



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MECANOSÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE

In_2O_3 DOPADO CON Ni (II)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

MARÍA ISABEL GARCÍA DURÁN



MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO

JUNIO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: GRACIA MORA JESÚS**

VOCAL: **Profesor: CARRETO CORTES JOSÉ MARTIN ENRIQUE**

SECRETARIO: **Profesor: VÁZQUEZ OLMOS AMÉRICA ROSALBA**

1° SUPLENTE: **Profesor: COSIO CASTAÑEDA CARLOS**

2° SUPLENTE: **Profesor: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA

CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO, UNIVERSIDAD NACIONAL

AUTÓNOMA DE MÉXICO, CIUDAD UNIVERSITARIA.

ASESOR DEL TEMA: DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS

SUSTENTANTE: MARÍA ISABEL GARCÍA DURÁN

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABLAS	6
INTRODUCCIÓN	7
ANTECEDENTES	10
SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS	11
ÓXIDO DE INDIO	16
MATERIALES NANOESTRUCTURADOS	19
MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE In_2O_3 INFORMADOS EN LA LITERATURA	21
MECANOSÍNTESIS	23
MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	24
JUSTIFICACIÓN	26
HIPÓTESIS	26
OBJETIVOS	27
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	28
1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE INDIO	28
a. Empleando hidróxido de potasio	28
b. En ausencia de hidróxido de potasio	29
2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE INDIO DOPADAS CON Ni(II)	29
a. Empleando hidróxido de potasio	29
b. En ausencia de hidróxido de potasio	30

EQUIPOS EMPLEADOS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS NANOPARTÍCULAS DE In ₂ O ₃ , (REACCIONES 1, 2 Y 3)...	33
DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS NANOPARTÍCULAS DE In ₂ O ₃ DOPADAS CON Ni (II),	36
a. Obtenidas en presencia de KOH (Reacción 4).....	36
b. Obtenidas en ausencia de KOH (reacción 5).....	37
ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ELECTRÓNICA EN EL UV-VISIBLE	42
ESPECTROSCOPIA RAMAN	46
ESPECTROSCOPIA IR	49
CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	51
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN	53
CONCLUSIONES	54
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55
APÉNDICES.....	58
FICHAS CRISTALOGRÁFICAS.....	58
1. Hidróxido de Indio (JCPDS No. 85-1338).....	58
2. Óxido de Indio (JCPDS No. 88-2160)	58
3. Óxido de níquel (JCPDS No. 89-7131).....	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Bandas de valencia y de conducción para diversos materiales. ..	12
Figura 2. Polarización del electrón (espín electrónico).. ..	13
Figura 3. Tres tipos de semiconductores.....	16
Figura 4. Estructura cristalina BBC del In_2O_3	17
Figura 5. Desdoblamiento de orbitales atómicos tipo d por efecto del campo cristalino para Ni(II). ..	18
Figura 6. Escala de tamaños en donde se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras.	20
Figura 7. Fotografía que muestra el producto obtenido en el proceso de síntesis de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas con KOH.....	31
Figura 8. Patrón de difracción de rayos X para polvos del hidróxido de Indio. Producto obtenido a temperatura ambiente.	33
Figura 9. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de las nanopartículas de óxido de indio (In_2O_3) empleando un medio básico	34
Figura 10. Patrón de difracción de rayosX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio (In_2O_3) obtenidas en ausencia de hidróxido de potasio.....	35
Figura 11. Difractogramas de las nanopartículas de In_2O_3 y del In_2O_3 comercial.	36
Figura 12. Amplificación de la reflexión (222) en el patrón de difracción de rayos-X de polvos de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas sin hidróxido de potasio.	37

Figura 13. Espectros de absorción electrónica UV-Visible y gráfica de Tauc del In_2O_3 comercial.	43
Figura 14. Espectros de absorción electrónica UV-Visible y gráfica de Tauc de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, obtenidas con hidróxido de potasio.	44
Figura 15. Espectros de absorción electrónica UV-Visible y gráfica de Tauc de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, obtenidas sin hidróxido de potasio.	44
Figura 16. Espectros Raman de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH y de las nanopartículas de composición $\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, obtenidas con KOH y sin KOH	47
Figura 17. Espectros IR de las nanopartículas de In_2O_3 con diferentes concentraciones de Ni(II), sintetizados en presencia de KOH.....	49
Figura 18. Curva de histéresis del óxido de indio.....	51
Figura 19. Curvas de histéresis magnética representativas de los sistemas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidos con KOH.....	52
Figura 20. Micrografía de HR-TEM representativa de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH.....	53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Configuraciones electrónicas y radios iónicos de los cationes con los que se trabajó en este proyecto	17
Tabla 2. Posiciones de las reflexiones (2θ) de los sistemas nanoestructurados obtenidos comparados con los informados para In_2O_3 en <i>bulk</i>	39
Tabla 3. Diámetro promedio y desviación estándar de cada sistema	41
Tabla 4. <i>Band gap</i> óptico de las nanopartículas de In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$...	45
Tabla 5. Desplazamientos Raman en cm^{-1} , de las nanopartículas de In_2O_3 y de In_2O_3 dopadas con Ni (II).	48
Tabla 6. Vibraciones IR en cm^{-1} , de las nanopartículas de In_2O_3 y de In_2O_3 dopadas con Ni (II).	50

INTRODUCCIÓN

La creación de nuevos materiales resulta atractiva por el hecho de combinar diferentes propiedades físicas en un mismo material, para lograr una gran variedad de funciones. En este sentido, los semiconductores magnéticos diluidos (SMD), también conocidos como semiconductores semimagnéticos, son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que los componen son reemplazados aleatoriamente por cationes de metales de transición (por ejemplo Ni (II) o cationes de tierras raras). La característica más importante de estos materiales es que los estados de magnetización influyen en las propiedades electrónicas y viceversa, a través de una interacción de intercambio de los espines entre los momentos magnéticos locales y los portadores de carga del semiconductor (huecos o electrones).

En este sentido, el óxido de indio (In_2O_3), es un buen candidato para generar un material semiconductor magnético diluido con potenciales aplicaciones en el campo de la espintrónica. Éste es un material semiconductor intrínseco tipo n, con un *band gap* de 3.1 eV, empleado principalmente en la fabricación de celdas solares, en diodos emisores de luz, en la fabricación de pantallas planas, en la detección ultra sensible de gases (NO_2 , NH_3 y O_3) y en la fabricación de dispositivos de cristal líquido.

Este trabajo de tesis consistió en obtener nanopartículas de óxido de indio dopado¹ con Ni (II), empleando un método mecanoquímico. Para lo cual se emplearon sales metálicas de acetatos, estas reacciones se llevaron a cabo en ausencia y en presencia de KOH, de tal manera que se formaron dos series de compuestos:

- Serie A: Compuestos obtenidos a partir de sales metálicas de acetatos, en ausencia de una base (KOH).
- Serie B: Compuestos obtenidos a partir de sales metálicas de acetatos en presencia de una base (KOH).

Esta tesis se encuentra organizada en las siguientes secciones:

- Antecedentes: se abordan los trabajos informados en la literatura relacionados directamente con este tema de tesis y se trata de manera general, algunos conceptos relacionados con este tema de tesis.
- Objetivos: se presentan los objetivos que se persiguen con la realización de este trabajo.
- Hipótesis: planteamiento del problema concreto al que se le da una expectativa de solución.
- Procedimiento experimental: en esta sección se dará cuenta de cómo se llevó a cabo la síntesis de cada una de las series de compuestos, los

¹ El término “dopar” es aceptado por la Real Academia Española y su significado es el siguiente: Introducir en un semiconductor impurezas con el fin de modificar su comportamiento.

reactivos e mpleados y l os e quipos q ue se u tilizaron p ara l a caracterización de los productos obtenidos.

- Resultados y discusión: en esta sección se presentan y discuten todos los r esultados o btenidos a p artir d e las d iferentes t écnicas d e caracterización empleadas en la realización de esta tesis.
- Conclusiones: se expresan los puntos más relevantes, resultado de la investigación llevada a cabo.

ANTECEDENTES

Actualmente los dispositivos electrónicos emplean dos tipos de materiales: magnéticos y semiconductores. ^[1]

Los materiales magnéticos tienen la ventaja de que la información no es volátil, así que se utilizan en dispositivos para almacenamiento de información a largo plazo; pero para leer o escribir información, lo realizan a una velocidad muy lenta.

En cambio, los materiales semiconductores tienen la gran ventaja de que pueden realizar operaciones muy rápidas, pero la información es volátil, en cuanto se apaga el dispositivo, se pierde toda la información. Lo que implica un gran consumo energético para mantener la información por el mayor tiempo posible.

Los semiconductores y los materiales magnéticos son complementarios, por lo que en los dispositivos actuales se emplean ambos. Sin embargo, si fuera posible encontrar un material con ambas cualidades se podrían realizar dispositivos más eficaces, rápidos y con un menor consumo de energía.

Se ha propuesto que una posible opción, para lograr lo anterior, es empleando materiales semiconductores magnéticos diluidos.

Semiconductores magnéticos diluidos

Los semiconductores cuentan con un estado fundamental el cual consiste en dos bandas: una banda de valencia (BV) completa y una banda de conducción (BC) vacía. En un semiconductor la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, también conocida como brecha de energía E_g , tiene valores que van de 0.08eV para el estaño, hasta 5.4eV para el diamante. Los semiconductores más representativos son el silicio y el germanio con 1.107eV y 0.67eV, respectivamente. ^[2] En la figura 1 se compara la separación de la bandas de valencia y banda de conducción para materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Ahora bien, si se aplica una diferencia de potencial eléctrico a un semiconductor, podemos favorecer el movimiento de los electrones para entrar a la banda de conducción, lo que ocasionará huecos electrónicos en la banda de valencia, generando densidades de energía positiva. Los huecos y los electrones son llamados portadores de carga. Los electrones se mueven en la banda de conducción mientras que los huecos en la banda de valencia se mueven en sentido contrario. Todo este cambio provoca que el material pueda conducir electricidad.

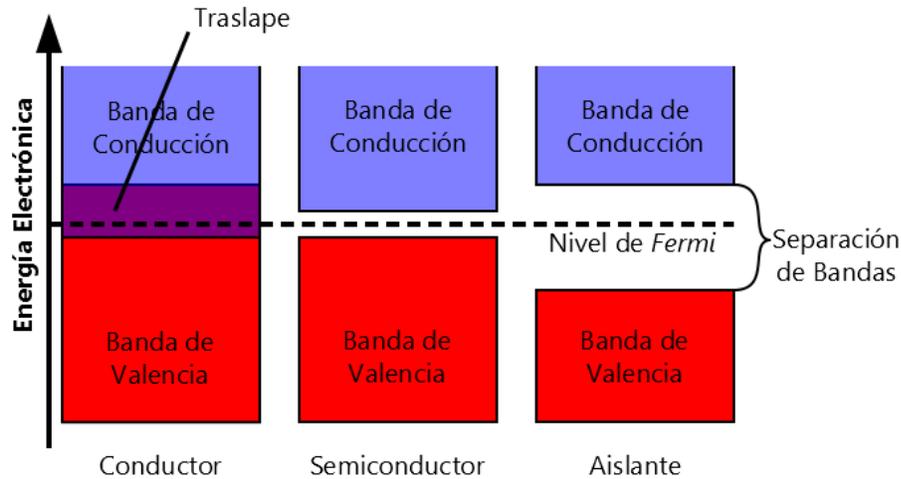


Figura 1. Bandas de valencia y de conducción para diversos materiales.

