencia de energía entre los dos modos ópticos silenciosos  $B_1^{high} - B_1^{low}$ , los cuales no son activos en espectros Raman ni IR en condiciones ideales de simetría. Es útil para estudiar materiales con alto nivel de imperfecciones, como nanopartículas, materiales dopados o activados mecánicamente, y puede servir como indicador indirecto del grado de desorden y de la activación de modos prohibidos por perturbaciones locales y se encuentran en una frecuencia de  $284\text{ cm}^{-1}$  [1].
- **2TO**: es un modo de segundo orden que surge de la interacción simultánea de dos fonones ópticos transversales (*TO*). Físicamente, el modo *2TO* refleja la simetría vibracional interna del cristal y se utiliza para evaluar la presencia de confinamiento fonónico o efectos de acoplamiento no lineal entre fonones del mismo tipo y se encuentran en una frecuencia de  $980\text{ cm}^{-1}$  [2], [14], [18].
- **2LO**: es un modo de segundo orden que resulta de la auto-interacción de dos fonones ópticos longitudinales (*LO*). El modo *2LO* está estrechamente vinculado al acoplamiento fonón-plasmón, a fenómenos de resonancia óptica y a la presencia de portadores libres en materiales semiconductores como ZnO. Se utiliza como indicador espectroscópico del nivel de orden estructural, la densidad de carga libre y la respuesta óptica no lineal del material y se encuentran en una frecuencia de  $1105\text{ cm}^{-1}$  [1], [2], [14].
- ***LA + LO*** el modo *LA + LO* corresponde a una combinación de segundo orden de dos fonones: el fonón acústico longitudinal (*LA*) y el fonón óptico longitudinal (*LO*). En un cristal como el ZnO, el fonón *LA* se relaciona con el movimiento de los átomos en la dirección de propagación de la onda, mientras que el fonón *LO* implica un desplazamiento de los iones en dirección paralela pero desfasada. La mezcla de ellos puede aparecer en el espectro Raman bajo ciertas condiciones, como la ruptura de simetría, el confinamiento o la resonancia, aumentando así la complejidad espectral. La banda combinada *LA + LO* suele aparecer hacia  $812\text{ cm}^{-1}$  en el espectro Raman del ZnO [1], [2].
- **el modo que corresponde a *CeO<sub>2</sub>***: es una vibración colectiva, simétrica y triplemente

### 3. Marco teórico

degenerada de los átomos de oxígeno alrededor de un ion  $\text{Ce}^{+4}$  central, característica de su estructura cúbica tipo fluorita, y es el único modo intensamente activo en espectros Raman de este compuesto y se encuentra en una frecuencia de  $461 \text{ cm}^{-1}$  [3], [4], [20], [21].

### 3.6. Ajuste Pseudo - Voigt

La función pseudo-Voigt es una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana, utilizada para modelar perfiles de pico en espectros (ver Figura 3.7), como los de difracción o espectroscopía Raman. Se emplea porque reproduce de forma eficiente la forma real de los picos, capturando tanto el ancho central (Gauss) como las colas largas (Lorentz) [22].

- La **Función Gaussiana** viene dada por la siguiente expresión:

$$G(x) = \frac{\sqrt{C_G}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2), \quad C_G = 4 \ln 2 \quad (3.12)$$

- Asimismo, la **Función Lorentziana** viene dada por:

$$L(x) = \frac{2}{\pi H'} (1 + 4x^2)^{-1} \quad (3.13)$$

- Aquí, se representa la **Función pseudo-Voigt** que viene dada por:

$$y(x) = \eta \cdot G(x) + (1 - \eta) \cdot L(x) \quad (3.14)$$

- los términos  $H$  y  $H'$  representan ancho a la mitad de la altura del pico (FWHM), y  $\eta$  es el coeficiente de mezcla gaussiano en pseudo-Voigt, su valor está entre (0 y 1).

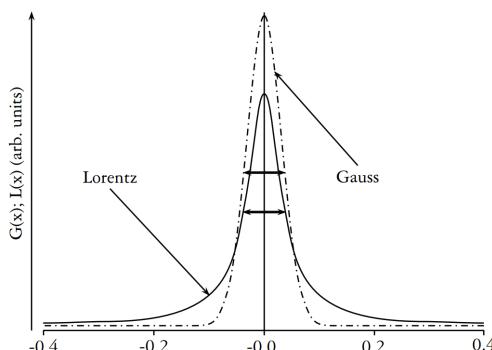


Figura 3.7. Representación de las funciones de forma de pico Gaussiana (línea punteada y con guiones) y Lorentziana (línea continua) [22].

## 4. Metodología

### 4.1. Preparación de muestras

Se sintetizó óxido de zinc dopado con cerio ( $Zn_{1-x}Ce_xO$ ) mediante la variación lineal de la relación molar del dopante  $x$  en seis niveles distintos. Las muestras obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $600^{\circ}C$  y etiquetadas según lo indicado en la Tabla 4.1.

Para la síntesis, se emplearon como precursores una mezcla de ácido cítrico con precursores de cerio y zinc, realizándose el secado a una temperatura de  $130^{\circ}C$  y posteriormente se calcinaron a  $600^{\circ}C$  [23]. La nomenclatura utilizada indicando los porcentajes de las muestras se reportan en la Tabla 4.1. Para una descripción más detallada del proceso, en el Anexo A se registraron.

Tabla 4.1. Nomenclatura para las muestras sintetizadas.

Relación molar de dopado ( $x$ )	Nomenclatura
0.00	ZnO
0.01	ZCe1
0.02	ZCe2
0.03	ZCe3
0.04	ZCe4
0.05	ZCe5

Con respecto a las muestras calcinadas, las muestras se nominaron segun el porcentaje atómico (1-5%)

### 4.2. Software Matlab

*Matlab* es un software de programación desarrollado por *MathWorks*, especializado en el cálculo numérico, análisis de datos y visualización gráfica. Ampliamente usado en por su principal característica que es el manejo eficiente de matrices y su lenguaje propio, que permiten el procesamiento de señales y análisis de datos [24].

#### 4. Metodología

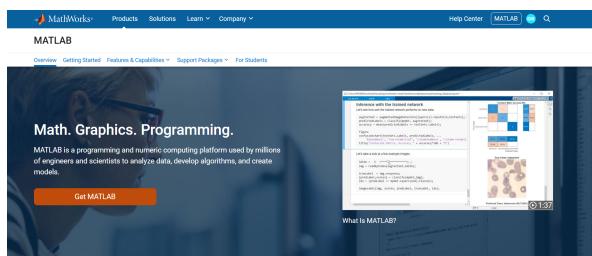


Figura 4.1. Software Matlab [24].

#### 4.3. Equipo utilizado

Los espectros Raman fueron realizados utilizando un Espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución con Microscopio confocal Nikon modelo BX41 (Ver Figura 4.2)

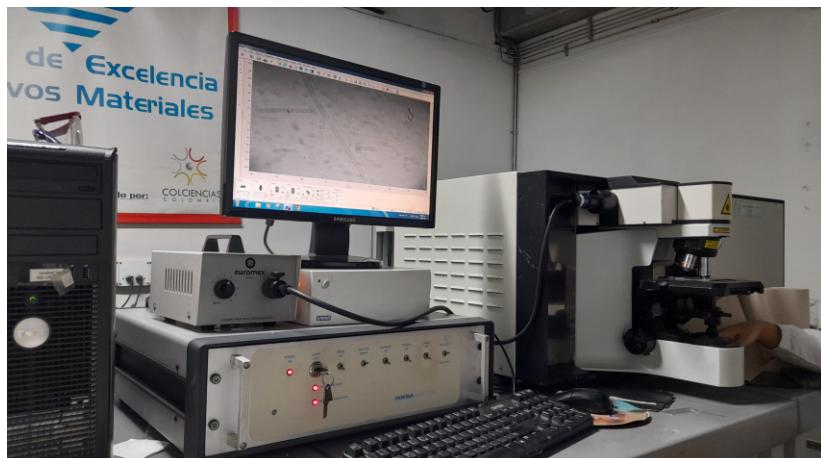


Figura 4.2. Espectrómetro Raman utilizado en la medición de los espectros [7].

Las especificaciones de este equipo se indican en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Especificaciones operacionales del microscopio Raman.

Parámetro	Condición experimental
Objetivos del microscopio	Plano acromático de 10X, 50X y 100X
Intervalo de medición	70 - 1200 cm <sup>-1</sup>
Temperatura de medición	Ambiente
Longitud de onda del láser	632.81 nm
Potencia del láser	17 mW
Patrón de calibración	Silicio
Filtro	D 0.6
Holde (apertura)	800 μm
Slit (rendija)	600 μm
Objetivo de adquisición	50X

## 4.4. Rutinas empleadas para la caracterización

En esta sección se presenta de manera detallada el procedimiento seguido en la implementación de las rutinas desarrolladas en es software Matlab para el procesamiento y análisis de los espectros Raman experimentales.

### 4.4.1. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman sin ningún ajuste

Se graficaron los espectros Raman del ZnO y ZnO dopado con Ce sin ningún ajuste. Para visualizar los espectros, el primer paso consistió en localizar los archivos de datos generados por el equipo.

El diagrama de flujo que se muestra en la Figura 4.3 representa la rutina que generó las gráficas sin ningún ajuste. Los algoritmos correspondientes se encuentran en el Anexo B.1.

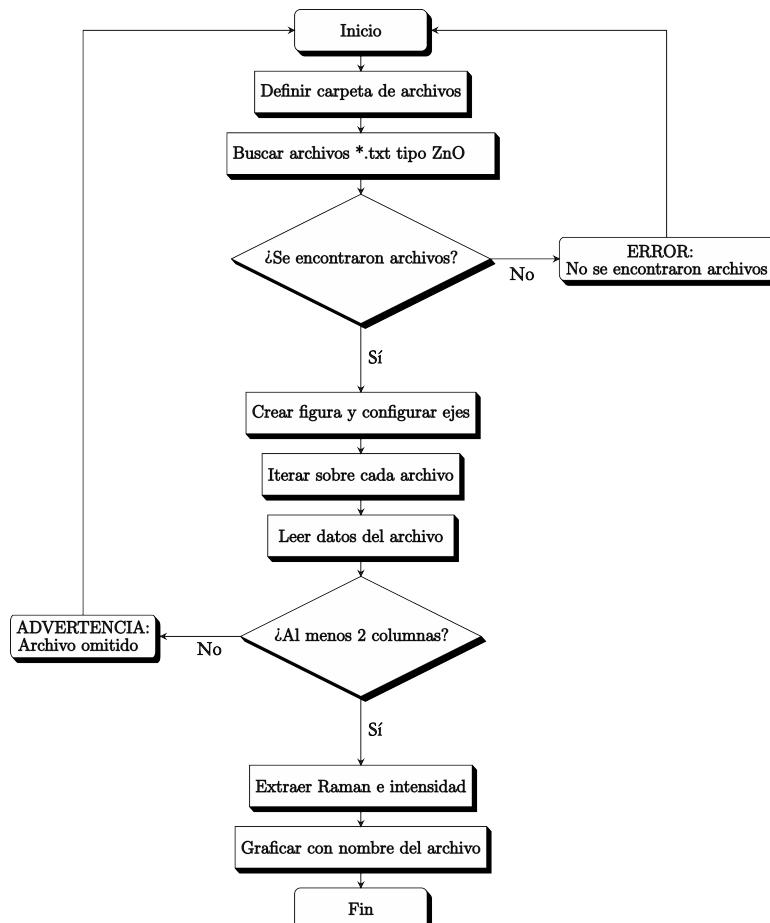


Figura 4.3. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman, sin ningún ajuste.

