



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS
NANOESTRUCTURADOS A PARTIR DE In_2O_3
DOPADO CON Mn (II) Y Mn (III)**

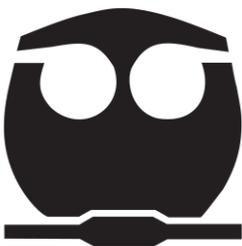
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

JUAN IVÁN GÓMEZ PERALTA



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ

VOCAL: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

SECRETARIO: AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS

1er. SUPLENTE: CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE CHAVEZ

2do. SUPLENTE: JORGE LUIS LOPEZ ZEPEDA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y
DESARROLLO TECNOLÓGICO, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA: AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS

SUSTENTANTE: JUAN IVÁN GÓMEZ PERALTA

Índice

Agradecimientos	III
Índice de figuras y tablas	IV
A. Figuras	IV
B. Tablas	VII
Abreviaturas y anglicismos	IX
Presentación	1
1. Antecedentes	3
1.1 Óxido de indio	3
1.1.1 Estructura de la red cristalina	3
1.1.2 Propiedades y aplicaciones del In_2O_3	5
1.2 Nanociencia y nanotecnología	7
1.2.1 Diferencias entre los nanosistemas y los materiales en <i>bulk</i>	8
1.2.2 Tipos de nanopartículas	10
1.2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas	11
1.3 Síntesis mecanoquímica (Mecanosíntesis)	13
1.4 Spintrónica	16
1.4.1 Magnetorresistencia gigante (GMR)	17
1.4.2 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)	19

2. Planteamiento del problema	23
3. Hipótesis	24
4. Objetivos	25
5. Parte experimental	26
6. Resultados y análisis	29
6.1 Información estructural	29
6.1.1 Difracción de rayos X en polvo	29
6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM)	32
6.1.3 Espectroscopia vibracional: IR y Raman	37
6.2 Propiedades magnéticas	42
6.3 Propiedades ópticas	47
6.3.1 Absorción empleando reflectancia difusa de sólidos	47
6.3.2 Comparación entre los espectros de emisión y de absorción electrónica en dispersión coloidal	51
7. Conclusiones	54
Referencias	56
Apéndice: Fichas cristalográficas	63

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Fundación Coca – Cola, por la beca otorgada durante el semestre 2011 – 1 para realizar un semestre de intercambio en la Universidad Técnica de Múnich. Parte del conocimiento aprendido durante esa experiencia ha servido para desarrollar este trabajo de tesis.

A la Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, por su paciencia y asesoría durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, por las facilidades prestadas con el equipo de difracción de rayos X.

Por los análisis de magnetometría de muestra vibrante (VSM), se agradece al grupo del Dr. José Israel Betancourt Reyes, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, y al Dr. Félix Sánchez de Jesús, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Al proyecto CONACyT 128460, “Obtención de óxidos multifuncionales nanoestructurados a partir de un método coloidal y por activación mecanoquímica”, tanto por la beca otorgada durante la realización de esta tesis como por el apoyo en la presentación de una parte de este trabajo en el Nanomex 2011.

Índice de figuras y tablas

A. Figuras

Figura 1.1: Celda unitaria de la fluorita con $\frac{1}{4}$ de sus sitios tetraédricos vacantes, *página 3*.

Figura 1.2: Representación de la estructura de In_2O_3 fase bixbyita, vista desde el plano (001), *página 4*.

Figura 1.3: Geometrías adoptadas por el indio en el In_2O_3 en la fase bixbyita, *página 5*.

Figura 1.4: Experimento mental que ilustra el aumento de área superficial en las nanopartículas, *página 8*.

Figura 1.5: CdTe dispersas en agua con un intervalo de tamaño de 2 – 5 nm, para ilustrar el efecto de confinamiento cuántico, *página 9*.

Figura 1.6: Diferencia entre multidominio y monodominio magnético, *página 10*.

Figura 1.7: Formas que pueden ser adoptadas por los sistemas nanoestructurados, *página 11*.

Figura 1.8: Diferentes tipos de molinos empleados en la mecano-síntesis, *página 15*.

Figura 1.9: Representación de un diagrama de bandas de un metal ferromagnético y concepto de transporte de spines, *página 16*.

Figura 1.10: Gráfica de magnetorresistencia contra campo magnético y orientación bajo el efecto de un campo magnético de un sistema multicapas, *página 18*.

Figura 1.11: Definición gráfica de un semiconductor magnético diluido (DMS), *página 20*.

Figura 1.12: Acoplamiento de los polarones magnéticos con las impurezas magnéticas y sus efectos en los diagramas de bandas, *página 21*.

Figura 1.13: Diagrama de fases para la síntesis de un DMS, *página 22*.

Figura 6.1: Difractogramas de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopados con la sal de Mn (III), *página 30*.

Figura 6.2: Difractogramas de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopados con la sal de Mn (II), *página 30*.

Figura 6.3: Contracción del parámetro de red del In_2O_3 en función de la concentración del catión dopante, *página 31*.

Figura 6.4: Imágenes obtenidas por TEM en campo claro de las nanopartículas de In_2O_3 , *página 33*.

Figura 6.5: Planos identificados en las nanopartículas de In_2O_3 y sus correspondientes patrones de difracción de electrones vía transformada de Fourier, *página 33*.

Figura 6.6: Nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) en campo claro y en campo oscuro así como histograma de diámetros de partícula, *página 34*.

Figura 6.7: Planos identificados en las nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) y sus correspondientes patrones de difracción de electrones obtenidos por transformada de Fourier, *página 35*.

Figura 6.8: Nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II) vistas en a) campo oscuro y b) campo claro, *página 35*.

Figura 6.9: Planos identificados en las nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II) y sus correspondientes patrones de difracción de electrones obtenidos por transformada de Fourier, *página 36*.

Figura 6.10: Espectros de infrarrojo de las nanopartículas $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (III), *página 38*.

Figura 6.11: Espectros de infrarrojo de las nanopartículas $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (II), *página 38*.

Figura 6.12: Desplazamientos en las posiciones de vibración de la red de óxido de indio en función de la concentración del dopante Mn (II) o Mn (III), en el intervalo de frecuencia espacial $538 - 554 \text{ cm}^{-1}$, *página 39*.

Figura 6.13: Desplazamientos en las posiciones de vibración de la red de óxido de indio en función de la concentración del dopante Mn (II) o Mn (III), en el intervalo de frecuencia espacial $564 - 571 \text{ cm}^{-1}$, *página 39*.

Figura 6.14: Desplazamientos en las posiciones de vibración de la red de óxido de indio en función de la concentración del dopante Mn (II) o Mn (III), en el intervalo de frecuencia espacial $600 - 618 \text{ cm}^{-1}$, *página 39*.

Figura 6.15: Espectro Raman de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (II), *página 41*.

Figura 6.16: Espectro Raman de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III), *página 41*.

Figura 6.17: Espectros de EPR de la sal de partida, $\text{In}(\text{OAc})_3$, antes y después de la calcinación, *página 42*.

Figura 6.18: Espectros de EPR de las muestras $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, dopadas con la sal de partida de Mn (III), *página 43*.

Figura 6.19: Curvas de M vs H a temperatura ambiente de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con el catión manganeso (III), *página 44*.

Figura 6.20: Espectros de EPR de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, dopadas con la sal de partida de Mn (II), *página 45*.

Figura 6.21: Curvas de M vs H a temperatura ambiente de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con el catión manganeso (II), *página 46*.

Figura 6.22: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa para dos muestra de óxido de indio puro, una comercial y otra sintetizada bajo el método aquí discutido, *página 48*.

Figura 6.23: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa de sólidos de las muestras dopadas con el catión manganeso (II), *página 49*.

Figura 6.24: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa de sólidos de las muestras dopadas con el catión manganeso (III), *página 50*.

Figura 6.25: Espectro de absorción electrónica de las muestras de In_2O_3 dopadas con Mn (II) en dispersión coloidal de DMF, *página 51*.

Figura 6.26: Espectro de absorción electrónica de las muestras de In_2O_3 dopadas con Mn (III) en dispersión coloidal de DMF, *página 51*.

Figura 6.27: Espectro de absorción y de emisión de las muestras dopadas y sin dopar de óxido de indio con Mn (II) en dispersión de DMF, *página 53*.

Figura 6.28: Espectro de absorción y de emisión de las muestras dopadas y sin dopar de óxido de indio con Mn (III) en dispersión de DMF, *página 53*.

B. Tablas

Tabla 6.1: Contracción del parámetro de red del In_2O_3 en función de la concentración del catión dopante, *página 31*.

Tabla 6.2: Diámetro promedio de partícula de los compuestos $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (III), *página 31*.

Tabla 6.3: Diámetro promedio de partícula de los compuestos dopados, $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (II), *página 31*.

Tabla 6.4: Posiciones identificadas de las vibraciones en espectroscopia Raman de las muestras $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (II), *página 41*.

Tabla 6.5: Posiciones identificadas de las vibraciones en espectroscopia Raman de las muestras $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III), *página 41*.

Tabla 6.6: Valores del factor g del In_2O_3 sintetizado en esta tesis y del de su sal de partida, $\text{In}(\text{OAc})_3$, *página 42*.

Tabla 6.7: Valores del factor g de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III), *página 43*.

Tabla 6.8: Valores de la susceptibilidad magnética calculados a partir del análisis por VSM, de las muestras de In_2O_3 nanoestructurado y de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III), *página 44*.

Tabla 6.9: Valores del factor g de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (II), *página 45*.

Tabla 6.10: Valores de la susceptibilidad magnética calculados a partir del análisis por VSM, de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (II), *página 46*.

Tabla 6.11: *Band gap* estimado de una muestra de In_2O_3 comercial y el In_2O_3 nanoestructurado en los espectros de absorción por reflectancia difusa, *página 48*.

Tabla 6.12: Transiciones electrónicas vistas en los espectros de absorción de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (II) por reflectancia difusa, *página 49*.

Tabla 6.13: Transiciones electrónicas vistas en los espectros de absorción de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III) por reflectancia difusa, *página 50*.

Abreviaturas y anglicismos

<i>Bulk</i>	Sistema macroscópico o microscópico, en bulto o a granel.
<i>Band gap</i>	Energía entre bandas o brecha.
In(OAc) ₃	Acetato de indio.
GMR	Magnetorresistencia gigante (del inglés).
AMR	Magnetorresistencia anisotrópica (del inglés).
DMS	Semiconductor magnético diluido (del inglés).
XRD	Difracción de rayos X (del inglés).
HR – TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (del inglés).
IR	Infrarrojo
EPR	Resonancia paramagnética electrónica (del inglés)
VSM	Magnetometría de muestra vibrante (del inglés).
UV	Ultravioleta

A Rosa Linda Peralta García, mi madre.

PRESENTACIÓN

La base de la electrónica son los materiales semiconductores ^[1 - 2]. Al introducir agentes externos a la composición del material, se puede modificar la concentración de uno de los acarreadores de carga (ya sea electrones o huecos), así como su movilidad. En el diseño de estos materiales convergen el esfuerzo y conocimiento de químicos, físicos, e ingenieros, cada uno contribuyendo en esta tarea con su manera particular de estudiar la naturaleza.

Al siglo XX le toco ver la llegada del transistor (1947) y de los circuitos integrados o *chips* (1958). El primer dispositivo electrónico cumple con las funciones de amplificador, oscilador, conmutador o rectificador. Acerca del segundo, se puede decir que su densidad, capacidad de procesado y almacenamiento se ha visto influenciado por la denominada “ley de Moore”, la cual establece que el número de transistores en un circuito integrado aumenta cada 18 meses. Lo anterior ayuda a comprender el proceso de miniaturización al que se han visto sometidos los dispositivos electrónicos desde los años setenta. No obstante, se empieza a alcanzar el límite establecido por las leyes de la física clásica, bajo el cual ya no será posible continuar con esta regla comercial, sin tomar en cuenta los efectos que implica la reducción del área para la fabricación de circuitos integrados densos ^[3 - 4]. Por lo anterior, se hace necesario dirigir la investigación hacia la creación de nuevos materiales que puedan integrar propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas en su misma composición y en su estructura.

Tanto la nanociencia como la nanotecnología y, en particular, la electrónica del spin (o spintrónica) constituyen en principio una solución viable la cual se basa en introducir al spin como un nuevo grado de libertad en los dispositivos electrónicos o la sustitución, inclusive, del flujo de cargas por un flujo de spines, lo cual mejoraría en los dispositivos electrónicos la capacidad de almacenamiento e

introduciría la no – volatilidad en éstos, disminuiría el poder de consumo, aumentaría la rapidez en las operaciones lógicas, y permitiría el advenimiento de las computadoras cuánticas y de otros dispositivos como el spin – FET, el spin – LED y el spin – RTD ^[5 – 6].

Este trabajo está estructurado en seis capítulos:

1. En el capítulo 1 se exponen los antecedentes del presente trabajo de tesis: Se comienza por hacer mención de la estructura, las propiedades y las aplicaciones actuales del material que es objeto de estudio. Posteriormente se revisan brevemente conocimientos generales sobre los nanosistemas y se concluye esta segunda parte con la clasificación de los métodos de síntesis de nanoestructuras, lo cual, da hincapié al tercer tópico de este capítulo que consiste en una revisión de los fines detrás del método mecanoquímico y los fenómenos que en él ocurren. En la última parte de los antecedentes, se abordan algunas ideas globales en torno a la spintrónica y lo que son los semiconductores magnéticos diluidos, por ser áreas donde los compuestos aquí obtenidos despiertan alguna aplicación.
2. Los capítulos 2, 3 y 4 presentan el planteamiento del problema, los objetivos del trabajo de investigación y la hipótesis en torno al mismo, respectivamente.
3. En el capítulo 5 se encontrará información sobre la metodología seguida para el estudio de los compuestos aquí obtenidos: reactivos empleados, las síntesis efectuadas y la caracterización de dichos materiales.
4. En el capítulo 6 se exponen los resultados encontrados y se efectúa un análisis en torno a ellos.
5. Finalmente, se presentan las conclusiones en el capítulo 7.

"Para ser aceptada como paradigma, una teoría debe parecer mejor que sus competidoras, pero no tiene que explicar todos los hechos a los que se enfrenta y de hecho nunca lo hace".

T.S. Kuhn. "La estructura de las revoluciones científicas".

1.1 Óxido de indio

1.1.1 Estructura de la red cristalina

Se parte de la estructura de la fluorita (CaF_2) [7]. En ésta, los cationes del metal se disponen formando una estructura cúbica centrada en las caras, en donde los aniones ocupan todos los intersticios tetraédricos, los cuales son ocho. Bajo este arreglo, el metal está inmerso en un ambiente octacoordinado con una geometría cúbica. Ahora bien, si sólo se permite tener dos de los ocho sitios del anión sin ocupar, y que éstos además estén oponiéndose mutuamente, generaríamos el siguiente arreglo de celda unitaria:

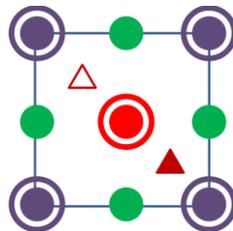


Figura 1.1: Representación de una celda unitaria de fluorita con $\frac{3}{4}$ de los sitios tetraédricos ocupados. Los círculos de verde (llenos) y aquellos de color rojo (huecos y llenos) representan a los cationes ubicados en el centro de las caras, mientras que aquellos en morado (círculos llenos y huecos) representan las posiciones del catión en las aristas. En esa figura no se representan a los aniones, pero sí a sus vacancias (las cuales se representan en triángulos). Dichas vacancias se oponen mutuamente.

en donde los triángulos representan las vacancias de oxígeno (se omite la representación de los sitios ocupados por el anión para simplificar el diagrama). Si

al arreglo anterior (Fig. 1) se le introducen a la mitad de cada eje tres planos de desplazamiento (uno perpendicular al eje z con desplazamiento a lo largo del eje y, otro perpendicular a y con desplazamiento a lo largo de x y uno último perpendicular a x con desplazamiento en z) y se duplica el tamaño de la celda respetando cada uno de los elementos de simetría ya mencionados, se habrá generado la celda unitaria que caracteriza al óxido de indio, de fórmula In_2O_3 , a las condiciones normales de temperatura y presión: la estructura tipo bixbiyita (grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$. Fig. 2).

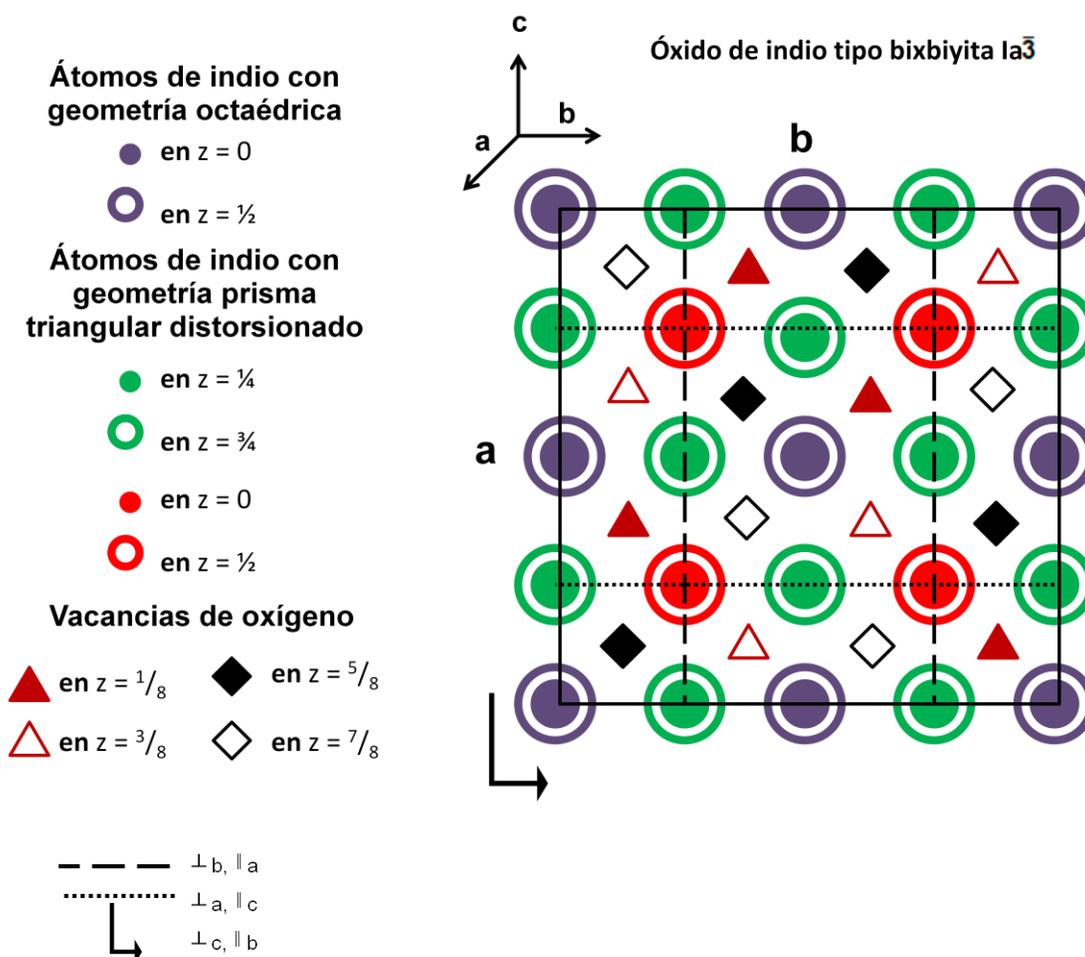


Figura 1.2: Representación de la estructura del In_2O_3 fase bixbiyita. Se ha omitido la representación de los sitios ocupados por el anión (debe tenerse en mente que dicho anión ocupa posiciones tetraédricas).