Con los semiconductores intrínsecos, no es posible controlar su comportamiento, ya que ligeras variaciones en la temperatura cambian la conductividad. [2]

Una de las alternativas para poder controlar su comportamiento es agregando un pequeño número de impurezas en el material, que se conoce como dopado, y el resultado es un semiconductor extrínseco tipo **p** (exceso de cargas positivas), o tipo **n** (exceso de cargas negativas). El comportamiento también dependerá del número de impurezas que se adicionen al sistema. [3]

Por otro lado, la espín-electrónica también conocida como spintrónica o magnetoelectrónica, es un campo emergente que combina elementos de magnetismo con los dispositivos electrónicos convencionales, basados en semiconductores. En dichos sistemas, se tiene dos grados de libertad: la carga y el espín, que están estrechamente ligados y son utilizados simultáneamente para crear nuevas funciones (Figura 2). En la electrónica tradicional, los

espines de los electrones se encuentran orientados al azar y no participan en la operación de un dispositivo. La novedad de los dispositivos espintrónicos es que las corrientes eléctricas están formadas por electrones con espines polarizados y éstos son empleados para controlar el flujo de la corriente eléctrica y/o el almacenamiento de datos. Desde la perspectiva de la memoria magnética, la importancia de la espintrónica está asociada a la posibilidad de variar la imanación con corrientes eléctricas y producir una polarización de espín con la corriente eléctrica, como consecuencia de la imanación. En las computadoras, la memoria magnética coexiste con la memoria rápida de semiconductores.

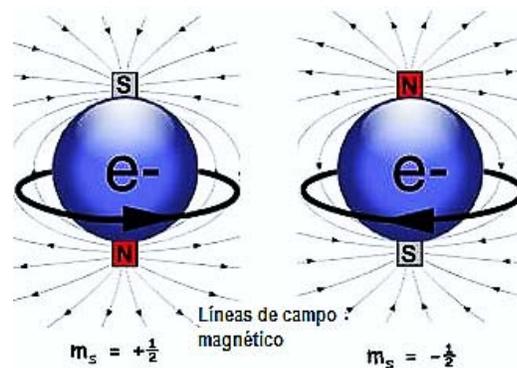


Figura 2. Polarización del electrón (espín electrónico). Este principio es el fundamento de la *espintrónica*, ya que permite emplear una propiedad intrínseca del electrón, su espín electrónico, para el almacenamiento de datos. Los chips en la espintrónica usan pequeños magnetos para cambiar la polarización del espín del electrón: el espín arriba significa 1 en el código binario y el espín abajo significa 0 en el mismo código. Por lo que un chip espintrónico permite almacenar el doble de información por electrón.

La memoria almacenada en el disco duro es magnética y por lo tanto, permanece con el dispositivo de desconectado de suministro. Mientras la computadora funciona, se utiliza la memoria de semiconductores que trabajan como transistores MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) los cuales tienen la capacidad de presentar dos estados, conductor y aislante, que se asocian a los dos dígitos binarios 0 y 1. [1-4] La memoria semiconductor es rápida pero volátil ya que se borra al detenerse el suministro de energía. La transferencia de información entre ambos sistemas y todo lo que implica la coexistencia de dos tecnologías tan distintas podría desaparecer si contáramos con semiconductores magnéticos. Los átomos de cierto volumen de la red semiconductor se encontrarían imantados según una dirección preferencial y los electrones de conducción de esa región polarizarían su espín por interacción con el momento magnético de los átomos con características magnéticas. Cuando se genera la corriente eléctrica, la medida de su polarización de espín nos informaría del estado de imanación de esos átomos. La lectura y la escritura podrían hacerse mediante los electrones de conducción y el papel de los *bits* actuales lo harían los grupos de átomos de la red. Estos principios generales han potenciado un reciente interés por la búsqueda de semiconductores magnéticos.

En la actualidad, la síntesis e investigación alrededor de estos nuevos materiales se puede dividir en tres categorías:

- a) Aleaciones metálicas ferromagnéticas.
- b) Obtención de películas multicapa formadas por secuencias sucesivas de una película de un semiconductor no magnético, seguida de una película de un material ferromagnético. La investigación alrededor de estos materiales, está enfocada en cómo elegir una buena combinación de películas, cómo mantener el comportamiento ferromagnético dentro del semiconductor a temperatura ambiente y cómo hacer más eficiente la inyección de espines y mantener las corrientes eléctricas de espines polarizados a través de las uniones de diferentes materiales semiconductores.
- c) Semiconductores magnéticos diluidos (SMD). También conocidos como semiconductores semimagnéticos (Figura 3), son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que los componen son reemplazados aleatoriamente por cationes de metales de transición (V, Ti, Fe, Ni, Mn, Co, Cr y Cu) o bien, por cationes de tierras raras (Eu, Gd, Er) ^[5-12]. La característica más importante de estos materiales es que los estados de magnetización influyen en las propiedades electrónicas y viceversa, a través de una interacción de intercambio entre los espines electrónicos de los momentos magnéticos locales y los portadores de carga del semiconductor (huecos o electrones). Estos materiales han sido estudiados principalmente sobre semiconductores III-V como son el arseniuro de galio (GaAs) y el arseniuro de indio (InAs) y, más recientemente, sobre óxidos semiconductores como son el óxido de cinc (ZnO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de estaño (SnO₂), óxido

cuproso (Cu_2O), óxido cúprico (CuO), óxido de galio (Ga_2O_3) y óxido de indio (In_2O_3).

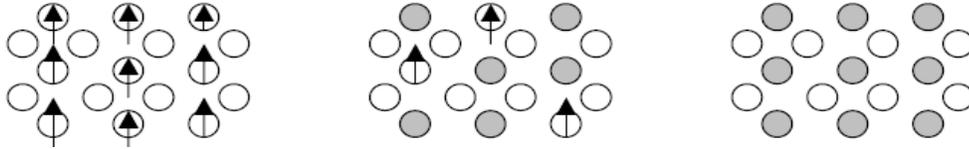


Figura 3. Tres tipos de semiconductores. (Izquierda) un semiconductor magnético, en el que se presenta un arreglo periódico de elementos magnéticos. (Centro) El caso intermedio, un semiconductor magnético diluido (SMD), formado por un semiconductor no magnético en el que los elementos magnéticos se encuentran distribuidos al azar. (Derecha) un semiconductor no magnético. ^[3]

Óxido de Indio

El óxido de indio es un material semiconductor intrínseco tipo n, con una energía de brecha prohibida ó *band gap* de $E_g = 3.1 \text{ eV}$ ^[14] y un radio de Bohr de 2.14-2.4 nm ^[15,16]. Se emplea principalmente en la fabricación de celdas solares, en diodos emisores de luz, en la fabricación de pantallas planas, en la detección ultrasensible de gases (NO_2 , NH_3 y O_3) y en la fabricación de dispositivos de cristal líquido. El óxido de indio tiene dos fases cristalinas: una hexagonal ($\text{h-In}_2\text{O}_3$) y otra cúbica ($\text{c-In}_2\text{O}_3$). La fase más estable del In_2O_3 presenta un arreglo cristalino cúbico centrado en el cuerpo tipo bixbyita (MnFeO_3), con parámetros de red $a = 10.118 \text{ \AA}$ ^[17]. Como se puede ver en su estructura cristalina (figura 4), el catión In (III) ocupa posiciones octaédricas y tetraédricas, mientras que los aniones O^{2-} pueden generar vacancias. Dicha versatilidad estructural puede ser aprovechada en el dopado de este material,

ya que al poseer dos sitios de coordinación diferentes, el catión transicional, que en este caso es Ni (II), tenderá a adoptar alguno de éstos.

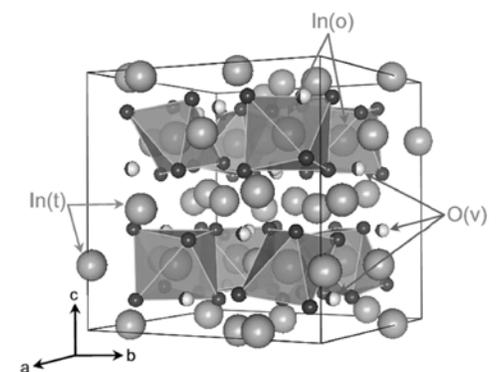


Figura 4. Estructura cristalina *BBC* del In₂O₃

Como se puede observar en la tabla 1, los radios iónicos de Ni (II) son ligeramente menores a los del In (III), lo que nos permite suponer que una sustitución del In (III) por Ni (II) en la red cristalina del In₂O₃, es factible.

Tabla 1: Configuraciones electrónicas y radios iónicos de los cationes con los que se trabajó en este proyecto [18].

Catión	Configuración Electrónica	Número de Coordinación	Radio iónico (pm)
In (III)	4d ¹⁰	4	76
		6	94
Ni(II)	3d ⁸	4	69
		6	83

Ahora bien, el Ni (II) puede adoptar en este caso una geometría octaédrica o tetraédrica. Sin embargo, en ambos casos, aportará dos electrones desapareados, como se puede observar en la Figura 5.

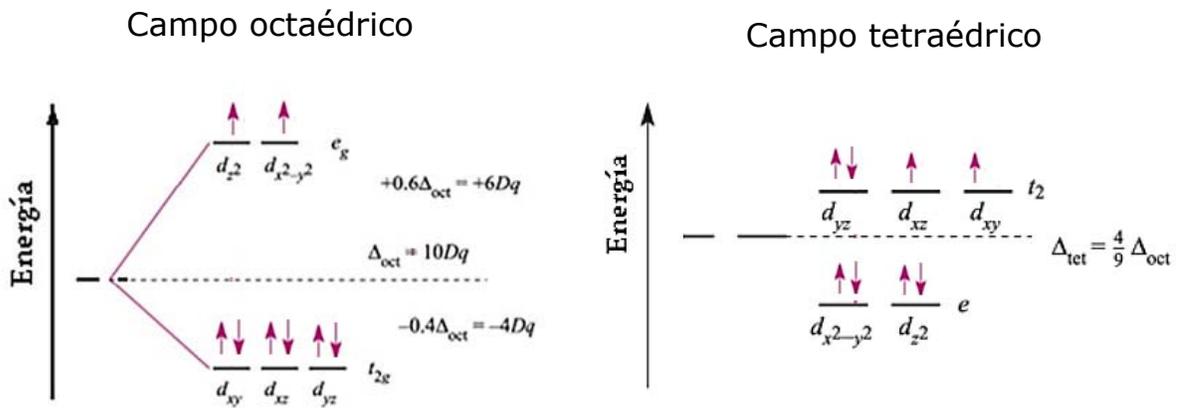


Figura 5. Desdoblamiento de orbitales atómicos tipo d por efecto del campo cristalino para Ni (II). Izquierda, campo octaédrico; derecha, campo tetraédrico.

El catión Ni (II) tiene un comportamiento paramagnético, sin importar el campo cristalino del que se trate, lo que favorecerá que al momento de insertarlo en la red cristalina del Ni_2O_3 pueda cambiar las propiedades magnéticas de dicho material.

Materiales nanoestructurados

Una de las definiciones más aceptadas de lo que es una nanoestructura, es la que considera un sistema en el que al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm ^[19]. En la Figura 6 se puede observar la escala de tamaños en donde se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras

Las propiedades de los materiales nanoestructurados son muy diferentes a las de los materiales macroscópicos o materiales en *bulk* ^[20,21]. Lo anterior se debe a dos aspectos:

1. Mayor relación superficie/volumen.
2. Influencia de efectos cuánticos.

El primer punto se refiere a que al disminuir las dimensiones de un material, la superficie que está expuesta es mayor. Ahora bien, como la reactividad de un material depende de esta superficie expuesta, los materiales nanoestructurados pueden ser aprovechados, por ejemplo, en el campo de la catálisis debido a su gran reactividad.