#### 4. Metodología

##### 4.4.2. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman con ajustes de línea base

Esta rutina realiza la corrección de la línea base de los datos experimentales. El siguiente paso consiste en ajustar un polinomio de orden  $n$  a los espectros originales. Este polinomio elimina la contribución de fondo no deseada que suele estar presente debido al ruido u otras fuentes que interfieran con el espectro, la cual se resta del espectro original. Posterior a esto, carga los datos ajustados y se exportan en un documento de texto (.Txt).

El diagrama de flujo que se muestra en la Figura 4.4 representa la rutina que genera las gráficas con ajuste de línea base. Los algoritmos correspondientes se encuentran en el Anexo B.2.

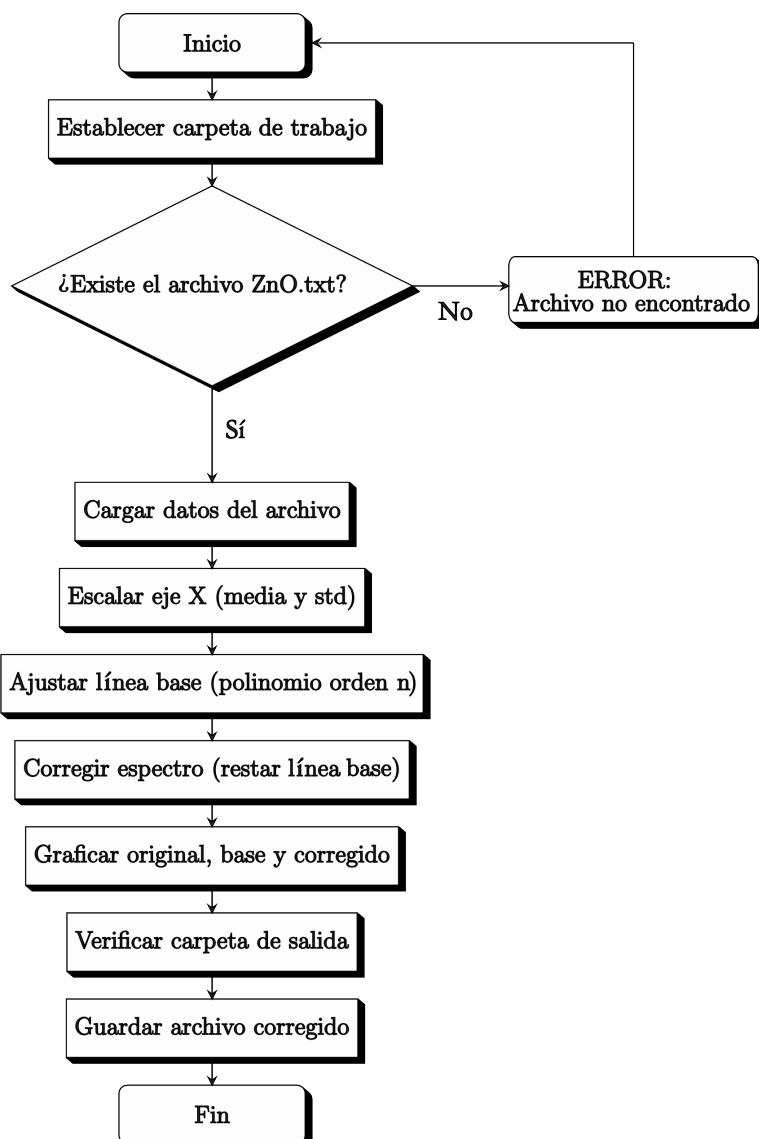


Figura 4.4. Rutina en Matlab para las gráficas de los espectros Raman, con ajuste de línea base.

#### 4.4.3. Rutina en Matlab para los ajustes Pseudo - Voigt y detección de picos

Esta rutina automatiza el análisis de los espectros. Utilizando perfiles pseudo-Voigt se ajustan las gráficas que permiten modelar la contribución de funciones gaussianas y lorentzianas en el espectro. Seguidamente se identifican modos vibracionales muestras. Para cada pico se realiza un ajuste local centrado en su frecuencia reportada en la Sección 3.5.3, la cual se exporta y se compara con la frecuencia ajustada.

El diagrama de flujo que se muestra en la Figura 4.5 representa la rutina que genera las gráficas con ajuste Pseudo - Voigt. Los algoritmos correspondientes se encuentran en el Anexo B.3.

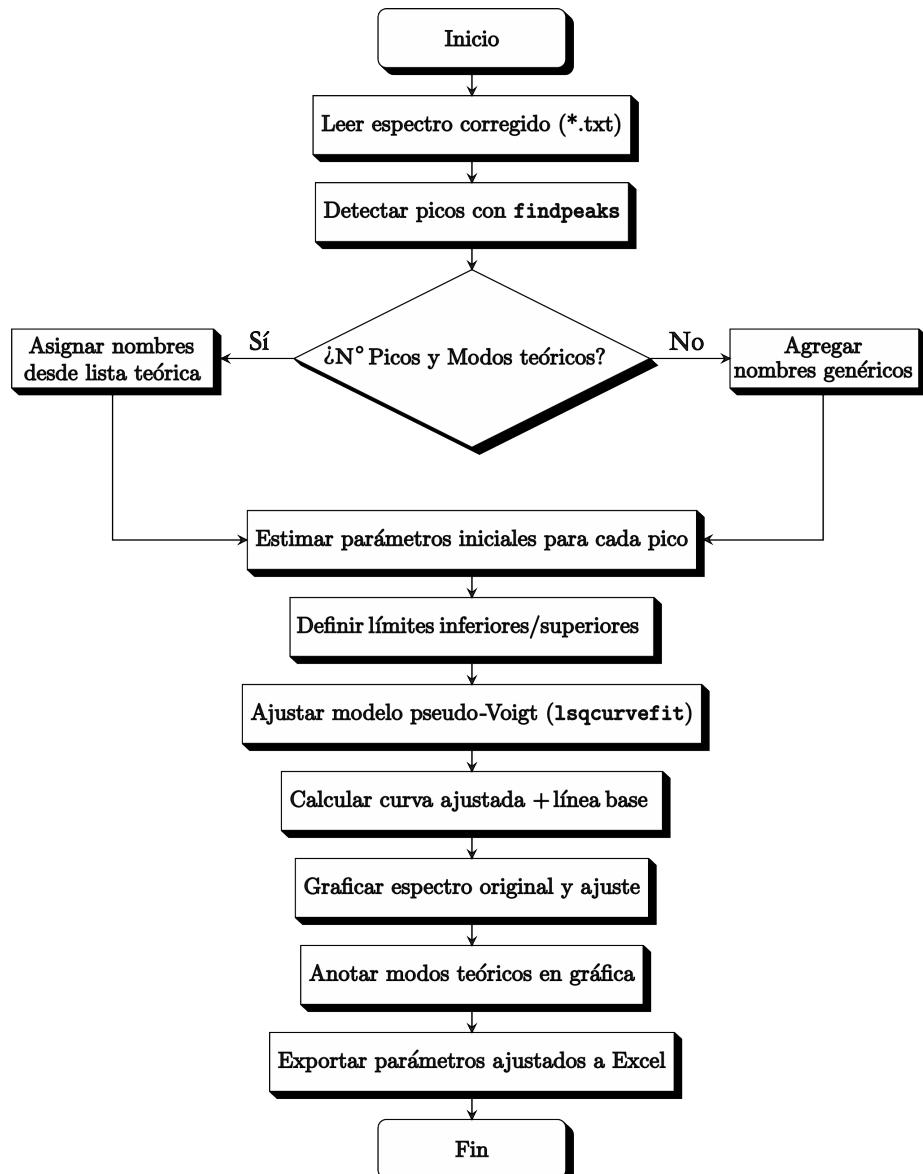


Figura 4.5. *Rutina en Matlab para los ajustes Pseudo – Voigt, y detección de picos.*

## 5. Resultados y Discusión

En este capítulo se reportan los resultados y análisis de la aplicación de los algoritmos elaborados para el procesamiento de los espectros Raman.

### 5.1. Espectros Raman experimentales sin ajustes

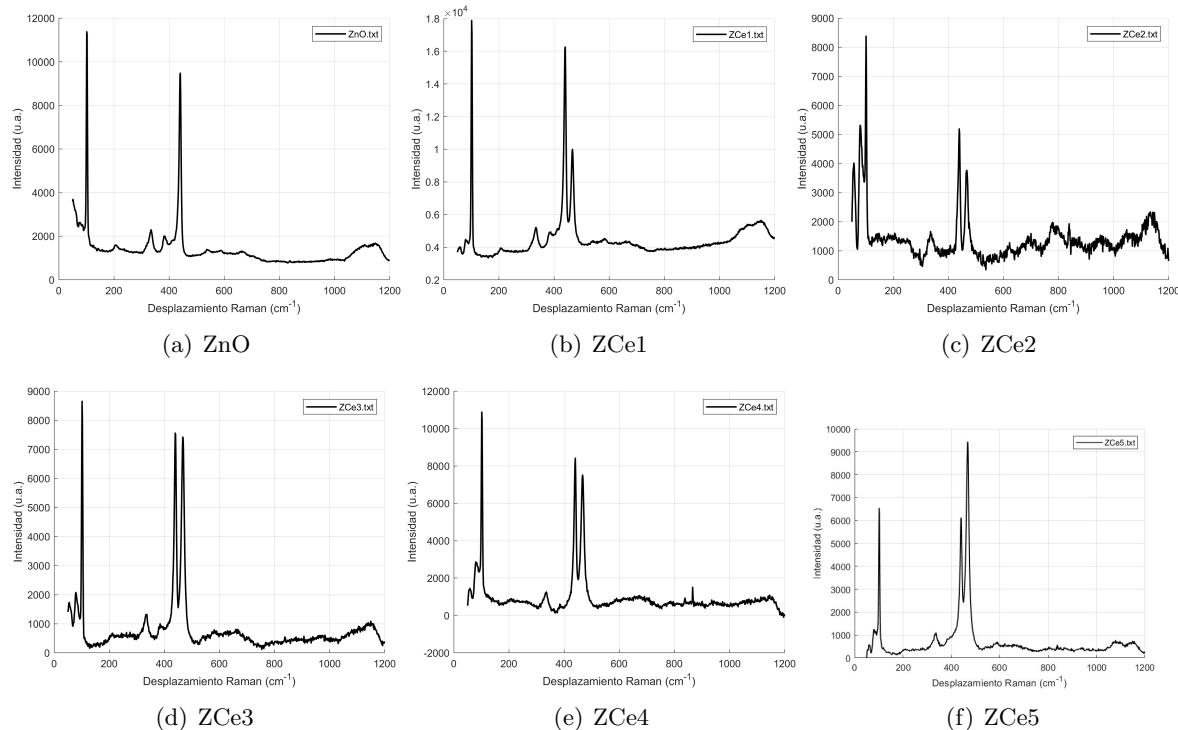


Figura 5.1. Gráficas de los espectros Raman, sin ningún ajuste, empleando la rutina descrita en la Sección 4.3.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros Raman obtenidos sin aplicar ningún tipo de ajuste. Las gráficas presentan un nivel apreciable de ruido experimental, el cual puede atribuirse tanto a las características propias de las muestras como a limitaciones del equipo de medición [6].

