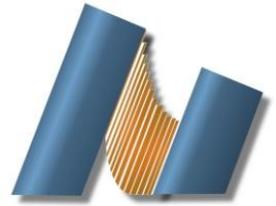




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
EJE DE MICROELECTRÓNICA Y NANOFABRICACIÓN

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOVARILLAS DE ÓXIDO
DE MANGANESO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA**

PRESENTA:

RODRIGO LECANDA RODRÍGUEZ

DIRECTORA DE TESIS

DRA. GABRIELA GUZMÁN NAVARRO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA AGOSTO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Rodrigo Lecanda Rodríguez

RESUMEN

En este trabajo de tesis se buscó sintetizar nanovarillas de MnO por la técnica de evaporación térmica y por el método hidrotérmal. Se analizó la morfología, composición y estructura de los productos por microscopía electrónica (SEM y TEM), espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS), y difracción de Rayos X (DRX), respectivamente. Se realizaron varias síntesis por evaporación térmica, variando parámetros como la temperatura, el gas de arrastre, y los precursores para obtener nanovarillas de MnO. Se observó la formación de nanoestructuras sobre la superficie del sustrato, sin embargo no fue posible distinguir la morfología. Por otro lado, se obtuvieron, por síntesis hidrotérmal, nanovarillas de α -MnO₂ de alta calidad cristalina, con una estructura tipo holandita y grupo espacial I4/m, y un diámetro entre 20-100 nm y longitud en micras. Las nanovarillas están mayormente formadas por Mn y O. Se obtuvo un cambio de fase de α -MnO₂ a la espinela Mn₃O₄ mediante un tratamiento térmico a 760 °C. Como resultados adicionales, se obtuvieron nanoestructuras de β -Ga₂O₃ por la técnica de evaporación térmica. Se tiene interés en estudiar estas nanoestructuras en proyectos futuros. Por último, en este trabajo se presenta una comparativa entre las técnicas de E.T e hidrotérmal para la obtención de nanovarillas de MnO, y su relevancia para futuros proyectos de investigación, tanto en síntesis como en aplicaciones tecnológicas.

DEDICATORIA

Dedicado a mi madre, Gabriela, quién me ha enseñado a vivir con humildad y amor.

*"When you have eliminated the impossible,
whatever remains, however improbable,
must be the truth."*

*– Sir Arthur Conan Doyle,
stated by Sherlock Holmes.*

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por financiar mi carrera universitaria, por entregarme la mejor oferta educativa de nivel superior, y por darme el privilegio de ser miembro de su comunidad.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología por el acceso a sus instalaciones, por la calidad de la formación académica que recibí en sus diferentes laboratorios, por la amabilidad y profesionalismo demostrado por sus investigadores y su personal, y por hacerme sentir en casa cada vez que atravieso las puertas de su entrada.

A mi asesora, la Dra. Gabriela Guzmán Navarro, por su apoyo incondicional durante el desarrollo de esta tesis de licenciatura. Juntos perseveramos haciendo frente a múltiples obstáculos desde el 2020. Estoy orgulloso de ser su primer tesista.

Al Dr. Manuel Herrera, quién autorizó el acceso a los laboratorios y financió, a través de los proyectos CONACyT (No 284667) y PAPIIT-UNAM (No IN101917), los recursos necesarios para el desarrollo y culminación de este trabajo de tesis.

A mi comité integrado por el Dr. José Valenzuela Benavides, la Dra. Catalina López Bastidas, el Dr. Eduardo Murillo Bracamontes, y el Dr. Leonel Cota Araiza; quienes confiaron en mi trabajo y lo enriquecieron con sus valiosas aportaciones.

Al Dr. Jorge Noé Díaz de León Hernández, a la M.C. Carolina Bohórquez Martínez, a la M.C. Adriana Sigüenza Orozco, a la Lic. Marina Mendoza Nuñez, y al técnico Humberto Fabián Alonso Cordero, por su apoyo técnico para la caracterización de los productos de este trabajo de tesis.

A mi mamá, Gabriela, y a mi compadre Mario, quienes me han acompañado desde mi llegada a Ensenada hasta la culminación de mi carrera universitaria, y cuyo apoyo constante ha sido imprescindible para cumplir mis objetivos.

A mi hermano, Alejandro, y a mi papá, Adrian, quienes me apoyaron a la distancia, desde CDMX, y estuvieron para mí siempre que lo necesité.

A mis compañeros de generación, a los docentes y administrativos del CNyN, y todas aquellas personas que, de forma directa e indirecta, me apoyaron y ofrecieron su amistad durante estos últimos 5 años.

Por mi raza hablará el espíritu.

¡Goya! ¡Universidad!

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Introducción a los óxidos de manganeso	3
2.2. Nanoestructuras de óxidos de manganeso.....	6
2.3. Técnicas de síntesis de nanoestructuras de óxido de manganeso.....	9
2.3.1. Síntesis hidrotermal.....	10
2.3.1.1. Descripción del sistema de síntesis hidrotermal.	11
2.3.2. Evaporación térmica (depósito físico de vapores)	12
2.3.2.1. Descripción del sistema de evaporación térmica.	14
2.3.3. Comparación entre evaporación térmica y síntesis hidrotermal	16
2.4. Técnicas de caracterización	20
2.4.1. Microscopia electrónica de barrido y transmisión	20
2.4.2. Difracción de Rayos X	22
3. HIPÓTESIS	24
4. OBJETIVOS.....	24
5. METODOLOGÍA	25
5.1. Síntesis de nanovarillas de MnO por Evaporación térmica.....	25
5.2. Síntesis de nanovarillas de MnO por el método hidrotermal.....	26
5.3. Caracterización de las muestras.....	28

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
6.1. Nanovarillas de MnO sintetizados por evaporación térmica (ET)	29
6.2. Nanovarillas de MnO ₂ sintetizadas por el método hidrotermal	33
6.2.1. Análisis estructural por DRX.....	33
6.2.2. Análisis de la composición por EDS	34
6.2.3. Análisis de la morfología por SEM y TEM	36
6.2.4. Resultados del tratamiento térmico a las nanovarillas de α -MnO ₂	37
6.3. Resultados adicionales: nanoestructuras de óxido de Galio (Ga ₂ O ₃)	38
6.3.1. Análisis estructural por DRX.....	38
6.3.2. Análisis de composición por EDS.....	39
6.3.3. Análisis morfológico por SEM.....	41
7. CONCLUSIONES	43
8. TRABAJO FUTURO	43
9. REFERENCIAS	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ilustración estructural de un octaedro de MnO_6 , donde los O_1 se enlazan a átomos Mn en la dirección <i>a</i> y los O_2 a átomos Mn en la dirección <i>c</i> . Reproducido y adaptado de (J. Li, 2016). CC BY 4.0.	4
Figura 2.2. Estructura cristalina de (a) MnO, (b) $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, y (c) Mn_3O_4 . Los átomos verde, azul, y rojo representan Mn^{+3} , Mn^{+2} , y O^{-2} , respectivamente. Reproducido y adaptado de (Ye et al., 2018). CC BY 4.0.	5
Figura 2.3. (b) Representación estructural de los polimorfos del MnO_2 , denotando la posición de los octaedros $[\text{MnO}_6]$. Los átomos morados y amarillos representan los átomos de manganeso con spin-up y spin-down, respectivamente, mientras los átomos rojos representan O. Reproducido y adaptado de (Ye et al., 2018). CC BY 4.0.	6
Figura 2.4. Pasos generales para la preparación hidrotérmal. Adaptado de (G. Yang & Park, 2019).	12
Figura 2.5. Esquema de un sistema típico de evaporación térmica.	14
Figura 2.6. Representación gráfica del sistema de evaporación térmica, en la que se indican algunos de sus elementos principales, y se ubica a la zona de calentamiento en un recuadro rojo punteado.	15
Figura 2.7. (a) Diagrama de los componentes más importantes de la columna de un SEM; (b) Principales señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra.	21
Figura 5.1. Esquema del arreglo experimental para la síntesis de nanovarillas de MnO por evaporación térmica.	25
Tabla 5.1. Principales parámetros que se variaron en la síntesis por evaporación térmica.	26
Figura 5.2. Proceso de síntesis hidrotérmal de nanovarillas de MnO_2	27

- Figura 6.1.** Imágenes de SEM de los productos obtenidos por ET, sin gas de arrastre, en donde el material se depósito sobre los sustratos a una temperatura aproximada de (a) 950 °C, (b) 880 °C, (c) 800 °C y (b) 690 °C. 30
- Figura 6.2.** Imágenes de SEM de los productos obtenidos por ET, con un flujo de 12 sccm NH₃, donde la imagen (a) corresponde al sustrato localizado en la zona con mayor temperatura y (b) aquel en la zona de menor temperatura de depósito. 31
- Figura 6.3.** Patrón DRX de las nanovarillas sintetizadas por el método hidrotermal; indexado como α -MnO₂, con parámetros de red teóricos $a = b = 0.7165 \text{ nm}$ y $c = 0.2925 \text{ nm}$ (JCPDS-044-0141). 34
- Figura 6.4.** Espectro de EDS de las nanovarillas de α -MnO₂. 35
- Figura 6.5.** (a) Imagen de SEM con magnificación 19,000x de las nanovarillas de α -MnO₂, preparadas mediante síntesis hidrotermal. (b) Imagen de TEM de un grupo de nanovarillas con diámetros entre 20-100 nm. En el inset se observa la punta de una nanovarilla de MnO₂ con un diámetro de aproximadamente 42 nm. 36
- Figura 6.6.** Patrón DRX de las nanovarillas de α -MnO₂ (JCPDS-044-014), (a) antes, y después del tratamiento térmico a (b) 300 °C y (c) a 760 °C. Se obtuvo un cambio de fase a la espinela Mn₃O₄ (JCPDS-024-0734) tras un tratamiento térmico a 760 °C con flujo de Ar por 3 horas. 37
- Figura 6.7.** Patrón DRX de las nanoestructuras de óxido de galio, sintetizadas por evaporación térmica; se indexo al material como la fase β -Ga₂O₃, con parámetros de red teóricos $a = b = 0.6414 \text{ nm}$ y $c = 0.5876 \text{ nm}$ (PDF-041-1103). 39
- Figura 6.8.** Espectro de EDS de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃. 40
- Figura 6.9.** Imágenes de SEM de las nanoestructuras de β -Ga₂O₃, sintetizadas por evaporación térmica. (a-b) Micro y nanoestructuras tipo “cometa”; (c) nanovarillas; (d) nanoesferas. 41

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de metales de transición (OMT) son un grupo de materiales de considerable interés científico y tecnológico, con importantes aplicaciones en la fabricación de circuitos microelectrónicos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, baterías, recubrimientos anticorrosivos y catalizadores (Fernández-García & Rodríguez, 2011). Dentro de la variedad de OMTs existentes, los óxidos de manganeso (MnO_x) son de particular interés debido a las propiedades únicas del Mn, como son la presencia de estados de oxidación múltiple, su capacidad para formar una diversidad de fases oxidadas, y la habilidad para formar especies con un alto potencial de oxidación (S. K. Ghosh, 2020).

Los óxidos de manganeso son compuestos baratos, con gran potencial para ser nanoestructurados, que han adquirido mayor relevancia en virtud de sus inusuales propiedades magnéticas (Mukherjee et al., 2012; Schladt et al., 2010), electrónicas (Gu et al., 2015; S. Wang et al., 2020), y ópticas (Pandey et al., 2013; Toufiq et al., 2014); manifestando un comportamiento diferente al del material en bulto debido a la anisotropía en su morfología, tamaño y forma (Banis et al., 2011).

Las nanoestructuras de óxido de manganeso (II), MnO , son de considerable interés científico debido a sus aplicaciones versátiles en los campos de adsorción, catálisis, baterías y materiales funcionales. Como ejemplo de éstas, se puede mencionar el uso de óxidos de manganeso en baterías de ión litio, (LIB), por su alta capacidad de ánodo teórica, abundancia, bajo costo, y benignidad ambiental (Chen et al., 2019; J.-G. Wang et al., 2015; Zhang et al., 2016). Los catalizadores

a base de óxidos de manganeso tienen numerosas aplicaciones; algunos ejemplos son la descomposición catalítica de NO_x en el tratamiento post-combustión (C. Liu et al., 2016), la oxidación de formaldehído en espacios cerrados (Miao et al., 2019), y la oxidación fotoquímica o electroquímica de agua (Indra et al., 2013).