En la celda unitaria del óxido de indio se tienen 80 átomos: 32 de de indio y 48 de oxígeno. No todos los átomos de indio son iguales: ocho de los 32 poseen una geometría octaédrica (simetría S_6), con una distancia de enlace In–O de 2.18 Å, mientras que los 24 átomos de indio restantes poseen una geometría de prisma trigonal distorsionado (simetría C_2), en donde las distancias de enlace In–O son de: 2.13, 2.19 y 2.23 Å (Fig. 3) ^[8]. El arreglo espacial de las vacancias de oxígeno posee la misma simetría que la del silicio a alta presión ^[9]. El parámetro de red para esta fase del óxido de indio es de 10.11 Å.

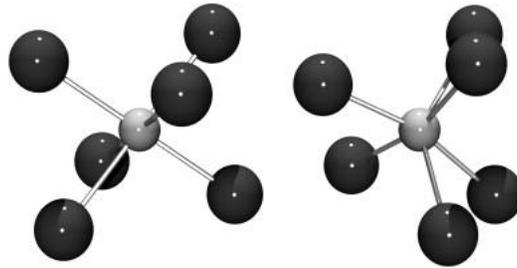


Figura 1.3: Geometrías adoptadas por el indio. A la izquierda se muestra, en gris, a un átomo de indio rodeado de oxígenos (esferas negras) en un ambiente octaédrico. A la derecha se presenta el mismo átomo de indio bajo un ambiente de prisma triangular distorsionado.

1.1.2 Propiedades y aplicaciones del In_2O_3

El óxido de indio, In_2O_3 , es un material semiconductor de tipo n con un amplio *band – gap* (para el material en *bulk*, el valor es de 3.7 eV) ^[10]. Se ha sugerido que la naturaleza del dopado en este óxido es ocasionada por la deficiencia de oxígeno de la red y que se origina en el proceso de síntesis. Dicha deficiencia en oxígeno libera electrones que ocupan niveles de energía de la banda de conducción ^[11]. Existen publicaciones en la que se informa un comportamiento paramagnético de este material a nivel de nanoestructuras, lo cual contrasta con el diamagnetismo del material en *bulk* ^[12]. Se ha sugerido que dicho paramagnetismo radica en la ionización de las vacancias de oxígeno ^[13–15].

Es un material con propiedades excepcionales ^[16] (por ejemplo, tiene una alta conductividad electrónica y transparencia óptica en la región del visible) que

comúnmente se emplea en la fabricación de ventanas electrocrómicas, en fotocatalisis, en sensores y adsorción de gases tóxicos y explosivos [17 - 18]; dopado con Sn^{2+} se obtiene el conocido ITO (del inglés de óxido de indio y estaño, *indium tin oxide*), que se emplea en la fabricación de pantallas digitales y dispositivos para la conversión de la energía solar [19 - 21]. Además, es un material candidato a ser semiconductor ferromagnético a temperatura ambiente, útil para aplicaciones spintrónicas [22 - 26].

Se han informado diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanoestructuras de In_2O_3 [27 - 34]. En particular para la fabricación de películas finas se ha empleado la deposición atómica de capas, el rocío pirolítico, la deposición química de vapores y la ablación láser, entre otros. Bajo técnicas como la síntesis por ondas ultrasónicas, la coprecipitación y diversos métodos coloidales han sido empleados para obtener nanosistemas de baja dimensionalidad.

1.2 Nanociencia y nanotecnología

Una de las conferencias más emblemáticas en la historia de la nanociencia es aquella que dictó el premio Nobel en física Richard Feynman, a finales de 1959, bajo el título de “*There’s a plenty of room at the bottom*” [35]. En dicha charla, el físico estadounidense hace la invitación a la comunidad científica a desarrollar el conocimiento y la técnica necesaria para la manipulación de la materia en su escala atómica, con fines de obtener circuitos integrados mucho más densos, microscopios electrónicos más potentes y máquinas diminutas que permitieran la detección de diferentes desórdenes en la salud del organismo y que a su vez ejecutaran múltiples operaciones para su reparación.

La nanociencia y la nanotecnología son actividades humanas en la que convergen áreas como la física, la química, la biología y la ingeniería [36]. Si se persigue la innovación tecnológica que implique el uso de nanomateriales entonces se habla de nanotecnología. Si lo que se busca es el estudio de los materiales en escala que van desde unos cuantos angstroms hasta varios cientos de nanómetros, entonces se hace referencia a la nanociencia. No obstante, aun cuando en la naturaleza existan moléculas o partículas cuyos tamaños poseen dichas dimensiones, es importante que esos sistemas exhiban también propiedades fisicoquímicas novedosas que difieran con el comportamiento de su contraparte en tamaño de *bulk*. Además del control del tamaño, la nanociencia se interesa por el estudio y diseño de las formas de dichos sistemas.

Se tiene conocimiento de materiales de la antigüedad que poseen dimensiones nanométricas, tales como el pigmento conocido como “azul maya” que se encuentra en los frescos de Bonampak y Cacaxtla [37], los vitrales que se encuentran en las catedrales de Milán y de Notre Dame (París) y el color cambiante de la copa de Licurgo (s. IV, Roma) [38 - 39]. Lo peculiar de estos nanomateriales radica en que se han conservado con el paso del tiempo.

1.2.1 Diferencias entre los nanosistemas y los materiales en *bulk*

a) Cambio en las propiedades termodinámicas

En los sistemas nanoestructurados, el porcentaje de átomos que se encuentran expuestos en la superficie es mayor que el de un sistema en *bulk* [40-41] con la misma composición química (Fig. 1.4). Lo anterior revela que dichos sistemas poseen una alta energía superficial, lo cual los hace más reactivos, alterando propiedades físicas como la presión de vapor, los puntos de fusión y de ebullición, la solubilidad de las nanopartículas y hasta se puede conseguir la estabilización de fases que sólo existen a altas presiones y temperaturas [42]. Por ello, los sistemas nanoestructurados tenderán a aglomerarse o a adsorber especies externas. Incluso, se ha observado que las impurezas con las que se dopan los materiales nanométricos tienden a difundirse desde el interior de la nanopartícula hacia su superficie, debido a la existencia de defectos superficiales.

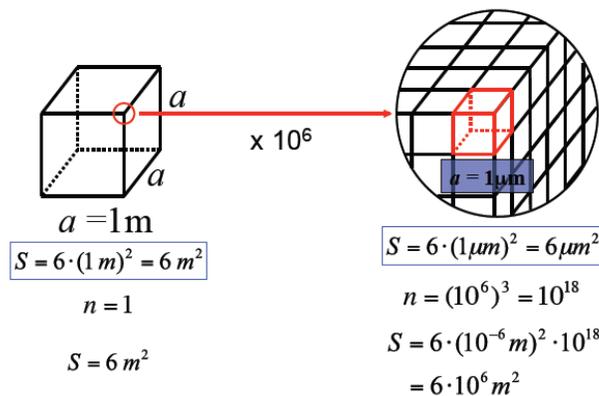


Figura 1.4: Un experimento mental: Imagínese que se toma un cubo de un metro de lado, de forma que la superficie total del mismo es de 6 m^2 . Ahora ese mismo cubo se fragmenta en otros más chicos de lado $1\text{ }\mu\text{m}$, de forma que la superficie total expuesta habrá aumentado un millón de veces.

b) Cambio en las propiedades electrónicas y ópticas: confinamiento cuántico

En el confinamiento cuántico, el espacio que ocupa una partícula y la energía asociada a ese espacio se encuentran relacionados de manera inversa: entre más pequeño sea ese espacio, la partícula se encuentra en un estado de mayor energía. En concreto, ésta es una condición donde el tamaño del cristal es más pequeño o de orden del radio del excitón de Bohr.

Las nanopartículas tienden a comportarse como aislantes eléctricos cuando éstas se comparan con aquellas en *bulk*. Lo anterior obedece a que en los nanosistemas hay una menor cantidad de átomos (y por ende, de orbitales atómicos) que contribuyen a la formación de bandas, lo que trae como consecuencia un incremento en el *band – gap* del material, que se manifiestan en un corrimiento de los espectros de absorción de los materiales hacia la región del ultravioleta (Fig. 1.5), y la formación de estados intermedios ^[43 – 45]. Dependiendo del número de dimensiones que son confinadas se tiene puntos, hilos o pozos cuánticos, los cuales confinan tres, dos y una dimensión, respectivamente.



Figura 1.5: En esos frascos se encuentran dispersas en agua nanopartículas de CdTe en un intervalo de tamaño de 2 – 5 nm. Las partículas de tamaño más pequeño emiten luz verde, mientras que las más grandes emiten luz roja.

c) Cambio en las propiedades magnéticas

El hierro, el níquel y el cobalto son metales que en *bulk* exhiben propiedades ferromagnéticas. Las curvas de histéresis magnética presentan una magnetización remanente y un campo coercitivo que caracteriza a dichos materiales. En las nanopartículas se puede encontrar de forma aislada los

dominios, cuya dirección del dipolo magnético puede cambiar por la influencia de la temperatura ^[46 - 47]. El periodo que existe entre dos de esos cambios de orientación (*flip*, en inglés) se le conoce como tiempo de relajación de Néel. Las curvas de histéresis muestran una magnetización igual a cero en ausencia de campos magnéticos externos, si el tiempo de relajación es menor que el requerido para realizar la medición. Sin embargo, en presencia de campos magnéticos, su comportamiento es similar a un paramagneto, excepto por el tamaño de la susceptibilidad magnética, que es mucho mayor al de aquellos materiales (Fig. 1.6). Este comportamiento es conocido como superparamagnetismo.

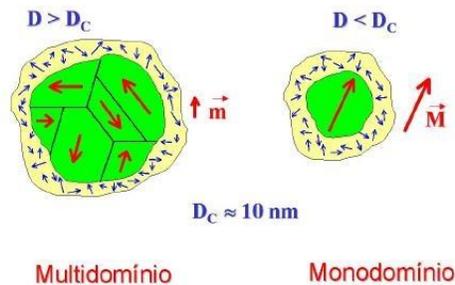


Figura 1.6: A nivel de nanopartículas se tienen dominios magnéticos más pequeños que en los sistemas en *bulk*. El momento dipolar neto para toda la muestra que contiene nanopartículas es mucho mayor que aquellas del *bulk*. Lo anterior explica que la magnetización del material sea nula en ausencia de campos magnéticos pero mucho más intensa en un paramagneto en presencia de éstos.

1.2.2 Tipos de nanopartículas

Las nanopartículas son la interfase que conecta a los materiales en *bulk* con las moléculas y cúmulos.

Un punto cuántico es una entidad de dimensión “cero”, en donde las dimensiones en todos los ejes son aproximadamente del mismo orden de magnitud. Como una regla, los puntos cuánticos son isotrópicos en dirección.

Los nanohilos, los nanotubos y las nanobarras son nanosistemas unidimensionales, pues éstos poseen una dirección que excede en varios órdenes de magnitud a otras dos.

Por último, los nanodiscos y las capas finas son nanosistemas bidimensionales, en las que al menos una dirección está dentro de un intervalo nanométrico.

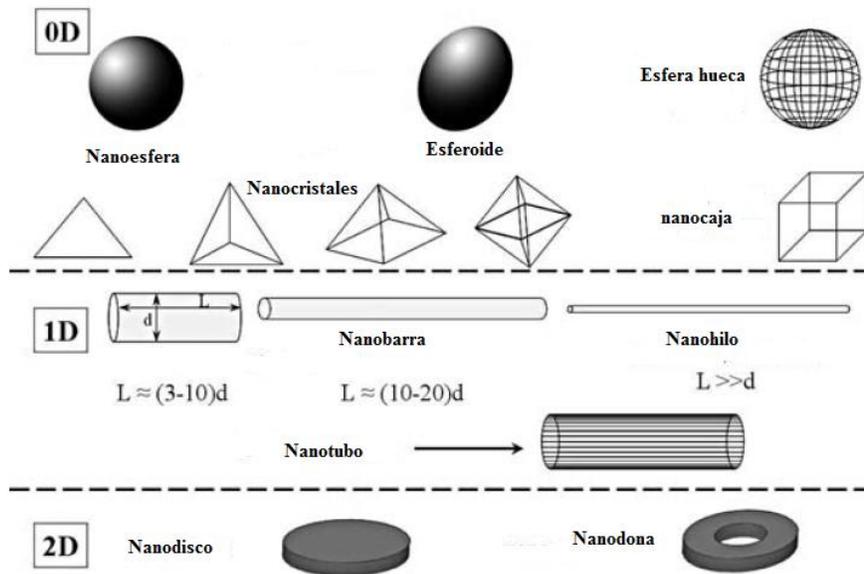


Figura 1.7: Algunas formas que pueden ser adoptadas por los sistemas nanoestructurados y su clasificación en función de la dirección de crecimiento.

1.2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas

Se han clasificado normalmente los procesos de obtención de nanopartículas como *top – down* y como *bottom – up*.

Se les llama métodos *top – down* a aquellos que involucran la fragmentación de un material en *bulk* en partículas más pequeñas hasta alcanzar tamaños nanométricos. Algunos de estos métodos son la litografía, la molienda y la fractura térmica; dichos métodos son físicos.

En los métodos *bottom – up* se propician las condiciones para que exista un ensamblado átomo por átomo o molécula por molécula para la obtención de los nanosistemas, a partir de reacciones químicas. Como ejemplos se pueden mencionar el método coloidal, el método sol gel, la coprecipitación, la deposición química de vapores o por medio de capas y la mecano-síntesis. Este último método será abordado en el siguiente capítulo.

1.3 Síntesis mecanoquímica (Mecanosíntesis)

El término *mecanoquímica* es introducido por primera vez por Wilhelm Ostwald en un libro de texto de química general que él publica en 1897, en el cual considera la existencia varios métodos para provocar cambios químicos ^[48 – 50]. La mecanoquímica se refiere en la actualidad a las reacciones químicas que ocurren en estado sólido y que se originan mediante la activación de los reactivos bajo un tratamiento mecánico.

El método mecanoquímico no es un método nuevo, pues científicos como M. Carey – Lea y Michael Faraday, del siglo XIX, se percartaron que los cambios químicos ocasionados por efectos térmicos difieren de aquellos que se originan de procesos mecánicos. Para los primeros años del siglo XX, el premio Nobel en química Walther Nernst hace una clasificación de los campos de la química con base en el tipo de energía que se suministra a las reacciones: la termoquímica, la electroquímica, la fotoquímica y la mecanoquímica.

Los procesos mecanoquímicos se efectúan básicamente bajo molienda, a fin de que la energía proporcionada sea aprovechada para:

- a) fracturar a las partículas en otras más pequeñas.
- b) la formación de superficies nuevas de mayor tamaño en el sólido, dislocaciones y/o defectos puntuales en la estructura cristalina, que conllevan a la activación química del material.
- c) transformaciones de fase y reacciones químicas ^[51 – 55].

Por los dos últimos motivos anteriormente expuestos, se enfatiza que los procesos mecanoquímicos caen dentro de la clasificación de métodos *bottom – up*.

La activación vía mecánica depende tanto del tamaño de los granos como de la energía que se emplea en la molienda. Con respecto al primer factor se puede afirmar que, por encima de cierto límite de tamaño, las partículas sólo experimentan rupturas cuando están sujetas a fuertes tensiones, mientras que aquellas que presentan un tamaño menor a este límite solamente sufren deformaciones plásticas. Esta transición de un proceso de fractura a uno de deformación plástica tiene origen en las fronteras de los granos del sólido. El que se alcance dicho límite en la trituración está determinado por el tipo de molino y la forma en que éste funciona ^[56 - 57]. En otras palabras, en esto último es donde radica la eficiencia en el aprovechamiento de la energía mecánica para generar cambios químicos.

La mecanoquímica es un proceso que actúa bajo pulsos localizados. El sitio de colisión se estima que es del orden de 10^{-3} a 10^{-4} cm, donde existen presiones de hasta 10 kbar ^[58]. En el punto de choque los sólidos son deformados e incluso fundidos, formando zonas calientes donde las moléculas pueden alcanzar una alta excitación vibracional que genera la ruptura del enlace. Este período es conocido como fase de plasma y es del orden de 100 ns. A ese periodo le sigue otro conocido como post plasma, con duración de alrededor de 10^{-6} s o más, en donde los procesos de relajación actúan para disipar la energía para así alcanzar aquella dictada por la distribución de Maxwell – Boltzmann ^[49]. Es, en este segundo periodo, donde la mayoría de los productos son formados.

La molienda puede efectuarse de diferentes maneras (Fig. 1.8). La forma más sencilla se hace con mortero y pistilo. El proceso manual puede provocar reacciones mecanoquímicas que no demanden una alta energía de activación. Los molinos son comúnmente usados para este fin, aún cuando, estrictamente hablando, muchos de esos equipos no son diseñados para ello. El propósito de un equipo ideal para la activación mecanoquímica es proporcionar una cantidad máxima de energía en el sólido para generar defectos en el material que afecten su reactividad química.

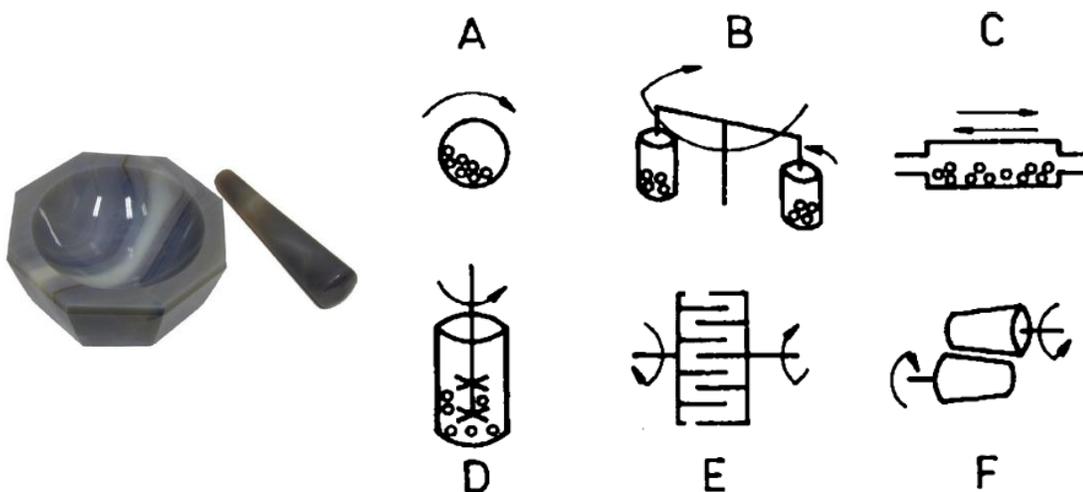


Figura 1.8: A la izquierda se muestra un mortero de ágata con el que se efectúan moliendas ya sea con fines de activación o de síntesis. A la derecha se ilustran los diferentes molinos que existen con los que se pueden provocar colisiones más energéticas: a) de bolas b) planetario c) vibratorio d) de agitación e) de puntas f) rodante.