## 5.2. Ajustes de línea base para espectros Raman

En la Figura 5.2 se presentan los espectros Raman tras la corrección de la línea base. La línea negra corresponde a la señal experimental original, mostrada previamente en la Figura 5.1, mientras que la línea roja representa el espectro corregido, obtenido mediante la sustracción del fondo y la reducción del ruido. Además, la línea azul muestra el polinomio de segundo orden utilizado para ajustar la línea base, el cual se implementa en la rutina descrita en la Figura 4.4. Este procedimiento se encuentra detallado en el Anexo B.2, que se encarga de aplicar dicha corrección al espectro original.

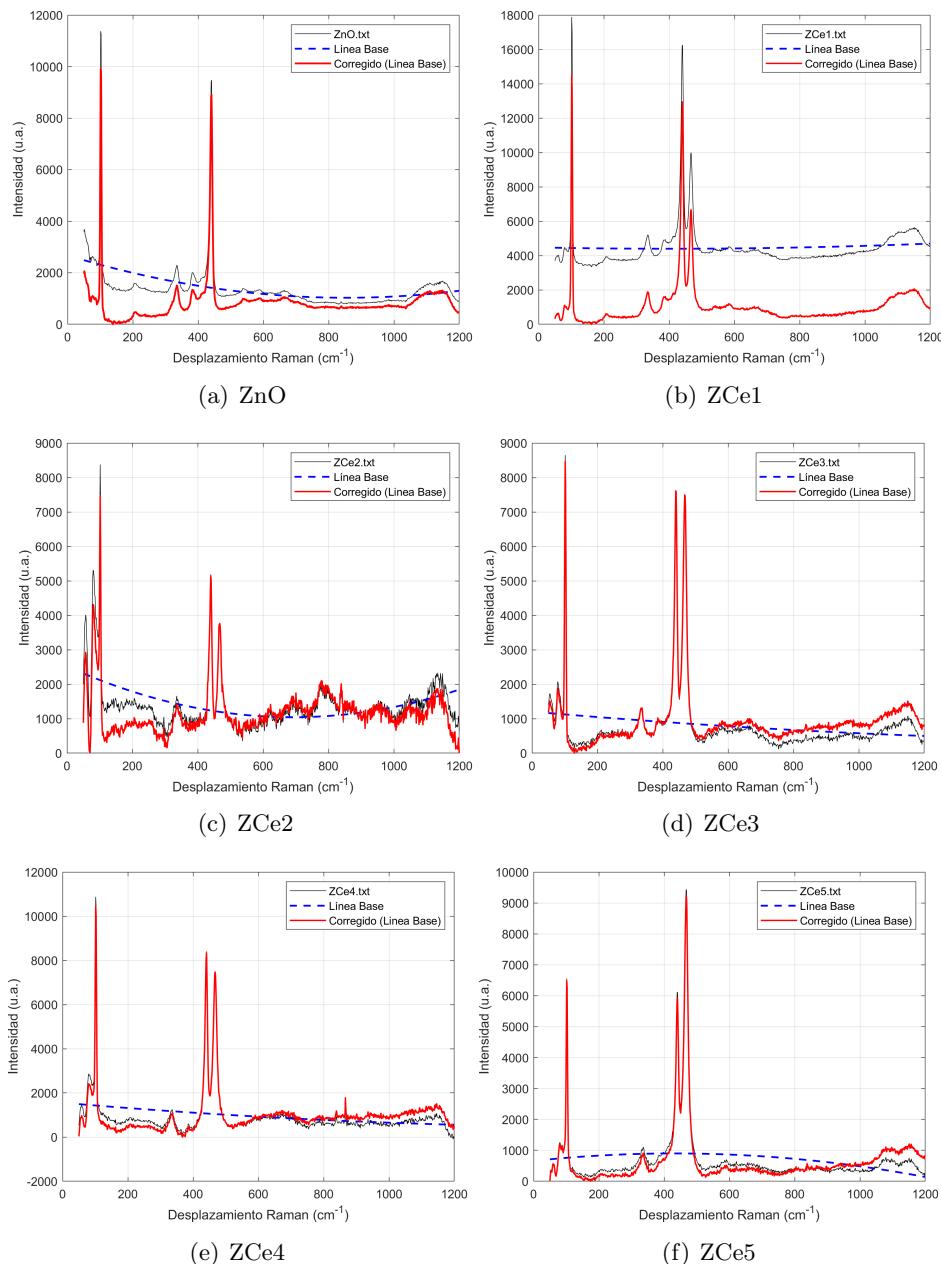


Figura 5.2. Gráficas de los espectros Raman, con sustracción de línea base, empleando la rutina descrita en la Sección 4.4.

## 5. Resultados y Discusión

### 5.3. Espectros Raman con ajustes Pseudo - Voigt

En la Figura 5.3(a) se muestra el espectro Raman corregido mediante la sustracción de línea base y ajustado con perfiles Pseudo-Voigt donde se identifican los picos característicos del ZnO puro tanto de primer y segundo orden, incluso algunos modos silenciosos. Para mayor claridad de la ubicación de los modos normales de baja intensidad se hace un acercamiento en la región 200 - 450 cm<sup>-1</sup> como se muestra en la Figura 5.3(b) y en el rango 500 - 700 cm<sup>-1</sup> como se ilustra en la Figura 5.3(c).

Los picos observados en estas gráficas han sido confirmados con base en la teoría descrita en la Sección 3.5.3 y en el Anexo C.1.

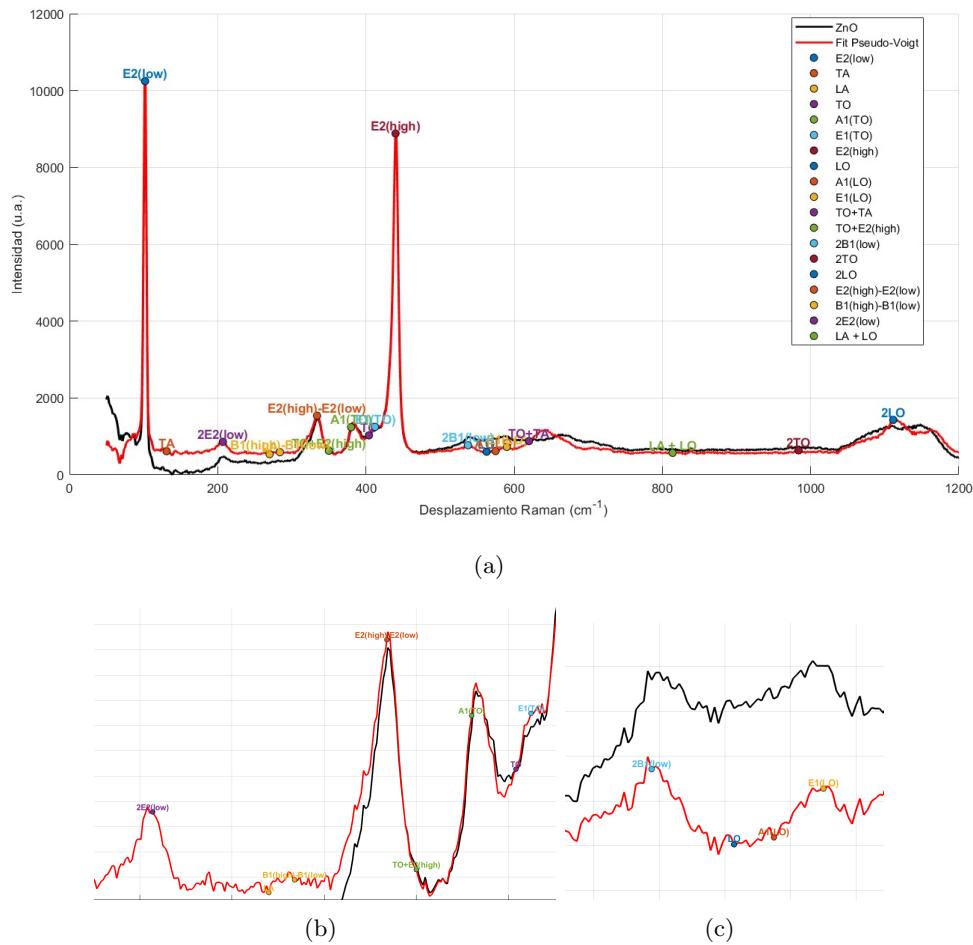


Figura 5.3. Gráfica del ZnO, ajustados por la función Pseudo - Voigt, aplicando indicada en la Figura 4.5.

En la Tabla 5.1 se registraron las frecuencias correspondientes a los modos de vibración obtenidos en este trabajo y mostrados en la Figura 5.3 y los reportados en la Sección 3.5.3 observándose datos muy similares.

### 5.3. Espectros Raman con ajustes Pseudo - Voigt

Tabla 5.1. Modos de vibración del ZnO, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura [1], [2], [18].

Modo Normal	valor Teórico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Centro Ajustado ( $\text{cm}^{-1}$ )
$E_2^{low}$	99	92
$TA$	128	118
$LA$	269	270
$TO$	403	408
$A_1(\text{TO})$	380	390
$E_1(\text{TO})$	410	412
$E_2^{high}$	440	430
$LO$	561	563
$A_1(\text{LO})$	574	574
$E_1(\text{LO})$	590	589
$TO + TA$	618	618
$TO + E_2^{high}$	348	351
$2B_1^{low}$	536	540
$2TO$	980	980
$2LO$	1105	1108
$E_2^{high} - E_2^{low}$	334	340
$B_1^{high} - B_1^{low}$	284	286
$2E_2^{low}$	207	217
$LA + LO$	812	811

Los dos picos más intenso están asociados a los modos vibracionales  $E_2^{low}$  ( $\sim 92 \text{ cm}^{-1}$ ) relacionado con las vibraciones de la subred de zinc, y el  $E_2^{high}$  ( $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$ ), correspondientes a los átomos de oxígeno. Además, están presentes los modos polares  $A_1(\text{TO})$  y  $E_1(\text{TO})$  localizados en una frecuencia similar a los valores reportados, lo cual revela que el cristal presenta pequeñas tensiones o defectos, probablemente asociados a vacantes de oxígeno o de zinc [14].