Se han obtenido nanoestructuras y nanocompuestos de MnO por diferentes técnicas, entre las cuales destacan; ablación laser en fase líquida (Pandey et al., 2013), electrohilado (Sun et al., 2016), deposición por capas atómicas (Burton et al., 2009), método sol-gel (Mukherjee et al., 2012), descomposición térmica de complejos Mn-oleato (Zhao et al., 2017), evaporación térmica (Banis et al., 2011; Guzmán, 2016), y diferentes tipos de procesos hidrotermales (Gu et al., 2015; S. Wang et al., 2020; Zhang et al., 2016). A pesar de lo indicado, aún es un desafío sintetizar nanoestructuras monocristalinas de MnO, debido al incontrolable cambio de fase a causa del manganeso multivalente. Por ello, se requiere encontrar una ruta directa, práctica, rápida y sencilla para la obtención de nanoestructuras de MnO de buena calidad cristalina.

En este trabajo de tesis se estudiaron dos diferentes aproximaciones para la síntesis de nanoestructuras de MnO, por rutas físicas y químicas. Se reprodujeron las metodologías de G. Guzmán (2016) para la síntesis de nanovarillas de MnO por evaporación térmica, y del grupo de May Toufiq (2014) para la síntesis de nanovarillas de MnO_2 por método hidrotermal. La morfología de las nanoestructuras obtenidas fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM); mientras la composición y la estructura cristalina se estudio por EDS y difracción de rayos X, respectivamente.

Finalmente, se pretende que este trabajo de tesis contribuya a identificar una ruta de síntesis directa y eficiente para obtener nanoestructuras de MnO monocristalino, con un control preciso de las fases cristalinas en el material.

2. ANTECEDENTES

2.1. Introducción a los óxidos de manganeso

El manganeso (Mn) es el décimo elemento más abundante en la superficie terrestre y el quinto más abundante entre los metales (Röllin & Nogueira, 2011). Es multivalente, es decir, le es posible adoptar diferentes estados de oxidación (desde -3 hasta +7), siendo los estados prevalentes +2, +3, y +4 (S. K. Ghosh, 2020). El Mn se encuentra de forma natural como componente de un sinnúmero de minerales y compuestos oxidados, que existen en una variedad de formas estructurales. Debido a que algunas propiedades de los óxidos de manganeso son influenciadas por la estructura cristalina (por ejemplo: el desempeño catalítico, el mecanismo de reacción en catálisis selectiva, y la capacidad de almacenar iones u oxígeno en la red cristalina (S. K. Ghosh, 2020)), es importante reconocer las diferencias morfológicas y estructurales de cada fase y forma estructural. A continuación, se describirá, brevemente, las características estructurales de algunos de los principales óxidos de manganeso estequiométricos estables (MnO, MnO₂, Mn₂O₃, y Mn₃O₄), cuyas propiedades en nanoestructura aún son ampliamente estudiadas en la actualidad (Augustin et al., 2015; Banis et al., 2011; Gu et al., 2015; Zhao et al., 2017).

El octaedro, MnO_6 (**Figura 2.1**), es el bloque estructural básico de un gran número de estos óxidos. Los octaedros pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices y/o aristas, construyendo una gran variedad de estructuras, las cuales pueden ser en cadenas, túneles y laminares (Curia, 2010). El acomodo de los octaedros $[\text{MnO}_6]$ en el espacio trae, como consecuencia, la existencia de estructuras polimórficas (como en el caso del MnO_2); así como la formación de estructuras cristalinas abiertas, con una gran área superficial y carga negativa considerable, con la capacidad de almacenar e intercambiar cationes, para mantener la carga neutra (S. K. Ghosh, 2020).

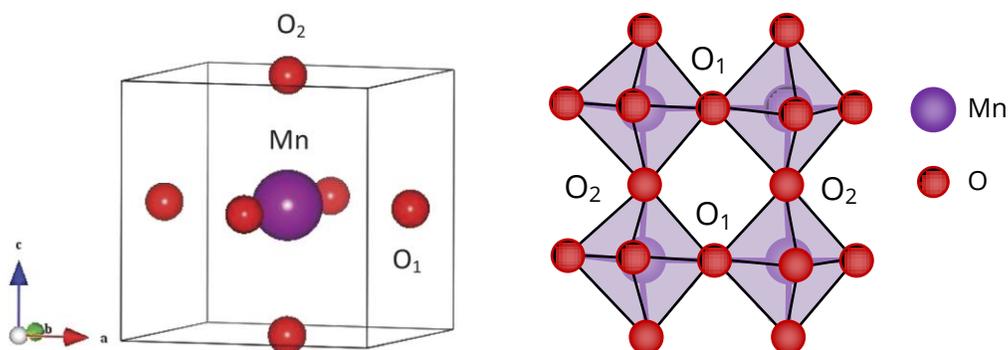


Figura 2.1. Ilustración estructural de un octaedro de MnO_6 , donde los O_1 se enlazan a átomos Mn en la dirección a y los O_2 a átomos Mn en la dirección c . Reproducido y adaptado de (J. Li, 2016). CC BY 4.0.

El óxido de manganeso (II), MnO , es un óxido metálico binario con una estructura cristalina tipo “sal de roca” (*rock-salt*, en inglés) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$; los iones Mn^{+2} están coordinados octaedralmente con seis átomos de oxígeno, y su constante de red es $a = 4.445\text{Å}$ (X. Liu et al., 2013). El MnO se considera un sistema modelo para el estudio teórico de las propiedades electrónicas y magnéticas de los óxidos con estructura *rock-salt* (Mukherjee et al.,

2012). La **Figura 2.2** muestra una representación de la estructura cristalina del MnO, del α -Mn₂O₃, y del Mn₃O₄.

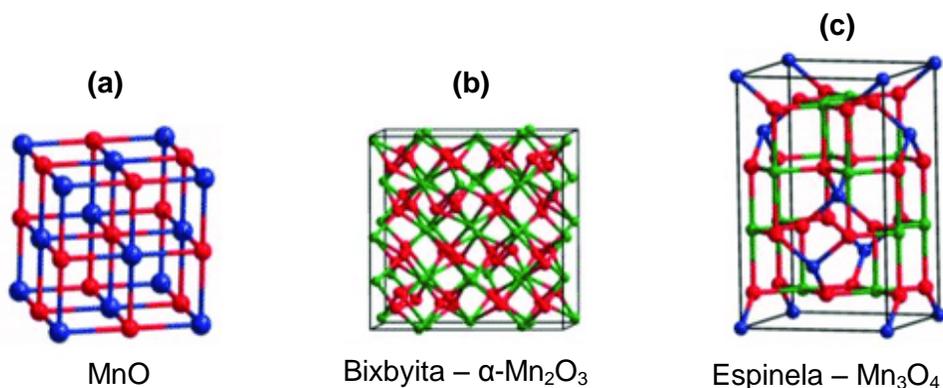


Figura 2.2. Estructura cristalina de (a) MnO, (b) α -Mn₂O₃, y (c) Mn₃O₄. Los átomos verde, azul, y rojo representan Mn³⁺, Mn²⁺, y O²⁻, respectivamente. Reproducido y adaptado de (Ye et al., 2018). CC BY 4.0.

El óxido de manganeso (III), Mn₂O₃, es un óxido trivalente que ocurre en dos formas estructurales: α -Mn₂O₃ y γ -Mn₂O₃, siendo la primera la más estable. El óxido, α -Mn₂O₃, es el componente natural del mineral *Bixbyita*; posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo, con grupo espacial *Im3*, y constante de red $a = 9.904 \text{ \AA}$, con los átomos de Mn localizados en sitios octaédricos. Mientras tanto, el óxido γ -Mn₂O₃ adopta una estructura tipo espinela (Rahaman et al., 2015). Por otra parte, la segunda fase del manganeso trivalente es la espinela, Mn₃O₄. Esta se encuentra en la naturaleza como el mineral *Hausmannita*, es considerada la fase más estable de los óxidos de manganeso, y es presentada por la fórmula Mn²⁺(Mn³⁺)₂O₄, en la cual los iones Mn²⁺ y Mn³⁺ ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente (S. K. Ghosh, 2020).

El óxido de manganeso (IV), MnO₂, es el más abundante de los óxidos de manganeso, y se encuentra naturalmente como el mineral *pirolusita*. El MnO₂

existe en una diversidad de formas estructurales (α -, β -, γ -, δ -, y λ -), como muestra la **Figura 2.3**, las cuales cristalizan con simetría tetragonal y pueden incorporar varios cationes o moléculas de agua dentro de los “túneles”, o entre los “canales” que forman los octaedros MnO_6 en la estructura (Feng et al., 1999).

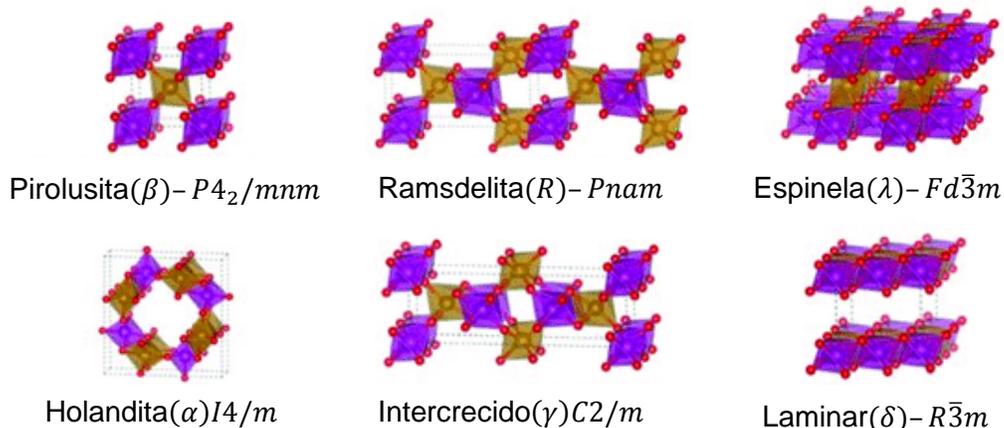


Figura 2.3. (b) Representación estructural de los polimorfos del MnO_2 , denotando la posición de los octaedros $[MnO_6]$. Los átomos morados y amarillos representan los átomos de manganeso con spin-up y spin-down, respectivamente, mientras los átomos rojos representan O. Reproducido y adaptado de (Ye et al., 2018). CC BY 4.0.

2.2. Nanoestructuras de óxidos de manganeso

Como se mencionó antes, a través de la nanociencia y la nanotecnología, se busca obtener nanomateriales con propiedades superiores a las del bulto. Se ha observado que la reducción en el tamaño de una partícula puede afectar a tres grupos importantes de propiedades básicas de un material, que son: sus propiedades estructurales, sus propiedades electrónicas, y, como consecuencia de las dos primeras, sus propiedades físicas y químicas (Fernández-García & Rodríguez, 2011). Específicamente, los óxidos de manganeso a nanoescala presentan una mejora en sus propiedades estructurales, electrónicas, catalíticas, y

magnéticas, con respecto al bulto, que los hace un candidato prometedor para su uso en cátodos para capacitores y baterías (de ion sodio o litio), en dispositivos de almacenamiento de energía, y como catalizadores para la oxidación del agua y evolución de reacciones en celdas de combustible (S. K. Ghosh, 2020).

Las óxidos de manganeso nanoestructurados exhiben alta actividad catalítica para diferentes reacciones de oxidación y reducción gracias a sus estados de oxidación múltiple, y a sus características morfológicas (Mellan et al., 2013; Z. Yang et al., 2006). Muchas fases de óxido de manganeso consisten en estructuras tipo túnel construidas por octaedros MnO_6 que facilitan el acceso a reactantes a los sitios activos del material, así como la absorción de pequeñas moléculas dentro de la estructura. Esta propiedad permite la aplicación de estos materiales como tamices moleculares y absorbentes destinados a la remoción de especies tóxicas de desperdicios de gases tales como el monóxido de carbono y el óxido de nitrógeno (Kapteijn et al., 1994; Xiao et al., 2014).

Por otro lado, las estructuras de óxido de manganeso que exhiben vacancias de oxígeno proveen sitios activos adicionales para que sean intermediarios en las reacciones de reducción y oxidación, especialmente aquellas que involucran oxígeno. Esta propiedad es importante para aplicaciones catalíticas como la oxidación del agua (Indra et al., 2013; Jin et al., 2015), y la reducción de oxígeno y evolución de reacciones en sistemas metal/aire, y celdas de combustible (Cheng & Scott, 2011; Giordani et al., 2010, p. 2).

El grupo de los óxidos de manganeso es uno de los más importantes en la ciencia de almacenamiento de energía (Augustin et al., 2015), y el crecimiento en la popularidad de los nanomateriales ha significado un avance importante en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía. Un ejemplo, es el MnO, el cuál destaca por su alta capacidad de ánodo teórica, abundancia, bajo costo, y benignidad ambiental, para su aplicación en baterías recargables de ión litio (LIB), (Chen et al., 2019; J.-G. Wang et al., 2015; Zhang et al., 2016). Además, Xin Gu y colaboradores (Gu et al., 2015) sintetizaron micro esferas de diferentes óxidos de manganeso, como MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO, y evaluaron su desempeño para almacenar iones litio mediante la tasa de desempeño y de ciclado; concluyendo que el MnO tiene las mejores propiedades electroquímicas.