El segundo punto, el cual está estrechamente relacionado con este trabajo, se refiere al cambio de propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas que se presentan como son:

- El desplazamiento de los máximos de las bandas de los espectros electrónicos de absorción y emisión electrónica hacia regiones de mayor energía.

- Aumento de los potenciales de reducción respecto al material en su forma macrocristalina.
- Disminución considerable de los puntos de fusión.
- Aumento de la solubilidad.
- Considerable incremento en la brecha de energía.

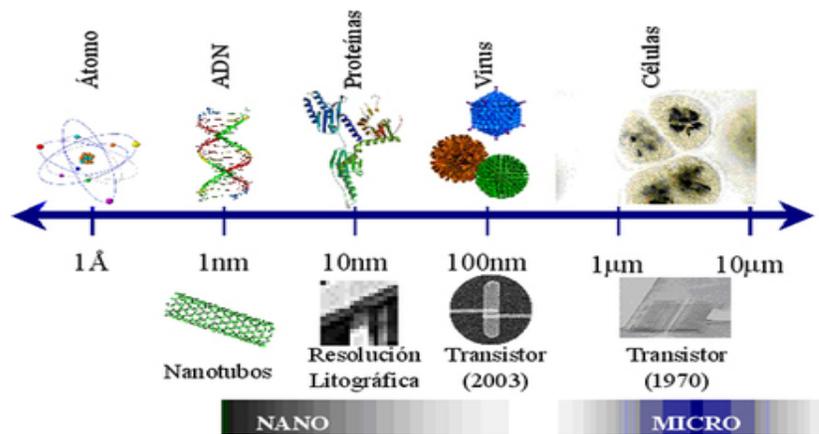


Figura 6. Escala de tamaños en donde se presentan algunos ejemplos de nanoestructuras.

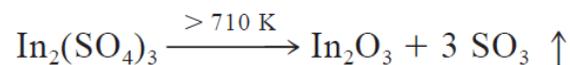
Métodos de obtención de nanopartículas de In_2O_3 informados en la literatura

Existen dos estrategias fundamentales para la síntesis de nanomateriales [21], las técnicas descendentes o “*top-down*”, que consisten en la reducción del tamaño de los materiales hasta límites nanométricos, como la litografía, la molienda y la fractura térmica. En cambio, las técnicas ascendentes o “*bottom-up*”, se basan en la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas, algunos ejemplos son el método sol-gel, el método coloidal, la coprecipitación, la deposición química de vapores y mecano-síntesis.

En particular las nanoestructuras de In_2O_3 , se han sintetizado por diferentes métodos como son:

- Descomposición térmica [22-23]

Con este método se han obtenido nanopartículas de 8 nm y se basa en la siguiente reacción:

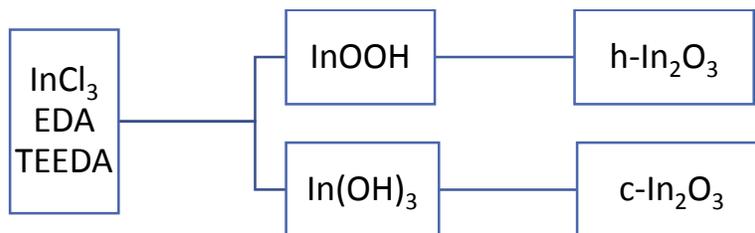


Se realiza una inmersión en sílice mesoporosa por 6 días y después se lleva a cabo una calcinación.

- Método hidrotermal [24]

Con este método se obtiene una estructura cúbica con longitud promedio entre 20-30 nm.

De acuerdo al estudio que llevó a cabo Young, se puede realizar la síntesis selectiva de h-In₂O₃ y c-In₂O₃, dependiendo de la cantidad de agua empleada, Los precursores se calientan a 180°C durante 10 h , obteniéndose un oxo-hidróxido de indio (InOOH) o bien el hidróxido de indio (In(OH)₃) que es filtrado y lavado repetidamente con etanol, para después secarse a 60°C por 12 h. Por último se realiza una oxidación térmica a 500°C en aire por 2 h.



Sol-gel^[25]

Se realiza la preparación del sol a partir de indio metálico en medio ácido para posteriormente neutralizar en presencia de agitación. La mezcla obtenida se deshidrata a 100°C y después se calcina. Se obtiene un tamaño de partícula de 12nm. Estas nanopartículas se han probado como sensores de gases, en especial de etanol. Esta aplicación se debe a que la absorción de gases en la superficie de un semiconductor tiene una gran influencia en su conductividad eléctrica. La conductividad en un semiconductor cambia en la presencia de una pequeña concentración (ppm) del gas a presión ambiente en comparación con su valor inicial.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas como homogeneidad, tamaño obtenido, etc., sin embargo, en la mayoría de los casos una de las desventajas

es la necesidad de llevar a cabo un gran consumo energético y una gran cantidad de pasos para lograr la síntesis de las nanopartículas de In_2O_3 .

Mecanosíntesis

El término mecanosíntesis se refiere a las reacciones químicas que son inducidas por acción mecánica. La mecanosíntesis es un método que permite obtener nanopartículas de diferentes materiales en particular óxidos y sulfuros [26-28]. Además, este método es adecuado para una producción a gran escala ya que se trata de un proceso simple y económico.

Un caso particular es la activación mecánica, que se trata de reacciones químicas que son inducidas por una acción mecánica pero para llegar al producto final, necesitan un tratamiento térmico posterior.

Ventajas:

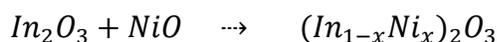
- Al no trabajar en disolución, los subproductos formados son separados fácilmente.
- Es posible obtener compuestos con un tamaño de partícula controlado.
- Es un método económico debido a que al no usar disolvente, se reducen los costos.
- Se reduce el impacto ambiental.

Métodos de obtención de nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Existen en la literatura algunos trabajos en torno al dopado del óxido de indio con níquel: Feng *et al* [29], sintetizaron nanofibras de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a partir de electro hilado con un proceso de 8 h para obtener la solución precursora y un posterior proceso de calcinación durante 4 h a 600°C. El producto obtenido resultó ser un buen candidato para la detección de etanol.



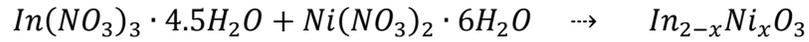
Krishna *et al* [30], sintetizaron una serie de compuestos $(\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.03, 0.05, 0.07, 0.09$). Los precursores se molieron por 16 h, después se introducen a una cámara de vacío y se calcinan a 800°C por 6 h.



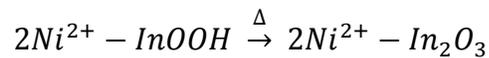
Por otro lado Dussan *et al* [31], sintetizaron polvos nanocristalinos con un tamaño promedio de 8 nm mediante un proceso sol-gel. A partir de las sales de nitratos de indio y de níquel, en una mezcla con ácido 2-etilhexanoico y ácido acético.

Ahmad *et al* [32], obtuvieron nanocristales de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) con un tamaño de partícula de 15, 10 y 8 nm, respectivamente. Se empleó un método solvotermal a través de oxalatos como precursores. Para ello dejaron en reflujo por 12 h a 70°C, el precipitado se lava con agua destilada y después con acetona, a continuación, el precipitado se seca a 55°C. Observaron comportamiento paramagnético con interacciones antiferromagnéticas débiles.

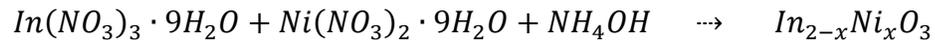
Sun *et al*^[33,34], realizaron el dopado de nanocubos de In_2O_3 , utilizando los iones Fe^{3+} y Ni^{2+} , para estudiar su efecto en las propiedades magnéticas del semiconductor.



Proponen una transformación de fase:



Prakash *et al*^[35], realizaron la síntesis de $(\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$), por el método de co-precipitación, en el que los precursores se someten a agitación magnética por 0.5 h, el precipitado es secado a 80°C por 24 h y después calcinado a 400°C por 5 h.



Justificación

El estudio de óxidos conductores, superconductores, emisores de luz, dieléctricos e tc., demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos prometedores para el desarrollo de nuevos materiales y a que presentan propiedades electrónicas únicas, que pueden ser controladas al aplicar un campo eléctrico, magnético o bien por una fuerza elástica o tensión, respectivamente.

La investigación de estas propiedades físicas fundamentales sugiere que los semiconductores magnéticamente diluidos pueden ser empleados para el almacenamiento de información, en computación cuántica, espintrónica, y como sensores de gases.

Por lo anterior, el hecho de introducir impurezas de Ni (II) al óxido de indio, podría generar un sistema con potenciales aplicaciones en el campo de la espintrónica.

Hipótesis

Si se reduce el tamaño partícula de un material semiconductor hasta una escala nanométrica, y se introduce un catión de transición en pequeñas concentraciones, entonces dicho material presentará propiedades contrastantes con las de su contraparte macrocristalina, tales como la modificación de sus modos normales de vibración, la magnitud del band gap y nuevas propiedades magnéticas, entre otras.

Objetivos

Objetivo General

Obtener y caracterizar nanoestructuras de óxido de indio (In_2O_3) y de óxido de indio dopado con Ni(II) por un método mecanoquímico.

Objetivos particulares

1. Obtener nanoestructuras de óxido de indio (In_2O_3) y de óxido de indio dopado con Ni(II) ($\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ donde $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5), por un método mecanoquímico.
2. Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por diferentes técnicas espectroscópicas:
 - a. Espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-vis
 - b. Difracción de rayos X para polvos
 - c. Espectroscopia Raman
 - d. Espectroscopia IR
3. Estudiar las propiedades magnéticas de los sistemas obtenidos mediante sus curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la síntesis de las nanoestructuras de In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, los reactivos se emplearon sin realizar ningún tratamiento de purificación previa y son los siguientes:

- acetato de indio (III), $\text{In}(\text{OAc})_3$ (Sigma-Aldrich, pureza 99.99%)
- acetato de níquel (II), $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (Sigma-Aldrich, pureza 98%)
- hidróxido de potasio, KOH (Sigma-Aldrich, pureza 90%)

Esquema general de síntesis:

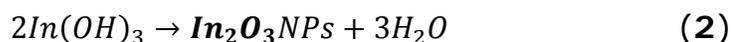


1. Síntesis de nanopartículas de óxido de Indio

a. Empleando hidróxido de potasio

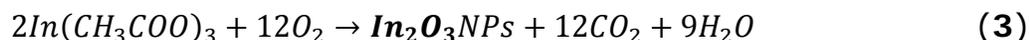
Se pesó 0.374g (6mmol) de KOH previamente molido en un mortero de ágata, se agregó a 0.584g (2mmol) de $\text{In}(\text{OAc})_3$ previamente molido. Esta mezcla fue molida durante 30 minutos. Para eliminar impurezas y subproductos como acetato de potasio y precursores sin reaccionar, el producto obtenido

(reacción 1) fue lavado tres veces con agua tibia desionizada. Para ayudar a secar el producto, se realizaron tres lavados con acetona. En cada caso se separó el producto por centrifugación a 3 000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente se calentó durante una hora a 400°C (reacción 2). Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



b. En ausencia de hidróxido de potasio

Las nanopartículas de In_2O_3 fueron sintetizadas mediante activación mecanoquímica, para lo cual se emplearon 0.584g (2mmol) de $\text{In}(\text{OAc})_3$, el cual fue molido en un mortero de ágata durante 30 minutos. El producto obtenido fue calentado durante una hora a 400°C, posteriormente fue lavado tres veces con agua tibia desionizada y tres veces con acetona, separando por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos, en cada ocasión (reacción 3). Se propone que la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