Este espectro revela, además, picos de segundo orden en posiciones de 217, 341, 540, 618, 811, 980 y 1108  $\text{cm}^{-1}$ . Por ejemplo, el pico a 207  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con  $2E_2^{low}$  y  $2TA$ , mientras que el pico a 333  $\text{cm}^{-1}$  proviene de la transición  $E_2^{high} - E_2^{low}$  en el borde de la primera zona de Brillouin. Los picos a 540 y 811  $\text{cm}^{-1}$  están asociados a las superposiciones de fonones, como  $TA + LO$  y  $LA + TO$ , mientras que las bandas en 980 y 1108  $\text{cm}^{-1}$  están ligadas a  $2TO$ ,  $2LO$  y a combinaciones de  $TO$  y  $LO$ , detallando información de la estructura cristalina del ZnO [2].

En la Figura 5.4(a) se muestra el espectro Raman corregido mediante la sustracción de línea base y ajustados con perfiles Pseudo-Voigt. Se identifican los picos característicos del ZnO dopado con Ce al 1%. Para mejor ilustración de la ubicación de los modos normales de baja intensidad se hace un acercamiento en la región 200 - 450  $\text{cm}^{-1}$  como se muestra en la Figura 5.3(b) y en el rango 500 - 700  $\text{cm}^{-1}$  como se ilustra en la Figura 5.3(c).

## 5. Resultados y Discusión

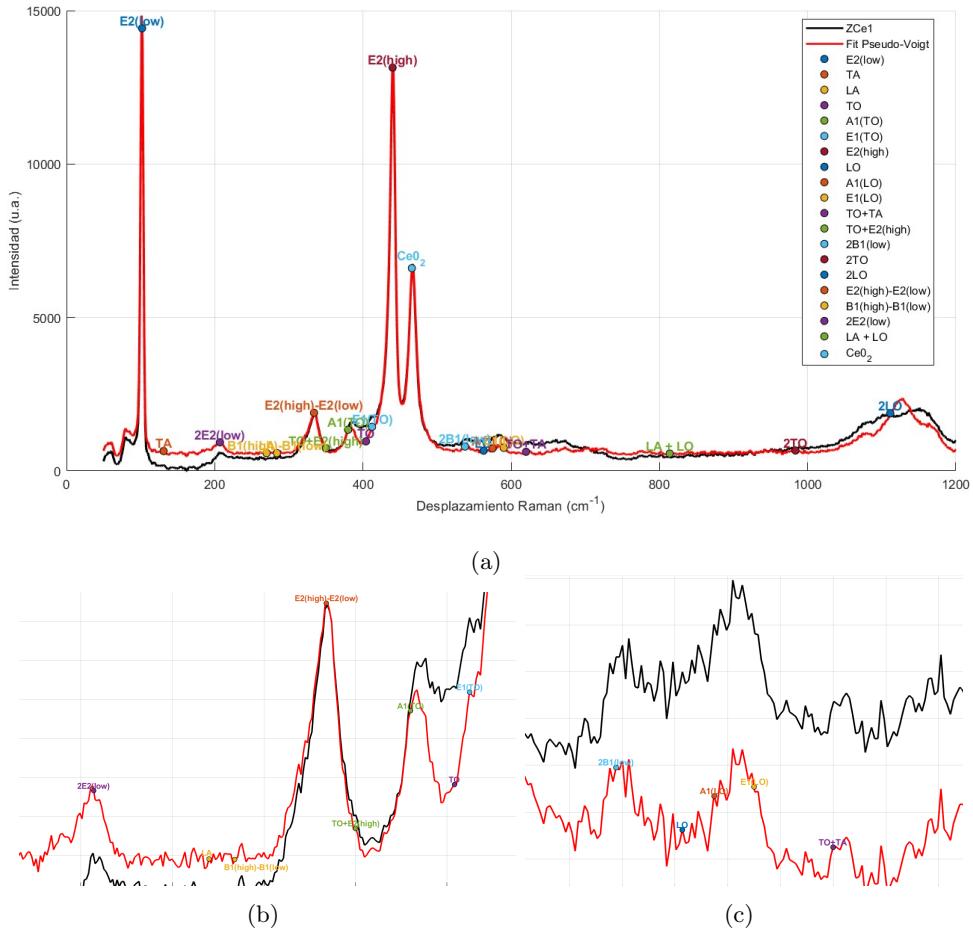


Figura 5.4. Espectro Raman del ZCe1, ajustado por la función Pseudo - Voigt, empleando la rutina ilustrada en la Figura 4.5.

En Tabla 5.2 se tabulan las frecuencias asociadas a los picos Raman del ZnO dopado con 1% de Ce obtenidos en este trabajo (Figura 5.4) y los reportados en la literatura. En este caso, se aprecia un leve desplazamiento en las frecuencias con respecto a las obtenidas para el ZnO puro (Tabla 5.1). Este corrimiento se puede asociar a la aparición del pico en la frecuencia 456 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la fase CeO<sub>2</sub> tal como ha sido reportado en la literatura [3], [4].

### 5.3. Espectros Raman con ajustes Pseudo - Voigt

Tabla 5.2. Modos de vibración del ZnO dopado con Ce al 1%, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura [1], [2], [4], [18].

Modo normal	valor teórico (cm <sup>-1</sup> )	Centro ajustado (cm <sup>-1</sup> )
$E_2^{low}$	99	92
$TA$	128	121
$LA$	269	270
$TO$	403	410
$A_1(TO)$	380	390
$E_1(TO)$	410	416
$E_2^{high}$	440	446
$LO$	561	564
$A_1(LO)$	574	575
$E_1(LO)$	590	586
$TO + TA$	618	618
$TO + E_2^{high}$	348	359
$2B_1^{low}$	536	539
$2TO$	980	988
$2LO$	1105	1115
$E_2^{high} - E_2^{low}$	334	344
$B_1^{high} - B_1^{low}$	284	294
$2E_2^{low}$	207	217
$LA + LO$	812	814
$\text{CeO}_2$	461	456

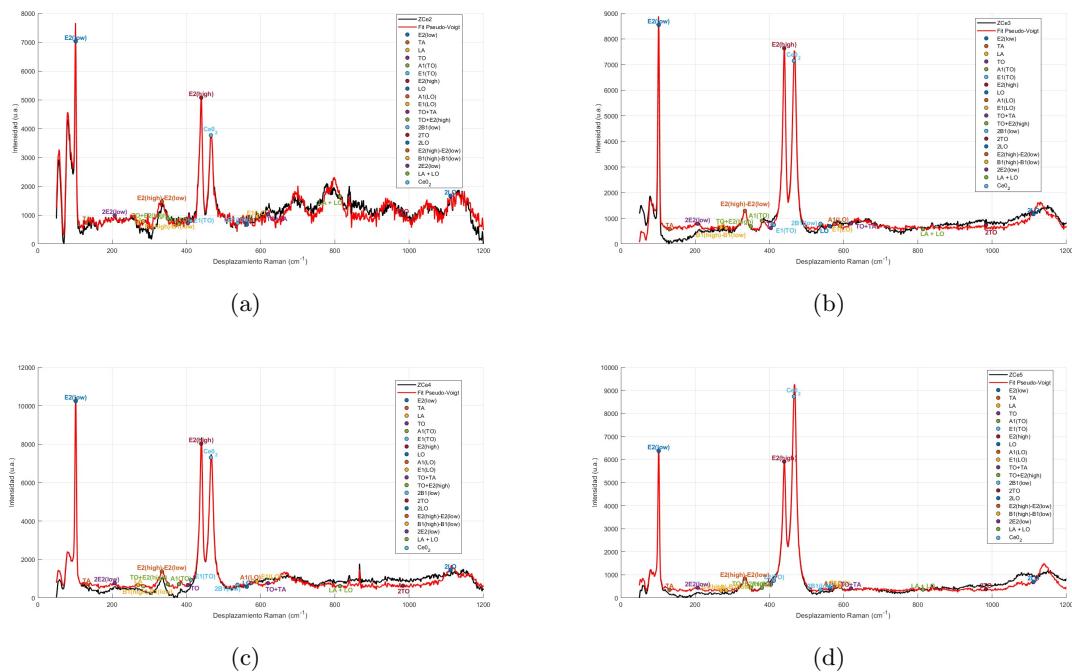


Figura 5.5. Gráfica del  $ZCe2$ ,  $ZCe3$ ,  $ZCe4$  y  $ZCe5$ , ajustados por la función Pseudo - Voigt, empleando la rutina 4.5.

En la Figura 5.5 se muestran los espectros Raman ajustados para el ZnO dopado con 2 a 5% de Ce utilizando la rutina que se ilustra en la Figura 4.5.

## 5. Resultados y Discusión

Tabla 5.3. Modos de vibración del ZnO dopado del 2 al 5%, obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura [1], [2], [4]. Los modos con \* son los reportados para la estructura blenda de zinc.

Modos normal	valor teórico (cm <sup>-1</sup> )	ZCe2	ZCe3	ZCe4	ZCe5
$E_2^{low}$	99	102	92	98	101
$TA^*$	128	136	121	121	122
$LA^*$	269	260	269	260	273
$TO^*$	403	408	408	414	415
$A_1(TO)$	380	380	388	390	388
$E_1(TO)$	410	416	417	422	422
$E_2^{high}$	440	446	448	450	449
$LO^*$	561	565	568	565	571
$A_1(LO)$	574	577	580	582	582
$E_1(LO)$	590	591	593	598	595
$TO + TA$	618	6254	620	622	622
$TO + E_2^{high}$	348	355	349	340	353
$2B_1^{low}$	536	542	546	540	543
$2TO$	980	979	982	983	986
$2LO$	1105	1117	1114	1113	1112
$E_2^{high} - E_2^{low}$	334	344	333	324	341
$B_1^{high} - B_1^{low}$	284	274	284	276	289
$2E_2^{low}$	207	210	217	216	217
$LA + LO$	812	809	816	815	817
CeO <sub>2</sub>	461	463	459	456	459

En la Tabla 5.3 se ilustran las frecuencias asociadas a los picos Raman del ZnO dopado del 2 al 5% y reportados en la literatura.