1.4 Spintrónica

Los electrones tienen una carga y un spin, y ha sido poco común relacionar ambas propiedades para aplicaciones técnicas. En la electrónica convencional las cargas eléctricas se manipulan con ayuda de campos eléctricos, sin importar el spin del electrón. La dependencia entre la carga eléctrica y el spin se puede comprender mejor al analizar la representación de bandas de un metal ferromagnético (Fig. 1.9). En el nivel de Fermi los electrones con diferentes spins ocupan estados diferentes y por lo tanto poseen distintas propiedades conductoras [5,59]. En otras palabras, los electrones son transportados a través de dos canales paralelos independientes uno de otro, con base en el spin.

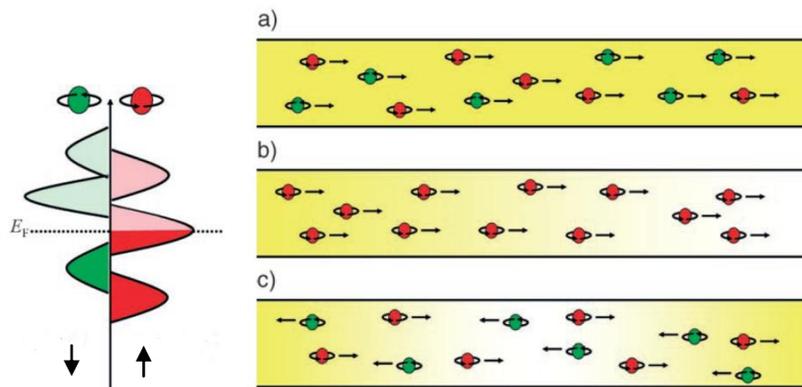


Figura 1.9: Los electrones de diferentes spins ocupan estados diferentes en el nivel de Fermi de un metal ferromagnético (izquierda). En la derecha se muestra en a) Un flujo de cargas eléctricas ignorando el spin, b) un flujo de corriente eléctrica polarizada en el spin, c) Un flujo puro de spins

La spintrónica tiene su fundamento en el fenómeno llamado *magnetorresistencia*, el cual es un parámetro que relaciona la resistencia eléctrica de un material en presencia y en ausencia de campos magnéticos externos [60].

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\downarrow} + R_{\uparrow\uparrow}}$$

El primer tipo de magnetorresistencia que se conoce fue descubierta por William Thomson (Lord Kelvin) y se conoce como *magnetorresistencia anisotrópica* (AMR, por sus siglas en inglés). La magnitud de este efecto encontrado por Lord Kelvin fue pequeña ($\approx 5\%$) y durante un largo periodo fue el principio en la producción de sensores magnéticos y lectores en discos LP. En 1991, IBM introduce un lector de discos duros (HDD, por sus siglas en inglés) basado en este efecto. El valor de la magnetorresistencia anisotrópica del lector fue de aproximadamente 1 %, lo suficiente como para incrementar la tasa de crecimiento en la capacidad de almacenamiento de los HDD en un 25 % por año.

Debe ser mencionado que la spintrónica es un fenómeno estrechamente relacionado con la nanotecnología debido a las cortas distancias que caracterizan a las interacciones magnéticas y los fenómenos asociados al transporte de spín.

1.4.1 Magnetorresistencia gigante (GMR)

Un nuevo interés por el estudio de la magnetorresistencia nace en el año de 1988 con el descubrimiento de la *magnetorresistencia gigante* (GMR, por sus siglas en inglés) por Albert Fert y Peter Grünberg, ambos premios Nobel en el año 2007. La GMR se manifiesta en sistemas de capas finas múltiples, en las que se intercambian capas delgadas de un metal ferromagnético con un metal diamagnético ^[59 - 61]. Este descubrimiento es comparable al de la superconductividad a altas temperaturas.

El tamaño de la GMR depende del grueso de la capa del material diamagnético, la cual modifica el acoplamiento entre las capas ferromagnéticas (Fig. 1.10). Cuando las dos películas magnéticas se orientan paralelamente al campo, los electrones con spin hacia arriba pueden viajar a través del dispositivo multicapas sin ser dispersados, permitiendo la conducción con una baja

resistencia. Por otro lado, en el caso de una magnetización antiparalela, los electrones de ambos spines sufren colisiones al alcanzar otra capa ferromagnética, dando origen a una alta resistencia. La magnetorresistencia de una sistema multicapas de Fe/Cr puede alcanzar un valor de 79% a 4 K y de 20 % a temperatura ambiente ^[61].

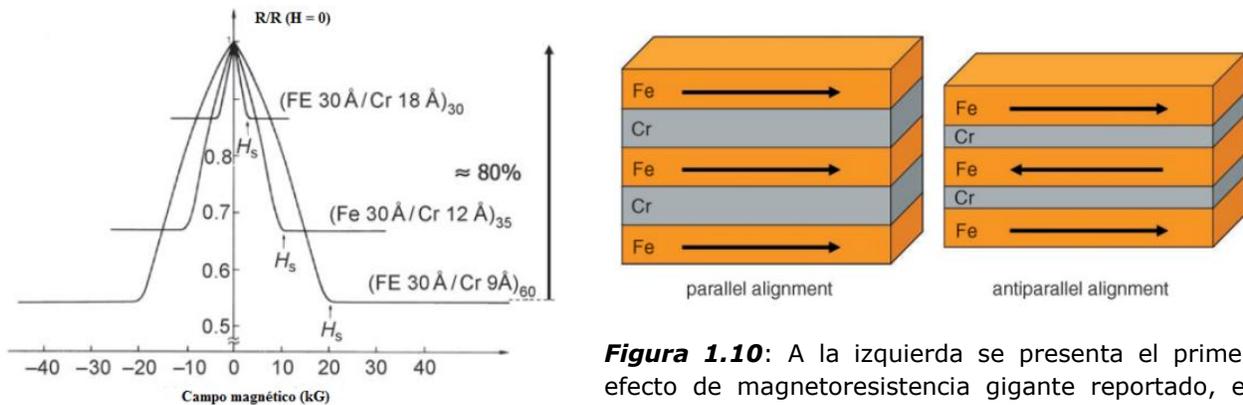


Figura 1.10: A la izquierda se presenta el primer efecto de magnetorresistencia gigante reportado, el cual alcanza un valor hasta 79 % para un sistema multicapas de Fe 30 Å/Cr 9 Å. A la derecha se muestra la orientación que pueden tener en conjunto estos sistemas.

En 1998, IBM introduce el sensor de spines para remplazar al sensor de efecto AMR en los lectores de discos duros. La velocidad a la que comenzó a incrementarse la capacidad de almacenamiento por año rebasó el 100 %, lo que también permitió el aumento en la densidad de grabado por área por tres órdenes de magnitud entre 1991 y 2003 (de 0.1 a 100 Gb in⁻²) ^[60 – 61]. Este salto posibilitó la producción de discos duros más pequeños para aparatos como celulares, laptops y dispositivos multimedia. Sin embargo, el crecimiento en la densidad de almacenamiento por área comenzó a decrecer después de 2003 por problemas asociados al lector de spines.

Por último, cabe comentar que el descubrimiento de la magnetorresistencia gigante se da en una configuración en la cual la corriente eléctrica polarizada en el spín se transporta de forma paralela a la orientación de las capas (CIP, por las siglas en inglés de *current in plane*). La GMR en una configuración donde la corriente fluye de manera perpendicular a las capas (CPP, del inglés *current*

perpendicular to plane) también ha sido estudiada y se esperan efectos de mayor tamaño que en la configuración CIP, lo cual ha motivado nuevas ideas como la inyección o extracción de spines. Sin embargo, los resultados bajo esta configuración todavía no han sido lo suficientemente grandes como para fabricar dispositivos a escala industrial.

1.4.2 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)

En la actualidad los materiales semiconductores son la base de los dispositivos electrónicos. La idea de inyectar una corriente polarizada de spines en un material semiconductor empleando las teorías de la GMR y de la TMR ha sido motivo de muchos experimentos. No obstante, los resultados experimentales son menores al 1 % de GMR. Hay motivos que justifican lo anterior, por ejemplo, el hecho de que muchos semiconductores no contienen iones magnéticos, que sus factores g sean muy pequeños y que, principalmente, las estructuras entre ambos materiales sean incompatibles ^[62 – 63].

La spintrónica de semiconductores es un concepto muy atractivo que combina las bondades de los materiales semiconductores con la de los magnéticos. Con ello se persigue que existan en un solo chip componentes para el almacenamiento de información, la detección de spines, las operaciones lógicas y la comunicación.

El término semiconductor magnético diluido ^[64 – 65]. (DMS, por sus siglas en inglés) hace referencia a semiconductores no magnéticos que en su matriz presentan una concentración homogénea de un catión magnético y, como resultado, el material exhibe orden magnético, particularmente ferromagnetismo (Fig. 1.11). El estudio de los DMS se ha centrado hasta ahora en sistemas como

CdTe, ZnSe, GaAs, GaN, ZnO y TiO₂^[60], en los cuales el estado de oxidación del ion magnético dopante corresponde al de los cationes de la red original.

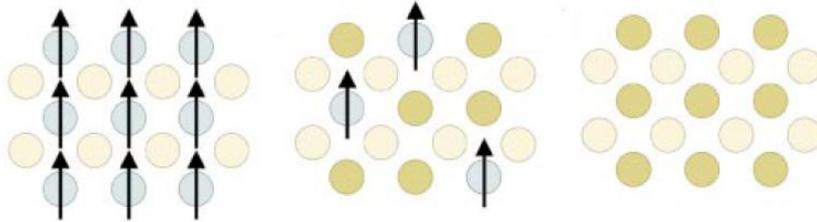


Figura 1.11: Tres escenarios de un semiconductor. A la izquierda se representa un semiconductor magnético (incompatible con los dispositivos electrónicos usados hoy día), en el centro un semiconductor magnético diluido, y a la derecha un semiconductor no magnético

El desafío que persiste con los DMS es que aún no se han sintetizado compuestos de este tipo que sean ferromagnéticos a altas temperaturas ($T_c > 500$), a fin de ser integrados en los dispositivos electrónicos de uso habitual. Así también se requiere que éstos presenten^[24 – 26]:

- Efecto Hall anómalo
- Efectos magnético – ópticos, que incluyan el dicroísmo magnético circular.
- Alta movilidad y largas distancias de difusión de spin, para la construcción de heteroestructuras laterales.
- Una relación estrecha entre el ferromagnetismo y la población en la banda de separación del spín de los acarreadores.
- La opción de que el dopado sea de tipo $-p$ o de tipo $-n$.

El mecanismo por cual se consigue una corriente eléctrica polarizada de spines es algo que todavía no queda claro, aunque algunos autores manejan el siguiente enfoque, en particular, para lo que respecta a los óxidos magnéticos diluidos: La estructura de bandas para los DMS puede presentar tres facetas distintas^[66]. Los iones magnéticos pueden interactuar con los electrones conductores, para producir un semiconductor de tipo $-n$ con desdoblamiento del spin en la banda de conducción. Esta es la situación para los calcogenuros de europio. Por otro lado,

puede existir la misma separación en el spin pero en la banda de valencia, el cual es el caso para materiales como el $(\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$, prototipo de muchos DMS y de temperatura de Curie de 170 K.

El tercer caso posible es relevante en los óxidos magnéticos diluidos y se propone un modelo que involucra desdoblamiento de spines en la banda de impureza por interacción de ésta con los cationes magnéticos (Fig. 1.12). Coey y otros autores proponen que los electrones, que provienen de las vacancias de oxígeno, están confinados en orbitales hidrogenoides formando así polarones magnéticos, los cuales se traslapan al aumentar la concentración de estos electrones donadores para formar la banda de impureza.

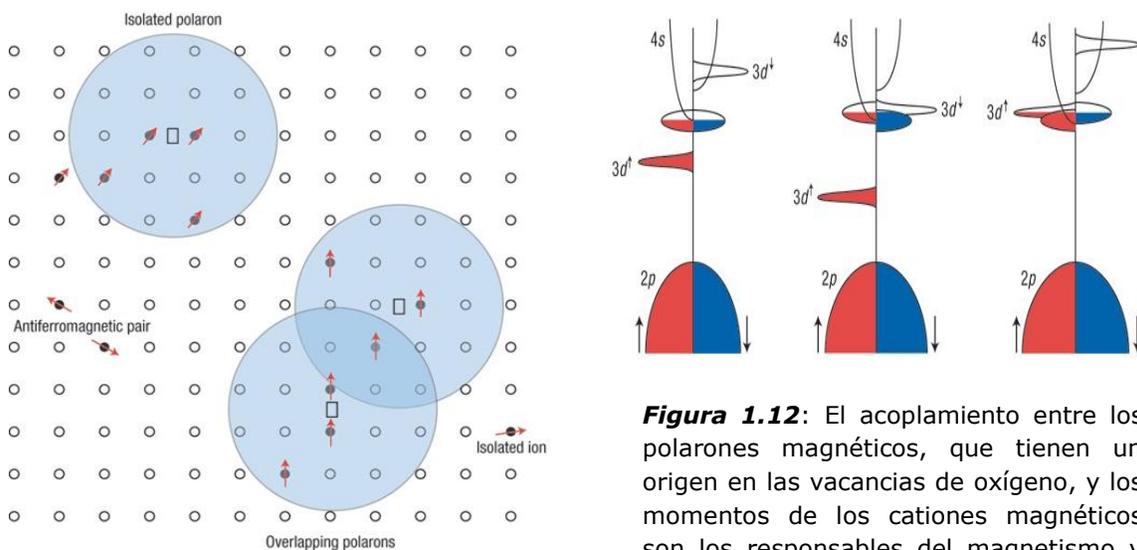


Figura 1.12: El acoplamiento entre los polarones magnéticos, que tienen un origen en las vacancias de oxígeno, y los momentos de los cationes magnéticos son los responsables del magnetismo y de la diferencia de estados ocupados en el nivel de Fermi por los electrones con spin \uparrow y los de spin \downarrow

Así también, se propone un diagrama de fases ^[67] donde se presentan las condiciones bajo las cuales un DMS puede presentar un comportamiento ferromagnético (Fig. 1.13). Dicho comportamiento depende tanto de una concentración mínima de polarones magnéticos como de una concentración máxima de cationes magnéticos dopantes. Este último dato está relacionado con el número de coordinación del catión dopante. Muchos DMS han sido sintetizados

con fines de obtener capas delgadas mediante ablación láser, crecimiento epitaxial por haces moleculares, deposición química de vapores, deposición por láser pulsado [65]. En la literatura se ha informado sobre diferentes métodos de obtención, como son la coprecipitación, síntesis coloidal, reacción en estado sólido o descomposición térmica de precursores. Los problemas técnicos que se presentan típicamente es la formación de fases del catión magnético o cúmulos de éste, ya sea dentro de la matriz del semiconductor o en la superficie, la falta de homogeneidad en el dopado en las capas finas y la contaminación de estos materiales durante el proceso de síntesis [66].

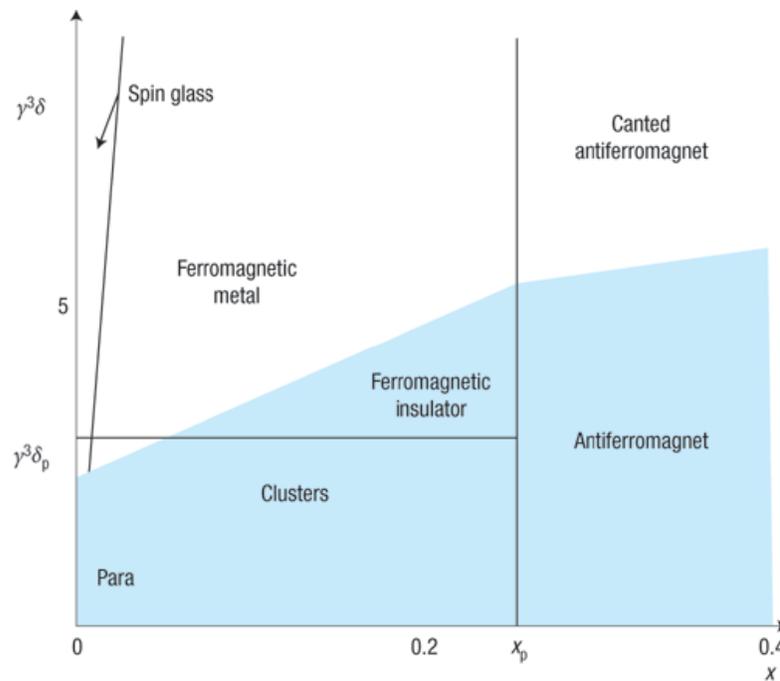


Figura 1.13: Diagrama de fases de las propiedades magnéticas de un semiconductor magnético diluido con base en la fracción molar del catión magnético con la que se dopa (abscisas) y de la concentración de polarones magnéticos (ordenadas).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA **2**

El dopado de óxido de indio con metales de transición para obtener semiconductores magnéticos diluidos ha sido poco informado en la literatura. El interés que persiste sobre este compuesto radica en la posibilidad de integrar, en un sólo dispositivo, las propiedades electrónicas y ópticas del semiconductor y el ferromagnetismo del catión de transición a temperatura ambiente.

De acuerdo a lo informado en la literatura se ha visto que las propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas de los DMS son muy sensibles al método de síntesis. Comúnmente se emplean métodos que implican un alto consumo energético.

En este trabajo se propone el uso de la mecano-síntesis para la obtención de un DMS, debido a que es un método económico, reproducible, ambientalmente amigable y que a través del control de diferentes variables, como la cantidad de sustancias reactivas, de los tiempos y de la energía usada durante la molienda, se obtienen nanopartículas de tamaño controlado. Lo anterior resulta ser sumamente atractivo para la producción de nanopartículas en escala industrial.

La reducción del tamaño de las partículas de óxido de indio hasta una escala nanométrica provocará que dicho material posea propiedades contrastantes con las de su contraparte en *bulk*, tales como la modificación de sus modos normales de vibración y la magnitud del *band gap*.

Así también, el dopado con Mn (II) o con Mn (III) ocasionará que el óxido de indio tenga una respuesta ya sea de tipo paramagnética, superparamagnética o ferromagnética, puesto que el manganeso es un metal con electrones desapareados. La introducción del manganeso a la red de In_2O_3 se sustenta por razones estructurales, tales como por la similitud en el radio iónico de los cationes Mn (II) y Mn (III) con el del ion In (III) y por la existencia del Mn_2O_3 , con estructura de tipo bixbyita, la cual es la que presenta el óxido de indio. Con respecto a la formación de fases secundarias, problema que se puede presentar al tratar de dopar nanopartículas debido a la presencia de los defectos de superficie, se puede evitar mediante el control de la concentración del catión dopante.

1. Objetivo general

Obtener nanopartículas de óxido de indio dopadas con manganeso, en donde el metal magnético se encuentre dentro de la red cristalina del semiconductor.

2. Objetivos particulares

- a) Obtener los sistemas $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, donde $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.5 .
- b) Caracterizar estructuralmente a las nanoestructuras mencionadas.
- c) Estudiar las propiedades ópticas de los sistemas sintetizados.
- d) Estudiar la respuesta magnética a temperatura ambiente de los sistemas sintetizados.

1. Reactivos

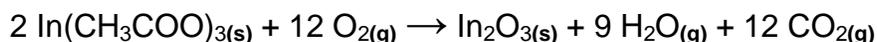
Los reactivos empleados en la síntesis de las nanoestructuras estudiadas en este trabajo de tesis no fueron purificados previamente:

- $\text{In}(\text{OAc})_3$ 99.99% Aldrich,
- $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ tetrahidratado (99%) Aldrich
- $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ dihidratado (97%) Aldrich

2. Síntesis

a) In_2O_3 sin dopar

Se parte de una cantidad de $\text{In}(\text{OAc})_3$ $2 \cdot 10^{-3}$ mol, la cual se muele durante media hora en un mortero de ágata. Posteriormente se calcina a la temperatura de 400°C en un crisol de porcelana. La reacción química propuesta es:



El producto obtenido, de color amarillo, es lavado por triplicado con agua caliente desionizada y se separa mediante centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos, posteriormente se lleva a cabo el mismo procedimiento empleando acetona. Finalmente el producto lavado se deja secar al aire.