Recientemente, se han reportado un comportamiento ferromagnético inusual en nanoclusters (Lee et al., 2002), nanopartículas (Chang et al., 2005; M. Ghosh et al., 2006), y nanovarillas (Guzmán, 2016; Na et al., 2005) de MnO, aún cuando este material es antiferromagnético en bulto. G. Guzmán (2016) observó un comportamiento ferromagnético a 100 K en nanovarillas de MnO sobre una película de microcristales de GaN. Sin embargo, se menciona que es posible que la señal detectada pertenezca a una contribución de los microcristales de GaN, los cuales tienen un comportamiento ferromagnético, al ser impurificados con Mn.

Por sus múltiples estados de oxidación y los distintos tipos de aplicaciones que recibe cada fase de óxido de manganeso, se debe explorar métodos simples, baratos, rápidos y efectivos para la síntesis “a la carta” de nanomateriales de óxido de manganeso, los cuáles se describen a continuación.

2.3. Técnicas de síntesis de nanoestructuras de óxido de manganeso

Existen dos estrategias principales para la síntesis de nanomateriales: los métodos ascendentes o “bottom-up” y los métodos descendentes o “top-down”. La primera de estas aproximaciones parte de materiales en la escala atómica o molecular para la formación de nanomateriales. Caso contrario, los métodos “top-down” consisten en subdividir, desgastar o reducir un material base hasta alcanzar estructuras en la escala micro o nanométrica. En particular, para la síntesis de nanoestructuras de óxido de manganeso, es más común encontrar en la bibliografía métodos del tipo “bottom-up” debido al mayor control que se tiene sobre la morfología, tamaño, forma y fase del cristal durante su crecimiento.

El electrohilado (Sun et al., 2016), la deposición por capas atómicas (Burton et al., 2009), el método sol-gel (Mukherjee et al., 2012), la evaporación térmica (Banis et al., 2011; Guzmán, 2016), y los diferentes tipos de procesos hidrotermales (Gu et al., 2015; S. Wang et al., 2020; Zhang et al., 2016), son ejemplos de métodos de síntesis de nanoestructuras de MnO que entran en la categoría de métodos ascendentes o “Bottom-up”. En el presente trabajo de tesis se sintetizarán nanoestructuras de óxido de manganeso mediante dos diferentes técnicas de síntesis: evaporación térmica y síntesis hidrotermal. Por este motivo, a continuación se presenta una descripción más detallada de ambos métodos, acompañada con una comparación con lo obtenido por otros grupos de trabajo.

2.3.1. Síntesis hidrotermal

La síntesis hidrotermal es un método químico comúnmente utilizado para la preparación de nanomateriales de elevada calidad cristalina. Consiste en el crecimiento de monocristales en solución acuosa bajo condiciones de temperatura y presión elevadas. Se utiliza comúnmente en campos como geología, química, ciencia de materiales, metalurgia, e ingeniería ambiental.

Este proceso se lleva a cabo en un sistema cerrado en el que se disuelven y recristalizan sustancias que son insolubles en condiciones normales. Durante la reacción, los reactantes se disuelven en el medio hidrotermal y entran en la solución en forma de iones o grupos de moléculas. Luego, la materia disuelta se cristaliza. La morfología de las fases cristalinas sintetizadas está íntimamente relacionada a las condiciones de crecimiento; es por ello que una misma fase cristalina puede tener diferentes morfologías dependiendo de las condiciones de síntesis hidrotermal.

Normalmente, la reacción hidrotermal ocurre a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente, que normalmente es agua (de ahí el nombre “hidrotermal”). Las propiedades del agua en condiciones hidrotermales hacen que el crecimiento de los cristales sea más rápido. Por ejemplo, la viscosidad del agua disminuye a medida que incrementa la temperatura y, por lo tanto, la movilidad de iones y moléculas en solución incrementa rápidamente. Por otro lado, el incremento en la presión de vapor acelera la reacción al incrementar la posibilidad de colisión entre moléculas.

Los grupos de Shitong Wang (2020), Xin Gu (2015), y May Toufiq (2014) sintetizaron nanovarillas de MnO_2 mediante este método, y algunos de estos grupos aplicaron al producto un tratamiento térmico posterior para conseguir que las nanovarillas cambiaran de fase a MnO . Por ejemplo, el grupo de Shitong Wang (S. Wang et al., 2020) aplicó a sus nanovarillas un tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$, en atmosfera de argón, por 3 horas, consiguiendo nanovarillas de MnO con un diámetro promedio de 100 nm y longitud de varios micrómetros.

2.3.1.1. Descripción del sistema de síntesis hidrotermal.

Como se mencionó anteriormente, la síntesis hidrotermal se realiza en un sistema cerrado en condiciones de temperatura y presión elevadas. El reactor de autoclave para síntesis hidrotermal, es un instrumento ampliamente utilizado gracias a su fácil uso, durabilidad, y eficiencia para generar las condiciones de temperatura y presión requeridas para la reacción hidrotermal.

Se utilizó un reactor de autoclave (con recubrimiento de teflón) para realizar la síntesis hidrotermal de este trabajo de tesis, que está basada en la metodología del equipo de May Toufiq (Toufiq et al., 2014). A continuación se hace una breve descripción de los pasos generales para la preparación de una (típica) síntesis hidrotermal (**Figura 2.4**). Lo primero es elegir los reactantes a utilizar y decidir las condiciones de crecimiento. Por ejemplo, para la síntesis de nanovarillas de MnO_2 , el grupo de Toufiq utiliza como reactantes permanganato de potasio y persulfato de amonio. También usan ácido nítrico como mineralizante, que es una sustancia que mejora la solubilidad durante el proceso de cristalización.

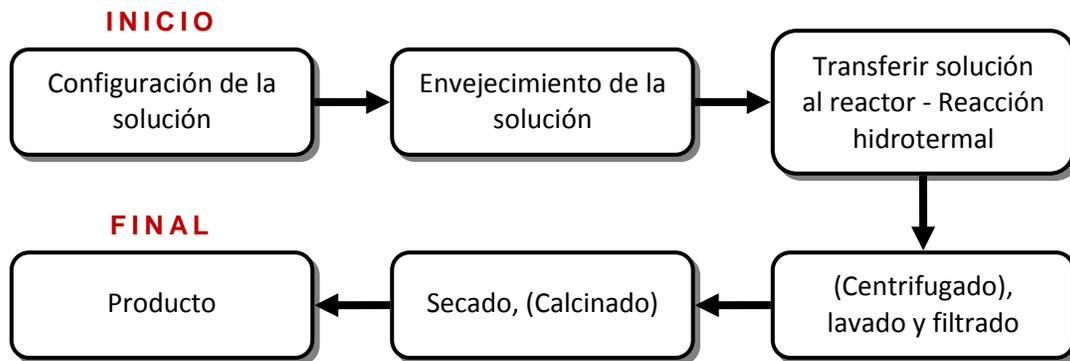


Figura 2.4. Pasos generales para la preparación hidrotermal. Adaptado de (G. Yang & Park, 2019).

El siguiente paso es disolver los reactantes mediante agitación magnética y/o agitación ultrasónica hasta alcanzar una disolución homogénea. Esta etapa puede durar desde minutos hasta horas. Posteriormente, se transfiere la solución al reactor interno y se procede con la reacción hidrotermal. El reactor de autoclave se puede calentar introduciéndolo en un horno, o en un aparato similar, que le permita alcanzar las condiciones de temperatura y presión requeridas.

Una vez transcurrido el tiempo de la reacción hidrotermal, el reactor de autoclave se retira de la fuente de calentamiento y se recomienda dejarlo enfriar a una temperatura que esté por debajo del punto de ebullición del solvente, antes de abrirlo. Después, el contenido del reactor es centrifugado (opcional), y en seguida es lavado y filtrado. Finalmente, se realiza el secado, tras el cual se obtiene el producto final de la síntesis hidrotermal.

2.3.2. Evaporación térmica (depósito físico de vapores)

La evaporación térmica es una técnica física de crecimiento en fase de vapor, que consiste en calentar un material por encima de su punto de fusión para

evaporarlo y que este se deposite, por difusión, en la superficie de un sustrato. A diferencia de otras técnicas de crecimiento en fase vapor, como la deposición química de vapores, el precursor está en estado sólido y al evaporarse es transportado hacia los sustratos por difusión de masas; o bien, por la acción de un gas de arrastre, de preferencia inerte como el Ar o que auxilie en la síntesis, como el amónico (NH_3) para obtener nanoestructuras de GaN (Guzmán, 2016). Los sustratos se recubren con una capa de catalizador metálico (Au, Al, Ni, entre otros) que controla el proceso de cambio de fase vapor-sólido, favoreciendo la cinética de crecimiento de nanoestructuras. La elección del catalizador dependerá del compuesto y estructura que se desee obtener. Además, debe considerarse que este puede modificar las propiedades del material o incorporarse a la estructura del material.

Es de particular interés la síntesis de nanoestructuras de una dimensión (1D), como nanovarillas y nanotubos, mediante técnicas de depósito en fase de vapor. La **Figura 2.5** muestra el esquema de un sistema de evaporación térmica en el que se representa el crecimiento de nanoestructuras 1D. Estas estructuras crecen de forma epitaxial siguiendo la orientación cristalina del sustrato. Por ejemplo, en el caso de utilizar como sustrato obleas de silicio (001), los hilos crecerán a 54.7° con respecto a la superficie del sustrato; mientras que, en el caso de utilizar obleas (111), crecerán perpendicularmente a la superficie (Arribas, 2012).

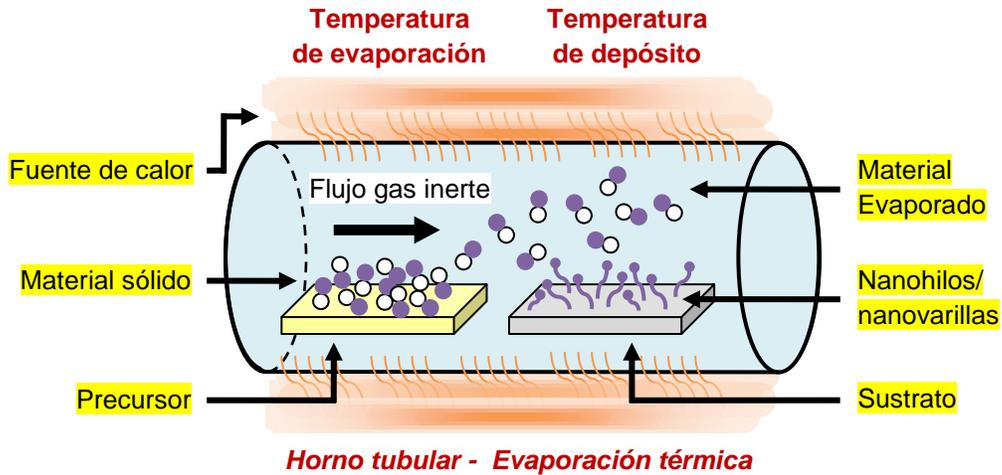


Figura 2.5. Esquema de un sistema típico de evaporación térmica.

Se han sintetizado nanoestructuras de GaN y MnO mediante evaporación térmica en trabajos previos (Guzmán, 2016). Otro ejemplo es el equipo de Banis (Banis et al., 2011), que consiguió sintetizar, mediante esta técnica, nanohilos de MnO monocristalinos con estructura cubica centrada en las caras (*fcc*, por sus siglas en inglés), con un diámetro promedio de 150 nm y longitud de hasta 100 μm , sobre sustratos de silicio (111) con una capa de 5 nm de oro como catalizador. Su ruta de síntesis, además, le permite obtener selectivamente nanohilos de MnO o nanohilos de SiO_2 variando únicamente los parámetros de síntesis.

2.3.2.1. Descripción del sistema de evaporación térmica.

El objetivo principal de esta sección es describir a detalle la disposición y el funcionamiento del sistema de evaporación térmica utilizado durante el desarrollo experimental de este trabajo de tesis. Este equipo fue construido y utilizado en trabajos previos para la síntesis de nanohilos de Ga_2O_3 y GaN (Guzmán, 2012), y

la síntesis de nanoestructuras de GaN dopadas con impurezas como Mn, Cu, Fe, y O (Guzmán, 2016). Mediante estos trabajos se comprobó la viabilidad del sistema para sintetizar nanomateriales por dicho método, controlando algunos parámetros como presión, flujo, y temperatura.