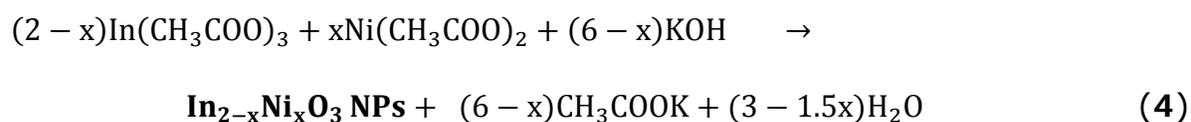


2. Síntesis de NPs de óxido de Indio dopadas con Ni (II)

a. Empleando hidróxido de potasio

Las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ fueron sintetizadas a partir de la adición de KOH molido, a las sales de acetato de In(III) y Ni(II), previamente molidas,

en relación molar 2-x de In(III) por x de Ni(II) (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5). La mezcla fue molida en un mortero de ágata durante 30 minutos. El producto obtenido se lavó tres veces con agua tibia desionizada y tres veces con acetona, separando en cada caso por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos. Posteriormente se calentó durante una hora a 400°C. En este caso la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En la figura 7 se muestra la fotografía de los productos obtenidos con este proceso de síntesis.

b. En ausencia de hidróxido de potasio

Las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ fueron sintetizadas a partir de la molienda de las sales de $\text{In}(\text{OAc})_3$ y de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ en relación molar 2-x a x (x= 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5), respectivamente. La molienda de dichas sales metálicas se llevó a cabo durante 30 minutos, el producto obtenido se calentó durante una hora a 400°C, posteriormente fue lavado tres veces con agua tibia desionizada y tres veces con acetona. En cada caso, el polvo obtenido se separó por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos.

En este caso, se propone que la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

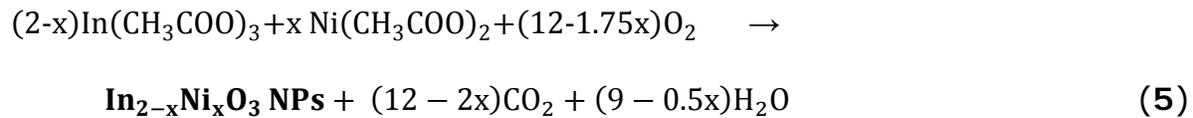


Figura 7. Fotografía que muestra el producto obtenido en el proceso de síntesis de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ y 0.5) obtenidas con KOH.

Equipos empleados en la caracterización de las nanoestructuras

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un equipo Siemens D5000 utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ con longitud de onda $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0.154 \text{ nm}$, del laboratorio de materiales cerámicos de la FES-Cuautitlán. 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, del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del CCADET-UNAM. La muestra se enfocó con ayuda de un microscopio óptico (aumento de la lente de 100x). Por otro lado, los espectros de absorción electrónica en la región UV-visible se obtuvieron en un equipo *Ocean Optics* del laboratorio de materiales y nanotecnología del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, CCADET-UNAM. Finalmente, las curvas de histéresis magnética de las nanoestructuras obtenidas, se obtuvieron en un magnetómetro de muestra vibrante modelo LDJ 9600, a temperatura ambiente y empleando un campo magnético máximo de 9400 Oe, del Instituto de Investigación en Materiales, IIM-UNAM.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados obtenidos en cada una de las técnicas que se emplearon para la caracterización de las nanoestructuras, objeto de estudio de este trabajo de tesis.

Difracción de rayos X de las nanopartículas de In_2O_3 , (reacciones 1, 2 y 3)

El producto obtenido a partir de la reacción (1), fue caracterizado por difracción de rayos-X para polvos. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 8, en el cual se puede observar que todas las reflexiones corresponden a las informadas para el hidróxido de indio en un sistema cúbico centrado en el cuerpo (*bcc*) ($c\text{-In}(\text{OH})_3$) con un grupo espacial $\text{Im}3$ (JCPDS No. 85-1338).

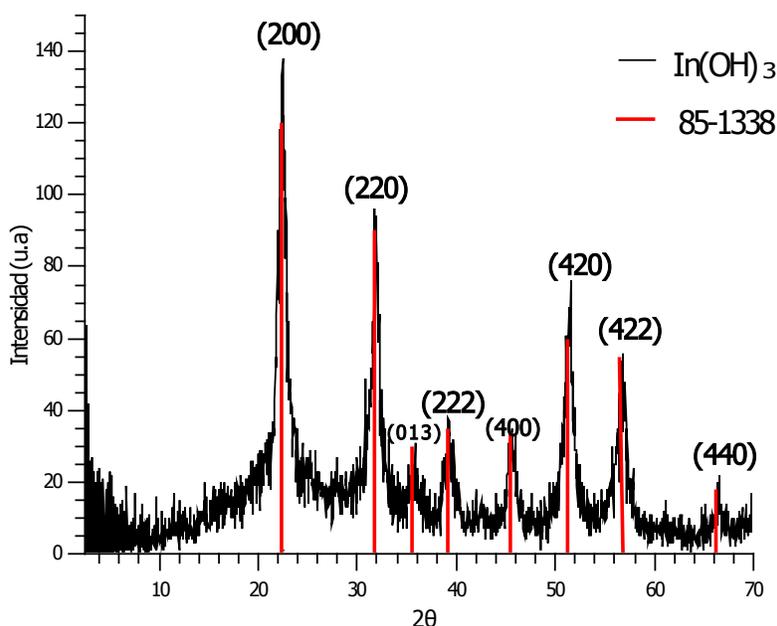


Figura 8. Patrón de difracción de rayos X para polvos del hidróxido de indio. Producto obtenido a temperatura ambiente, reacción (1).

El producto de la reacción (1) identificado como $\text{In}(\text{OH})_3$, fue tratado térmicamente a 400°C , a presión ambiente, durante 1 hora, reacción (2). El difractograma correspondiente a este producto se presenta en la Figura 9. En éste se puede observar que todas las reflexiones corresponden perfectamente con los informados para el óxido de indio en un sistema cúbico centrado en la cara (*fcc*), con un grupo espacial Ia-3 (JCPDS No. 88-2160). Lo que confirma que el In_2O_3 se obtiene por la deshidratación del $\text{In}(\text{OH})_3$.

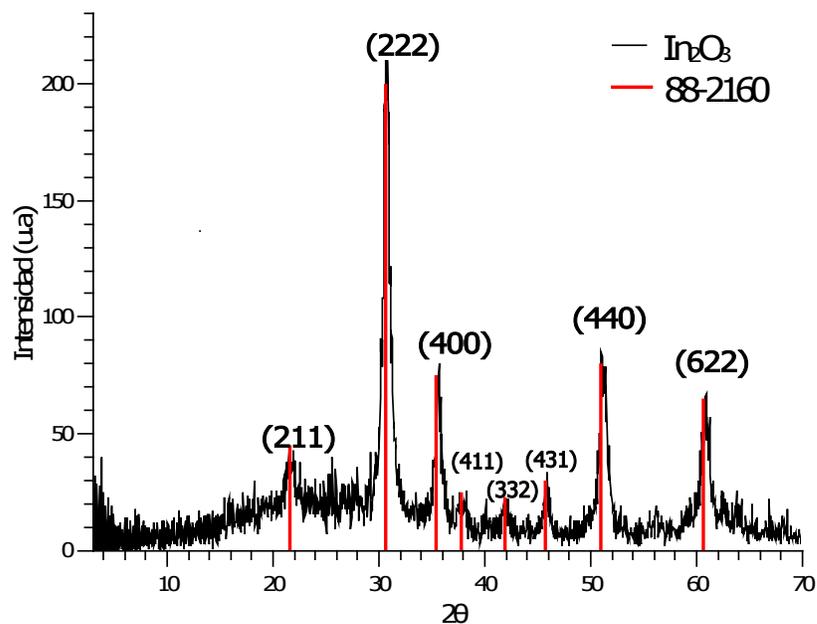
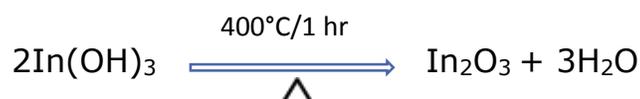


Figura 9. Patrón de difracción de rayos-X en polvo de las nanopartículas de óxido de indio (In_2O_3) empleando un medio básico, reacción (2).

Por otro lado, las nanopartículas de In_2O_3 en ausencia de un medio básico, es decir, activando la sal de acetato de indio y calentando a 400°C por una hora,

reacción (3), presenta el difractograma mostrado en la Figura 10. En éste se observa que se mantiene la fase (*fcc*) del In_2O_3 , si n e mbargo las se ñales aparecen aún más ensanchadas, lo que sugiere que el tamaño de partícula es menor.

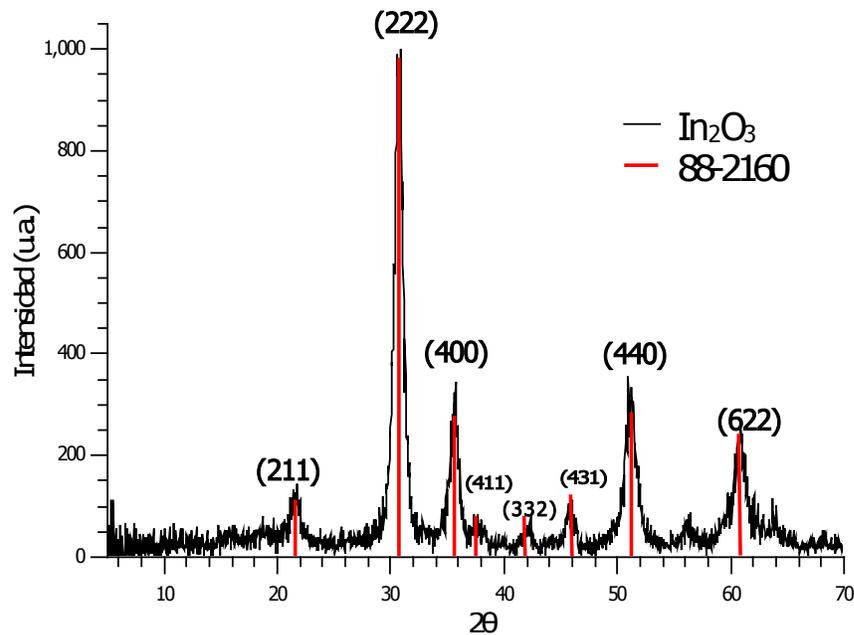


Figura 10. Patrón de difracción de rayosX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio (In_2O_3) obtenidas en ausencia de hidróxido de potasio, reacción (3).

En la Figura 11 se comparan los difractogramas de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas durante el desarrollo de esta tesis y del óxido de indio comercial. En general se observa un ensanchamiento de las señales en comparación con el producto comercial, fenómeno que se presenta comúnmente en los sistemas nanoestructurados.