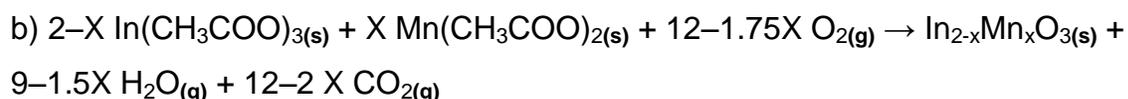
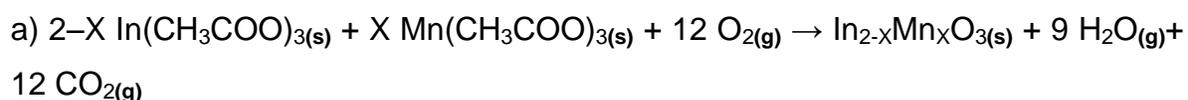
b) Nanopartículas de In_2O_3 dopadas con manganeso

La síntesis de las nanopartículas de In_2O_3 dopadas con manganeso se llevó a cabo a partir de la mezcla de la sal de acetato de indio y de las respectivas sales

de acetato de manganeso (III) y (II), en las siguientes relaciones molares: $\text{In}(\text{OAc})_3 - \text{Mn}(\text{OAc})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 1.9:0.1; 1.8:0.2; 1.7:0.3 y 1.5:0.5 mmol. Las mismas relaciones molares se emplearon cuando se partió de la mezcla de $\text{In}(\text{OAc})_3 - \text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En cada caso se muele durante media hora en un mortero de ágata. La mezcla sólida se coloca en un crisol de porcelana y se calcina a 400 °C durante 1 hora.

Las reacciones químicas propuestas son las siguientes:



El producto obtenido de color gris se lava por triplicado con agua caliente desionizada y se separa mediante centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos, posteriormente se lleva a cabo el mismo procedimiento empleando acetona. El producto lavado se deja secar al aire.

3. Caracterización

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo Siemens D5000, el cual se localiza en la Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Los espectros de IR, se obtuvieron en un espectrofotómetro modelo Nicolet Nexus 670 FT – IR, en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} , empleando pastillas de KBr.

Los espectros de dispersión Raman se obtuvieron en un equipo Nicolet Almega XR utilizando un láser de 532 nm a una potencia de 7.5 mW. La muestra se enfocó con ayuda de un microscopio óptico (aumento de la lente de 100x). El diámetro incidencia del láser fue de 1.4 μm .

Los espectros de absorción electrónica en la región UV–visible se obtuvieron en un equipo Ocean Optics. El registro se realizó tanto en el modo de reflectancia difusa como de transmitancia con dispersiones en DMF (99.8 % Sigma – Aldrich) de las nanopartículas sintetizadas. Los espectros de emisión de las dispersiones coloidales en DMF se obtuvieron en un equipo Jobin Yvon Horiba Fluoromax–3, utilizando una lámpara de Xenón como fuente de luz. La longitud de onda de excitación fue de 280 nm. Todas las caracterizaciones anteriormente mencionadas se realizaron en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM.

Las nanoestructuras obtenidas también fueron caracterizadas por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR, por sus siglas en inglés) en un equipo Brücker ELEXSYS, en banda X, a temperatura ambiente, con un campo centrado en 4080 G. Este equipo se encuentra en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química de la UNAM. Finalmente, se obtuvieron las curvas de histéresis magnética de las nanoestructuras de óxido de indio y de las muestras dopadas con Mn (III) con un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 9600 a temperatura ambiente y que se localiza en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Por cuestiones técnicas, las curvas de VSM para las muestras dopadas con Mn (II) se adquirieron con un magnetómetro de muestra vibrante Microsense EV7, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

6.1 Información estructural

6.1.1 Difracción de rayos X en polvo

Los patrones de difracción de rayos X en polvo de las nanoestructuras obtenidas coinciden con los picos de difracción informados en la tarjeta 76 - 0152 para el In_2O_3 en fase bixbyita (Figs. 6.1 y 6.2). Es importante mencionar que, aún en los sistemas dopados, no se observan picos característicos debidos a alguna fase de óxidos de manganeso. Al tomar en cuenta la posición de estos picos característicos y la longitud de onda del haz incidente se puede estimar el tamaño de la celda unitaria (Fig.6.3, Tabla 6.1). De acuerdo a los difractogramas obtenidos en cada caso, se pudo observar que ésta se contrae en la medida que la concentración de manganeso se incrementa. La contracción de la red cristalina del In_2O_3 presenta el mismo comportamiento independientemente del estado de oxidación del manganeso, debido a que el Mn (II) se oxida a Mn (III) cuando la muestra es calcinada. La contracción observada se debe a la sustitución de In (III) dentro de la red cristalina (radio iónico de 0.80 Å) por Mn (III) (con radio iónico de 0.63 Å) ^[23].

En los difractogramas obtenidos se observa un ensanchamiento de las señales de difracción, fenómeno que se presenta comúnmente en los sistemas nanoestructurados y debido al escaso número de planos disponibles para la difracción de los rayos X. El tamaño promedio de partícula (Tablas 6.2 y 6.3) fue calculado a partir de la fórmula de Scherrer:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

donde $\Delta(2\theta)$ representa la anchura a la mitad del pico, K es una constante que en este caso vale 0.9, λ representa la longitud de onda del rayo X, L es el tamaño de la partícula y θ es el ángulo de difracción que corresponde a ese plano de Miller. La fórmula de Scherrer es válida para tamaños de partícula menores a 0.1 μm . En todos los casos se obtienen, mediante esa ecuación, diámetros menores a 10 nm.

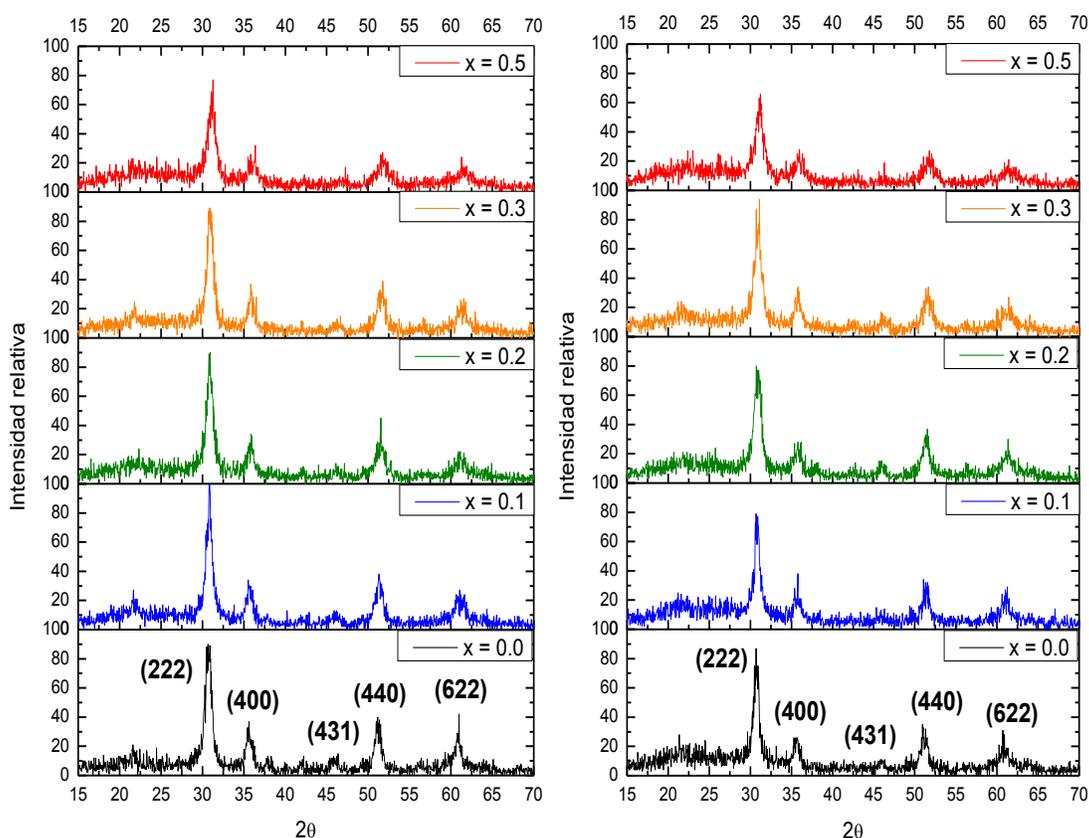


Figura 6.1: (Izq.) Difractogramas de las muestras $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopados con la sal de Mn(III).
Figura 6.2: (Der.) Difractogramas de las muestras $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopados con la sal de Mn(II). Se muestran entre paréntesis los índices de Miller correspondientes a la fase bixbyita.

Es importante destacar la diferencia en el tamaño (que aquí se calcula) cuando se parte de la calcinación de $\text{In}(\text{OAc})_3$ con el que se obtiene cuando se descompone una red $\text{In}(\text{OH})_3$, del cual ha sido reportado anteriormente en la literatura ^[34] (25 nm) y se tienen datos internos del grupo ^[68] donde se desarrolló esta tesis (10 nm). En este último compuesto se comunica de forma más eficiente a los núcleos de indio de la red cristalina, lo que disminuye la cantidad de centros

de nucleación al ser la deshidratación un proceso más rápido que la calcinación del primer precursor.

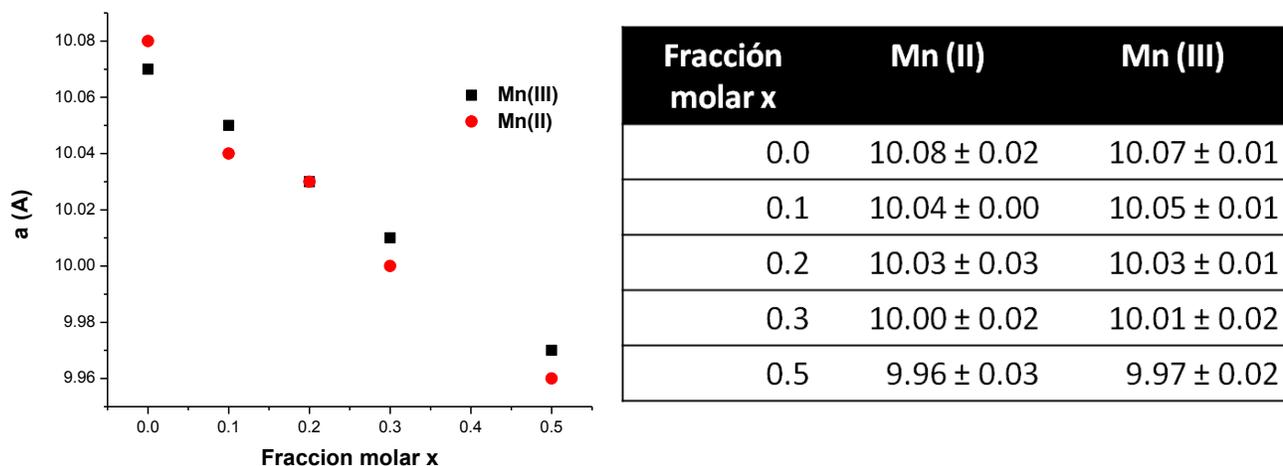


Figura 6.3 y tabla 6.1: Contracción del parámetro de red del óxido de indio en función de la concentración de Mn (II) o Mn (III). El parámetro de red reportado en la literatura para el óxido de indio en *bulk* es de 10.11 Å.

Dopados con Mn (III)		
Fracción molar x	(222)	Promedio de picos
0.0	7.15	7.15 ± 0.42
0.1	9.29	7.98 ± 1.66
0.2	8.56	8.61 ± 1.52
0.3	9.29	8.19 ± 1.04
0.5	7.66	6.45 ± 0.86

Dopados con Mn (II)		
Fracción molar x	(222)	Promedio de picos
0.0	9.07	9.17 ± 2.81
0.1	8.65	6.90 ± 1.19
0.2	7.16	7.28 ± 1.80
0.3	6.15	6.38 ± 0.72
0.5	5.60	5.11 ± 0.58

Tabla 6.2: (Izq.) Diámetros promedio de partícula de los compuestos $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (III).

Tabla 6.3: (Der.) Diámetros promedio de partícula de los compuestos dopados, $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (II).

La primera columna, para ambas tablas, concierne a la fracción molar con la que se sustituye el ion indio por el correspondiente ion de manganeso en cada caso. La segunda columna corresponde al tamaño de partícula calculado a partir del pico más intenso en los difractogramas y que pertenece a los planos cuyos índices son (222). La tercera columna muestra un diámetro de partícula que se obtiene del promedio de los planos cuyos índices son (222), (400), (440) y (622), y que son los que mejor se distinguen en el difractograma.

6.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM)

La formación de imágenes mediante HR – TEM sólo se explica tomando en cuenta la naturaleza ondulatoria de los electrones. En esta técnica, una onda plana de electrones se transmite a través de un cristal. Durante la transmisión, la onda incidente es difractada y, como consecuencia, la fase de la onda del electrón cambia. Las ondas que salen de la muestra llevan consigo información sobre el objeto que es observado, dígame sobre columnas los átomos, los cuales permiten construir imágenes de planos atómicos. Sin embargo, dichas ondas sufren cambios de fase posteriores debido a la imperfección de los lentes (aberraciones). Finalmente, la imagen se forma a partir de un patrón de interferencia que guarda información sobre la red cristalina y las aberraciones del microscopio. Una imagen que se registra en HR – TEM consiste sólo en las intensidades de esa interferencia, por lo que la interpretación de las imágenes viene acompañada de un proceso de simulación de imágenes. Al día de hoy, la resolución en un microscopio de HR – TEM de 200 – 400 kV es de 0.15 – 0.2 nm.

En las micrografías obtenidas por HR – TEM de las nanopartículas de In_2O_3 , $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) y $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II) no se observa una buena dispersión de éstas, razón por la que es difícil hacer una estimación del tamaño de las partículas obtenidas (Figs. 6.4, 6.6 y 6.8). No obstante, en las imágenes del compuesto $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) se pueden distinguir algunas nanopartículas aisladas que presentan un diámetro promedio de 5.1 ± 1.1 nm y cuyo valor es muy cercano al calculado en la difracción de rayos X con la fórmula de Scherrer. Dicho valor es obtenido a partir del conteo de 50 nanopartículas.

Tanto en las micrografías por alta resolución como en el patrón de difracción de electrones obtenido por transformada de Fourier se constata la ausencia de fases secundarias de óxidos de manganeso y la existencia de la fase cúbica de In_2O_3 . Los planos presentes en las muestras de In_2O_3 y $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) corresponden a los planos cuyos índices son (222) y (211), y que se encuentran

orientados con respecto al eje $\langle 02\bar{2} \rangle$ (Figs. 6.5 y 6.7), mientras que para la muestra $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II), obtenida de la sal de Mn (II), los planos que se presentan son el (222) y el (200), mismos que se orientan bajo la dirección $\langle 04\bar{4} \rangle$ (Fig. 6.9).

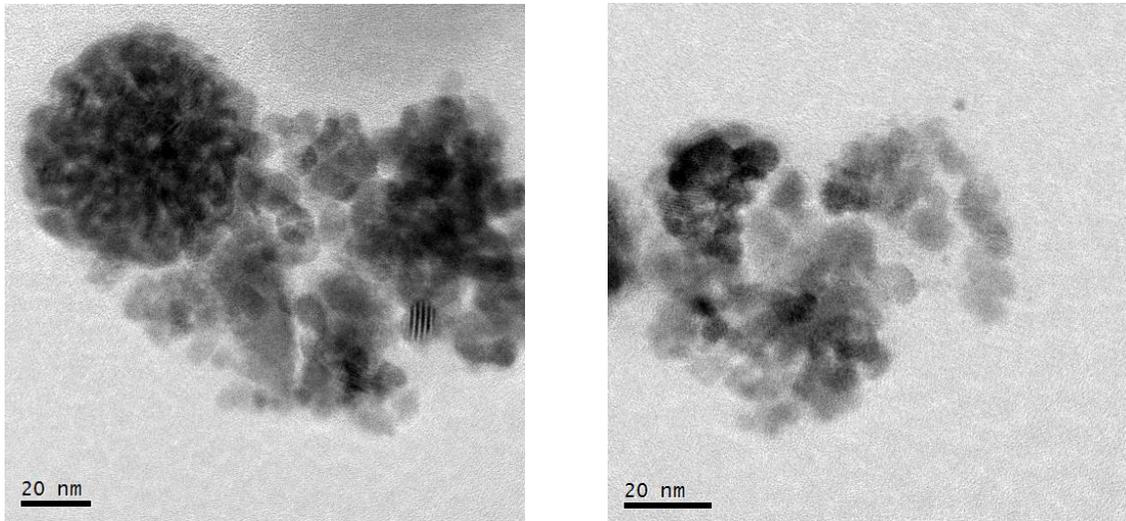


Figura 6.4: Imágenes obtenidas por TEM en campo claro de las nanopartículas de In_2O_3

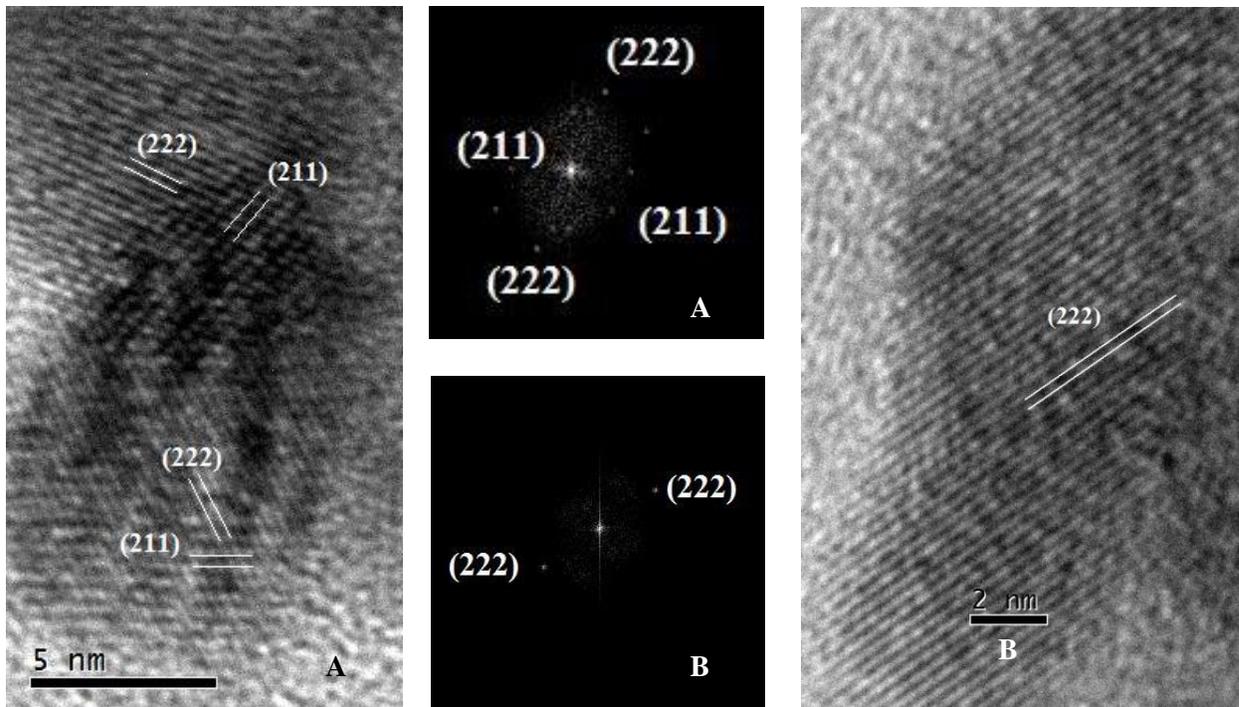


Figura 6.5: Planos identificados en las nanopartículas de In_2O_3 y sus correspondientes patrones de difracción de electrones.