La **Figura 2.6** ilustra una representación gráfica del sistema de evaporación térmica. Este consiste en un arreglo horizontal de dos tubos de cuarzo concéntricos, del mismo grosor, pero diferente diámetro (2" y 1/2"); que son soportados en sus extremos por una estructura de aluminio. Cada lado del sistema se acopla a una cruceta de acero inoxidable mediante bridas ISO-KF, tamaño NW25 (marca MDC). En el centro, se encuentra la zona de calentamiento, que se compone por 3 lámparas de cuarzo con filamento de tungsteno de 500 W (130 V), conectadas por los extremos a dos anillos de acero inoxidable, que además de dar soporte a las lámparas, funcionan como contacto eléctrico.

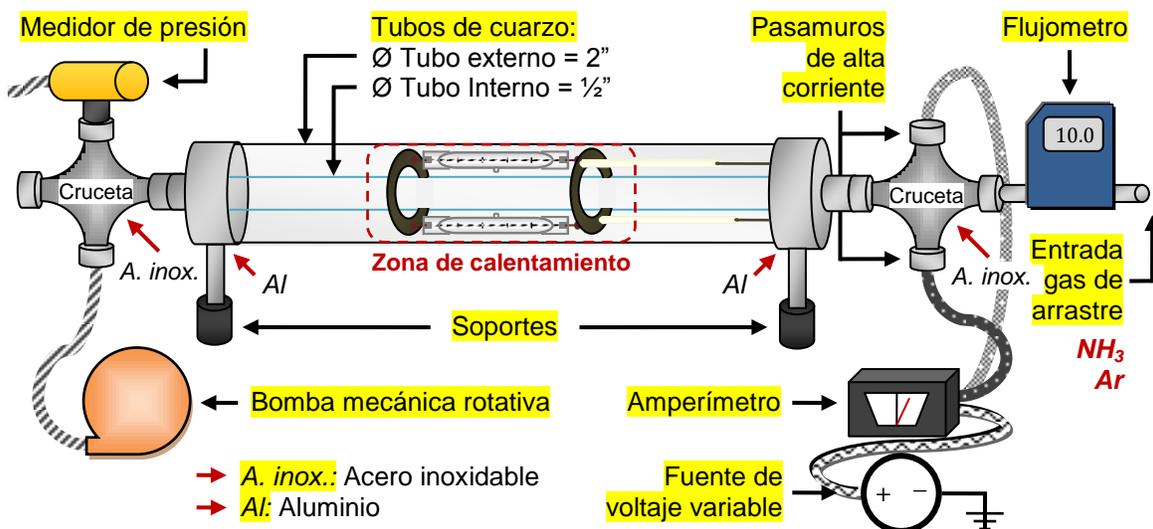


Figura 2.6. Representación gráfica del sistema de evaporación térmica, en la que se indican algunos de sus elementos principales, y se ubica a la zona de calentamiento en un recuadro rojo punteado.

Conectado en la parte superior de la cruceta del lado izquierdo, se localiza un vacuómetro de convección modelo CVT-275-KF25 (marca *ConvecTech™*); este mide la presión dentro del sistema, en un rango de 0.1 mTorr a 10,000 Torr, e identifica los cambios en la presión, que indican si hay material evaporándose. Una bomba rotativa se conecta a la parte inferior de la cruceta mediante un tubo flexible de acero inoxidable. Esta bomba puede generar un vacío medio dentro del sistema de hasta 10^{-3} Torr.

Del lado opuesto, en la cruceta del lado derecho, están conectados dos pasamuros eléctricos de alta corriente, que encienden las lámparas calefactoras. El voltaje suministrado a las lámparas se controla con una fuente variable. En el extremo derecho, se introduce un tubo por donde entra el gas de arrastre, cuyo flujo es medido por un flujómetro de la marca Omega (Modelo FMA-A2302), y es controlado por una válvula de aguja.

2.3.3. Comparación entre evaporación térmica y síntesis hidrotermal

Las técnicas de evaporación térmica y de síntesis hidrotermal son muy diferentes entre sí; la primera es una técnica física en fase de vapor, mientras la segunda es un método químico en fase líquida. Sin embargo, también comparten similitudes, como, por ejemplo, que ambas son métodos ascendentes, o “bottom up”, para obtener nanoestructuras de óxido de manganeso. Para conocer un poco más sobre ellas, en esta sección se describen sus principales ventajas y desventajas, y la relación de estas últimas con el papel que desempeñaron ambas técnicas en el desarrollo experimental del presente trabajo de tesis.

Como se mencionó antes, la síntesis hidrotermal es un método químico en fase líquida. La ventaja de trabajar en esta fase es que el proceso de síntesis es sencillo y de operación conveniente. Su principal ventaja, sobre otras técnicas de síntesis en fase líquida, es el control preciso de la distribución de tamaño, forma, y fase cristalina de los nanomateriales a sintetizar, únicamente variando parámetros como son: el pH inicial del medio, la temperatura y duración de la reacción, el orden de adición y concentración de los reactivos, y la presión en el sistema. Otra cualidad del método hidrotermal es su capacidad de producir nanoestructuras monocristalinas de alta calidad, particularmente estructuras de una dimensión (1D), como las nanovarillas.

Entre las desventajas de la técnica, destaca la imposibilidad de observar el crecimiento del cristal en recipientes de paredes gruesas y metálicas, como las de un reactor de autoclave. También, algunos precursores o reactores tienen costos elevados, y el consumo de energía es mayor a comparación de otras técnicas de crecimiento en fase no líquida. Finalmente, una gran desventaja es el tiempo de síntesis prolongado para obtener nanoestructuras de 1D, como nanovarillas. Por ejemplo, para crecer nanovarillas de MnO_2 , la reacción hidrotermal tiene una duración promedio de 12 y 15 horas (Toufiq et al., 2014; J.-G. Wang et al., 2015), seguido del secado que toma entre 3 y 5 horas. Si además, se busca cambiar la fase de las nanovarillas de MnO_2 a MnO , se aplica un tratamiento térmico con una duración mínima de 3 horas (S. Wang et al., 2020).

Por otro lado, la evaporación térmica es una ruta de síntesis en fase de vapor, que se diferencia por su bajo costo en preparación, facilidad de uso, baja

temperatura de deposición ($<600^{\circ}\text{C}$), y posibilidad de trabajarla a gran escala. Esta técnica no requiere de reactivos químicos especiales (o distintos al producto a obtener), ni recurre a reacciones químicas complejas; opera en vacío medio a alto, y utiliza un gas de arrastre inerte. Todas estas características le otorgan a la técnica un mayor control sobre la composición, y la incorporación de impurezas en el material a crecer. En último lugar, esta técnica tiene la ventaja de que permite modificar el tamaño y forma de la nanoestructura a sintetizar, variando parámetros como: el flujo de arrastre, la temperatura de depósito, la distancia entre precursor y sustrato, y el tiempo de evaporación.

En cuanto a las desventajas de la evaporación térmica, la mayor de estas es lo difícil que es efectuar la deposición de múltiples fuentes precursoras, debido a que estas se evaporan a diferentes temperaturas, y sus tiempos de deposición tampoco coinciden. También, sufre tasas de deposición más lentas y capas de depósito más delgadas, a comparación de otras técnicas de deposición en fase de vapor, como el depósito químico de vapores y la ablación láser. Ultimadamente, el costo de usar esta técnica puede elevarse cuando se requiere adquirir equipo que opera en alto vacío.

La **Tabla 2.1** resume las principales ventajas y desventajas de ambas técnicas, así como los principales parámetros físico-químicos que controlan la forma, composición, y propiedades de los productos sintetizados.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas del método hidrotermal y de la evaporación térmica.

Método	Parámetros importantes	Ventajas	Desventajas
<i>Síntesis hidrotermal</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Presión ▪ Temperatura ▪ Tiempo de reacción ▪ Concentración y tipo de reactivos ▪ pH inicial del medio 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Síntesis fácil y simple ▪ Control preciso del tamaño, forma, fase, y morfología ▪ Productos de alta calidad cristalina ▪ Benignidad ambiental 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tiempos prolongados de síntesis ▪ Imposibilidad de observar el crecimiento de los cristales ▪ Consume más energía y tiene un costo mayor que otras técnicas
<i>Evaporación térmica</i>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatura ▪ Vacío en el sistema ▪ Gas de arrastre ▪ Tiempo de evaporación ▪ Distancia entre el sustrato y el precursor 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Síntesis fácil, de bajo costo, y escalable ▪ Temperatura de deposición baja o media ▪ Excelente control de la composición e impurezas en el material ▪ No requiere precursores especiales, ni recurre a reacciones químicas complejas ▪ Benignidad ambiental 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tasa de deposición lenta ▪ Difícil deposición de múltiples fuentes precursoras, debido a diferentes temperaturas o tiempos de evaporación ▪ Incremento en el costo tras adquirir equipo de alto vacío

En este trabajo se buscó sintetizar nanovarillas de MnO por la técnica de evaporación térmica (ET), teniendo como principal antecedente la tesis doctoral de G. Guzmán (2016). Siguiendo su línea de investigación, es de interés obtener nanovarillas de MnO, libres de cualquier material ajeno, para estudiar sus propiedades magnéticas, y comprobar si tienen un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas. Asimismo, se decidió sintetizar nanovarillas de MnO mediante el método de síntesis hidrotermal, con el propósito comparar las mediciones magnéticas de las nanovarillas sintetizadas por ambas técnicas.

2.4. Técnicas de caracterización

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido y transmisión

El microscopio electrónico es un instrumento que adquiere imágenes amplificadas de una muestra, en las que se puede observar su tamaño, su forma, su composición, su cristalografía, entre otras propiedades físicas y químicas. El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico consiste en la construcción de imágenes de un espécimen, típicamente conductivo, usando electrones como fuente de excitación.

Hay dos tipos principales de microscopio electrónico: de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). La **Figura 2.7a** muestra la columna del microscopio de un SEM. El cañón de electrones genera y acelera electrones, que son conducidos hacia el espécimen mediante las lentes electromagnéticas. Cuando los electrones impactan, algunos de ellos consiguen atravesar y otros son dispersados. Esta interacción produce diferentes señales (**Figura 2.7b**) que el microscopio detecta para obtener información de la muestra.

La principal característica del TEM, es que utiliza las señales de los electrones que atraviesan la muestra para producir una imagen en blanco y negro de alta resolución. Esta imagen depende de que los electrones puedan atravesar, de modo que el espécimen a analizar ha de ser suficientemente delgado para permitirlo. La microscopía electrónica de transmisión es muy útil para visualizar los detalles internos de una muestra; por ejemplo, estructuras cristalinas. La principal limitación que tiene esta técnica es que no permite extraer información de la

superficie de la muestra. Es decir, no permite observar detalles como la forma o rugosidad de la muestra que se observa. En cambio, el SEM emplea la señales de los electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés), y los electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés) para producir imágenes que contengan información de la topología, composición, y orientación cristalina, de la superficie del espécimen.

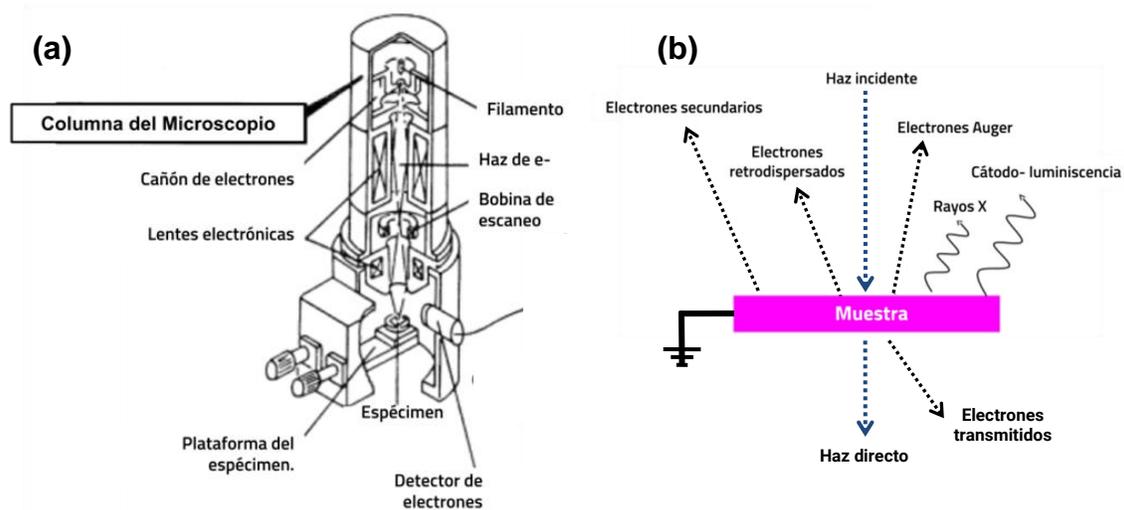


Figura 2.7. (a) Diagrama de los componentes más importantes de la columna de un SEM; (b) Principales señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra.