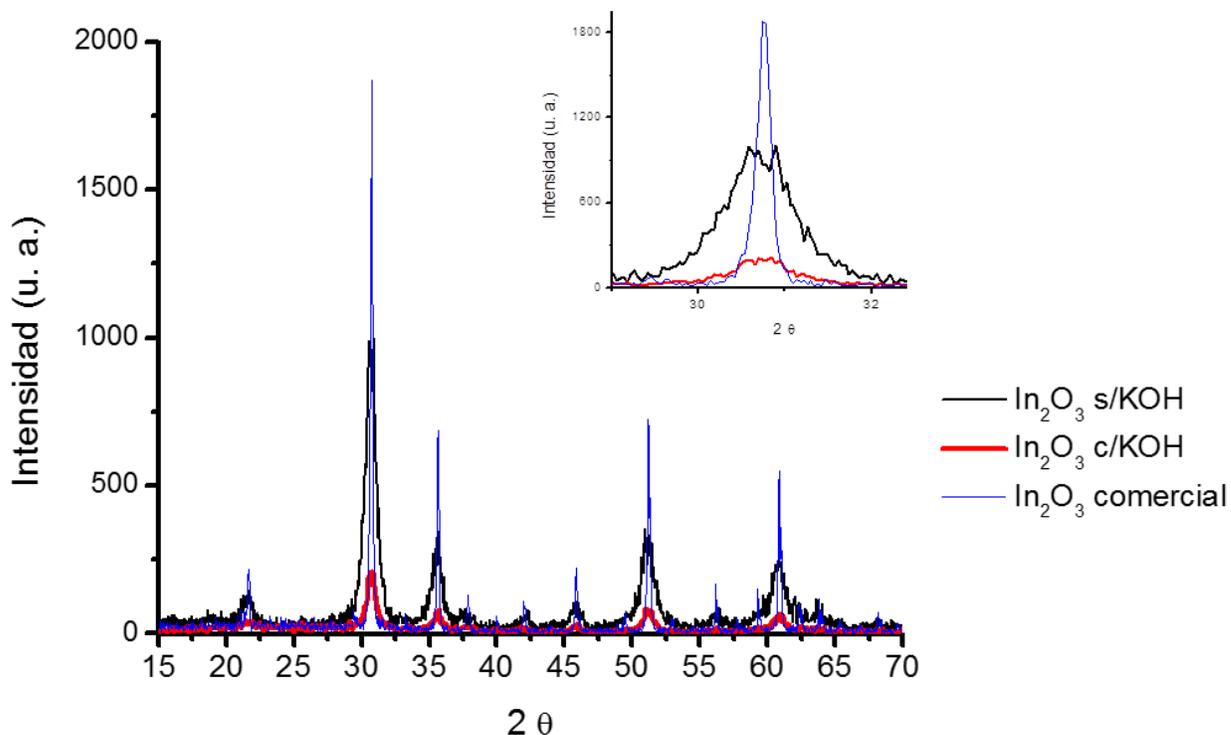


Figura 11. Difractogramas de las nanopartículas de In_2O_3 y del In_2O_3 comercial.

Difracción de rayos X de las nanopartículas de In_2O_3 dopadas con Ni (II), $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)

a. Obtenidas en presencia de KOH (Reacción 4).

En los difractogramas de las nanopartículas de óxido de indio dopadas con níquel, $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, se pueden apreciar todas las reflexiones de los planos correspondientes al In_2O_3 (*fcc*) (Tabla 2). No obstante, se observa un ligero corrimiento de las señales conforme se incrementa la concentración de Ni(II). Sin embargo, con la evidencia con que contamos hasta ahora no podemos afirmar que dicho corrimiento se deba solamente a un efecto de la contracción de la red cristalina del In_2O_3 resultado de la sustitución de In(III) por Ni(II).

b. Obtenidas en ausencia de KOH (reacción 5).

En la Figura 12, se comparan las reflexiones de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas en ausencia de hidróxido de potasio. Se observa que todas las reflexiones corresponden con los informados para el óxido de indio. Haciendo un acercamiento de la reflexión más intensa, que corresponde al plano (222), se aprecia un ligero corrimiento y ensanchamiento, en comparación con la señal del In_2O_3 sin dopar. El mismo comportamiento se observó para los sistemas obtenidos con KOH.

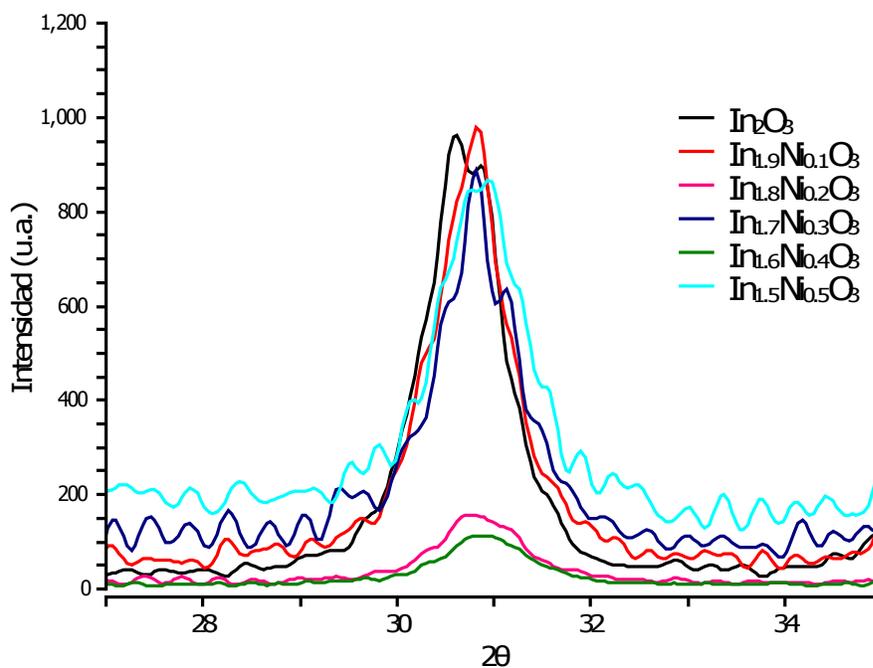


Figura 12. Amplificación de la reflexión (222) en el patrón de difracción de rayos-X de polvos de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas sin hidróxido de potasio.

En la Tabla 2 se muestran las posiciones de las reflexiones correspondientes a cada plano cristalino del In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ para cada uno de los sistemas obtenidos. En éstos se aprecian todas las reflexiones informadas para el óxido de indio. Es importante mencionar que en los sistemas dopados no se observa ninguna reflexión debida a Ni (0) ó bien al óxido de níquel (NiO), donde las posiciones de las reflexiones características se encuentran en 37.25, 43.29, 62.903 y 75.38 (2θ) (JPDS 88-7131). Este hecho sugiere que probablemente se llevó a cabo la sustitución, o al menos la inclusión de Ni (II) en la red cristalina del In_2O_3 .

Tabla 2. Posiciones de las reflexiones (2θ) de los sistemas nano estructurados obtenidos en esta tesis, comparados con los informados para In_2O_3 en *bulk* (JPDS 88-2160).

Compuesto	(211)	(222)	(400)	(431)	(440)	(622)
In_2O_3 comercial	21.5	30.6	35.5	45.7	51.0	60.7
Nanopartículas obtenidas en presencia de KOH						
In_2O_3	21.5	30.7	35.6	45.7	51.2	60.8
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	21.7	30.8	35.7	45.9	51.2	60.8
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	21.8	30.8	35.7	46.0	51.3	61.0
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	21.8	30.8	35.7	45.9	51.3	61.0
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	21.7	30.8	35.7	45.9	51.3	61.0
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	21.7	30.8	35.7	45.9	51.3	61.0
Nanopartículas obtenidas en ausencia de KOH						
In_2O_3	21.7	30.6	35.7	46.0	51.0	60.9
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	21.6	30.8	35.5	46.0	51.2	60.9
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	21.8	30.9	35.7	46.0	51.2	61.0
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	21.5	30.8	35.7	45.9	51.3	60.9
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	21.9	30.8	35.7	46.0	51.4	60.9
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	22.0	30.9	35.9	46.3	51.3	60.9

Se determinaron los diámetros promedio de todas las nanopartículas obtenidas en este trabajo de tesis a partir de la ecuación clásica de Scherrer-Warren ^[36]:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - \theta_1)$$

$$B = \beta \rightarrow \text{rad}$$

$$\theta_2 = \frac{\beta + \theta_1}{2}$$

$$d = \frac{\kappa\lambda}{B\cos\theta}$$

donde:

θ = Ángulo de difracción

β = ancho total de la reflexión

B = ancho de la reflexión en radianes, un grado = 1.74×10^{-2} radianes

d = diámetro de partícula

κ = constante del equipo = 0.9

λ = Longitud de onda de rayos x = 1.5406 Å

En la Tabla 3, se presentan los diámetros promedio de cada uno de los sistemas obtenidos. Resulta evidente que las partículas sintetizadas sin hidróxido de potasio (diámetro \approx 5nm) son más pequeñas que las sintetizadas empleando hidróxido de potasio (diámetro: \approx 11nm), y ambas son considerablemente más pequeñas, que el óxido de indio comercial (diámetro 78.5 nm).

Tabla 3. Diámetro promedio y desviación estándar de cada sistema obtenido.

Compuesto	Promedio (nm)	DS (±nm)
In ₂ O ₃ Comercial	78.5	2.0
Nanopartículas obtenidas en presencia de KOH		
In ₂ O ₃	8.5	2.3
In _{1.9} Ni _{0.1} O ₃	11.5	2.9
In _{1.8} Ni _{0.2} O ₃	8.3	2.2
In _{1.8} Ni _{0.3} O ₃	8.4	2.3
In _{1.6} Ni _{0.4} O ₃	11.5	2.5
In _{1.5} Ni _{0.5} O ₃	13.6	2.7
Nanopartículas obtenidas en ausencia de KOH		
In ₂ O ₃	6.4	2.9
In _{1.9} Ni _{0.1} O ₃	5.4	0.8
In _{1.8} Ni _{0.2} O ₃	6.1	1.5
In _{1.7} Ni _{0.3} O ₃	5.9	2.1
In _{1.6} Ni _{0.4} O ₃	5.3	1.8
In _{1.5} Ni _{0.5} O ₃	4.9	1.4

Espectroscopia de absorción electrónica en el UV-Visible

Las nanoestructuras sintetizadas fueron caracterizadas por espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-Visible, empleando la técnica de reflectancia difusa.

En general se sabe que a menor longitud de onda de los bordes de absorción, mayor es la energía que se requiere para realizar una transición electrónica, y por ende, menor tamaño de partícula. En la Figura 1.3 se presentan los espectros de absorción de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas en presencia (8.5 nm) y en ausencia de hidróxido de potasio (6.4 nm), así como del óxido de indio comercial (78.5 nm). En dicha figura se puede observar un corrimiento a la izquierda de los espectros de absorción de los sistemas sintetizados en este trabajo, en comparación con el óxido de indio comercial, lo cual es consistente con el diámetro de partícula calculado a partir de sus correspondientes difractogramas. En la Figura 1.3 también se presenta la gráfica de $Tauc$, a partir de la que se obtuvo el band gap óptico de los sistemas, usando la siguiente ecuación [37]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2(Eg - h\nu)$$

$$Eg = \frac{(\alpha h\nu)^2}{A^2} + h\nu$$

Se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs la energía del fotón $h\nu$, por la extrapolación a cero de la región lineal ($\alpha=0$). Se encontró que el *band gap* óptico para el In_2O_3 comercial es de 3.1 eV, mientras que para las nanopartículas sintetizadas en este trabajo

es de 3.6 eV para el In_2O_3 obtenido con KOH y de 3.8 eV para el obtenido en ausencia de KOH, lo que coincide con los datos obtenidos a partir de la difracción de rayos-X de polvos.