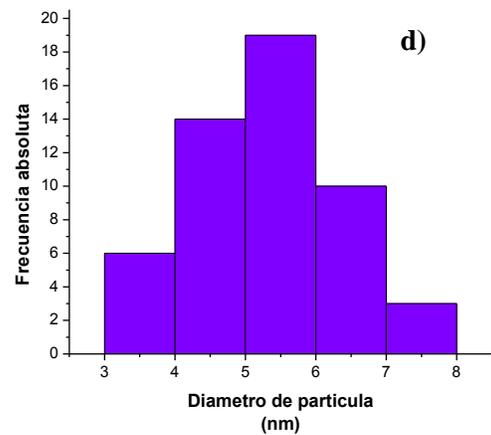
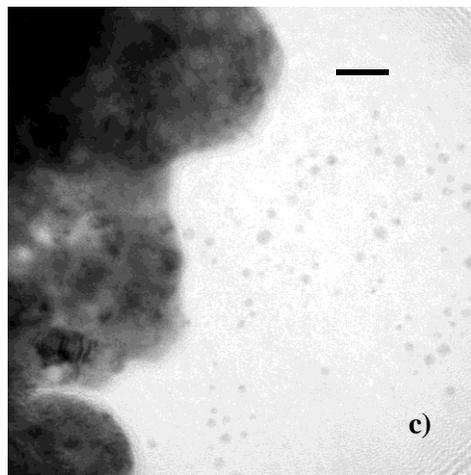
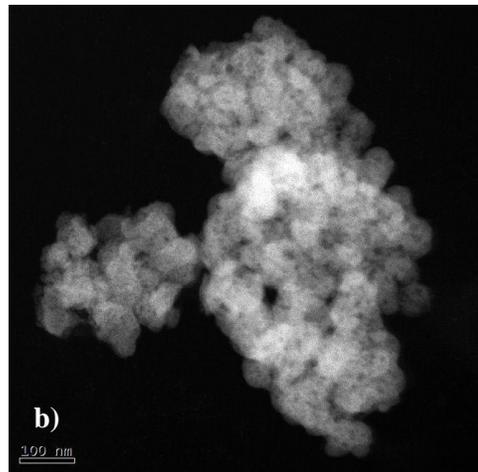
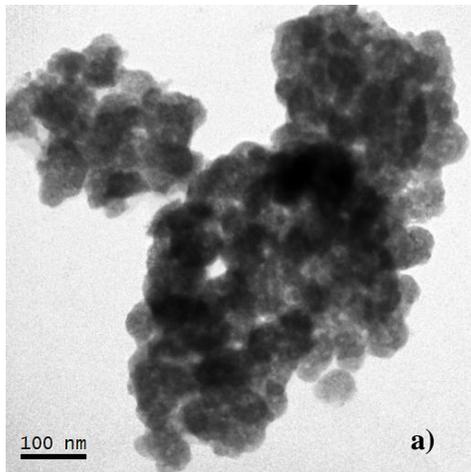


Figura 6.6: Nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III): a) Imagen tomada en campo claro y b) en campo oscuro de un aglomerado de las nanopartículas sintetizadas, c) Junto al aglomerado se logran distinguir algunas nanopartículas aisladas, las cuales se utilizan para estimar el diámetro aproximado (5.1 ± 1.1 nm) y construir el histograma que se muestra en d)

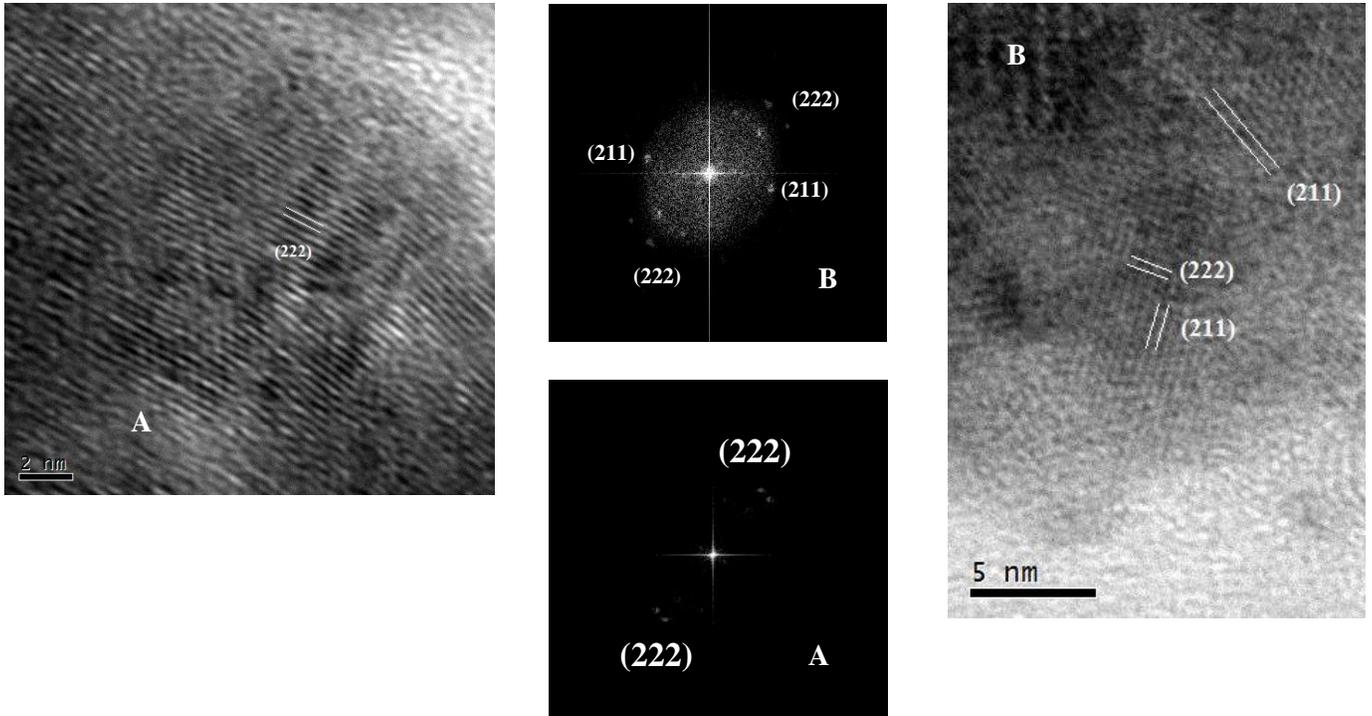


Figura 6.7: Planos identificados en las nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III) y sus correspondientes patrones de difracción de electrones obtenidos por transformada de Fourier.

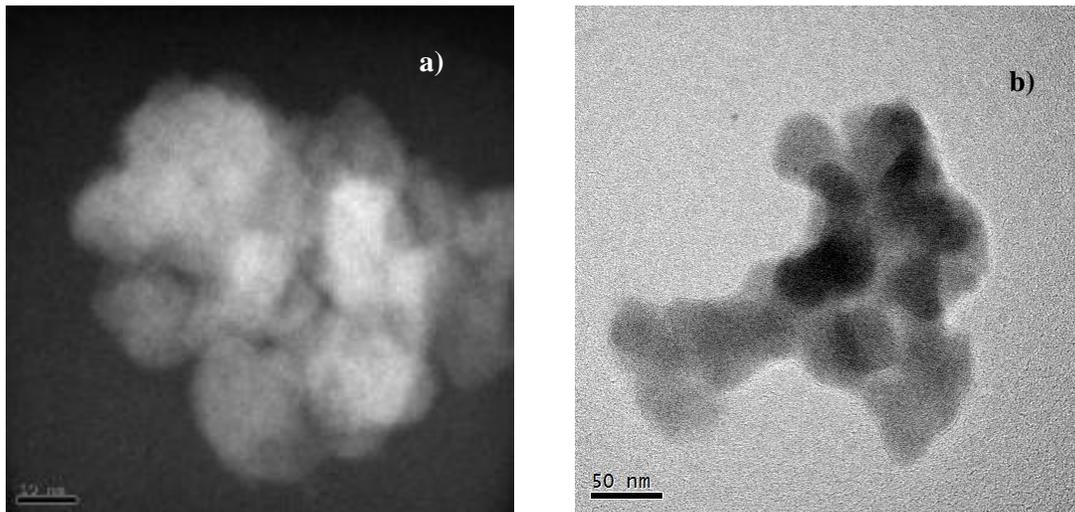


Figura 6.8: Nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II) vistas en a) campo oscuro y b) campo claro.

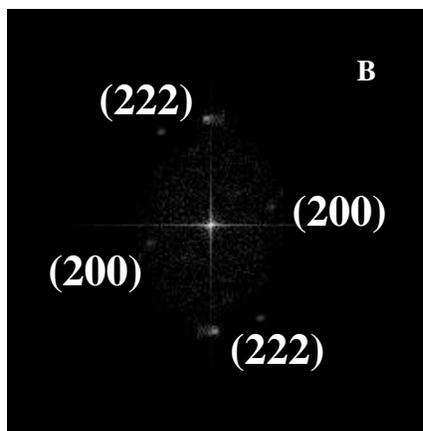
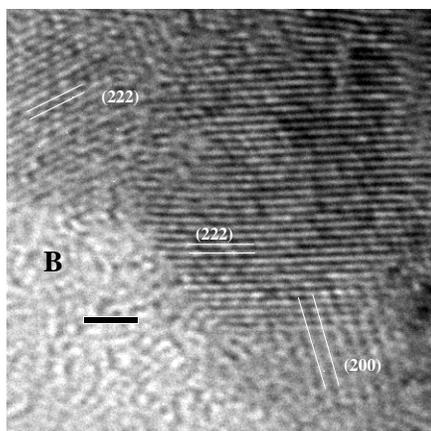
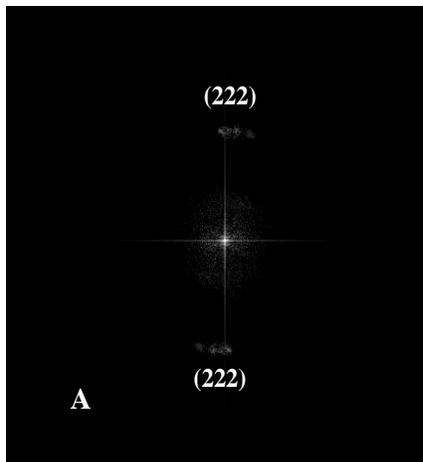
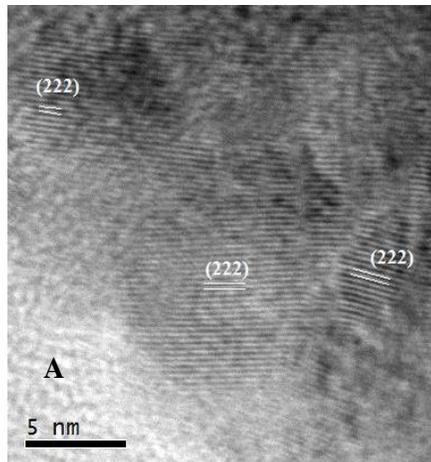


Figura 6.9: Planos identificados en las nanopartículas de $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (II) y sus correspondientes patrones de difracción de electrones obtenidos por transformada de Fourier.

6.1.3 Espectroscopia vibracional: IR y Raman

La radiación infrarroja es capaz de provocar transiciones en los niveles vibracionales. Las técnicas que aprovechan esta región del espectro electromagnético tienen la ventaja de no ser destructivas y de proporcionar información sobre los modos normales de vibración de una molécula o un cristal. Para la estructura tipo bixbyita del In_2O_3 en *bulk*, la teoría de grupos predice los siguientes modos normales de vibración ^[69]:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u$$

Siendo las vibraciones con simetría A_g , E_g y T_g activas en Raman e inactivas en infrarrojo, mientras que las vibraciones con simetría T_u son activas en IR e inactivas en Raman. Las vibraciones A_u y E_u son inactivas en ambas técnicas.

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la absorción de fotones con la energía que corresponde a la de los modos normales de vibración en los cuales hay cambios en el momento eléctrico dipolar de un enlace. La intensidad de absorción depende de la magnitud del cambio de dicho momento dipolar. Se ha informado que las señales del óxido de indio sin dopar se encuentran alrededor de 538, 565 y 601 cm^{-1} . Éstas son atribuidas a la vibración fonónica de la estructura ^[28]. Las posiciones de las señales encontradas coinciden con las que están informadas en la literatura (Fig. 6.10 – 6.11) y, además, se observa, en general, desplazamientos de las señales típicas del óxido de indio a valores de frecuencia más altos conforme la concentración de manganeso se incrementa. En las figuras 6.12 – 6.14 se presentan estos cambios en la frecuencia.

Es importante mencionar que en los espectros anteriores no se observaron señales correspondientes a los modos vibracionales de las fases hausmanita (Mn_3O_4) ó Mn_2O_3 .

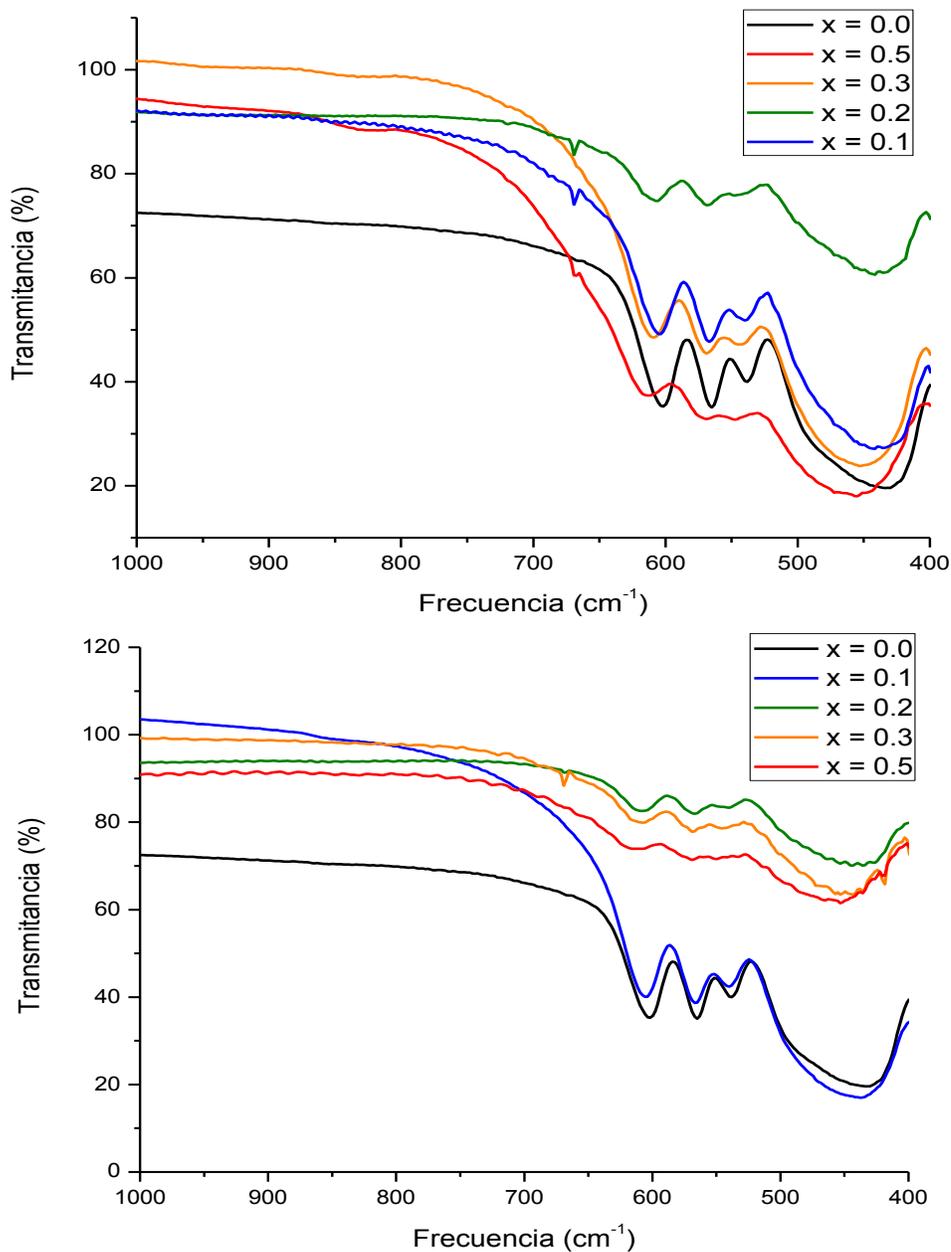
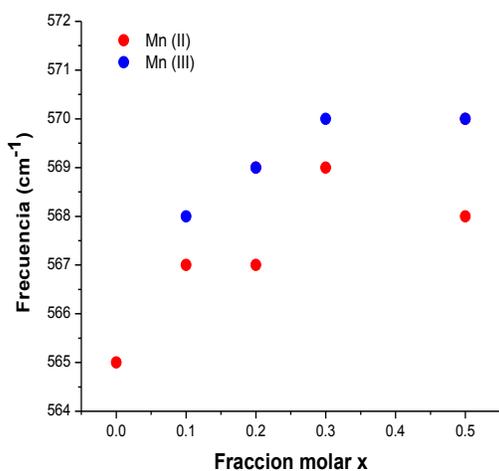
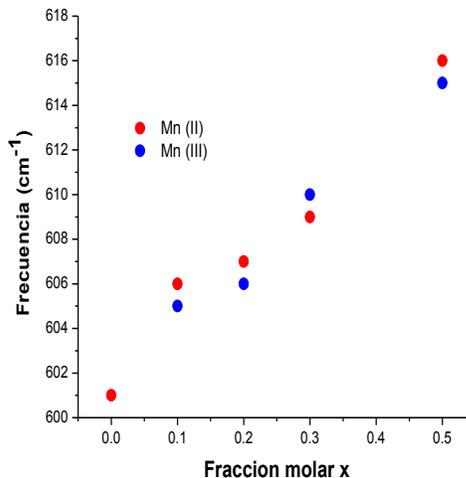
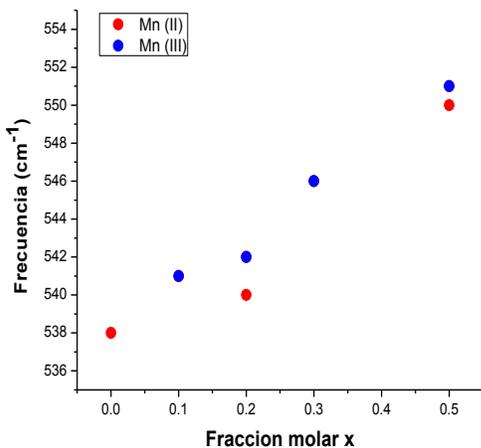


Figura 6.10: (Arriba) Espectros de infrarrojo de las nanopartículas $In_{2-x}Mn_xO_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (III).