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se utiliza para caracterizar la composición elemental de una muestra bajo el haz de un microscopio electrónico. La técnica aprovecha la señal de rayos X generada por la excitación y relajación de los electrones en la muestra, que tienen energías discretas determinadas por la estructura orbital de cada elemento presente. Un detector, acoplado al microscopio electrónico, convierte la energía de cada uno de los rayos X en una señal de voltaje proporcional, con la se genera un espectro que identifica los

elementos presentes en un material. La técnica de EDS permite un análisis rápido, efectivo y preciso para determinar la composición elemental de cualquier material al que se le pueda tomar imágenes en un microscopio electrónico de una manera no destructiva.

En el presente trabajo de tesis, se usó un SEM-FIB Jeol JIB-4500, un SEM Hitachi SU-3500, y un TEM Hitachi H-7500 para la observación y análisis morfológico de los nanomateriales obtenidos. También se analizó la composición elemental, mediante EDS, con un SSD modelo X-MAX de la marca Oxford Instruments, incorporado al SEM Jeol JIB-4500.

2.4.2. Difracción de Rayos X

Se le conoce como estructura cristalina al ordenamiento periódico y repetitivo de átomos, moléculas, o iones, en el espacio. Esta juega un papel fundamental en la determinación de las propiedades físicas de los materiales. Por ejemplo, el grafito y el diamante están compuestos por carbono; sin embargo las diferencias en su estructura cristalina, afectan sus propiedades físicas. De modo que, mientras el grafito es un material conductor y opaco, conformado por laminas de C débilmente unidas entre sí; el diamante es un material aislante, transparente, y con fuertes enlaces covalente C-C que le confieren una alta dureza.

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica rápida y no destructiva, para caracterizar materiales cristalinos. Esta aporta información sobre los distintos planos de difracción, y a partir de la misma se pueden identificar fases cristalinas. La difracción de rayos x se fundamenta en dos principios: la difracción y la Ley de

Bragg. Los materiales cristalinos funcionan como rejillas de difracción, donde los átomos difractan la radiación incidente en todas direcciones; siendo los rayos difractados aquellos que se encuentren en fase. En tanto, la Ley de Bragg establece la condición para que los rayos estén completamente en fase:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

Donde n es un número entero, λ la longitud de onda, d la distancia entre los planos y θ el ángulo entre los rayos incidentes y planos de dispersión. Es decir, su diferencia debe ser igual a un número entero n de longitud de onda.

La aplicación fundamental de la DRX es identificar las fases cristalinas. El barrido de los rayos X sobre los átomos de una muestra produce un patrón de difracción, que es único e incluye información sobre la estructura cristalina que describe el arreglo atómico del material. Los picos en el patrón de difracción se asocian a planos cristalinos de la muestra, y la posición de estos picos está determinada por la distancia entre planos paralelos de los átomos.

En este trabajo de tesis, se utilizó un difractómetro de rayos X Malvern Panalytical Aeris CuK α (40 kV, 15 mA, $\lambda=0.1542$ nm) con un detector PIXcel1D, y se utilizó un tamaño de paso de 0.021 grados, una velocidad de escaneo de 0.1241°/seg, y número total de pasos de 2500, para analizar la estructura cristalina de los productos obtenidos.

3. HIPÓTESIS

“La técnica de evaporación térmica ofrecerá una ruta directa y más rápida para la obtención de nanovarillas de MnO, a comparación del método hidrotermal”.

4. OBJETIVOS

Objetivo General:

Sintetizar nanovarillas de MnO por la técnica de evaporación térmica y por el método hidrotermal para evaluar la morfología y pureza de los productos obtenidos por ambas técnicas.

Objetivos específicos:

1. Sintetizar nanovarillas de MnO sobre sustratos de NiCr/Si(100) mediante la técnica de evaporación térmica para identificar las condiciones de síntesis que favorezcan el crecimiento de nanovarillas de MnO sobre el sustrato.
2. Sintetizar nanovarillas de MnO₂ por el método hidrotermal y realizar un tratamiento térmico para reducir el producto a nanovarillas de MnO.
3. Observar el tamaño y morfología del producto, mediante imágenes de electrones secundarios y electrones transmitidos, en TEM y SEM, para confirmar la formación de nanovarillas de MnO.
4. Estudiar la composición elemental del producto mediante EDS para confirmar la formación del material buscado (MnO).
5. Analizar la estructura cristalina mediante DRX de los diferentes productos obtenidos para confirmar la obtención final de MnO.

5. METODOLOGÍA

5.1. Síntesis de nanovarillas de MnO por Evaporación térmica

Se utilizó el sistema de evaporación térmica descrito en la sección 2.3.2.1 para sintetizar nanovarillas de MnO, siguiendo la metodología realizada por G. Guzmán en su tesis doctoral del 2017. Se colocó, en el centro de la zona de calentamiento, una canoa de alúmina con mezclas de MnCO_3 (Alfa Aesar, 99.9%) y GaN (Sigma Aldrich, 99.9%) en diferentes proporciones: 90:10, 80:20, 70:30, y 50:50, respectivamente. También se colocaron una serie de sustratos de NiCr/Si monocristalino (100), sobre canoas de alúmina, del lado izquierdo y derecho a 6.0 y 4.5 cm del centro, respectivamente, tal como lo ilustra la **Figura 5.1**.

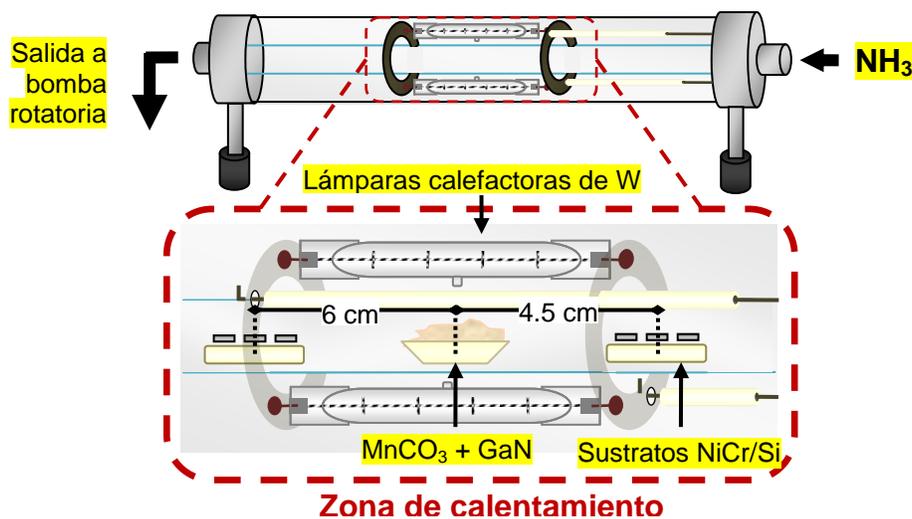


Figura 5.1. Esquema del arreglo experimental para la síntesis de nanovarillas de MnO por evaporación térmica.

Las lámparas calefactoras se encendieron con un voltaje de 54 V, equivalente a una corriente de 9 A, que eleva la temperatura de evaporación en el centro de la zona de calentamiento a ~ 1400 °C; mientras que en las regiones de

depósito (donde se colocaron los sustratos) la temperatura ronda entre 500°C a 750 °C del lado izquierdo, y entre 650°C a 950°C del lado derecho. El sistema se calentó durante 4 horas, manteniendo un flujo constante de 12.5 sccm de NH₃ durante todo el proceso. La presión base del sistema es $\sim 1.5 \times 10^{-4}$ torr con las lámparas apagadas, mientras la presión de trabajo es $\sim 1.0 \times 10^{-2}$ torr.

Durante el desarrollo experimental se probaron distintos arreglos, variando el tipo y la cantidad de los precursores, la temperatura, el gas de arrastre y el flujo en el interior del sistema. La **Tabla 5.1** enlista las principales variaciones que se hicieron a estos parámetros, con los cuáles se obtuvieron diferentes resultados.

Tabla 5.1. Principales parámetros que se variaron en la síntesis por evaporación térmica.

Precursores	MnCO ₃ (Alfa Aesar, 99.9%), MnCO ₃ :GaN (Sigma Aldrich, 99.9%), Mn en piezas (Kurt J. Lesker, 99.95%) Acetato de manganeso (II) (Sigma Aldrich, 98%).
Razones de la mezcla MnCO₃:GaN	90:10, 80:20, 70:30, 50:50
Gas de arrastre	Sin gas, argón (Ar), amoníaco (NH ₃).
Flujo (sccm)	5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0
Temperatura en el centro del sistema (°C)	1400 - 800

5.2. Síntesis de nanovarillas de MnO por el método hidrotérmal

Otra de las metodologías utilizadas en este trabajo de tesis para sintetizar nanovarillas de MnO está basada en el trabajo del grupo de Toufiq (Toufiq et al., 2014), que consiguieron sintetizar nanovarillas de MnO₂ por el método hidrotérmal. Después, se continuó con un tratamiento térmico al producto para reducirlo a

nanovarillas de MnO. La **Figura 5.2** resume la metodología que se siguió para la síntesis hidrotérmal de nanovarillas de MnO₂.

El primer paso para sintetizar las nanovarillas de MnO₂ fue preparar la solución para la reacción hidrotérmal. Se añadió 2.0 g de permanganato de potasio (KMnO₄, Jalmek) a un vaso de precipitado (50 ml) que contenía 40 ml de agua desionizada y se agitó magnéticamente por 20 min. Transcurrido el tiempo, aún en agitación, se añadió a la solución 1 g de persulfato de amonio ((NH₄)₂S₂O₈, Jalmek) y 0.5 ml de ácido nítrico (HNO₃, 64-66%, Fermont), y se agitó ultrasónicamente por otros 15 minutos.

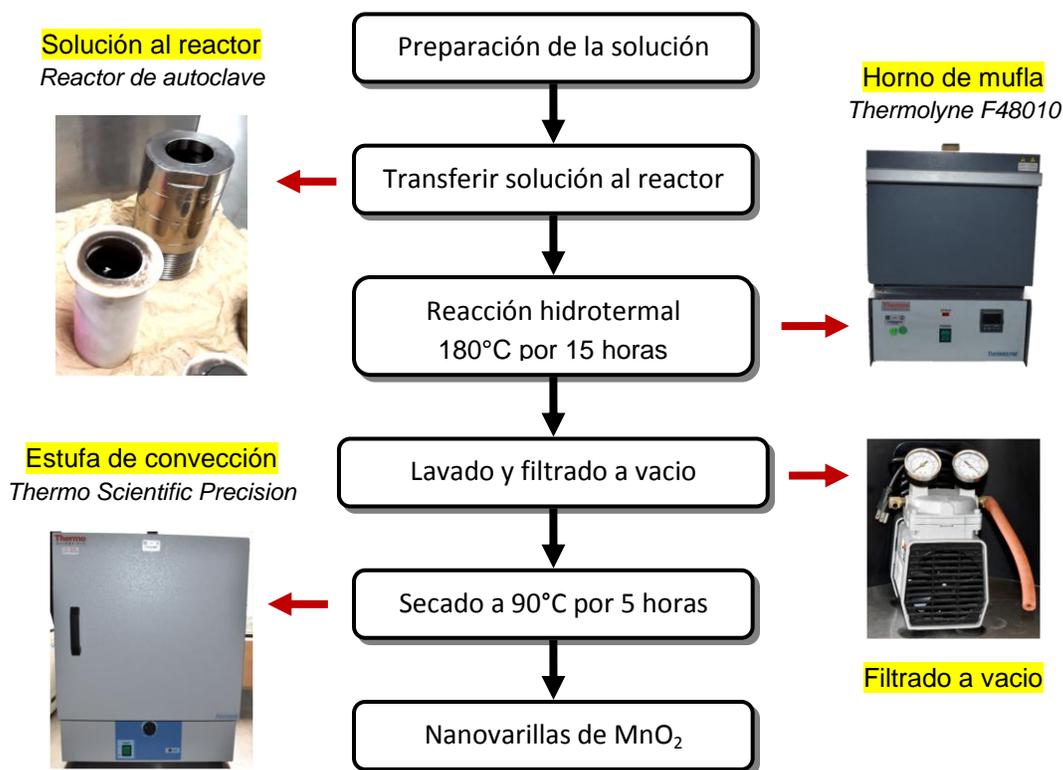


Figura 5.2. Proceso de síntesis hidrotérmal de nanovarillas de MnO₂.