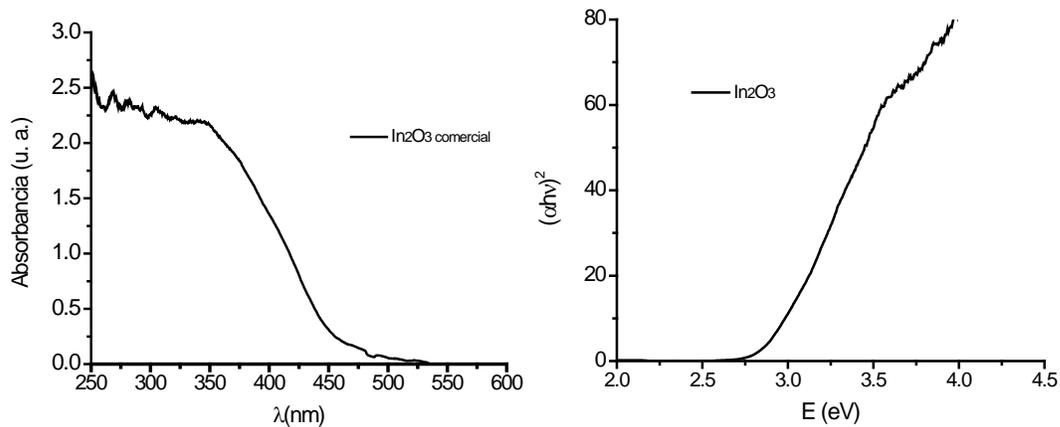


Figura 13. Espectros de absorción electrónica UV-Visible (izquierda) y gráfica de Tauc (derecha) del In_2O_3 comercial.

Se procedió de la misma forma con las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas a partir de la reacción 4 (con KOH). Los espectros de absorción electrónica, así como sus respectivas gráficas de Tauc, se presentan en la Figura 14. En ésta se comparan con el espectro de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas por el mismo procedimiento (reacción 2). Los valores de sus correspondientes *band gaps* ópticos (3.6 eV) se presentan en la Tabla 4

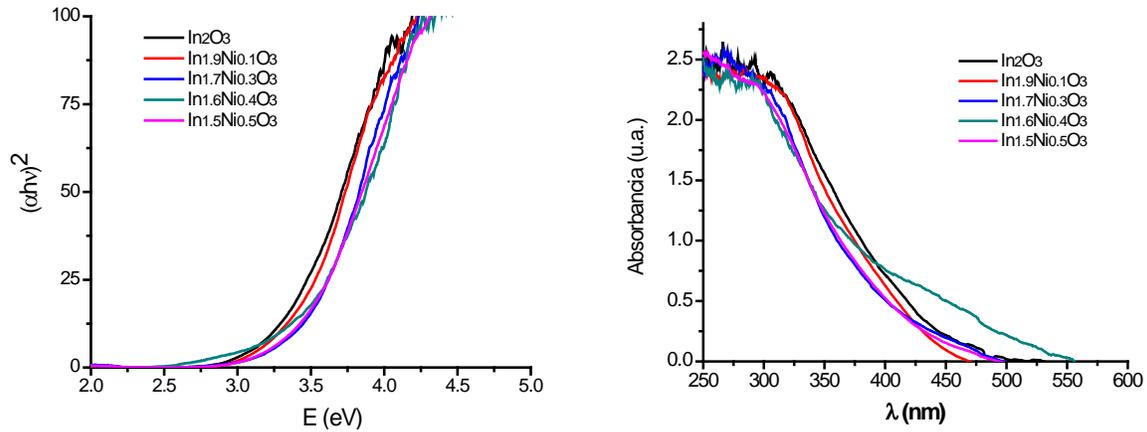


Figura 14. Espectros de absorción electrónica UV-Visible (izquierda) y gráfica de Tauc (derecha) de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, obtenidas con hidróxido de potasio.

Por otro lado, los espectros de absorción de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidas sin hidróxido de potasio (reacción 5) así como sus respectivas gráficas de Tauc, se presentan en la Figura 15. En este caso el *band gap* óptico es de alrededor de 3.8 eV (ver Tabla 4). Este resultado es consistente con el tamaño de partícula obtenido mediante el análisis de los respectivos patrones de difracción de rayos-X.

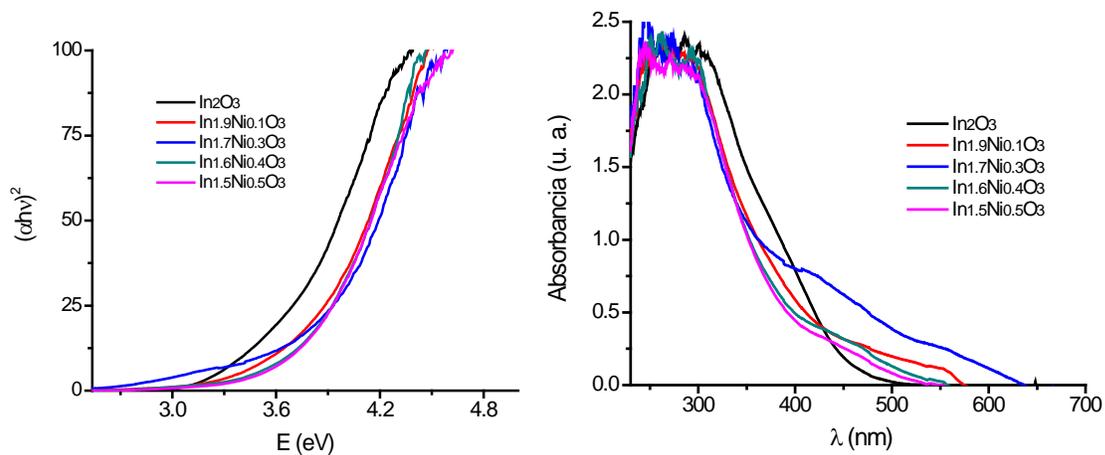


Figura 15. Espectros de absorción electrónica UV-Visible (izquierda) y gráfica de Tauc (derecha) de las nanopartículas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, obtenidas sin hidróxido de potasio.

Tabla 4. *Band gap* óptico de las nanopartículas de In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$

Compuesto	Band Gap (eV)	
	Sin KOH	Con KOH
In_2O_3	3.8	3.6
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	3.8	3.5
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	3.8	3.5
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	3.9	3.6
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	3.9	3.6
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	3.8	3.5

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que recientemente ha sido empleada satisfactoriamente en la caracterización de nanoestructuras. Los espectros Raman de las nanopartículas obtenidas en este trabajo se obtuvieron a temperatura ambiente con una potencia del láser del 16%.

De acuerdo a los datos cristalográficos el óxido de indio con estructura cúbica centrada en el cuerpo, pertenece al grupo espacial $Ia\bar{3}$ con un grupo puntual T_h , por lo cual presentaría, siguiendo los lineamientos de la teoría de grupos 52 modos ópticos, establecidos en la siguiente representación irreducible:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 5A_{1g} + 5E_{1g} + 5E_{2g} + 17T_g + 20T_u$$

Los modos con simetría A_{1g} , E_{1g} , E_{2g} y T_g , son activos en Raman y los modos con simetría T_u son activos en IR. Por lo tanto, se esperan 32 modos activos en Raman para el In_2O_3 en fase cúbica. Sin embargo, solamente se han observado ocho modos activos en 109, 130, 248, 303, 362, 493, 594 y 626 cm^{-1} . [38]

En particular, se ha informado que la señal a 130 cm^{-1} se asigna a la vibración In-O, la señal en 303 cm^{-1} está asociada a la vibración de la flexión $\delta(\text{InO}_6)$ de los octaedros. Las señales en 493 y 626 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{InO}_6)$ de los octaedros. Por otro lado, la señal en 362 cm^{-1} se ha asociado a la vibración de estiramiento In-O-In. [39] Es importante mencionar que en los espectros Raman no se aprecian las señales debidas al NiO, las cuales se ha informado que aparecen en 508 y 1090 cm^{-1} .

En la Figura 16 se presentan tres espectros Raman representativos de los sistemas nanoestructurados obtenidos en esta tesis. Se puede observar que los espectros de los compuestos sintetizados en presencia de KOH son más definidos que los espectros de las muestras obtenidas en ausencia de KOH, debido a que estos últimos son nanoestructuras con diámetros menores.

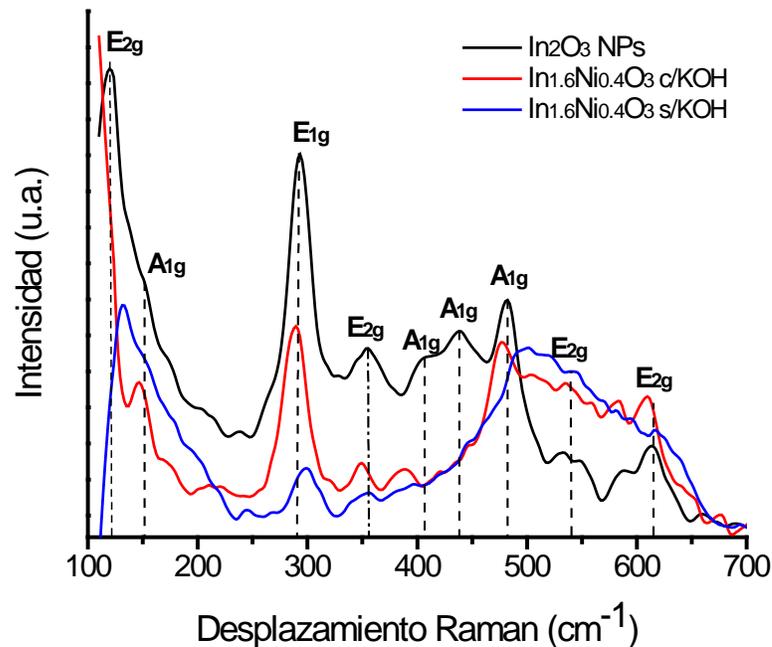


Figura 16. Espectros Raman de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH y de las nanopartículas de composición $\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$, obtenidas con KOH (espectro rojo) y sin KOH (espectro azul).

En la Tabla 5 se presentan los valores del desplazamiento Raman observado para cada una de las nanoestructuras sintetizadas.

En general se puede apreciar un desplazamiento de las señales Raman en las nanopartículas dopadas, respecto a las nanopartículas sin dopar y en comparación al In_2O_3 comercial, debido a dos efectos: la disminución del tamaño de partícula, lo que genera espectros menos definidos y con señales

desplazadas a la derecha, debido a los efectos de confinamiento presentes en la nanoestructuras.

Por otro lado, la presencia de Ni (II) genera que la señal en 303 cm^{-1} no se observe en las nanopartículas dopadas y que la señal debida a la vibración de estiramiento I n-O-In disminuya e n i ntensidad y aparezca d esplazada a izquierda debido a la presencia de Ni (II).

Tabla 5. Desplazamientos Raman en cm^{-1} , de las nanopartículas de In_2O_3 y de In_2O_3 dopadas con Ni (II).

Compuesto	E _{2g}	E _{1g}	E _g	E _{1g}	E _{2g}	E _{2g}	E _{2g}	E _{2g}
In_2O_3 (Comercial)	109	130	248	303	362	493	594	626
Nanopartículas obtenidas en presencia de KOH								
In_2O_3	115	146	290	-	396	479	557	617
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	112	143	286	-	-	480	-	608
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	114	143	286	-	-	480	-	608
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	114	145	285	-	-	463	555	650
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	115	150	289	-	348	479	-	607
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	113	130	285	-	-	463	545	646
Nanopartículas obtenidas en ausencia de KOH								
In_2O_3	118	133	294	-	354	482	541	613
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	118	130	285	-	349	483	552	639
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	118	130	280	-	350	483	552	639
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	114	134	272	-	357	469	583	624
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	-	130	298	-	350	488	530	624
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	125	145	298	-	347	488	517	652

Espectroscopia IR

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la absorción de fotones con la energía que corresponde a 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 con estructura cúbica, sin dopar, se encuentran alrededor de 538, 565 y 601 cm^{-1} . Dichas señales son atribuidas a la vibración fonónica de la estructura. [40] Las posiciones de las señales encontradas coinciden con las que están informadas en la literatura (Figura 17).