Al dopar el ZnO con Ce, como se muestra en las Figuras 5.4 y 5.5 y se registran en las Tablas 5.2 y 5.3 se observa que tanto en el modo  $E_2^{low}$  como el  $E_2^{high}$  un corrimiento hacia mayores frecuencias en los porcentajes (1 al 5%), lo cual revela que el cristal se vuelve más rígido. Esto puede interpretarse como consecuencia de tensiones compresivas en la red cristalina, aumentando así las deformaciones de la estructura. Los modos  $A_1(TO)$ ,  $E_1(TO)$ ,  $A_1(LO)$  y  $E_1(LO)$  tienen el mismo comportamiento, incrementando gradualmente en frecuencia a medida que se incrementa el dopado.

La intensidad del pico asociado a la fase de CeO<sub>2</sub> se hace mayor a partir de un dopado superior al 3% de Cerio, llegando a tener una intensidad más alta que el de los modos  $E_2^{low}$  y  $E_2^{high}$  lo que se puede apreciar en la figura 5.5.

Adicionalmente a lo anterior, en este trabajo se han detectado los modos  $LA$  a una frecuencia al rededor de 260 cm<sup>-1</sup>,  $TA$  a una frecuencia de 136 cm<sup>-1</sup>,  $LO$  a una frecuencia de 565 cm<sup>-1</sup> y  $TO$  a una frecuencia de 408 cm<sup>-1</sup>, los cuales han sido reportados ( $LA$  269 cm<sup>-1</sup>,  $TA$  128

#### 5.4. Análisis de FWHM en espectros Raman de ZnO dopado con Ce

$\text{cm}^{-1}$ ,  $LO$   $561 \text{ cm}^{-1}$ ,  $TO$   $403 \text{ cm}^{-1}$ ) para el ZnO pero en la estructura cristalina tipo blenda de zinc (ZnS) y al parecer no en la estructura wurtzita [18]. Generalmente, estos modos no son activos en espectroscopía Raman, ya que están asociados a vibraciones acústicas en el centro de la primera zona de Brillouin, lo que los ubica en el rango de bajas frecuencias.

#### 5.4. Análisis de FWHM en espectros Raman de ZnO dopado con Ce

En la Tabla 5.4 se tabularon los FWHM para los picos Raman para todas las muestras estudiadas.

Tabla 5.4. Valor FWHM ajustado para cada modo de vibración en  $\text{cm}^{-1}$ .

Compuesto	ZnO	ZCe1	ZCe2	ZCe3	ZCe4	ZCe5
Modo normal						
$E_2^{low}$	47.09600	47.09600	47.09600	38.52213	47.09600	47.09600
$TA$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	42.00097
$LA$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$TO$	47.09598	47.09600	47.09600	47.09600	47.09598	47.09600
$A_1(TO)$	40.74051	45.36636	47.09600	47.09600	40.74051	47.09600
$E_1(TO)$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$E_2^{high}$	36.48749	47.09600	47.09600	42.57223	36.48749	40.00000
$LO$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$A_1(LO)$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$E_1(LO)$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$TO + TA$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$TO + E_2^{high}$	47.09599	47.09600	47.09600	47.09600	47.09599	47.09600
$2B_1^{low}$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$2TO$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$2LO$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$E_2^{high} - E_2^{low}$	39.34055	47.09600	40.00000	47.09600	39.34055	47.09600
$B_1^{high} - B_1^{low}$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$2E_2^{low}$	47.09600	36.80570	47.09600	41.12038	47.09600	37.62031
$LA + LO$	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600	47.09600
$\text{CeO}_2$		40.00000	47.09600	39.44066	39.65553	35.81958

Se observa que el valor del  $FWHM$  (Ancho a la mitad de la altura), se mantiene relativamente constante para la mayoría de los modos vibracionales, en torno a los  $47 \text{ cm}^{-1}$ . Este resultado sugiere que la incorporación de cerio no induce distorsiones significativas en la red cristalina para muchos de estos modos, preservándose así el orden estructural característico de la fase wurtzita del ZnO.

## 5. Resultados y Discusión

Por otro lado, las variaciones puntuales observadas en ciertos modos para algunas concentraciones de dopante ya sea en forma de incrementos o reducciones del *FWHM* podrían interpretarse como una perturbación transitoria del orden cristalino, posiblemente relacionada con la distribución no homogénea del dopado, efectos locales de tensión de red, o la formación que se interpreta por los defectos estructurales inducidos por el cerio.

### 5.5. Cálculo de la razón de intensidades $\frac{I(LO)}{I(E_2^{\text{high}})}$

Con la finalidad de evaluar la distorsión del tetraedro cuyo átomo principal es el átomo de oxígeno en la estructura wurtzita del óxido de zinc, se determina la relación de intensidades  $\frac{I(LO)}{I(E_2^{\text{high}})}$ , donde  $I(LO)$  corresponde a la suma de las intensidades de los picos asociados a los modos  $A_1(LO)$  y  $E_1(LO)$  característicos de las vibraciones ópticas longitudinales ( $LO$ ), las cuales están directamente relacionados con la interacción entre los átomos cargados de  $Zn^{2+}$  y  $O^{2-}$ ;  $I(E_2^{\text{high}})$  se denomina intensidad integrada del pico característico del modo vibracional  $E_2^{\text{high}}$  (Anexo D) [14]. Los resultados obtenidos se registraron en la Tabla 5.5 y se grafican en la Figura 5.6.

Tabla 5.5. Relación de intensidades entre los modos  $I(E_2^{\text{high}})$  e  $I(LO)$  para las muestras estudiadas, teniendo en cuenta las intensidades de los modos individuales.

Compuesto	Relación molar de dopado $x$	$I(E_2^{\text{high}})$	$I(LO)$	$\frac{I(LO)}{I(E_2^{\text{high}})}$
ZnO	0.00	36870.766	84707.767	2.297
ZCe1	0.01	89467.982	85825.653	0.959
ZCe2	0.02	45278.374	69566.296	1.536
ZCe3	0.03	61539.457	65974.903	1.072
ZCe4	0.04	57105.070	59990.314	1.050
ZCe5	0.05	64753.721	26322.764	0.406

De la Figura 5.6 se pueden apreciar las siguientes observaciones.

- A medida que aumenta la concentración de dopante  $x$ , la razón  $I(LO)/I(E_2^{\text{high}})$  disminuye de manera evidente. Esto sugiere que el modo LO (asociado a defectos estructurales o impurezas) pierde intensidad relativa con respecto al modo  $E_2^{\text{high}}$ , característico del ZnO cristalino, al incrementar el dopado con cerio.
- El modo  $E_2^{\text{high}}$  se asocia con la estructura ordenada del ZnO tipo wurtzita, mientras que el modo LO se relaciona comúnmente con la presencia de defectos, impurezas o efectos de superficie. Por tanto, una reducción en la razón  $I(LO)/I(E_2^{\text{high}})$  puede interpretarse como una disminución en el desorden estructural inducido por el dopado, o bien una mayor

5.5. Cálculo de la razón de intensidades  $\frac{I(LO)}{I(E_2^{high})}$

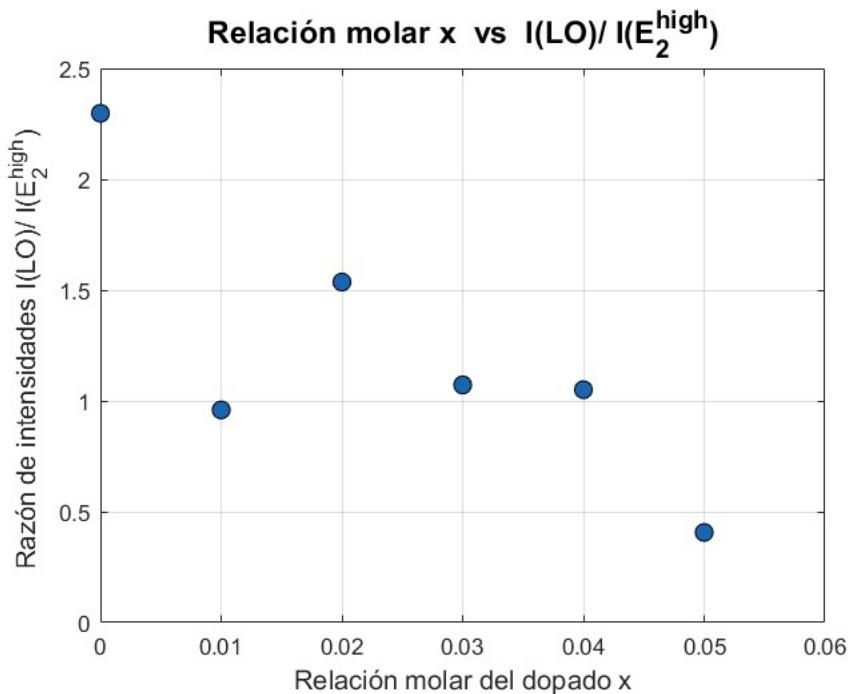


Figura 5.6. Variación de la razón  $I(LO)/I(E_2^{high})$  con la concentración molar de Ce en ZnO.

calidad cristalina a medida que se incrementa el contenido de Ce.

- Se observa un valor relativamente alto en la razón para  $x = 0.02$ , lo cual podría indicar un efecto transitorio en el que el dopado comienza a generar un mayor nivel de perturbación en la red cristalina, posiblemente este relacionado con formación de defectos adicionales o presenta estabilidad en ese porcentaje.

## 6. Conclusiones

- Mediante el uso del software **Matlab**, se desarrollaron rutinas que permitieron la corrección de línea base, detección, ajuste y análisis por perfiles Pseudo - Voigt de los picos Raman, e información precisa de los modos vibracionales presentes en las muestras de ZnO y ZnO dopado con Ce.
- Los espectros Raman del ZnO y del ZnO dopado con Ce revelan la presencia de modos de primer orden, asociados directamente con las vibraciones fundamentales de la red wurtzita, así como modos de segundo orden, originados por combinaciones de fonones. Esta combinación proporciona información detallada sobre la estructura cristalina y la presencia de defectos.
- El cálculo del FWHM para los picos Raman de todas las muestras mostró que este parámetro se mantiene aproximadamente constante. Este resultado sugiere que la incorporación de cerio no induce distorsiones significativas en la red cristalina para muchos de estos modos, preservándose así el orden estructural característico de la fase wurtzita del ZnO.
- Se confirma la aparición de una fase secundaria correspondiente al óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), la cual influye en las propiedades estructurales del material, incluyendo el estrés de red y las interacciones fonónicas observadas en los espectros.
- La razón de intensidades  $I(\text{LO})/I(E_2^{\text{high}})$  se plantea como un parámetro útil para evaluar cuantitativamente el grado de orden estructural y los efectos del dopado entre las distintas muestras analizadas.
- Para las muestras de ZnO dopadas con Ce se detectaron los modos *LA* a una frecuencia al rededor de  $260 \text{ cm}^{-1}$ , *TA* a una frecuencia de  $136 \text{ cm}^{-1}$ , *LO* a una frecuencia de  $565 \text{ cm}^{-1}$  y *TO* a una frecuencia de  $408 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales han sido reportados (*LA*  $269 \text{ cm}^{-1}$ , *TA*  $128 \text{ cm}^{-1}$ , *LO*  $561 \text{ cm}^{-1}$ , *TO*  $403 \text{ cm}^{-1}$ ) para el ZnO pero en la estructura cristalina tipo blenda de zinc (ZnS) y al parecer no en la estructura wurtzita.