Figura 6.11: (Abajo) Espectros de infrarrojo de las nanopartículas $In_{2-x}Mn_xO_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (II).



Figuras 6.12 – 6.14: De izquierda a derecha, se muestran los desplazamientos en las posiciones de vibración de la red de óxido de indio cuando la concentración del dopante Mn (II) o Mn (III) se incrementa. El punto en rojo para la fracción molar $x = 0.0$ corresponde a la señal de la red de óxido de indio nanoestructurado sin dopar.

En espectroscopia Raman se pueden observar aquellos modos normales de vibración que dependen de un cambio en la polarizabilidad de los enlaces. Esta técnica se basa en un fenómeno de dispersión inelástica de la luz, en el que la energía de un fotón (de cada diez millones) cambia al incidir sobre una muestra. Este cambio de energía puede ser mayor que la incidente (y que se le conoce como dispersión anti – Stokes) o de menor energía (dispersión Stokes). Debido a que las moléculas obedecen la estadística de Maxwell – Boltzmann, es de esperarse que los estados energéticos vibracionales más poblados sean los de menor energía y que, por lo tanto, el tipo de dispersión más intensa sea la de tipo Stokes (en efecto, sólo este tipo de dispersión es la que se registra en el equipo).

La pérdida de energía del fotón incidente es usada por el cristal o la molécula para excitar a esta especie.

La fase Mn_3O_4 presenta un pico muy intenso alrededor de 648 cm^{-1} en los espectros Raman, debida a vibraciones del enlace Mn–O en posiciones tetraédricas ^[70 – 71]. Por otro lado, para el óxido de indio se ha observado que su dispersión es más débil, por lo que la presencia de la fase de manganeso anteriormente mencionada en los compuestos de óxido de indio sintetizado sería evidente. No obstante, aún para aquellas muestras con la concentración más alta de manganeso en su red, no muestran dicha señal (Figs. 6.15 y 6.16, Tablas 6.4 y 6.5). El énfasis que se hace en este compuesto de manganeso radica en que, de existir una fase secundaria, sería la más estable a estas condiciones de temperatura y presión.

Se ha informado que el In_2O_3 en *bulk* presenta vibraciones en 306, 365, 494, 517 y 628 cm^{-1} . Sin embargo, los modos vibraciones observados en las nanoestructuras obtenidas durante este trabajo, se encuentran desplazados respecto a los informados en la literatura. La explicación a este comportamiento se atribuye al pequeño tamaño de las partículas, que puede provocar que algunos fonones estén restringidos debido al confinamiento de la partícula en un volumen menor ^[72]. Esto puede expresarse por sí mismo en diferentes formas como vibraciones que se desplazan a diferentes energías, cambios en la simetría de los picos de vibración y picos que pueden extinguirse, o bien, incrementarse.

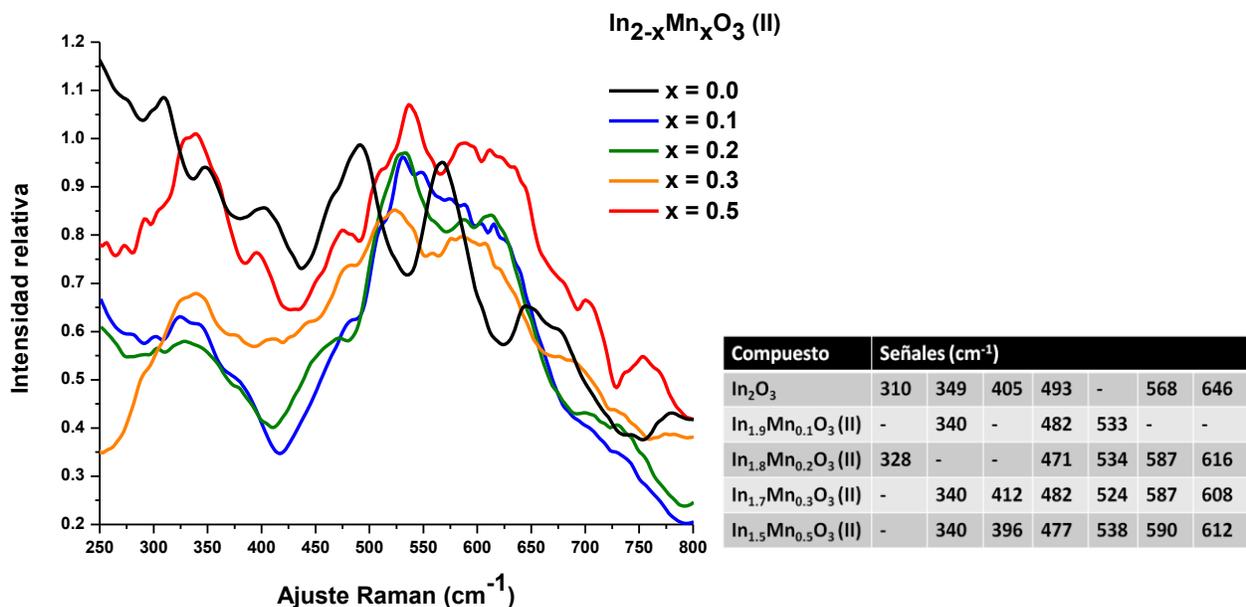
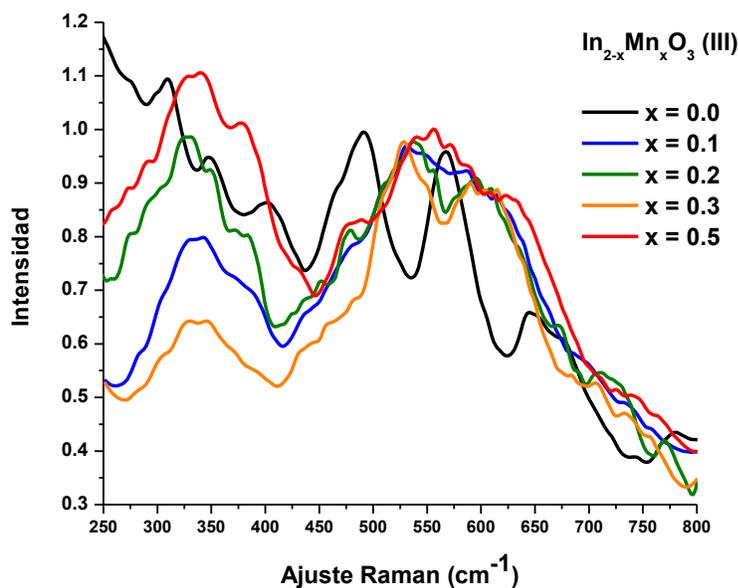


Figura 6.15: Espectro Raman de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn(II). En la **tabla 6.4** se ubican las posiciones de dichas vibraciones.

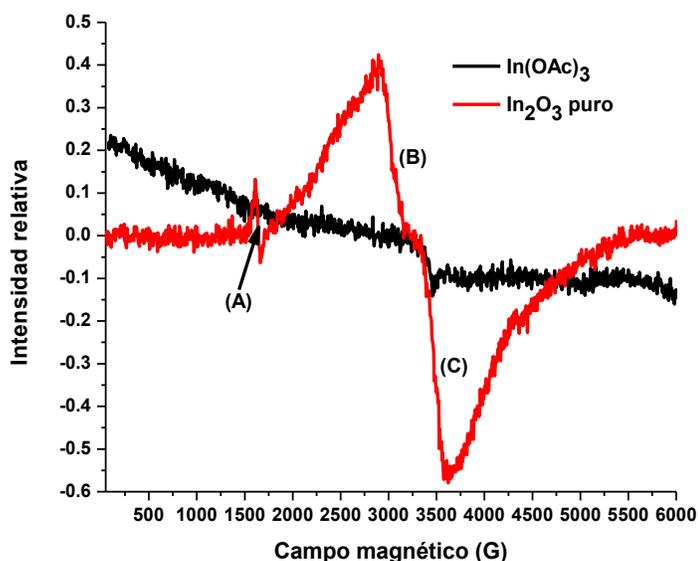


Compuesto	Señales (cm^{-1})						
In_2O_3	310	349	405	493	-	568	646
$\text{In}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (III)	-	336	-	-	531	587	614
$\text{In}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ (III)	327	350	-	480	538	596	611
$\text{In}_{1.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ (III)	-	340	-	-	530	590	616
$\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (III)	-	334	378	489	557	610	625

Figura 6.16: Espectro Raman de las muestras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ dopadas con la sal de Mn (III). En la **tabla 6.5** se ubican las posiciones de las vibraciones.

6.2 Propiedades magnéticas

El óxido de indio en *bulk* es un material diamagnético; sin embargo, los espectros de resonancia paramagnética electrónica (EPR) muestran que el óxido de indio puro aquí sintetizado posee una respuesta paramagnética con un valor del factor g cercano al del electrón libre, de 2.0023 (Fig. 6.17, Tabla 6.6). Esta técnica es ideal para estudiar especies con electrones desapareados, como radicales libres y metales de transición, a fin de investigar sobre su ambiente químico. El comportamiento magnético del óxido de indio nanoestructurado ha sido informado por diferentes autores quienes han sugerido que esto obedece a la formación de defectos en la red de óxido de indio, principalmente a vacancias monoionizadas de oxígeno [12–14].



Muestra	g
Precursor: $\text{In}(\text{OAc})_3$	2.1172
In_2O_3	(A) 4.3027, (B) 2.3920, (C) 2.0299

Figura 6.17: Se comparan los espectros de resonancia paramagnética electrónica de la sal de partida, $\text{In}(\text{OAc})_3$, antes de calcinar (color negro) y después de la calcinación (colores azul y rojo), ya como In_2O_3 . En la **tabla 6.6** (parte inferior) se presentan los valores del factor g calculados.

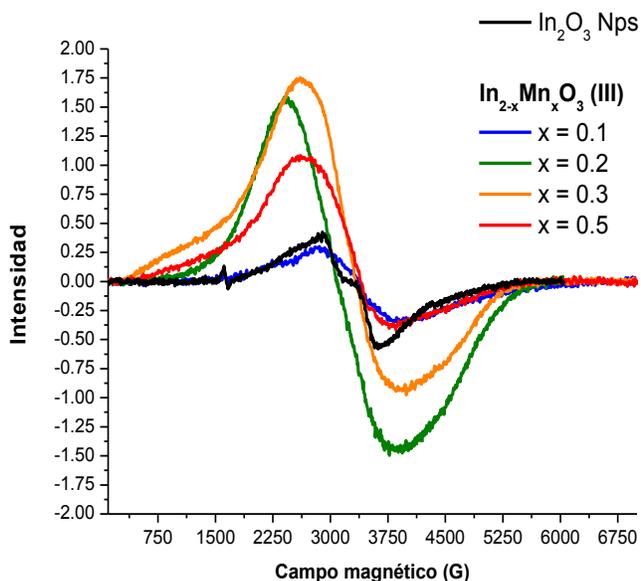
En la figura 6.17 se anexa también el espectro de EPR de la sal de partida, la cual por sí sola ya presenta una impureza magnética. No obstante, es importante señalar que después de calcinar dicha sal se generan defectos paramagnéticos en el óxido de indio, que pudieran estar aislados o interaccionando con la impureza magnética de partida.

Por otra parte, el ion Mn^{3+} es una especie que no presenta señales en EPR [73]. Sin embargo, las muestras dopadas con este catión presentan una señal ancha de cerca de 2000 G (Fig. 6.18, Tabla 6.7), todas con valores de g cercanos al del electrón libre. Es muy probable que dicha señal sea una envolvente de otras. Además, los valores del factor g son bastante similares para las muestras dopadas con Mn (III) en las fracciones $x = 0.1, 0.3$ y 0.5 y que coinciden con uno de los valores del factor g del In_2O_3 puro aquí sintetizado. La muestra con dopado $x = 0.2$ presenta un valor del factor g que coincide también con otra del In_2O_3 puro. Dicha respuesta paramagnética se puede confirmar también en las curvas de histéresis magnética obtenidas a temperatura ambiente en un VSM, en donde se observa un aumento en la magnetización (M) a un mismo campo magnético aplicado (H) conforme se incrementa la concentración del catión dopante (Fig. 6.19, tabla 6.8).

Fracción molar x	ΔH (G)	g
0.1	1615	2.0852
0.2	1495	2.3003
0.3	1855	2.1975
0.5	1705	2.1725

Figura 6.18: Espectros de resonancia paramagnética electrónica de las nanoestructuras de $In_{2-x}Mn_xO_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (III). En negro, se presenta la respuesta del óxido de indio sin dopar que se sintetiza por el método aquí descrito.

En la parte superior, la **tabla 6.7** muestra los valores del factor g correspondiente a cada dopado para cada muestra.



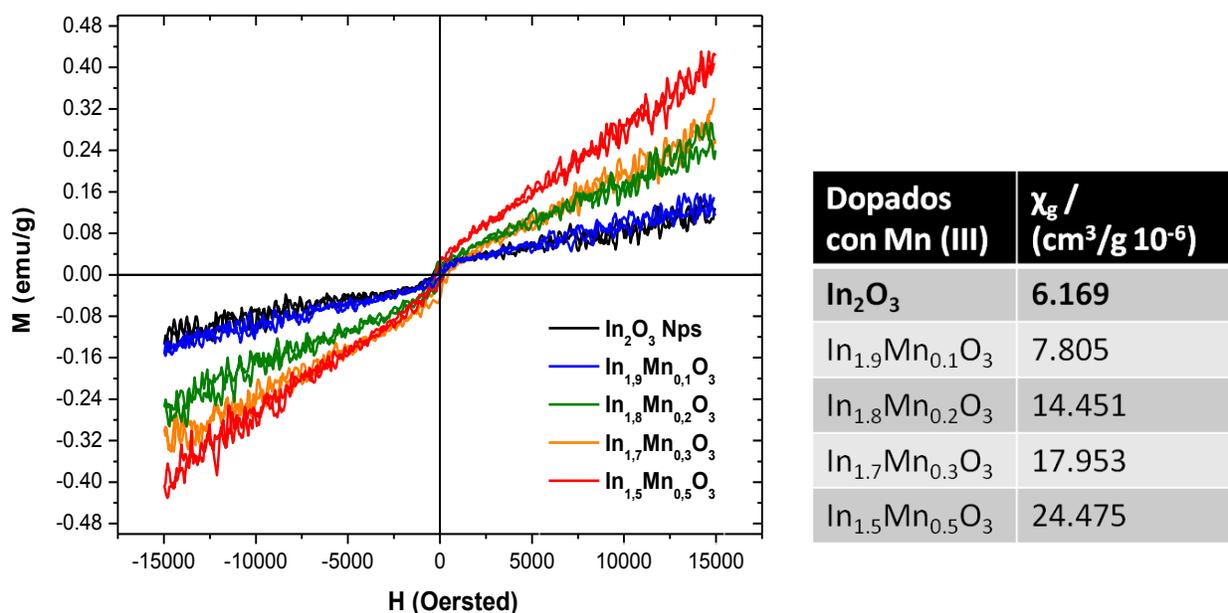
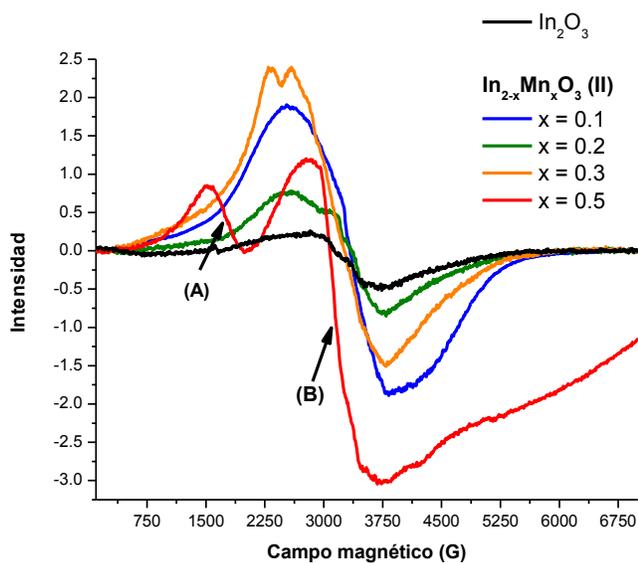


Figura 6.19: Curvas de M vs H a temperatura ambiente, para el In_2O_3 sintetizado bajo este método y para las muestras dopadas con el catión manganeso (III). En la **tabla 6.8** se reportan los valores de susceptibilidad magnética para cada muestra. Dichos valores corresponden a un comportamiento paramagnético.

En lo que respecta al ion Mn^{2+} , éste tiene un término espectroscópico ${}^6\text{S}$, con un número cuántico de spin $S = 5/2$ y un spin nuclear de $I = 5/2$, lo cual genera un sextuplete característico en su espectro EPR. Sin embargo, en algunos casos dicho sextuplete no puede ser resuelto y se tiene una banda ancha de aproximadamente 600 G ^[74 – 75]. La respuesta de las muestras de óxido de indio dopadas con este catión difiere con aquellas dopadas con Mn (III) (Fig. 6.20, Tabla 6.9): la muestra $\text{In}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ (II) tiene una señal cuya forma es similar a las dopadas con Mn (III); dicha señal se comienza a desdoblarse conforme se incrementa la concentración del dopante, hasta obtener una banda centrada en 1450 G para el compuesto $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (partiendo de Mn^{2+}), con un valor de g de 3.9967. No obstante, el comportamiento de todas las muestras dopadas con el catión de partida, Mn (II), es paramagnético, y esto se confirma también por magnetometría de muestra vibrante (Fig. 6.21 y Tabla 6.10).

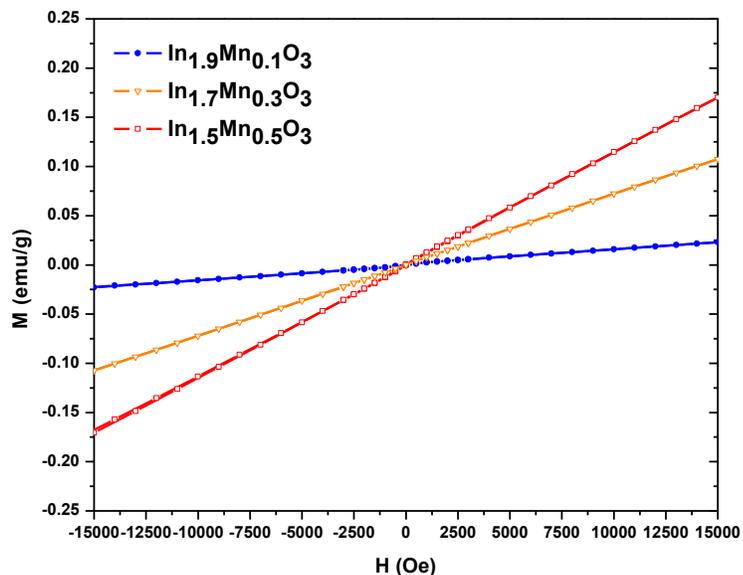


Fracción molar x	ΔH (G)	g
0.1	1832	2.1098
0.2	1784	2.5014
0.3	1531	2.2439
0.5	(A) 1063, (B) 950	(A) 2.2344, (B) 3.9967

Figura 6.20: Espectros de resonancia paramagnética electrónica de las nanoestructuras de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de la sal de manganeso (II) y del óxido de indio sin dopar. En la parte superior, la **tabla 6.9** muestra los valores de g correspondiente a cada dopado.