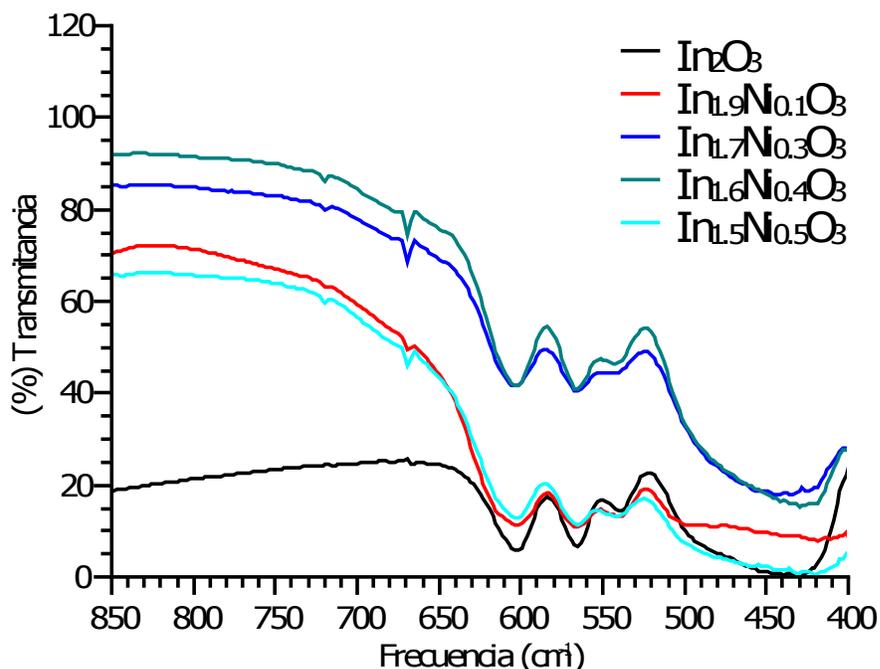


Figura 17. Espectros IR de las nanopartículas de In_2O_3 con diferentes concentraciones de Ni (II), sintetizados en presencia de KOH.

En la Tabla 6 se presentan los valores de los modos vibracionales en el espectro de infrarrojo para cada una de las nanoestructuras sintetizadas. En general, se observan desplazamientos de las señales típicas del óxido de indio a valores de frecuencia más altos conforme la concentración de Ni (II) se incrementa.

Tabla 6. Vibraciones IR en cm^{-1} , de las nanopartículas de In_2O_3 y de In_2O_3 dopadas con Ni (II).

Compuesto	601	565	538
Nanopartículas obtenidas en presencia de KOH			
In_2O_3	603.6	568.9	536.1
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	601.7	565	540.0
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	603.6	565	541.9
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	603.6	565	541.9
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	603.6	565	541.9
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	603.6	565	541.9
Nanopartículas obtenidas en ausencia de KOH			
In_2O_3	601.7	561.2	538.0
$\text{In}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$	603.6	565	541.0
$\text{In}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	603.5	565	541.9
$\text{In}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$	603.5	565	541.9
$\text{In}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_3$	605.5	565	545.8
$\text{In}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_3$	603.6	565	541.9

Caracterización Magnética

El óxido de indio es un compuesto típicamente diamagnético, en la Figura 18 se presenta la señal de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH en donde se aprecia dicho comportamiento, el cual también fue observado en las nanopartículas de óxido de indio obtenidas sin hidróxido de potasio.

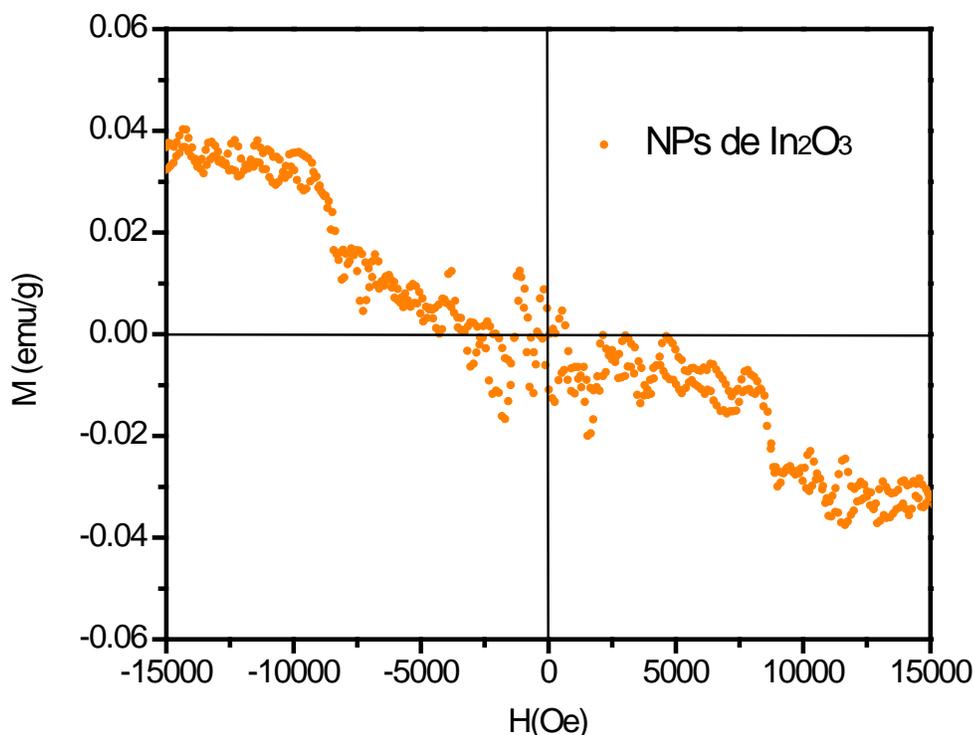


Figura 18. Curva de histéresis del óxido de indio.

Por otro lado, todos los sistemas de óxido de indio dopado con Ni (II) ($\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$), independientemente del método de síntesis empleado, presentan un comportamiento de tipo paramagnético, aún para la muestra con la menor concentración de níquel. En la Figura 19, se presentan las curvas de histéresis correspondientes a los sistemas $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidos con KOH en donde se observa dicho comportamiento. Sin embargo es posible observar que el

sistema se vuelve más paramagnético conforme la concentración de Ni (II) se incrementa. El comportamiento observado sugiere la presencia de Ni (II) dentro de la red cristalina de In_2O_3 . Sin embargo, con los resultados que tenemos hasta el momento, no es posible asegurar que el Ni (II) sustituye al In (III) dentro de la red, o bien, si el níquel interacciona solamente en los defectos superficiales de las nanopartículas de In_2O_3 .

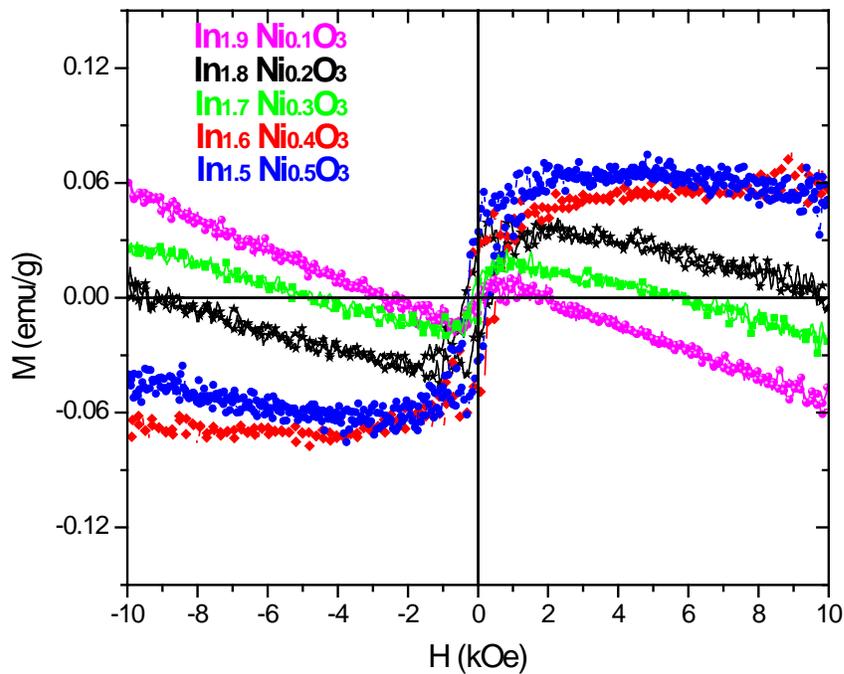


Figura 19. Curvas de histéresis magnética representativas de los sistemas de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ obtenidos con KOH.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Se obtuvo una serie de micrografías por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés) de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH. En la Figura 20 se presenta una micrografía representativa del sistema, en la zona ampliada se determinó la distancia interplanar, de 2.70 \AA , correspondiente al plano (110) del In_2O_3 en fase (fcc).

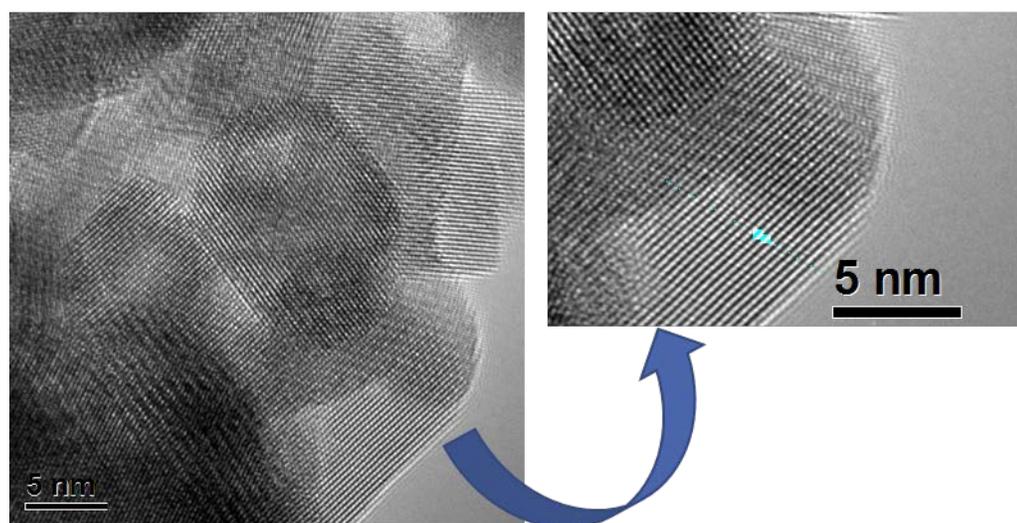


Figura 20. Micrografía de HR-TEM representativa de las nanopartículas de In_2O_3 obtenidas con KOH.

CONCLUSIONES

Las nanoestructuras sintetizadas mediante activación mecánica en ausencia de hidróxido de potasio son ligeramente más pequeñas (diámetro cercano a 6nm) en comparación con las obtenidas mediante el uso de KOH (diámetro de 11nm). Por lo que el medio de síntesis influye en el tamaño de las nanopartículas, y por ende, se modifica el *band gap* óptico de las nanoestructuras de In_2O_3 y de $\text{In}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$.

Las nanopartículas obtenidas, en comparación con el material macroscópico (material en *bulk*), presentan cambios en sus modos vibracionales (espectros de IR y de Raman) y se observó que en todos los sistemas dopados con Ni (II) se presenta un comportamiento paramagnético, que es dependiente de la concentración de níquel.