# Referencias

- [1] R. Cuscó et al., “Temperature dependence of Raman scattering in ZnO”, *Physical Review B*, vol. 75, n.º 16, pág. 165 202, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.165202.
- [2] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojisavljević, S. Bernik y T. Srećković, “Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders”, *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n.º 9, págs. 914-921, 2010. doi: 10.1002/jrs.2546.
- [3] Z. A. Abdelouhab, D. Djouadi, A. Chelouche, and T. Touam, “Structural, morphological and Raman scattering studies of pure and Ce doped ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal route using nonorganic precursor,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 95, no. 1, pp. 136–145, 2020. doi: 10.1007/s10971-020-05293-0.
- [4] S. Tekin, B. U. Abdioglu, C. Bozer, I. K. Er, and S. Acar, “Enhanced linear and nonlinear optical characteristics of cerium (Ce) doped ZnO film,” *Ceramics International*, vol. 51, pp. 5309–5328, 2024. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.11.506.
- [5] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, 2019.
- [6] M. F. Acosta Humánez, “Nanopartículas de óxido de zinc dopadas con Co, Cr, Fe, Mn y Ni. Propiedades y aplicación en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos contaminantes”, tesisdoctoral, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, 2022.
- [7] A.L. Ruiz Noriega, “Estudio de los modos normales de vibración en el compuesto ZnO dopado con Ce utilizando espectroscopía Raman”, Trabajo de grado, Universidad de Córdoba, 2023.
- [8] Streetman, B. and Banerjee, S., *Solid State Electronic Devices*. 2014.
- [9] R. L. Hoffman, *ZnO thin-film transistors*. 2006.
- [10] S. Kammoun and J. Ghoul, “Structural and optical investigation of Co-doped ZnO nanoparticles for nanooptoelectronic devices,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, pp. 1–11, 2021. doi: 10.1007/s10854-021-05430-7.

## Referencias

- [11] S. Sakka, *Sol–Gel Process and Applications*, 2nd ed., S. Somiya, Ed. Academic Press, 2013.
- [12] P. Caregnato and K. R. Espinosa Jimenez and P. I. Villabrille, “Ce-doped ZnO as photocatalyst for carbamazepine degradation,” *Catalysis Today*, vol. 372, pp. 183–190, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.031>.
- [13] P. K. Misra, *Physics of Condensed Matter*. Academic Press, 2011.
- [14] V. Russo and M. Ghidelli and P. Gondoni and C. S. Casari and A. Li Bassi, “Multi-wavelength raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 073508, 7 2014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4866322>.
- [15] T. K. Pathak, E. Coetsee-Hugo, H. C. Swart, C. W. Swart, and R. E. Kroon, “Preparation and characterization of Ce doped ZnO nanomaterial for photocatalytic and biological applications,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 261, p. 114780, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114780>.
- [16] N. Gautam, H. Gupta, A. Kapoor, and F. Singh, “Evolution of symmetry forbidden and silent Raman modes of cadmium doped zinc oxide films activated by swift heavy ion irradiation,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 570, pp. 13–18, 2019. DOI: <10.1016/j.physb.2019.05.043>.
- [17] J. Beltrán, C. Barrero, and A. Punnoose, “Relationship between ferromagnetism and formation of complex carbon bonds in carbon doped ZnO powders,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, pp. 8808–8819, 2019. DOI: <10.1039/C9CP01277J>.
- [18] J. Serrano, A. H. Romero, F. J. Manjón, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio, “Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach,” *Physical Review B*, vol. 69, no. 9, p. 094306, 2004. DOI: <10.1103/PhysRevB.69.094306>.
- [19] M. Jang et al., “A study on the Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics,” *Current Applied Physics*, vol. 9, pp. 651–657, 2009. DOI: <10.1016/j.cap.2008.05.019>.
- [20] Q. H. Xu, D. M. Xu, M. Y. Guan, Y. Guo, Q. Qi, and G. D. Li, “ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> composite with enhanced gas sensing performance,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 177, pp. 1134–1141, 2013. DOI: <10.1016/j.snb.2012.12.029>.
- [21] D. W. Wheeler and I. Khan, “A Raman spectroscopy study of cerium oxide in a cerium-5 wt.% lanthanum alloy,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 70, pp. 200–206, 2014. DOI: <10.1016/j.vibspec.2013.12.006>.
- [22] V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. 2009.

- [23] Y. Y. Yáñez Hernández, “Caracterización estructural y morfológica del óxido de zinc dopado con cerio sintetizado por el método sol – gel”, Trabajo de grado, Universidad de Córdoba, 2019.
- [24] The MathWorks, Inc, *Matlab - mathworks*, <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>, 2025.

## **Anexos**

## A. Preparación del ZnO y ZnO dopado con Ce

### Preparación de las muestras $Zn_{1-x}Ce_xO$

A continuación, se describe el procedimiento general seguido para la síntesis de las muestras de óxido de zinc dopado con cerio descritas en la Sección 4, las cuales fueron preparadas por [23]:

1. Se prepararon diferentes muestras del óxido de zinc dopado con cerio, con proporciones molares de cerio  $x$  entre 0,01 y 0,05. También se incluyó una muestra sin dopado ( $x = 0$ ) como control.
2. Cada muestra fue diseñada para obtener un total de 10,0 gramos del compuesto final  $Zn_{1-x}Ce_xO$ .
3. A partir de los valores de  $x$ , se calcularon las masas requeridas de:
  - Nitrato de cerio hexahidratado ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ )
  - Nitrato de zinc hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ )
  - Ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )

Estos cálculos se basaron en relaciones molares entre los cationes metálicos y el ácido cítrico, de modo que no existiera exceso de reactivos y se mantuviera la estequiometría deseada.

4. Se pesaron los reactivos en función de los valores previamente calculados.
5. Cada reactivo se disolvió por separado en agua destilada. Posteriormente, las soluciones fueron mezcladas bajo agitación constante para asegurar una distribución homogénea de los iones metálicos y del ácido cítrico.
6. Después de la preparación de la mezcla líquida, se procedió al secado y posterior tratamiento

#### *A. Preparación del ZnO y ZnO dopado con Ce*

térmico (calcinación) para obtener el óxido dopado en forma sólida.

## B. Rutinas de los espectros Raman

### B.1. Código de los espectros sin nungún ajuste 4.3

```
% Definir la carpeta donde estan los archivos de espectros
carpeta = 'C:\Users\OVER REGINO\Desktop\Espectroscopia RAMAN - copia\Resultados';

% Obtener la lista de archivos .txt en la carpeta
archivos = dir(fullfile(carpeta, '*ZnO.txt'));

% Verificar si hay archivos en la carpeta
if isempty(archivos)
    error('No se encontraron archivos .txt en la carpeta especificada.');
end

% Crear figura para visualizar todos los espectros
figure; hold on;

xlabel('Desplazamiento Raman (cm-1)');
ylabel('Intensidad (u.a.)');

% Iterar sobre todos los archivos y graficarlos
for i = 1 : length(archivos)
    archivo = fullfile(carpeta, archivos(i).name);
```

## B. Rutinas de los espectros Raman

```
% Leer datos desde el archivo de texto
datos = readmatrix(archivo);

% Verificar si el archivo tiene al menos dos columnas
if size(datos, 2) < 2
    warning('El archivo %s no tiene el formato esperado. Se omitira.', archivos(i).name);
    continue;
end

% Extraer columnas de desplazamiento Raman e intensidad
desplazamientoRaman = datos(:, 1);
intensidad = datos(:, 2);

% Graficar cada espectro en negro con linea mas gruesa
plot(desplazamientoRaman, intensidad, 'k', 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName', archivos(i).name);
end

% Mostrar leyenda con nombres de archivos
legend('show');
grid on;

% Exportar grafica como imagen de alta resolucion
exportgraphics(gcf, 'Espectro_ZnO.png', 'Resolution', 300);
```

## B.2. Código de los espectros con ajuste de línea base 4.4

```
% Definir la carpeta donde estan los archivos de espectros
carpeta = 'C:\Users\OVER REGINO\Desktop\Espectroscopia RAMAN - copia\Resultados';
% Carpeta donde se ubica el documento
```

```
% Cambiar al directorio de trabajo actual
cd(carpetas);

% Verificar si el archivo existe
if ~exist('ZnO.txt','file')
    error('El archivo ZnO.txt no se encuentra en la carpeta especificada.');
end

% Cargar datos del espectro Raman
data = load('ZnO.txt'); % Carga los datos del archivo .txt como matriz numerica
raman_shift = data(:,1);% Columna 1: eje X (desplazamiento Raman)
intensity = data(:,2); % Columna 2: eje Y (intensidad)

% Escalado del eje X
x_mean = mean(raman_shift); % Calcula el promedio del eje X
x_std = std(raman_shift); % Calcula la desviacion estandar del eje X
x_scaled = (raman_shift - x_mean)/x_std; % Normaliza los valores del eje X

% Ajuste polinomial de orden n
orden_pol = 2; % Define el orden del polinomio (manipula 0,1,2,3,4,5,6...)
p_scaled = polyfit(x_scaled,intensity,orden_pol); % Ajusta un polinomio a los datos

% x scaled: eje X (datos escalados)
% intensity: eje Y (intensidad del espectro)
% orden pol: orden del polinomio

baselinea = polyval(p_scaled,x_scaled);

% p scaled: polinomio que obtuviste con polyfit
% x scaled: valores de entrada (escalados)
```

## B. Rutinas de los espectros Raman

### % Correccion del espectro

```
corrected_intensity = intensity - baselinea; corrected_intensity = corrected_intensity - min(corrected_intensity)
```

### % Guardar resultados

```
datos_corregidos = [raman_shift, corrected_intensity];
```

```
carpeta_salida = 'C:\Users\OVER REGINO\Desktop\Espectroscopia RAMAN - copia\Linea base';
```

```
if ~exist(carpeta_salida, 'dir')
```

```
mkdir(carpeta_salida);
```

```
end
```

```
archivo_salida = fullfile(carpeta_salida, 'espectro_corregido.txt');
```

```
writematrix(datos_corregidos, archivo_salida, 'Delimiter', '\t');
```

### % Mensaje de confirmacion

```
disp(['Espectro corregido guardado en: ', archivo_salida]);
```

### % Exportar grafica como imagen

```
exportgraphics(gcf, 'C:\Users\OVER REGINO\Desktop\Espectroscopia RAMAN - copia\Resultados\Espectro_ZnO.png', 'Resolution', 300);
```