Por la forma de las señales vistas en EPR y, en menor grado, en espectroscopia IR para las muestras dopadas con Mn (II) y con Mn (III) se sugiere que el alojamiento de los cationes es diferente, según el estado de oxidación con el que se parte. En un informe publicado por Levy y colaboradores [9] se propone que los cationes dopantes, isovalentes y de menor radio iónico que el de la bixbitita matriz, ocupan los sitios de geometría prisma trigonal distorsionado debido a que en esta configuración son más cortos los enlaces metal – oxígeno. Los sitios con esta geometría representan el 75 % de las posiciones del metal en la bixbitita y por ello es de esperarse que la forma de la señal sea similar aún en la muestra con el porcentaje molar de Mn (III) más alto (25%). Por otra parte, los sitios octaédricos representan el 25 % de las posiciones del metal de la red del óxido de indio y albergan a los cationes más grandes. Es probable que allí se esté alojando el manganeso cuando se parte del catión Mn (II), pues su radio iónico es de 0.83 Å, y que para la muestra $\text{In}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ya estén ocupándose los sitios con geometría prisma trigonal distorsionado. Esta hipótesis también se ve sustentada por la diferencia en los valores de susceptibilidad magnética para las muestras dopadas a una misma concentración de Mn (II) o Mn (III) (para estos últimos, la más intensa): En la figura 1.2, de la sección de antecedentes, se observó que los

sitios con geometría octaédrica están más dispersos; es decir, que si los cationes Mn (II) se alojan allí, la comunicación entre estos centros paramagnéticos será menor que la que puede existir entre los centros de Mn (III), ubicados en sitios de geometría prisma trigonal distorsionado, y que por ésto la respuesta magnética sea menor.



Dopados con Mn (II)	$\chi_g / (\text{cm}^3/\text{g } 10^{-6})$
In _{1.9} Mn _{0.1} O ₃	1.561
In _{1.7} Mn _{0.3} O ₃	7.251
In _{1.5} Mn _{0.5} O ₃	10.972

Figura 6.21: Curva de H. vs. M. a temperatura ambiente para las muestras dopadas con el ion Mn (II). A la derecha se presentan en la **tabla 6.10** los valores de susceptibilidad magnética de dichas muestras.

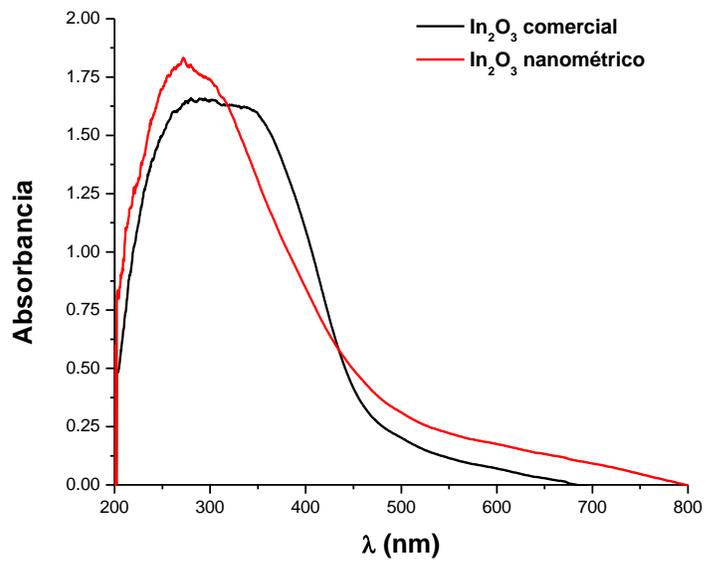
6.3 Estudio de propiedades ópticas

La estimación del *band – gap* se puede llevar a cabo a partir de los espectros de absorción electrónica en la región de UV – visible. Mediante esta técnica se ha encontrado el valor del *band – gap* óptico del óxido de indio en *bulk* (3.7 eV). No obstante, algunos autores, como Klein y colaboradores, han sugerido que el valor *fundamental* de la brecha energética es 2.9 eV, la cual corresponde a una transición prohibida por razones de simetría e inobservable por métodos ópticos. Estos autores sustentan dicha afirmación mediante cálculos teóricos realizados por DFT, así como por resultados de estudios mediante espectroscopia de rayos X ^[10, 15 – 16].

6.3.1 Absorción empleando reflectancia difusa de sólidos

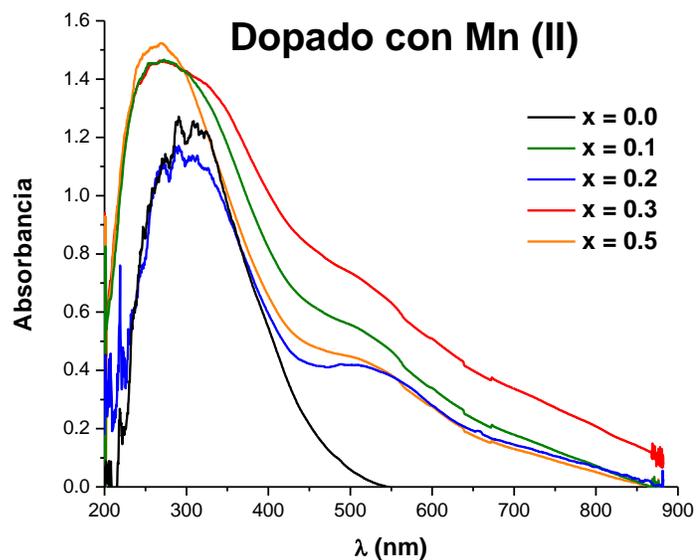
El óxido de indio sintetizado en este trabajo presenta una sola banda ancha de 200 – 450 nm. El máximo de absorción de dicha banda puede relacionarse con el *band gap* de un semiconductor. En la gráfica 6.22 (y tabla 6.11), se hace evidente los efectos de cuantización de la muestra sintetizada de In_2O_3 con respecto a la de una comercial.

En lo que corresponde a las muestras en sólido dopadas con manganeso (II) o (III), se presentan dos regiones (Figs. 6.23 y 6.24, Tablas 6.12 y 6.13): la primera es una banda de 200 – 400 nm, que corresponde a la transición entre las bandas del semiconductor dopado, mientras que la región de 400 – 600 nm corresponde a transiciones de campo cristalino de tipo *d – d*, y que tienen origen por la introducción del manganeso a la red. De manera general, se puede sugerir que existe una tendencia de disminución de la magnitud del *band gap* conforme se incrementa la concentración del Mn, sin importar cual sea el estado de oxidación del catión de partida. No obstante, se debe tomar en cuenta que los valores calculado son sólo aproximaciones, ya que las bandas de 200 – 400 nm y de 400 – 600 nm se están superponiendo.



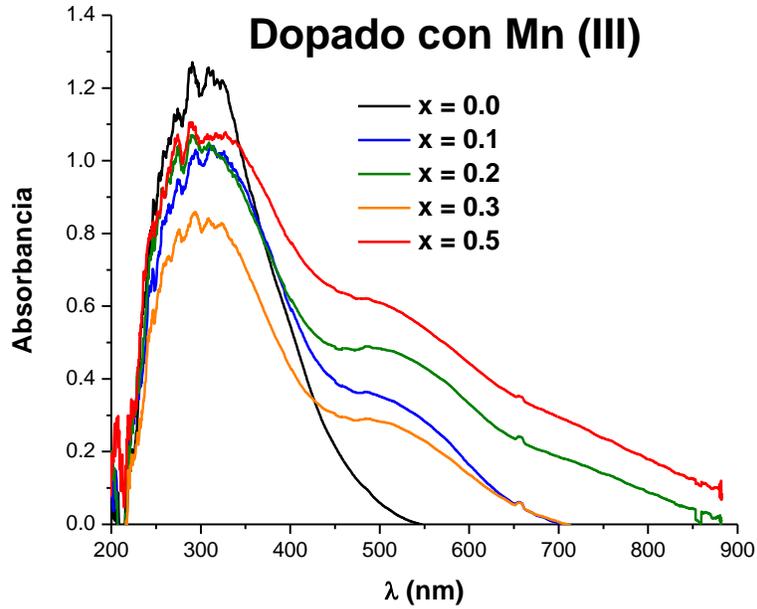
Muestra	Band gap
In ₂ O ₃ comercial	312.73 nm (3.97 eV)
In ₂ O ₃ nanoestructurado	295.78 nm (4.20 eV)

Figura 6.22: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa para dos muestras de óxido de indio puro, una comercial (color negro) y otra sintetizada bajo el método aquí discutido (color rojo). En la **tabla 6.11** se presentan los valores del *band gap* calculado a partir del máximo de absorción.



Muestra	Band gap	Transición d-d
In ₂ O ₃ nanoestructurado	295.78 nm (4.20 eV)	-
In _{1.9} In _{0.1} O ₃ (II)	307.3 nm (4.04 eV)	537.48 nm (2.31 eV)
In _{1.8} In _{0.2} O ₃ (II)	311.95 nm (3.98 eV)	535.16 nm (2.32 eV)
In _{1.7} In _{0.3} O ₃ (II)	318.35 nm (3.90 eV)	535.16 nm (2.32 eV)
In _{1.5} In _{0.5} O ₃ (II)	291.45 nm (4.26 eV)	535.16 nm (2.32 eV)

Figura 6.23: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa de sólidos para una muestra de óxido de indio puro sintetizado y las muestras dopadas con el catión manganeso (II). En la **tabla 6.12** se presentan los valores del *band gap* calculado a partir del máximo de absorción.



Muestra	Band gap	Transición d-d
In ₂ O ₃ nanoestructurado	295.78 nm (4.20 eV)	-
In _{1.9} In _{0.1} O ₃ (III)	318.4 nm (3.90 eV)	526 nm (2.36 eV)
In _{1.8} In _{0.2} O ₃ (III)	311.41 nm (3.99 eV)	526 nm (2.36 eV)
In _{1.7} In _{0.3} O ₃ (III)	310.32 nm (4.00 eV)	515 nm (2.41 eV)
In _{1.5} In _{0.5} O ₃ (III)	316.62 nm (3.92 eV)	526 nm (2.36 eV)

Figura 6.24: Espectro de absorción electrónica obtenido en el modo de reflectancia difusa de sólidos para una muestra de óxido de indio puro sintetizado y las muestras dopadas con el catión manganeso (III). En la **tabla 6.13** se presentan los valores del *band gap* calculado a partir del máximo de absorción.

6.3.2 Comparación entre los espectros de emisión y de absorción electrónica en dispersión coloidal

Las espectroscopias de absorción y de emisión electrónica en la región ultravioleta–visible se han utilizado para estimar el *band gap* de un semiconductor. En la absorción se tienen transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción. En la emisión, los electrones experimentan previamente un proceso de relajación hasta el mínimo de la banda de conducción para posteriormente decaer a la banda de valencia. A fin de registrar los espectros de emisión, se prepararon dispersiones en DMF de las nanoestructuras sintetizadas, ya que no fue posible registrar una emisión de la muestra en sólido por razones de saturación. La preparación de dichas dispersiones fue cualitativa y también fueron utilizadas para adquirir los espectros de absorción electrónica. La longitud de onda de excitación en todos los espectros de emisión fue de 280 nm.

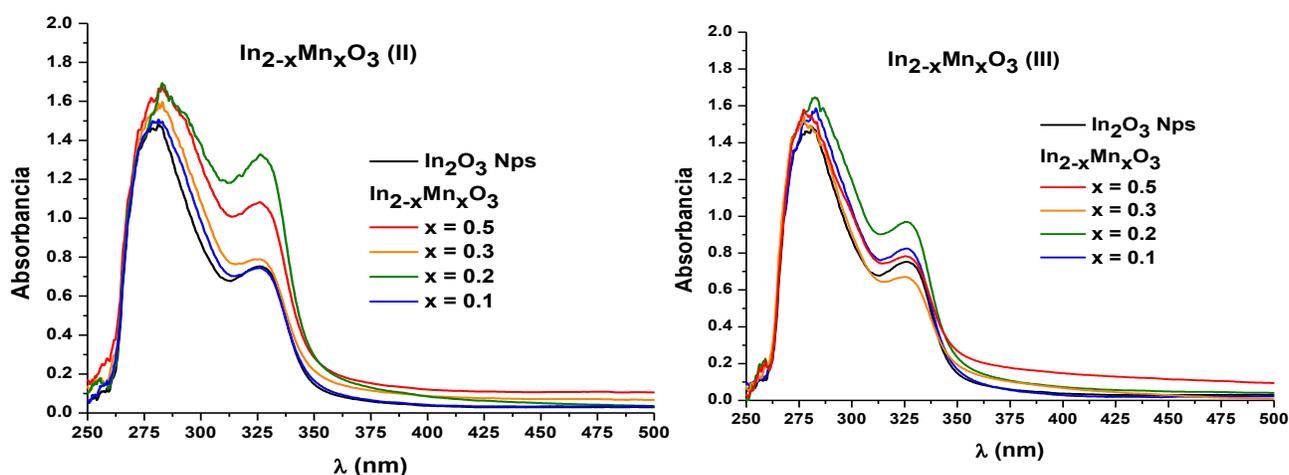


Figura 6.25: (Izq.) Espectro de absorción electrónica de las muestras de In_2O_3 dopadas con Mn (II) en dispersión coloidal de DMF.

Figura 6.26: (Der.) Espectro de absorción electrónica de las muestras de In_2O_3 dopadas con Mn (III) en dispersión coloidal de DMF.

En esta última parte de la tesis no se presentan de manera independiente los espectros de emisión de cada una de las muestras trabajadas, pues no es posible sacar una conclusión que refleje una tendencia en la señal de emisión con respecto a las concentraciones con las que se dopa. Sin embargo, al comparar las señales de emisión y absorción para un mismo sistema se tienen tres señales centradas en 281, 326 y 362 nm (Fig. 6.27 y 6.28, que se encuentran en la siguiente página). La explicación que se propone para cada señal es que aquella centrada en 362 nm (3.43 eV) tiene origen en defectos de superficie, mientras que aquella en 326 nm (3.81 eV) es atribuible a la brecha entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción (*band – gap*). La señal en 281 nm (4.42 eV) corresponde a una transición de la banda de valencia a un nivel de energía más alto de la banda de conducción, probablemente ocasionado por una población de electrones que ya ocupan esta banda. Tampoco se logró apreciar en los espectros en dispersión coloidal la señal que corresponde a las transiciones de tipo cristalino debidas al catión magnético.

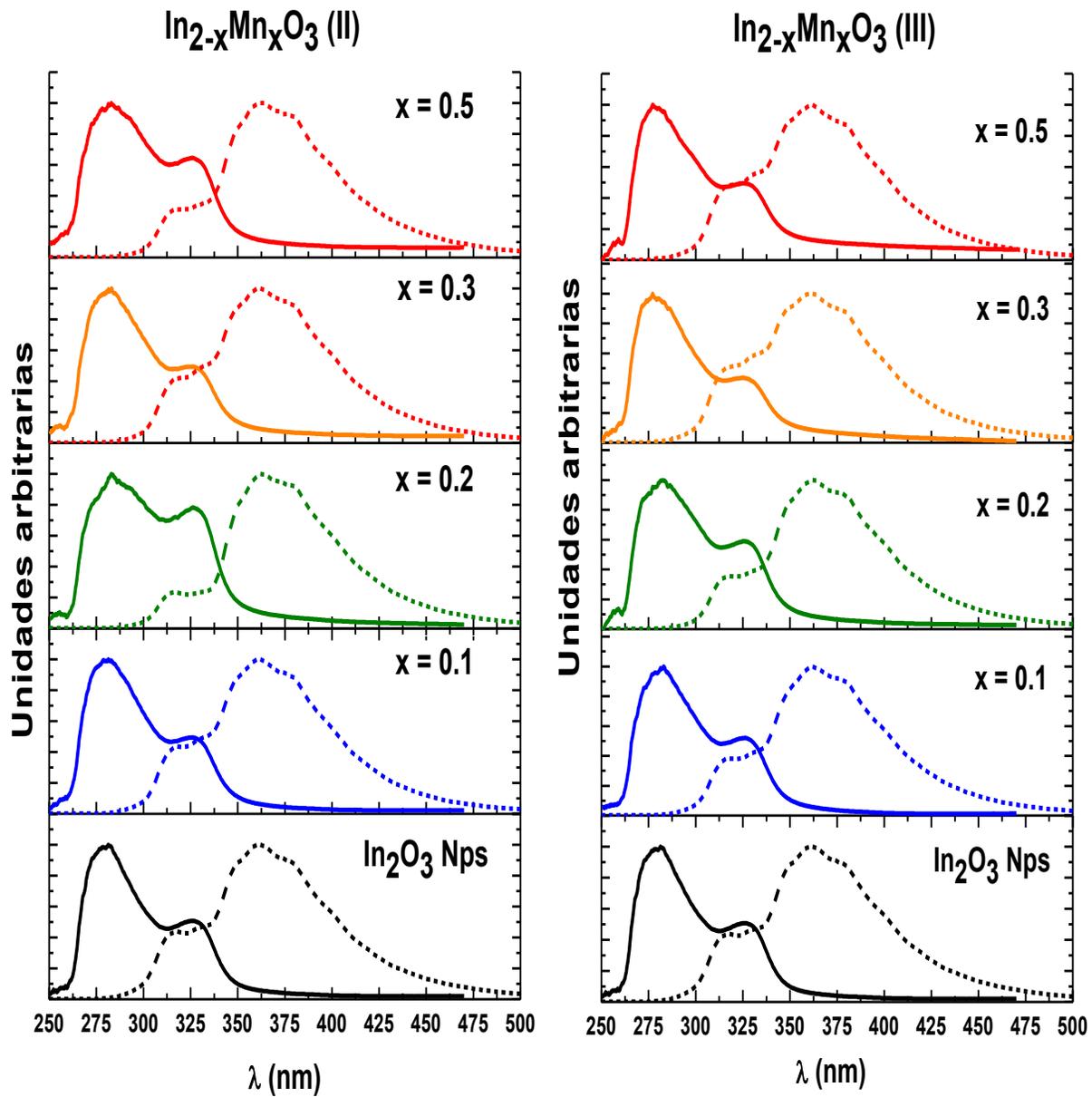


Figura 6.27 (Izq): Se presentan de forma conjunta el espectro de absorción y de emisión de las muestras dopadas y sin dopar de óxido de indio con Mn (II) en dispersión de DMF.

Figura 6.28 (Der): Se presentan de forma conjunta el espectro de absorción y de emisión de las muestras dopadas y sin dopar de óxido de indio con Mn (III) en dispersión de DMF.

En ambas figuras el espectro de emisión corresponde a la señal en línea punteada.