Los resultados obtenidos en este trabajo, sugieren la presencia de Ni (II) dentro de la red cristalina de las nanopartículas de In_2O_3 y no que dicho catión se encuentre de manera aislada formando el óxido de níquel (II), NiO.

Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos no podemos afirmar que el Ni (II) sustituye al In (III) dentro de la red cristalina, y/o que el níquel interactúe con el In_2O_3 a través los defectos de superficie de las nanopartículas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Quesada, A; García, M. A; Costa-Krämer, J. L; Fernández, J. F; Martín-González, M; Hernando, A. *Revista Española de Física*, **2007**, 21, No. 3.
- [2] Askeland, D.; *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 4ta ed.; International Thompson Editores S.A. México, **2004**.
- [3] Ohno, H. *Science*, **1998**, 281, 951-953.
- [4] Quesada, A.; García, M. A.; Crespo, P.; Hernando, A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2006**, 304, 75.
- [5] Dietl, T.; Ohno, H.; Matsukura, F.; Cibert, J.; Ferrand, D. *Science*, **2000**, 287, 1019.
- [6] Furdyna, J. K. *Journal of Applied Physics*, **1998**, 64, R29.
- [7] Sato, K.; Katayama-Yoshida, H. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2000**, 40, L485.
- [8] Prellier, W.; Fouchet, A.; Mercey, B. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2003**, 15, R1583.
- [9] Pearton, S. J.; Abernathy, C. R.; Overberg, M. E.; Thaler, G. T.; Norton, D. P.; Theodoropoulou, N.; Hebard, A. F.; Park, Y. D.; Ren, F.; Kim, J.; Boatner, L. A. *Journal of Applied Physics*, **2003**, 93, 1-13.
- [10] Kamilla, S. K.; Basu, S. *Bulletin of Materials Science*, **2002**, 25, 541.
- [11] Pearton, S. J.; Abernathy, C. R.; Norton, D. P.; Hebard, A. F.; Park, Y. D.; Boatner, L. A.; Budai, J. D. *Materials Science and Engineering*, **2003**, R40, 137.
- [12] Kacman, P. *Semiconductor Science and Technology*, **2001**, 16, R25.
- [13] Singhal, A.; Achary, S.N.; Manjanna, J.; Jayakumar, O.D.; Kadam, R.M.; Tyagi A.K. *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113, 3600-3606.
- [14] Weiher, R. L.; Ley R. P. *Journal of Applied Physics*, **1996**, 37, 299.
- [15] H. Zhu, X. Wang, L. Qian, F. Yang, X. Yang, *Journal of Physical Chemistry C*, **2008**, 112, 4486.
- [16] Zeng, F.; Zhang, X.; Wang, J.; Wang, L.; Zhang, L. *Nanotechnology*, **2004**, 15, 596.

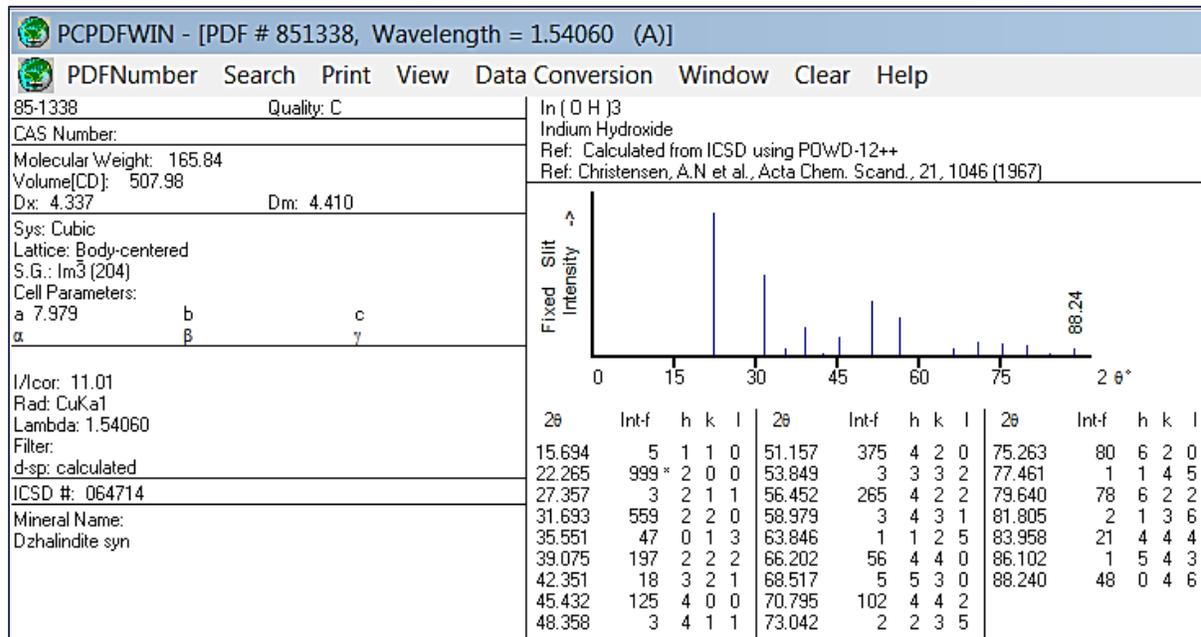
- [17] Marezio, M. *Acta crystallogr.* **1966**, *20*, 723.
- [18] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*, 4ª edición; Oxford University Press.
- [19] Yacamán, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B.; Gardea-Torres, J. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **2001**, *19*, 1091.
- [20] Mendoza, G.; Rodríguez-López, J. L. Nanociencia y nanotecnología una revolución en curso. *Perfiles Latinoamericanos*, enero-junio, **2007**, núm. 29, pp. 161-186
- [21] García-Martínez, J.; Abellán, G.; Carrillo, A.I.; Linares, N. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas, *Actas*, **2006-2007**, 1-9.
- [22] Huijuan Z hou, W eiping C ai, L ide Z hang. *Materials Research Bulletin*, **1999**, Vol. 34, No. 6, 845–849.
- [23] Sujatha Devi P., Chatterjee M., Ganguli D., *Materials Letters*, **2002**, *55*, 205–210.
- [24] Young-Sik, C.; Young-Duk, H.; *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2010**, *31* No. 6.
- [25] Ayeshamariam, A.; Bououdina, M.; Sanjeeviraja, C. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2013**, *16*, 686-695.
- [26] Beyer, M; Clausen-Schaumann, H. *Chemical Reviews*, **2005**, Vol. 105, Num. 8, 2921-2948
- [27] Takacs, L. *Bulletin for the History of Chemistry*, **2003**, Vol. 28, Num. 1, 19-28.
- [28] Sepelak, V.; Becker, K. D. *Journal of the Korean Ceramic Society*, **2003**, Vol. 49. No. 1, 26-34.
- [29] Wang, V.; You, C.-Y.; He, H.-P.; Maa, D.-M.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *Sensors and Actuators B*, **2012**, *166-167*, 82-88.
- [30] Krishna, N. S ; Kaleemulla, S.; Amarendra, G.; Madhusudhana, N.; Kuppan, M.; Rigana, M.; Reekantha, D. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **2014**, *18*, 22-27.

- [31] Dussan, S.; Singh, M. K .; Kumar, A.; Katiyar, R. S. *Integrated Ferroelectrics*, **2011**, *125:1*, 155-161.
- [32] Ahmad, T.; Khatoon, S.; Coolahan, K. *Materials Research Bulletin*, **2013**, *48*, 3065–3071.
- [33] Sun, Q.; Zeng, Y.; Zuo, K.; Jiang, D. *Journal of Crystal Growth*, **2011**, *324*, 1–6.
- [34] Sun, Q.; Zeng, Y.; Jiang, D. *Solid State Communications*, **2011**, *151*, 1220–1223
- [35] Prakash, R.; Kumar, S.; Ahmed, F.; Lee, C. G.; Song, J. *Thin Solid Films*, **2011**, *519*, 8243–8246
- [36] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Addison Wesley, Reading, M.A., **1978**, 102.
- [37] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York, **1974**, pp. 159-220.
- [38] Gan, J .; Lu, X.; Wu, J.; Xie, S .; Zhai, T .; Yu, M .; Tong, Y . *Scientific Reports*, **2013**, *3*, 1021.
- [39] Chong, S.K.; Azizan, S. N. A.; Chan, K. W.; Nguyen, H. Q.; Chiu, W. S.; Aspanut, Z.; Rahman, S. A. *Nanoscale Research Letters*, **2013**, *8*, No.1,1-9.
- [40] Chandradass, J.; Bae, D.S.; Kim, K.H. *Adv. Powder Technology*, **2011**, *22*, 370-374.

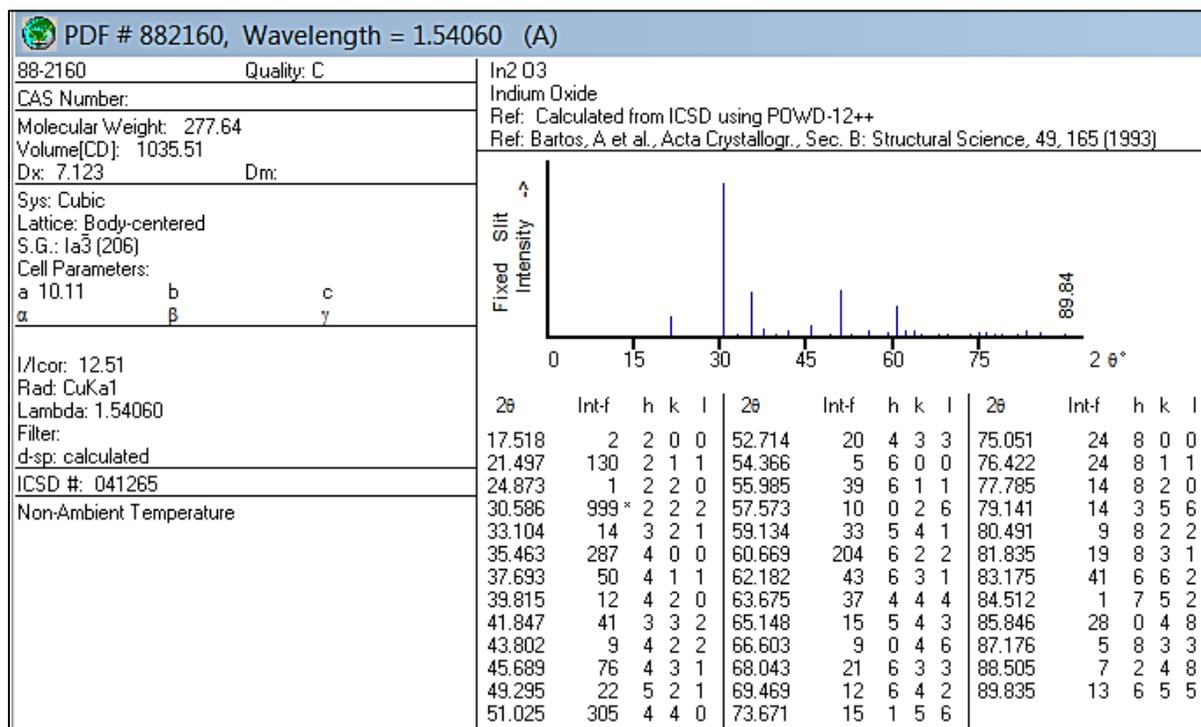
APÉNDICES

Fichas cristalográficas

1. Hidróxido de Indio (JCPDS No. 85-1338)



2. Óxido de Indio (JCPDS No. 88-2160)



3. Óxido de níquel (JCPDS No. 89-7131)