## B.3. Código de los espectros de ajuste Pseudo - voigt 4.5

### % Definir la funcion principal de ajuste para ZnO

```
function ajustePseudoVoigtZnO()
```

#### % 1. Cargar espectro y corregir linea base

```
data = readmatrix('C:\Users\OVER REGINO\Desktop\Espectroscopia
```

```
RAMAN - copia\Linea base\espectro_corregido.txt');
```

```
x = data(:, 1);
```

```
y = data(:, 2);
```

#### % Aplicar correccion de linea base usando metodo adaptativo

```
bl = msbackadj(x, y, 'WindowSize', 50, 'StepSize', 25);
```

$y\_corr = y - bl;$

**% 2. Deteccion automatica de picos**

```
[pks,locs] = findpeaks(y_corr,x,'MinPeakProminence',0.05 * max(y_corr));
N = numel(locs); % Numero de picos detectados
```

**% Nombres de modos vibracionales del ZnO conocidos**

```
modoNamesAll = {...  
'E2(low)', 'TA', 'LA', 'TO', 'A1(TO)', 'E1(TO)', 'E2(high)', ...  
'LO', 'A1(LO)', 'E1(LO)', 'TO + TA', 'TO + E2(high)', ...  
'2LA; 2B1(low)', '2TO', '2LO', 'E2(high) - E2(low)', ...  
'B1(high) - B1(low)', '2TA; 2E2(low)', 'LA + LO'};
```

**% Ubicacion teorica de los picos**

```
modeCentersAll = [100, 128, 269, 403, 380, 410, 440, ...  
561, 574, 590, 618, 348, 536, 980, 1105, 334, 284, 207, 812];
```

**% 3. Inicializacion de parametros para ajuste global**

```
modos0 = [pks(:,1), locs(:,1), repmat([3, 3, 0.5], N, 1)]; % [Amplitud, Centro, Sigma, Gamma, Eta]
```

$b0 = [modos0(:,1); mean(y_corr)];$  % Agregar constante de fondo al final

**% Definir limites para cada parametro**

```
lb = []; ub = [];
for i = 1 : N
    A0 = modos0(i, 1); x0 = modos0(i, 2);
    lb = [lb; 0; x0 - 10; 0.5; 0.5; 0]; % Limites inferiores
    ub = [ub; 1.5 * A0; x0 + 10; 20; 20; 1]; % Limites superiores
```

## B. Rutinas de los espectros Raman

end

$lb = [lb; -Inf]; ub = [ub; Inf];$

### % 4. Ajuste global del espectro

$opts = optimoptions('lsqcurvefit','Display','off','MaxFunctionEvaluations',1e5);$

$model = @(b,xdata)modeloPseudovoigt(b,xdata);$

$bfit = lsqcurvefit(model,b0,x,y_corr,lb,ub,opts);$

### % 5. Grafica del ajuste global

$yfit_corr = model(bfit,x); % Ajuste sin baseline$

$yfit = yfit_corr + bl; % Se suma la baseline para comparar con datos originales$

$figure('Units','normalized','Position',[0.10.10.80.7]); holdon;$

$xlabel('DesplazamientoRaman(cm^{-1})');$

$ylabel('Intensidad(u.a.)');$

### % Graficar espectro original y ajuste global

$h_exp = plot(x,y,'k','LineWidth',1.5,'DisplayName','Zno');$

$h_fit = plot(x,yfit,'r','LineWidth',1.5,'DisplayName','FitPseudo-Voigt');$

### % Colores para cada marcador

$colors = lines(numel(modoNamesAll));$

### % Agregar marcadores para cada modo vibracional

$handles = gobjects(numel(modoNamesAll),1);$

$for i = 1 : numel(modoNamesAll)$

$xc = modeCentersAll(i);$

$yc = interp1(x,yfit,xc);$

$handles(i) = plot(xc,yc,'o','MarkerSize',6,...$

```
'MarkerFaceColor', colors(i,:),'MarkerEdgeColor','k',...
'DisplayName', modoNamesAll{i});
text(xc,yc,modoNamesAll{i},'VerticalAlignment','bottom',...
'HorizontalAlignment','center','Color',colors(i,:),'FontWeight','bold');
end
```

**% Mostrar leyenda con curvas y modos vibracionales**

```
legend([h_exp,h_fit,handles(:)],'Location','northeastoutside');
gridon;
```

**% Exporta Imagen de la grafica**

```
exportgraphics(gcf,'C:nUsersnOVERREGINOnDesktopnEspectroscopia
RAMAN - copianResultadosnAjuste_PseudoVoigt_ZnO.png','Resolution',300);
```

**% 6. Ajuste local por cada modo vibracional**

```
resultados = cell(numel(modoNamesAll),7); % Inicializar tabla de resultados
for i = 1 : numel(modoNamesAll)
    nombre = modoNamesAll{i};
    x0_teorico = modeCentersAll(i);
    resultados{i,1} = nombre;
    resultados{i,2} = x0_teorico;
    rango = 25;
```

**% Definir ventana de ajuste alrededor del centro teorico**

```
mascara = x >= (x0teorico - rango) & x <= (x0teorico + rango);
x_sub = x(mascara);
y_sub = y_corr(mascara);
if numel(x_sub) < 10
    resultados{i,3:7} = {NaN,NaN,NaN,NaN,NaN};
    continue;
```

## B. Rutinas de los espectros Raman

end

### % Parametros iniciales del ajuste local

```
A0 = max(ysub);  
sigma0 = 5; gamma0 = 5; eta0 = 0.5;  
p0 = [A0, x0_teorico, sigma0, gamma0, eta0];  
lb = [0, x0_teorico - 10, 0.5, 0.5, 0];  
ub = [2 * A0, x0_teorico + 10, 20, 20, 1];
```

### % Ajuste con lsqcurvefit al pico individual

```
model_pv = @(p, xdata)p(1) * pseudoVoigt(xdata, p(2), p(3), p(4), p(5));  
opts = optimoptions('lsqcurvefit', 'Display', 'off');  
try  
    pfit = lsqcurvefit(model_pv, p0, x_sub, y_sub, lb, ub, opts);  
    resultados{i, 3} = pfit(2);  
    resultados{i, 4} = pfit(3);  
    resultados{i, 5} = pfit(4);  
    resultados{i, 6} = pfit(5);  
    resultados{i, 7} = pfit(1);  
catch  
    resultados{i, 3 : 7} = {NaN, NaN, NaN, NaN, NaN};  
end  
end
```

### % Exportar resultados a archivo Excel

```
T = cell2table(resultados, 'VariableNames',  
'{ 'ModoNormal', 'CentroTeoricocm - 1',  
'CentroAjustadocm1', 'Sigma', 'Gamma', 'Eta', 'Amplitud' } );  
writetable(T, 'ajuste_pseudovoigt_local.xlsx');  
disp('ArchivoExcelconparametrosajustadosexportadocorrectamente.');
```

end

% **Modelo Pseudo-Voigt para ajuste global**

```
function y = modeloPseudovoigt(b,x)
N = (length(b) - 1)/5;
y = zeros(size(x));
for j = 1 : N
idx = (j - 1) * 5 + (1 : 5);
A = b(idx(1)); x0 = b(idx(2));
s = b(idx(3)); g = b(idx(4)); eta = b(idx(5));
y = y + A * pseudoVoigt(x, x0, s, g, eta);
end
y = y + b(end);
end
```

% **Funcion del perfil Pseudo-Voigt normalizado**

```
function V = pseudoVoigt(x, x0, sigma, gamma, eta)
G = exp(-((x - x0).^2)/(2 * sigma.^2))/(sigma * sqrt(2 * pi)); % Gaussiana
L = (gamma/pi)./((x - x0).^2 + gamma.^2); % Lorentziana
V = eta * L + (1 - eta) * G; % Mezcla ponderada
V = V/max(V); % Normalizar el pico a 1
end
```

## C. Gráficas para la verificación de picos Raman en escala logarítmica

### C.1. Gráficas

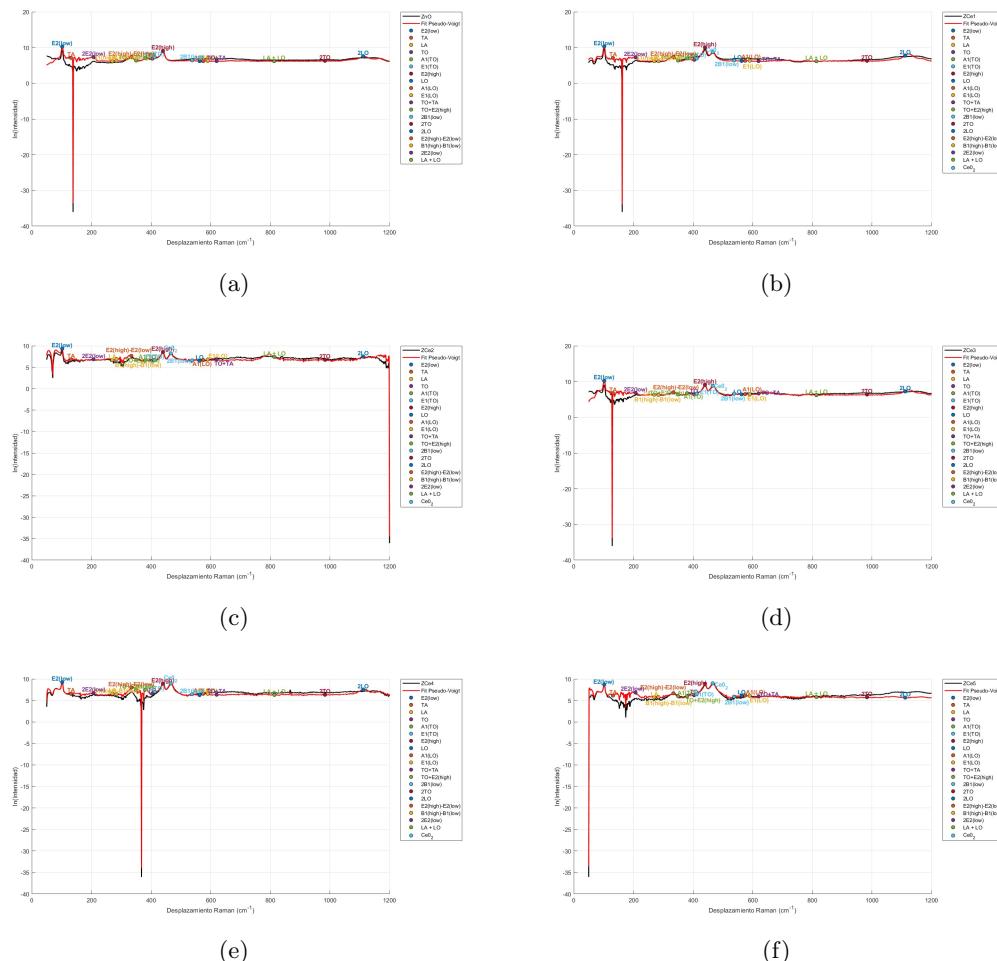


Figura C.1. Gráficas en MATLAB de los espectros Raman, en las que se ha aplicado el logaritmo natural al eje de intensidad para facilitar la identificación de los picos. Aquellas regiones que presentan intensidades negativas son consideradas como ruido experimental, todo esto se hace empleando el script C.2.