La solución resultante se vertió en el interior de un reactor de autoclave de acero inoxidable de 50 ml. El reactor de autoclave se selló y se introdujo dentro de un horno de mufla de sobremesa (*Thermolyne F48010*) para calcinar la mezcla a 180°C por 15 horas. Después, se extrajo el reactor de autoclave (sin abrir) y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Una vez que el exterior del reactor de autoclave alcanzó la temperatura ambiente, el producto preparado se filtró a vacío, lavando continua, y repetidamente con agua destilada. Posteriormente, el producto, lavado y filtrado, se introdujo dentro de una estufa compacta con convección por gravedad (*Thermo Scientific Precision*) para secarse a 90°C por 5 horas, para recolectar, al finalizar, las nanovarillas de MnO₂.

El último paso fue reducir las nanovarillas de MnO₂ a MnO mediante un tratamiento térmico; para lo que se utilizó el sistema descrito en la sección 2.3.2.1. Se colocaron tres canoas de alúmina a una distancia de 4.5, 5, y 6 cm respecto al centro de la zona de calentamiento, lo que equivale a una temperatura de ~760, 700, 300 °C, respectivamente. El tratamiento térmico tuvo una duración de 3 horas; se encendieron las lámparas calefactoras con voltaje de 34 V, que equivale a una corriente de 7.5 A, y se mantuvo un flujo constante de Ar de 5 sccm.

5.3. Caracterización de las muestras

El tamaño y morfología de los productos resultantes se observó mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión, con un equipo SEM Jeol JIB-4500, operado a 30.0 keV, con filamento de LaB₆; un SEM Hitachi SU-3500, operado a 15.0 keV, con filamento de tungsteno; y un TEM Hitachi, operado a 100

keV, también con filamento de tungsteno. La composición elemental se caracterizó por espectroscopia de energías dispersadas (EDS), incorporada en el SEM Jeol JIB-4500. Finalmente, se analizó la estructura cristalina de los productos por difracción de Rayos-X (DRX), utilizando un difractómetro de Rayos X de polvos Malvern Panalytical Aeris CuK α (40 kV, 15 mA, $\lambda=0.1542$ nm) con un detector PIXcel1D, con un tamaño de paso de 0.021 grados; velocidad de escaneo de 0.1241°/seg; y número total de pasos de 2500.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Nanovarillas de MnO sintetizados por evaporación térmica (ET)

Se realizaron diferentes síntesis por ET, emulando las condiciones del trabajo de tesis doctoral de G. Guzmán (2016), con las cuales obtuvo nanovarillas de MnO. Se observó a simple vista que los sustratos adquirieron una coloración azulada que, de acuerdo a Ghosh (2020), es el color de las nanoestructuras de MnO en la escala macroscópica. Sin embargo, al observar las muestras por SEM (**Figura 6.1**), se verificó que la morfología de los productos que se obtuvieron por ET (sin gas de arrastre), no fue la esperada.

La **Figura 6.1a** corresponde al sustrato más cercano al centro de la zona de calentamiento, es decir, aquel con la mayor temperatura de depósito. Considerando que en el centro del sistema la temperatura de evaporación es $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ a 9 A, la temperatura de depósito en este primer sustrato debe rondar entre $950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$. Se observa sobre la superficie del sustrato una capa de estructuras con dimensiones menores a 100 nm, sin embargo la morfología de

estas no pudo ser definida debido a la baja resolución del SEM con el que se capturó la imagen. Se comprobó por EDS que la composición de estas estructuras es Mn y O.

En las **Figura 6.1b** y **6.1c** se observan cúmulos microscópicos de material y nanoesferas sobre la superficie del sustrato. Estas últimas, probablemente, son puntos donde el material nucleó, pero no hubo crecimiento de la nanovarillas. Lo mismo ocurrió sobre el sustrato observado en la **Figura 6.1d**, con la diferencia de que hay una mayor cantidad de cristalitas.

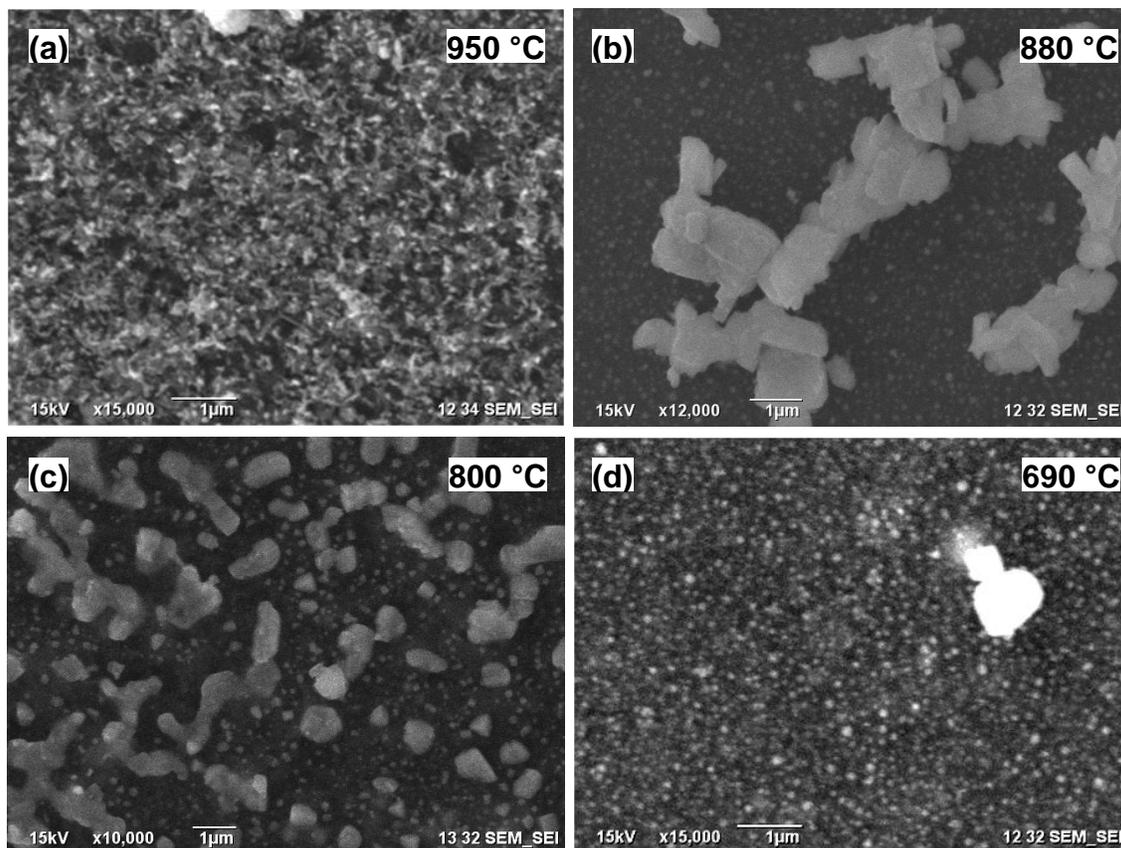


Figura 6.1. Imágenes de SEM de los productos obtenidos por ET, sin gas de arrastre, en donde el material se depósito sobre los sustratos a una temperatura aproximada de (a) 950 °C, (b) 880 °C, (c) 800 °C y (d) 690 °C.

Se modificaron los parámetros de crecimiento y se añadió un flujo constante de 12 sccm de NH_3 . En esta ocasión, sí crecieron nanoestructuras sobre el sustrato, pero su composición es óxido de galio (III), Ga_2O_3 , en lugar de MnO . La **Figura 6.2** muestra la morfología de las nanoestructuras de Ga_2O_3 .

En la **Figura 6.2a** se observa la superficie del sustrato que se colocó en la zona con mayor temperatura de depósito. La superficie está recubierta de puntos donde nucleó el material y se observa el crecimiento de nanovarillas delgadas con diferentes longitudes. En cambio, se observa en la **Figura 6.2b** que la superficie del sustrato está completamente recubierta de estructuras con forma de “cometa”, es decir, una estructura delgada con una esfera en la punta superior. En la sección 6.3 se profundizará el análisis de la morfología, la estructura, y la composición de los nanomateriales de Ga_2O_3 que se obtuvieron por evaporación térmica.

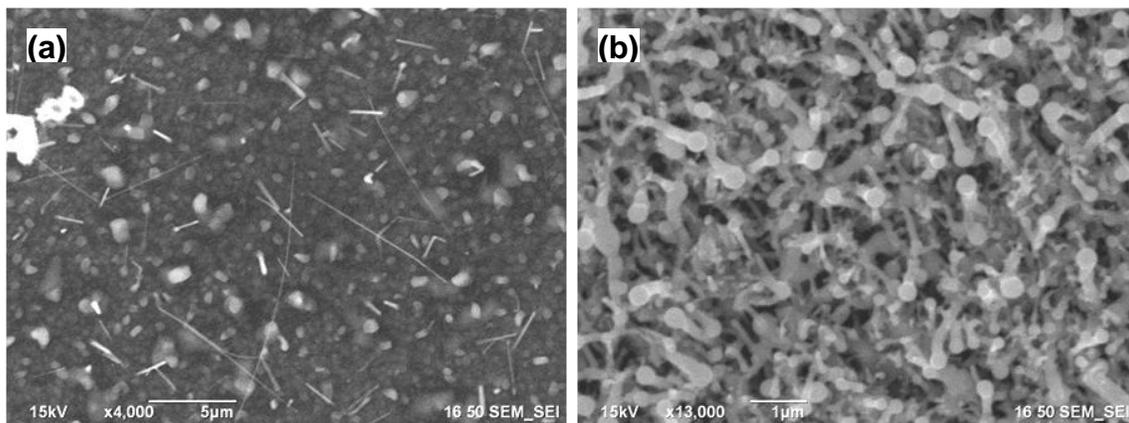


Figura 6.2. Imágenes de SEM de los productos obtenidos por ET, con un flujo de 12 sccm NH_3 , donde la imagen (a) corresponde al sustrato localizado en la zona con mayor temperatura y (b) aquel en la zona de menor temperatura de depósito.

Una temperatura de evaporación elevada es una de las posibles causas de que no crecieran las nanovarillas de MnO . Esto es, que el precursor de Mn

utilizado (MnCO_3) se evaporará demasiado rápido, a consecuencia de su bajo punto de fusión, limitando así la disponibilidad de Mn en fase vapor. La tasa de depósito de la técnica de evaporación térmica es lenta, de modo que si el material precursor se evapora muy rápido, se ve afectada la tasa de crecimiento de la nanoestructura. Se intentó reducir la temperatura de evaporación, sin embargo el sistema de calentamiento, controlado por una fuente de voltaje variable, se volvía inestable al reducir la corriente de las lámparas de tungsteno. Se propone reemplazar las lámparas de tungsteno actuales (500 W) por unas de menor potencia (150 W), así como reemplazar la fuente de voltaje variable por otra que sea más estable a corrientes bajas, en aras de alcanzar una menor temperatura de evaporación.

Otro factor que afecta al crecimiento de las nanovarillas es la elección del material precursor y del catalizador. Este último participa en la fijación o nivelación de las estructuras. Se propone reemplazar el precursor (MnCO_3) por otro, como Mn metálico, en ambiente de O, aunque este requiere de una temperatura de evaporación mayor a la que el sistema actualmente puede alcanzar. También se propone reemplazar el catalizador (Ni/Cr) por Au, con el cual el grupo de Banis (2011) consiguió sintetizar nanovarillas de MnO, utilizando Mn metálico en polvo y un flujo de Ar.

En conclusión, no se obtuvieron nanovarillas de MnO de las dimensiones esperadas por el método de evaporación térmica, haciendo uso de las condiciones y de los precursores utilizados en el trabajo de referencia. Entre las posibles causas se encuentran una temperatura de evaporación muy alta, la elección del

precursor y del catalizador, y las condiciones dentro del sistema, como la presión y el flujo del gas de arrastre. En último lugar, se consiguió sintetizar nanoestructuras de óxido de galio (III), sobre las cuales se hará una descripción más detallada en la sección 6.3.

6.2. Nanovarillas de MnO₂ sintetizadas por el método hidrotérmal

Se consiguió sintetizar nanovarillas de MnO₂ por el método hidrotérmal, replicando la metodología del grupo de Toufiq (Toufiq et al., 2014). La morfología de las nanovarillas se observó por SEM y TEM, y el análisis de su composición y de su estructura cristalina se realizó mediante DRX y EDS, respectivamente.