- Se sintetizaron nanopartículas de óxido de indio con diámetros de partícula promedio menores a 10 nm, en las que se logró incorporar al manganeso a la red de dicho cristal en las concentraciones 0.1, 0.2, 0.3 y 0.5. La ausencia de fases secundarias como Mn_3O_4 o Mn_2O_3 quedó demostrada a través de HR – TEM, XRD y las espectroscopias Raman e IR.
- Las nanopartículas de In_2O_3 puro presentan respuestas que difieren con las de su contraparte en *bulk*, como lo es el cambio de la magnitud del *band gap*, el comportamiento paramagnético y la modificación de los modos normales de vibración que se observan por espectroscopia Raman. La aparición de dichos fenómenos son característicos de los sistemas nanoestructurados.
- La presencia del manganeso en la estructura del In_2O_3 ocasiona una contracción en la celda unitaria así como desplazamientos en las posiciones de vibración en espectroscopia de infrarrojo en función de la concentración dopante de manganeso. Lo anterior es independiente del estado de oxidación del catión ya que, en lo que respecta al Mn (II), se sugiere que es oxidado a Mn (III) debido a las condiciones de síntesis y por aquellas impuestas por la red cristalina de la bixbiyita.
- No obstante, el comportamiento magnético de las nanopartículas dopadas sintetizadas, revelado por EPR y VSM, es diferente según se parte de acetato de Mn (II) o de acetato de Mn (III). Esto tiene su origen en la diferencia de ocupación de sitios de los iones con los cuales se parte.
- La introducción de manganeso a la red de óxido de indio no modificó la energía de las transiciones electrónicas del In_2O_3 puro, lo cual es deseable para la producción de nuevos semiconductores magnéticos diluidos. Sin

embargo, la introducción de dicho metal magnético no produjo una respuesta ferromagnética, que también se espera para un DMS.

REFERENCIAS

1. Brenna, Kevin. *Introduction to semiconductor devices*. Cambridge University Press. 2005
2. T. Ihn. *Semiconductor Nanostructures. Quantum States and Electronic Transport*. Oxford, 2010.
3. S. E. Thompson, S. Parthasarathy. **“Moore’s law: The future of Si microelectronics”** *Mat. Today*. 9 (2006) 20 – 25
4. L. B. Kish. **“End of Moore’s law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics”** *Phys. Lett. A* 305 (2002) 144 – 149
5. C. Chappert, A. Fert, F. N. Van Dau. **“The emergence of spin electronics in data storage”** *Nat. Mat.* 6 (2007) 813 – 823
6. P. Kervalishvili, A. Lagutin. **“Nanostructures, magnetic semiconductors and spintronics”** *Microelectronis Journal* 39 (2008) 1060 – 1065
7. D. J. M. Bevan, R. L. Martin. **“The role of the coordination defect: A new structural description of four fluorite-related sesquioxide minerals, bixbyite (Mn_2O_3), braunite (Mn_7SiO_{12}), braunite II ($CaMn_{14}SiO_{24}$), parwelite ($Mn_{10}Sb_2As_2Si_2O_{24}$), and their structural relationships”** *J. Sol. State Chem.* 181 (2008), 2250 – 2259
8. M. N. Tripathi, K. Shida, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawasoe. **“First – principles analysis of structural and opto – electronic properties of indium tin oxide”** *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 103110
9. R. W Grimes, M. R. Levy, C. R. Stanek, A. Chroneos. **“Defect chemistry of doped bixbyite oxides”** *Sol. State Science.* 9 (2007) 588 – 593
10. A. Walsh, L. Juárez, F. Da Silva, W. S. Huai, A. Klein, C. Körber, A. DeMasi, K. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, J. D. Payne, A. Bourlange, R. G. Edgell **“Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first – principles calculations and X – ray spectroscopy”** *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 167402

11. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. **“Tin – doped indium oxide thin films: electrical properties”** *J. App. Phys.* (1998) 83, 2631 – 2646
12. A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. N. R. Rao **“Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides”** *Phys. Rev. B* 74 (2006) 161306(R)
13. X. S. Peng, G. W. Meng, J. Zhang, Y. W. Wang, C. Z. Wang, L. D. Zhang. **“Synthesis and photoluminescence of single – crystalline In₂O₃ nanowires”** *J. Mater. Chem.* (2002), 12, 1602 – 1605
14. H. Cao, X. Qiu, Y. Liang, Q. Zhu, M. Zhao. **“Room – temperature ultraviolet – emitting In₂O₃ nanowires”** *Appl. Phys. Lett.* (2003) 83, 761 – 764
15. S. P. Harvey T. O. Mason, Y. Gassenbauer, R. Schafranek, A. Klein. **“Surface versus bulk electronic/defect structures of transparent conducting oxides: I. Indium oxide and ITO”** *J. Phys. D* 39 (2006) 3959 – 3968
16. A. Klein **“The electronic properties of In₂O₃ surfaces”** *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2009 – 2011
17. E. Li, Z. Cheng, J. Xu, Q. Pan, W. Yu, Y. Chu. **“Indium oxide with novel morphology : Synthesis and application in C₂H₅OH gas sensing”** *Crystal Growth & Design* (2009) 9, 2146 – 2151
18. Zhou H., Cai W., Zhang L., **“Synthesis and structure of indium oxide nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica”** *Mat. Res. Bull.* 34 (1998) 845 – 849
19. Patente US 2003/0035906 A1 **“Transparent conductive stratiform coating of indium tin oxide”**
20. Patente US 2011/0249160 A1 **“Indium tin oxide gate charge coupled device”**
21. X. Bao – qiang, F. Rui – kang, Y. Bin, D. Yong. **“Effect of Sn⁴⁺ content on properties of indium tin oxide nanopowders”** *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 643 – 648

22. D. Bérardan, E. Guilmeau, D. Pelloquin **“Intrinsic magnetism properties of In_2O_3 and transition – metal – doped In_2O_3 ”** *J. Magn. Magn. Mat.* 320 (2008) 983 – 989
23. X. L. Wang, G. Peleckis, S. X. Dou. **“Ferromagnetism in Mn – doped In_2O_3 oxide”** *J. Magn. Magn. Mat.* 301 (2006) 308 – 311
24. J. Philip, A. Punnoose, B. I. Kim, K. M. Reddy, S. Layne, J. O. Holmes, B. Satpati, P. R. LeClair, TS. Santos, J. S Moodera. **“Carrier – controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors”** *Nat. Mat.* 5 (2006) 298 – 304
25. R. Prakash, S. Kumar, F. Ahmed, C. G. Lee, J. Il Song. **“Room temperature ferromagnetism in Ni doped In_2O_3 nanoparticles”** *Thin Solid Films* 519 (2011) 8243 – 8246
26. N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong, V. Brizé. **“Co – doped In_2O_3 thin films: Room temperature ferromagnets”** *J. Magn. Magn. Mat.* 302 (2006) 228 – 231
27. Y. P. Egorov, T. D. Malonovskaya, E. P. Naiden, V. I. Sachkov, E. I. Sachkova. **“Solid – phase synthesis of indium and tin oxide materials”** *Chemistry for Sustainable Development* 10 (2002) 679 – 685
28. J. Chandradass, D. S. Bae, K. H. Kim. **“A simple method to prepare indium oxide nanoparticles : Structural, microstructural and magnetic properties”** *Adv. Powder Tech.* 22 (2011) 370–374
29. N. Acacia, F. Barreca, E. Barletta, D. Spadaro, G. Curro, F. Neri. **“Laser ablation synthesis of indium oxide nanoparticles in water”** *Appl. Surf. Science* 256 (2010) 6918 – 6922
30. M. Seetha, S. Bharathi, A. D. Raj, D. Mangalaraj, D. Nataraj. **“Optical investigations of indium oxide nano – particles prepared through precipitation method”** *Mat. Characterization* 60 (2009) 1578-1582
31. A. Shingal, S. N. Achary, J. Manjanna, O. D. Jayakumar, R. M. Kadam, A. K. Tyag. **“Colloidal Fe – doped Indium oxide nanoparticles: Facile synthesis, structural, and magnetic properties”** *J. Phys. Chem. C* (2009) 113, 3600 – 3606

32. D. J. Kang, J. Du, M. Yang, S. N. Cha, D. Rhen, M. Kang. **“Indium hydroxide and indium oxide nanospheres, nanoflowers, microcubes, and nanorods: synthesis and optical properties”** *Crystal Growth & Design* (2008) 8, 2312 – 2317
33. M. A. Franzman, V. Pérez, R. L. Brutchey. **“Peroxide – mediated synthesis of indium oxide nanocrystals at low temperatures”** *J. Phys. Chem C* (2009) 113, 630 – 636
34. H. Yang, A. Tang, X. Zhang, W. Yang, G. Qiu. **“In₂O₃ nanoparticles synthesized by mechanochemical processing”** *Scripta Mat.* 50 (2004) 413 – 415
35. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (Revisado el 7.9.2012)
36. Cao, Guozhong. *Nanostructures & Nanomaterials*. Imperial College Press. 2004
37. M. J. Yacamán, L. Rendón, J. Arena, M. C. Serra Puche **“Maya blue paint: An ancient nanostructured material”** *Science* 273 (1996) 223 – 225
38. J. Molera, C. Bayés, P. Roura, D. Crespo, T. Pradell. **“Key parameters in the production of medieval luster colors and shines”** *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2245 – 2254
39. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt. **“The Lycurgus cup: A roman nanotechnology”** *Gold Bulletin* 40 (2007) 270 – 277
40. H. Pan, Y. P. Feng. **“Semiconductor nanowires and nanotubes: Effects of size and surface – to – volume ratio”** *ACS Nano* (2008) 2 (11) 2410 – 2414
41. G. Somorjai, G. Rupprechter. **“The flexible surface: Molecular studies explain the extraordinary diversity of surface chemical properties”** *J. Chem. Ed.* 75 (1998) 162 – 165
42. Aleksander Gurlo **“Structural stability of high – pressure polymorphs in In₂O₃ nanocrystals: Evidence of stress – induced transition?”** *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 5610 - 5612

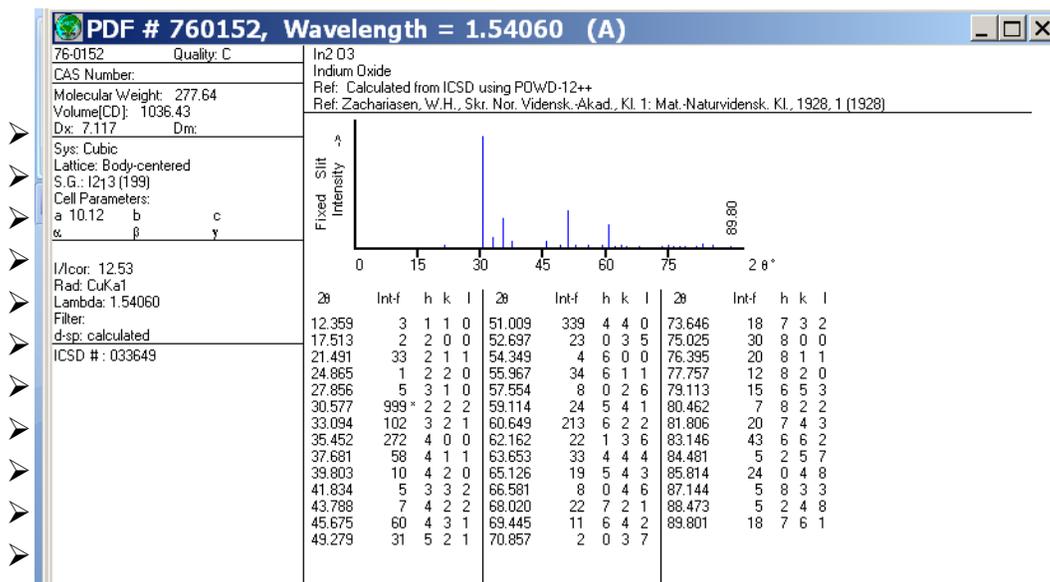
- 43.A. Murali, A. Barve, V. J. Leppert, S. H. Risbud. "**Synthesis and characterization of indium oxide nanoparticles**" *Nanoletters* (2001) 1, 287 – 289
- 44.S. H. De Paoli Lacerda, J. F. Douglas, S. D. Hudson, M. Roy, J. M. Johnson, M. L. Becker, A. Karim. "**Quantum mazes : luminescent laberynthine semiconductor nanocrystals having a narrow emission spectrum**" *ACS Nano* 1 (2007) 337 – 347
- 45.D. Mandal, U. Chatterjee. "**Synthesis and spectroscopy of CdS nanoparticles in amphiphilic diblock copolymer micelles**" *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 134507
- 46.Gubin, Sergey P. *Magnetic nanoparticles*. Wiley – VCH, 2009
- 47.Stöhr, J. et. al. *Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer – Verlag. 2006
- 48.V. V. Boldyrev. "**Mechanochemistry and mechanical activation of solids**" *Russian Chem. Rev.* 75 (3) 177 – 189 (2006)
- 49.J. F. Fernández – Bertran. "**Mechanochemistry: an overview**" *Pure Appl. Chem.* (1999) 71, 4, 581 – 586
- 50.M. K. Beyer, H. Clausen – Schaumann. "**Mechanochemistry: The mechanical activation of covalent bonds**" *Chem. Rev.* (2005), 105, 8, 2921 – 2948
- 51.Baláz. "**Kinetics of mechanochemical synthesis of Me/FeS (Me = Cu, Pb, Sb) nanoparticles**" *J. Alloys and Compunds* 483 (2009) 484 – 487
- 52.A. C. Dodd. "**A comparison of mechanochemical methods for the synthesis of nanoparticulate nickel oxide**" *Powder Tech.* 196 (2009) 30 – 35
- 53.T. Tsoncheva, E. Manova, D. Paneva, M. Popova, N. Velinov, B. Kunev, K. Tenchev, I. Mitov. "**Nanosized copper ferrite materials : Mechanochemical synthesis and characterization**" *J. Sol. State Chem.* 184 (2011) 1153 – 1158

- 54.V. M. Vidojkovic, A. R. Brankovic, R. B. Petronijevic. **“Mechanochemical syntheses of inorganic compounds in neutralization reactions”** *Mat. Letters* 28 (1996) 59 – 64
- 55.E. Godociková, P. Baláz, E. Gock, W. S. Choi, B. S. Kim. **“Mechanochemical synthesis of the nanocrystalline semiconductors in an industrial mill”** *Pow. Tech.* 164 (2006) 147 – 152
- 56.V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg. **“Interrelation between fine grinding and mechanical activation”** *Int. J. Miner. Process* 44 – 45 (1996) 181 – 185
- 57.B. B. Bokhonov, L. G. Konstanchuk, V. V. Boldyrev. **“Structural and morphological changes during the mechanical activation of nano – size particles”** *Mat. Research Bulletin* (1995) 30, 10, 1277 – 1284
- 58.V. V. Boldyrev. **“Mechanochemistry and sonochemistry”** *Ultrasonics Sonochemistry* (1995) 2, S143 – S145
- 59.Fert, Albert. **„Ursprung, Entwicklung und Zukunft der Spintronik (Nobel – Vortrag)“** *Angew. Chem.* 2008, 120, 6042 – 6054
- 60.C. Felser, G.H. Fecher., B. Balke **„Spintronik: eine Herausforderung für Materialwissenschaften und Festkörperchemie“** *Angew. Chem.* 2007, 119, 680 – 713
- 61.S. A. Wolf. **“Spintronics : A spin – based electronics vision for the future”** *Science* 294, 1488 (2001)
- 62.K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dihn, H. Fujii, L. Bergqvist, P. H. Dederichs, H. Katayama – Yoshida **“First – principles material design and perspective on semiconductor spintronics materials”** *Physica B* 404 (2009) 5237 – 5243
- 63.C. Gould, G. Schmidt, G. Richter, R. Fiederling, P. Grabs, L. W. Molenkamp. **“Spin injection into semiconductors using dilute magnetic semiconductors”** . *App. Surf. Science* 190 (2002) 395 – 402
- 64.A. Bonanni, T. Dietl. **“A story of high – temperature ferromagnetism in semiconductos”** *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 528 – 539

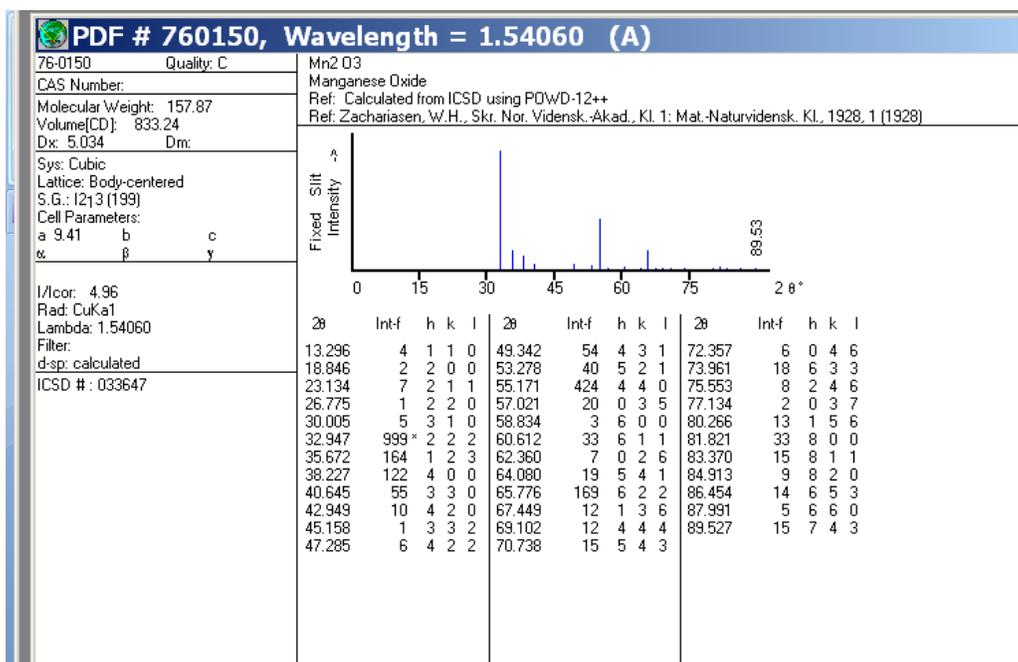
- 65.H. Ohno **“Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic”**
Science, 281, 951 (1998)
- 66.J. M. D. Coey **“Dilute magnetic oxides”** *Current Opinion Sol. State and Mat. Science* 10 (2006) 83–92
- 67.J. M. D. Coey, M. Venkatesan, B. Fitzgerald. **“Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides”** *Nat. Mat.* 4 (2005), 173 – 179
- 68.Dario R. Rivera Calzadilla **“Estudio espectroscópico, magnético y estructural de nanopartículas semiconductoras de In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ”** Tesis de Licenciatura.
- 69.O. Berengue, A. Rodrigues, C. Dalmschio, J. C. Lanfredi Alexandre, E. R. Leite, A. J. Ciquito **“Structural characterization of indium oxide nanostructures: Raman analysis”** *J. Phys. D.* 43 (2010) 045401
- 70.C. M. Julien, M. Passot, C. Poinignon **Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures** *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 689 – 700
- 71.A. Vázquez – Olmos, R. Redón, M. E. Mata – Zamora, A. L. Fernández – Osorio, J. M. Saniger **“One – step synthesis of Mn_3O_4 nanoparticles: Structural and magnetic study”** *J. Col. And Interface Science* 291 (2005) 175 – 180
- 72.T. Jesper Jacobsson **“Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles. An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects”** Tesis de grado. Universidad de Uppsala.
- 73.A. Barra Laure, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. Luca – Abatti, A. Cornia, A. Fabretti, M. Uytterhoeven. **“Electronic structure of manganese (III) compounds from high – frequency EPR spectra”** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1997) 2329 – 2331
- 74.A. Baykal, Y. Köseoglu, M. Senel. **“Low temperature synthesis and characterization of Mn_3O_4 nanoparticles”** *Central European Journal of Chemistry* 5 (2007) 169 – 176
- 75.Z. Durmus, A. Baykal, H. Kavas, M. Direkci, M. Toprak. **“Ovalbumin mediated synthesis of Mn_3O_4 ”** *Polyhedron* 28 (2009) 2119 – 2122

APÉNDICE: Fichas cristalográficas

➤ In₂O₃



➤ Mn₂O₃



➤ Mn₃O₄