## C.2. Código

```
% Definir la funcion principal de ajuste para ZnO
```

```
function ajustePseudoVoigtZnO()
```

**% 1. Cargar espectro y corregir linea base**

```
data = readmatrix('C:\Users\snOVERREGI\OneDesktop\Espectroscopia
```

```
RAMAN - copian Lineas en espectro_corregido.txt');
```

```
x = data(:, 1);
```

```
y_raw = data(:, 2); % Extraer eje Y original (intensidad)
```

**% Aplicar logaritmo natural a la intensidad**

```
y = log(y_raw + eps); % Intensidad transformada con logaritmo natural
```

**% Aplicar correccion de linea base usando metodo adaptativo**

```
bl = msbackadj(x, y, 'WindowSize', 50, 'StepSize', 25);
```

```
y_corr = y - bl;
```

**% 2. Deteccion automatica de picos**

```
[pks, locs] = findpeaks(y_corr, x, 'MinPeakProminence', 0.05 * max(y_corr));
```

```
N = numel(locs); % Numero de picos detectados
```

**% Nombres de modos vibracionales del ZnO conocidos**

```
modoNamesAll = {...
```

```
'E2(low)', 'TA', 'LA', 'TO', 'A1(TO)', 'E1(TO)', 'E2(high)', ...
```

```
'LO', 'A1(LO)', 'E1(LO)', 'TO + TA', 'TO + E2(high)', ...
```

```
'2LA; 2B1(low)', '2TO', '2LO', 'E2(high) - E2(low)', ...
```

```
'B1(high) - B1(low)', '2TA; 2E2(low)', 'LA + LO');
```

**% Ubicacion teorica de los picos**

```
modeCentersAll = [100, 128, 269, 403, 380, 410, 440, ...
```

```
561, 574, 590, 618, 348, 536, 980, 1105, 334, 284, 207, 812];
```

C. Gráficas para la verificación de picos Raman en escala logarítmica

```
% 3. Inicializacion de parametros para ajuste global  
modos0 = [pks(:,locs(:,repmat([3,3,0.5],N,1)); % [Amplitud, Centro, Sigma, Gamma,  
Eta]
```

```
b0 = [modos0(:,mean(y_corr))]; % Agregar constante de fondo al final
```

```
% Definir limites para cada parametro
```

```
lb = []; ub = [];  
for i = 1 : N  
A0 = modos0(i,1); x0 = modos0(i,2);  
lb = [lb; 0; x0 - 10; 0.5; 0.5; 0]; % Limites inferiores  
ub = [ub; 1.5 * A0; x0 + 10; 20; 20; 1]; % Limites superiores  
end  
lb = [lb; -Inf]; ub = [ub; Inf];
```

```
% 4. Ajuste global del espectro
```

```
opts = optimoptions('lsqcurvefit','Display','off','MaxFunctionEvaluations',1e5);  
model = @(b,xdata)modeloPseudovoigt(b,xdata);  
bfit = lsqcurvefit(model,b0,x,y_corr,lb,ub,opts);
```

```
% 5. Grafica del ajuste global
```

```
yfit_corr = model(bfit,x); % Ajuste sin baseline  
yfit = yfit_corr + bl; % Se suma la baseline para comparar con datos originales
```

```
figure('Units','normalized','Position',[0.10.10.80.7]); holdon;  
xlabel('DesplazamientoRaman(cm-1));  
ylabel('Intensidad(u.a.));
```

```
% Graficar espectro original y ajuste global
```

```
h_exp = plot(x,y,'k','LineWidth',1.5,'DisplayName','Zno');
h_fit = plot(x,yfit,'r','LineWidth',1.5,'DisplayName','FitPseudo-Voigt');
```

**% Colores para cada marcador**

```
colors = lines(numel(modoNamesAll));
```

**% Agregar marcadores para cada modo vibracional**

```
handles = gobjects(numel(modoNamesAll),1);
for i = 1 : numel(modoNamesAll)
    xc = modeCentersAll(i);
    yc = interp1(x,yfit,xc);
    handles(i) = plot(xc,yc,'o','MarkerSize',6,... ...
    'MarkerFaceColor',colors(i,:),'MarkerEdgeColor','k',...
    'DisplayName',modoNamesAll{i});
    text(xc,yc,modoNamesAll{i},...
    'VerticalAlignment','bottom',...
    'HorizontalAlignment','center',...
    'Color',colors(i,:),'FontWeight','bold');
end
```

**% Mostrar leyenda con curvas y modos vibracionales**

```
legend([h_exp,h_fit,handles(:)],'Location','northeastoutside');
gridon;
```

**% Exporta Imagen de la grafica**

```
exportgraphics(gcf,'C:nUsersnOVERREGINOnDesktopnEspectroscopia
RAMAN - copianResultadosnAjuste_PseudoVoigt_ZnO.png','Resolution',300);
```

**% 6. Ajuste local por cada modo vibracional**

### C. Gráficas para la verificación de picos Raman en escala logarítmica

```
resultados = cell(numel(modoNamesAll), 7); % Inicializar tabla de resultados
for i = 1 : numel(modoNamesAll)
    nombre = modoNamesAll{i};
    x0_teorico = modeCentersAll(i);
    resultados{i, 1} = nombre;
    resultados{i, 2} = x0_teorico;
    rango = 25;
```

#### % Definir ventana de ajuste alrededor del centro teórico

```
mascara = x >= (x0teorico - rango) & x <= (x0teorico + rango);
x_sub = x(mascara);
y_sub = y_corr(mascara);
if numel(x_sub) < 10
    resultados{i, 3 : 7} = {NaN, NaN, NaN, NaN, NaN};
    continue;
end
```

#### % Parámetros iniciales del ajuste local

```
A0 = max(y_sub);
sigma0 = 5; gamma0 = 5; eta0 = 0.5;
p0 = [A0, x0_teorico, sigma0, gamma0, eta0];
lb = [0, x0_teorico - 10, 0.5, 0.5, 0];
ub = [2 * A0, x0_teorico + 10, 20, 20, 1];
```

#### % Ajuste con lsqcurvefit al pico individual

```
model_pv = @(p, xdata)p(1) * pseudoVoigt(xdata, p(2), p(3), p(4), p(5));
opts = optimoptions('lsqcurvefit', 'Display', 'off');
try
    pfit = lsqcurvefit(model_pv, p0, x_sub, y_sub, lb, ub, opts);
    resultados{i, 3} = pfit(2);
    resultados{i, 4} = pfit(3);
```

```

resultados{i,5} = pfit(4);
resultados{i,6} = pfit(5);
resultados{i,7} = pfit(1);
catch
resultados{i,3:7} = {NaN,NaN,NaN,NaN,NaN};
end
end

```

#### % Exportar resultados a archivo Excel

```

T = cell2table(resultados,'VariableNames',
{ 'ModoNormal','CentroTeoricocm - 1',
'CentroAjustadocm1','Sigma','Gamma','Eta','Amplitud' });
writetable(T,'ajuste_pseudovoigt_local.xlsx');
disp('ArchivoExcelconparametrosajustadosexportadocorrectamente.');
end

```

#### % Modelo Pseudo-Voigt para ajuste global

```

function y = modeloPseudovoigt(b,x)
N = (length(b) - 1)/5;
y = zeros(size(x));
for j = 1 : N
idx = (j - 1) * 5 + (1 : 5);
A = b(idx(1)); x0 = b(idx(2));
s = b(idx(3)); g = b(idx(4)); eta = b(idx(5));
y = y + A * pseudoVoigt(x, x0, s, g, eta);
end
y = y + b(end);
end

```

#### % Funcion del perfil Pseudo-Voigt normalizado

```

function V = pseudoVoigt(x, x0, sigma, gamma, eta)
G = exp(-((x - x0).^2)/(2 * sigma.^2))/(sigma * sqrt(2 * pi)); % Gaussiana
L = (gamma/pi)./((x - x0).^2 + gamma.^2); % Lorentziana

```

*C. Gráficas para la verificación de picos Raman en escala logarítmica*

$V = eta * L + (1 - eta) * G;$  % **Mezcla ponderada**

$V = V / \max(V);$  % **Normalizar el pico a 1**

*end*

## D. Procedimientos experimentales Raman

1. **Obtener el espectro Raman de la muestra.** Se parte de un espectro donde el eje X representa el desplazamiento Raman (en  $\text{cm}^{-1}$ ) y el eje Y la intensidad de la señal.
2. **Restar la línea base (baseline).** Antes de analizar los picos, se debe corregir la señal eliminando el fondo (fluorescencia u otras contribuciones no deseadas) mediante un ajuste polinomial o spline.
3. **Identificar los modos relevantes.**
  - El modo  $E_2^{\text{high}}$  aparece alrededor de  $440 \text{ cm}^{-1}$ .
  - La banda LO aparece entre  $574$  y  $590 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la superposición de los modos  $A_1(\text{LO})$  y  $E_1(\text{LO})$ .
4. **Ajustar los picos con funciones apropiadas.** Se recomienda emplear funciones Lorentzianas, Gaussianas o Pseudo-Voigt para ajustar cada pico. Esto permite obtener con precisión el área bajo cada curva, que corresponde a la intensidad  $I$ .
5. **Calcular las áreas.** Extraer el área bajo el pico ajustado para cada modo:
  - $I(E_2^{\text{high}})$ : área bajo el pico centrado en  $\sim 440 \text{ cm}^{-1}$ .
  - $I(\text{LO})$ : área bajo la banda centrada entre  $574$  y  $590 \text{ cm}^{-1}$ .
6. **Calcular la razón de intensidades.** Finalmente, se calcula 5.5:

$$\frac{I(\text{LO})}{I(E_2^{\text{high}})} \quad (\text{D.1})$$

Este valor, sin unidades, puede compararse entre distintas muestras para evaluar su grado de orden o dopado.

## E. Presentación a eventos académicos

Resultados parciales se han presentado en eventos académicos, detallados a continuación:

- Regino Llorente, O., Jiménez Narváez, R., & Acosta Humánez, M. *Estudio de los modos normales de vibración en el compuesto ZnO dopado con Ce utilizando espectroscopía Raman y MATLAB.* X Encuentro Académico de Ciencias Básicas. Universidad de Córdoba – Sede Montería. 28 – 30 de mayo de 2025.