6.2.1. Análisis estructural por DRX

El análisis estructural de las nanovarillas de MnO₂ se realizó por Difracción de Rayos X (DRX). La **Figura 6.3a** muestra el patrón de difracción, en el cual los picos predominantes se localizan en los valores 2θ : 12.75°, 18.09°, 25.7°, 28.7°, 37.59°, 41.04°, 41.95°, 49.86°, 56.23°, 60.23°, 65.34°, 69.64°, y 72.38°; que se atribuyen a los planos cristalinos (110), (200), (220), (310), (211), (420), (301), (411), (600), (002), (521), (541), y (312), respectivamente. Estos picos de difracción están indexados como la fase α -MnO₂, la cual tiene una estructura tetragonal, tipo Holandita, con grupo espacial I4/m (JCPDS-044-0141). Esta estructura está formada por cadenas dobles de octaedros MnO₆, unidas por los vértices, que crean túneles cuadrados, tal como muestra la **Figura 6.3b**.

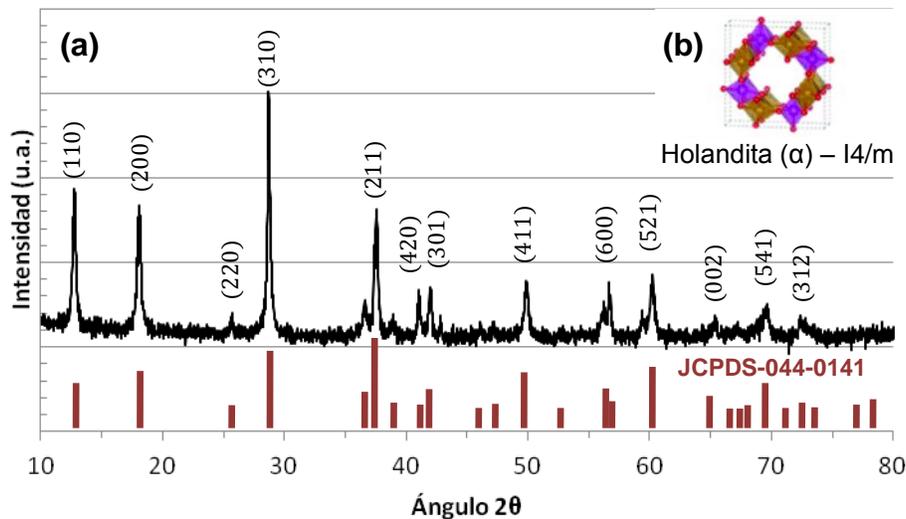


Figura 6.3. Patrón DRX de las nanovarillas sintetizadas por el método hidrotérmal; indexado como α -MnO₂, con parámetros de red teóricos $a = b = 0.7165 \text{ nm}$ y $c = 0.2925 \text{ nm}$ (JCPDS-044-0141).

La ausencia de otros picos característicos en el patrón de difracción, y el hecho de que los picos característicos estén bien definidos, son señales de que la fase predominante en las nanovarillas es la fase α -MnO₂, y que esta es de alta calidad cristalina.

6.2.2. Análisis de la composición por EDS

Se analizó la composición elemental de las nanovarillas de α -MnO₂ por EDS, acoplado al SEM. El espectro de EDS, como muestra la **Figura 6.4**, revela que las nanovarillas están mayormente compuestas de Mn y O, junto a algunos picos que indican la presencia de K y S. Es probable que estos dos últimos elementos provengan de los precursores, KMnO₄ y (NH₄)₂S₂O₈, utilizados para la síntesis de las nanovarillas, los cuales se podrían eliminar con un tratamiento térmico. Sin embargo, estos no afectan a la morfología ni a la estequiometría esperada, tal como lo demuestra el análisis de composición y morfológico.

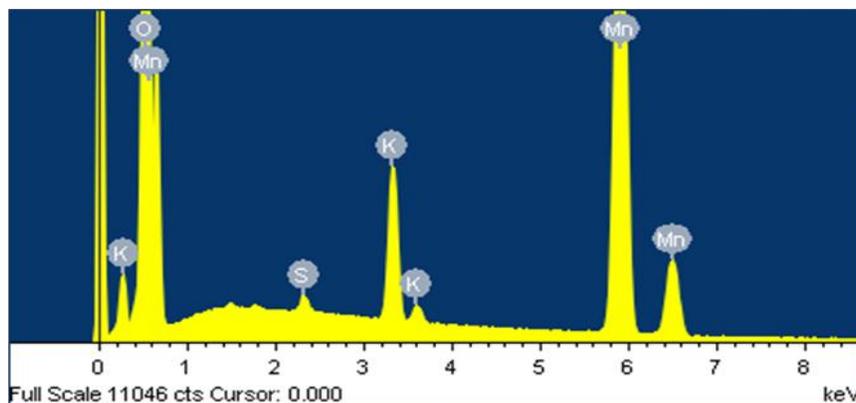


Figura 6.4. Espectro de EDS de las nanovarillas de α -MnO₂.

La **Tabla 6.1** muestra el análisis cuantitativo efectuado por EDS, mediante el cual se determina el porcentaje en peso (% peso) y el porcentaje atómico (% atómico) de cada elemento, dentro del volumen de interacción del haz de electrones con la muestra. Con este análisis, se detectó que el porcentaje atómico de S es de 0.48%, y el de K es 4.88%, ambos muy por debajo de los porcentajes de Mn (45.43%) y O (49.23%). Este resultado coincide con el resultado de DRX, de modo que el producto es predominantemente Mn y O en la fase α -MnO₂.

Tabla 6.1. Resultados del análisis cuantitativo por EDS, señalando el % en peso y % atómico de cada elemento de la composición de las nanoestructuras de α -MnO₂.

Elemento	% Peso	% Atómico
S	0.42	0.45
K	5.47	4.88
Mn	71.53	45.43
O	22.58	49.23
Totales	100.00	

La fase $\alpha\text{-MnO}_2$ tiene una estructura tipo holandita, que se caracteriza por tener túneles cuadrados parcialmente ocupados por cationes mono o divalentes; entonces es posible que la medición de K se deba a cationes K^+ incorporados en los túneles de la estructura (Curia, 2010). Sin embargo, debido a que no hay señal del K ni del S en el patrón de difracción de DRX, también es probable que el K y el S sean solo contaminantes en el producto.

6.2.3. Análisis de la morfología por SEM y TEM

La morfología de las nanovarillas sintetizadas por el método hidrotermal fue observada por SEM y TEM. La **Figura 6.5a** muestra una imagen de SEM del producto sintetizado, a 19,000x, donde se observa a un denso grupo de nanovarillas de diferente longitud y diámetro. Las observaciones con TEM (**Figura 6.5b**) muestran con mayor detalle la morfología de las nanovarillas, las cuales tienen puntas afiladas y su diámetro varía entre 20–100 nm. Además, tienen longitudes en el orden de micras.

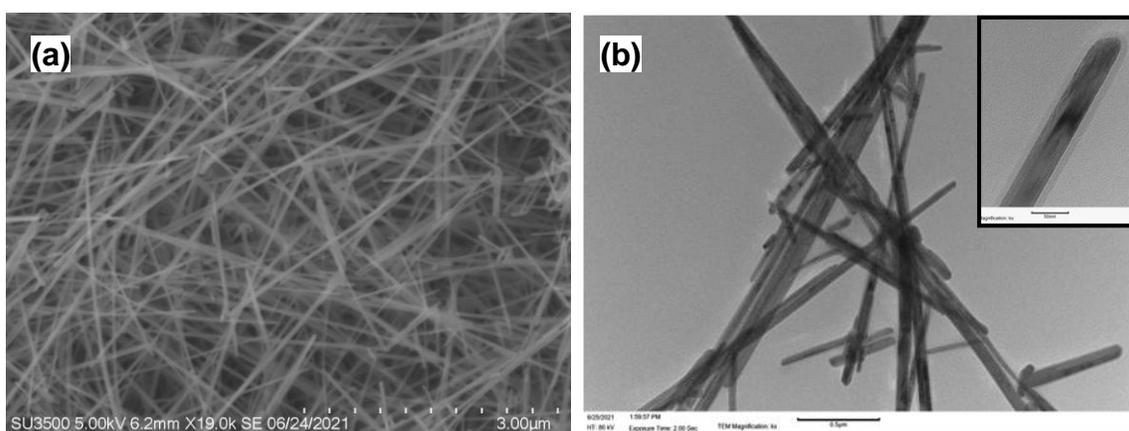


Figura 6.5. (a) Imagen de SEM con magnificación 19,000x de las nanovarillas de $\alpha\text{-MnO}_2$, preparadas mediante síntesis hidrotermal. (b) Imagen de TEM de un grupo de nanovarillas con diámetros entre 20-100 nm. En el inset se observa la punta de una nanovarilla de MnO_2 con un diámetro de aproximadamente 42 nm.

Mediante el análisis estructural, se identificó al material con la fase α - MnO_2 , con una estructura tipo holandita y grupo espacial $I4/m$; los picos del patrón de DRX, asociados a los planos cristalinos, están bien definidos e indican que la estructura de las nanovarillas es de alta calidad cristalina. Finalmente, se observó la morfología de las nanovarillas por SEM y TEM; su diámetro varía entre 20-100 nm, y su longitud es de orden micrométrico, por lo que el método hidrotérmal es eficiente para la obtención de la fase α - MnO_2 .

6.2.4. Resultados del tratamiento térmico a las nanovarillas de α - MnO_2

La **Figura 6.6** muestra los patrones de difracción de las nanovarillas de α - MnO_2 , antes y después de realizar el tratamiento térmico.

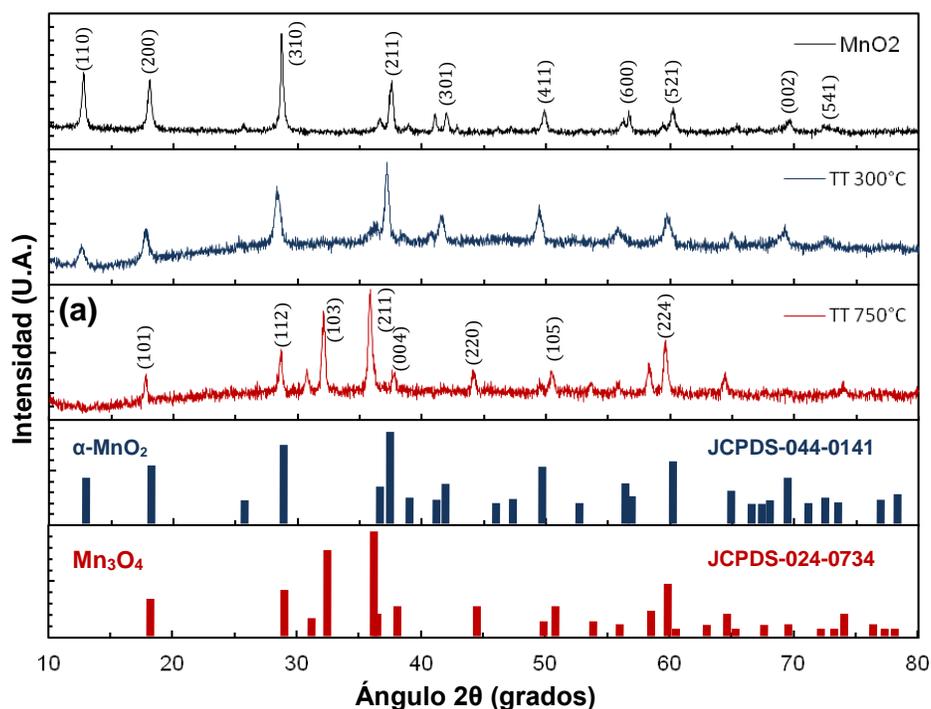


Figura 6.6. Patrón DRX de las nanovarillas de α - MnO_2 (JCPDS-044-014), (a) antes, y después del tratamiento térmico a (b) 300 °C y (c) a 760 °C. Se obtuvo un cambio de fase a la espinela Mn_3O_4 (JCPDS-024-0734) tras un tratamiento térmico a 760 °C con flujo de Ar por 3 horas.

Los resultados de la DRX muestran que hubo un cambio de fase después del tratamiento térmico a 760°C. Los principales picos de difracción observados corresponden a los planos cristalinos (101), (112), (103), (211), (004), (220), (105), y (224), respectivamente, los cuales se asignan a la fase espinela Mn_3O_4 (JCPDS 024-0734), con una estructura monoclinica y grupo espacial C2/m. La obtención de la fase Mn_3O_4 en lugar de la fase MnO se atribuye a la presencia de oxígeno residual en el interior del horno donde se hizo el tratamiento térmico.

6.3. Resultados adicionales: nanoestructuras de óxido de Galio (Ga_2O_3)

Como se mencionó en la sección 6.1, se obtuvieron nanoestructuras de óxido de galio (III), Ga_2O_3 , mediante evaporación térmica. Obtener este material no formaba parte de los objetivos de este trabajo de tesis; sin embargo, se consiguió sintetizar estructuras con diferentes morfologías en repetidas ocasiones, por lo que se decidió reportarlo como parte de los resultados experimentales.

6.3.1. Análisis estructural por DRX

Se analizó la estructura cristalina del material mediante DRX. De acuerdo al patrón de difracción, **Figura 6.7**, los principales picos de difracción se asignan a los planos cristalinos (004), (-104), (200), (11-1), (111), (104), (113), (11-3), (21-1), (006), (211), (015), (31-3), (311), (020), (40-2), y (12-2), respectivamente, los cuales se asignan a la fase β - Ga_2O_3 (PDF-041-1103). Esta fase de óxido de galio (III) tiene estructura monoclinica, con grupo espacial c2/m, y parámetros de red teóricos $a = b = 0.6414$ nm y $c = 0.5876$ nm. Los iones de óxido tienen un acomodo

de empaquetamiento compacto cúbico, distorsionado, donde los átomos de Ga ocupan sitios tetraedrales y octaedrales (L. Li et al., 2012).

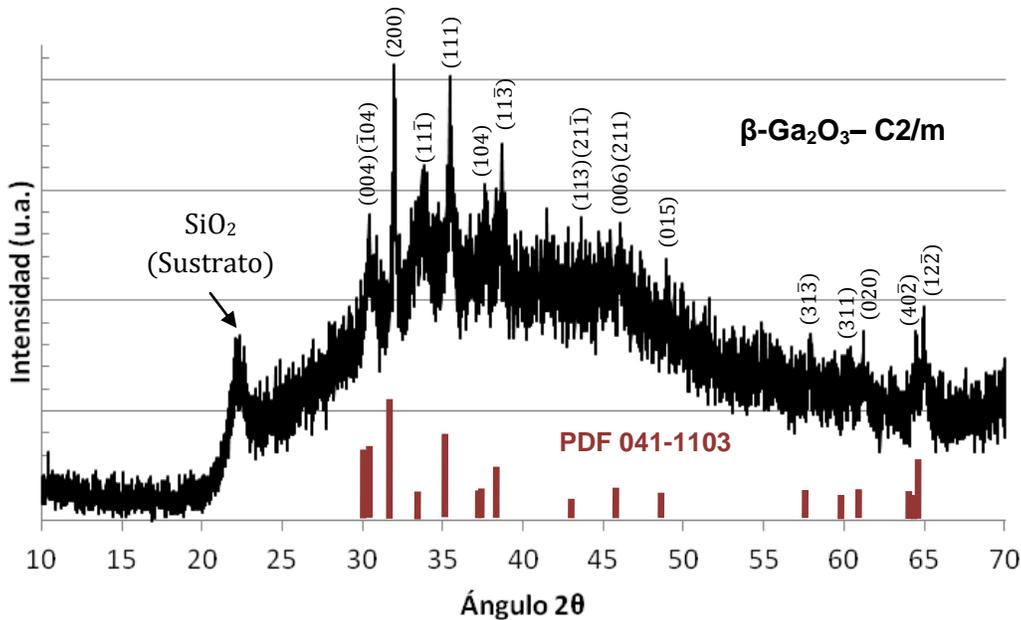


Figura 6.7. Patrón DRX de las nanoestructuras de óxido de galio, sintetizadas por evaporación térmica; se indexó al material como la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, con parámetros de red teóricos $a = b = 0.6414 \text{ nm}$ y $c = 0.5876 \text{ nm}$ (PDF-041-1103).

Dado que los picos de difracción concuerdan con los planos cristalinos de la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (PDF-041-1103), se concluye que las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sintetizadas por evaporación térmica son de alta calidad cristalina.

6.3.2. Análisis de composición por EDS

La composición de las nanoestructuras de óxido de manganeso se estudió mediante EDS, acoplado al SEM. La **Figura 6.8** muestra el espectro de EDS, que revela que las nanoestructuras están mayormente compuestas por galio y oxígeno, lo que descarta la presencia de impurezas de otros elementos.

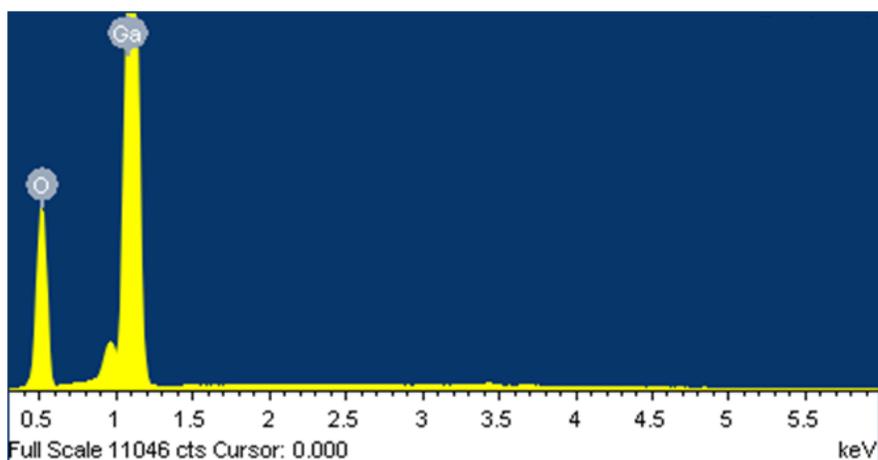


Figura 6.8. Espectro de EDS de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

La **Tabla 6.2** muestra los resultados del análisis cuantitativo realizado a las muestras por EDS. Con base en el porcentaje atómico, el galio representa el 40.0% de la composición de la muestra, mientras el oxígeno el 60.00%; resultado que coincide con la estequiometría del Ga_2O_3 .

Tabla 6.2. Resultados del análisis cuantitativo por EDS, señalando el % en peso y % atómico de cada elemento de la composición de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Elemento	%Peso	%Atómico
Ga K	74.39	40.00
O	25.61	60.00
Totales	100.00	

A partir de los resultados del análisis de composición, se concluye que las nanoestructuras están compuestas de galio y oxígeno, sin impurezas de elementos ajenos, y que la relación atómica del Ga y el O, coincide con la estequiometría de la fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

6.3.3. Análisis morfológico por SEM

La morfología general de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ se observó con SEM. La **Figura 6.9** muestra imágenes de las tres principales estructuras que se obtuvieron: micro y nano estructuras tipo “cometa”, nanovarillas, y nanoesferas. En la **Figura 6.9a** se observa la superficie del sustrato completamente recubierta por microestructuras con forma de “cometa”, es decir, una estructura alargada con una esfera en la punta. En la **Figura 6.9b** se observa con mayor detalle la forma de “cometa” característica de este tipo de estructuras. Se encontró que el diámetro de la punta varía de 2 a 0.1 μm , mientras la longitud es del orden de micrómetros.

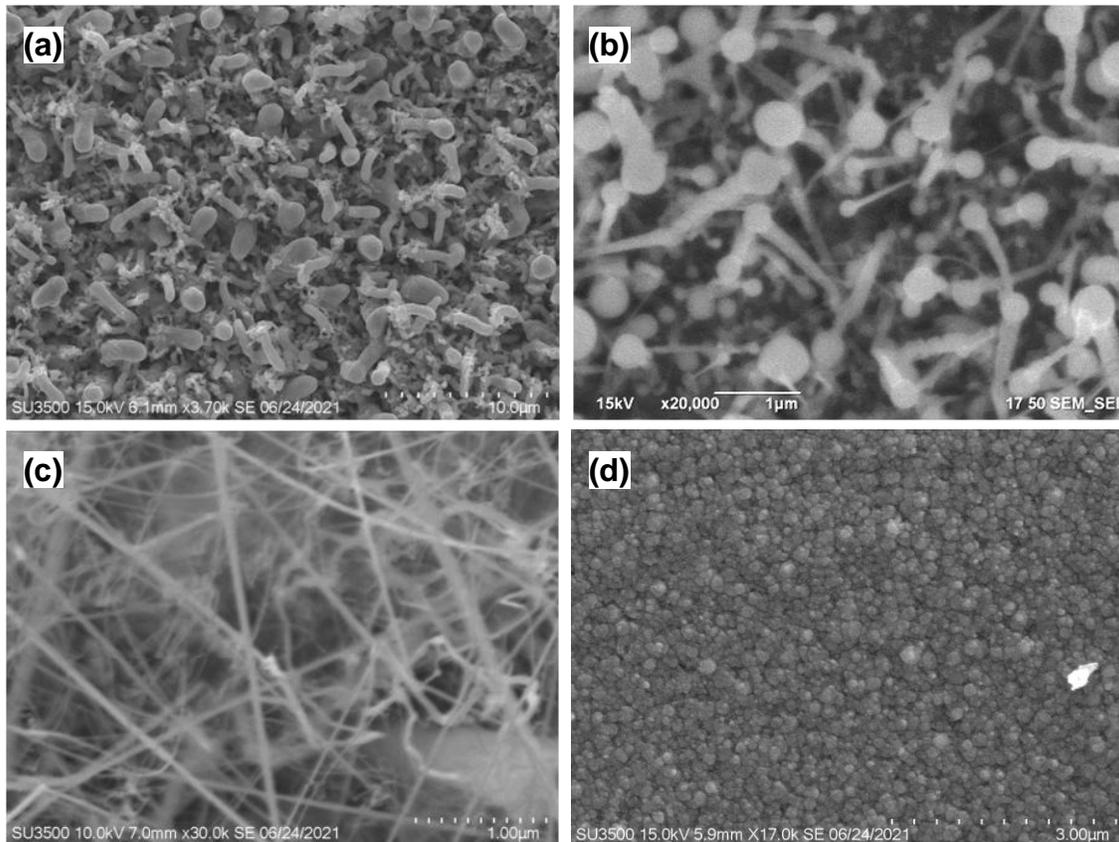


Figura 6.9. Imágenes de SEM de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, sintetizadas por evaporación térmica. (a-b) Micro y nanoestructuras tipo “cometa”; (c) nanovarillas; (d) nanoesferas.

También se obtuvieron nanovarillas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, como lo muestra la **Figura 6.9c**. Las nanovarillas recubren al sustrato, formando densas aglomeraciones; su diámetro aproximado varía de 20 a 90 nm, y su longitud es, en general, de varios micrómetros. Finalmente, en la **Figura 6.9d**, se observa al sustrato completamente recubierto por nanoesferas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, las cuales forman una película delgada con superficie rugosa.

Las estructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ previamente descritas, se sintetizaron por evaporación térmica, tras la optimización de varios parámetros de crecimiento, entre los que destacan: la temperatura de depósito, el flujo del gas de arrastre, y la distancia entre el sustrato y el material precursor. Sin embargo, se observó que la morfología es mayormente afectada por la temperatura de depósito, debido a que se obtuvieron dos o más tipos de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bajo las mismas condiciones, salvo la ubicación del sustrato, que está directamente relacionada a la temperatura de depósito.

Sería interesante, como trabajo a futuro, estudiar los parámetros de la síntesis por evaporación térmica que influyen en la morfología de las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, en aras de establecer una metodología de síntesis que permita obtener de manera selectiva el tipo de nanoestructura de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Además, se podría estudiar el efecto que tendría en sus propiedades físicas la incorporación del Mn como impureza; ya que en trabajos previos (Guzmán, 2016) se ha impurificado a nanovarillas de GaN con Mn, y se observó que este tipo de impureza favorece la generación de defectos tipo Vacancia de Ga, y que este tipo de defecto tiene participación en la generación de ferromagnetismo en el GaN.

7. CONCLUSIONES

Se efectuaron diferentes síntesis por evaporación térmica para obtener nanovarillas de MnO. Se observaron diferentes estructuras, sin embargo, la resolución del SEM no permitió observar la morfología exacta. Se piensa que las condiciones de temperatura y la elección del precursor no satisficieron las condiciones necesarias para la formación de nanovarillas de las dimensiones esperadas.

Se sintetizaron nanovarillas de óxido de manganeso (IV), MnO₂, por el método hidrotermal. Se identificó por DRX la fase α -MnO₂ con una estructura tipo holandita y grupo espacial I4/m, y se verificó la alta calidad cristalina del producto. Se obtuvo un cambio de fase de α -MnO₂ a la espinela Mn₃O₄ mediante un tratamiento térmico a 780 °C.

Finalmente, se obtuvieron nanoestructuras de óxido de galio (III), Ga₂O₃, mediante evaporación térmica. Se observaron tres tipos de nanoestructura: nano “cometas”, nanovarillas, y nanoesferas. Se identificó por DRX a la fase β -Ga₂O₃, con estructura monoclinica y grupo espacial c2/m.

8. TRABAJO FUTURO

Se planea reacondicionar el sistema de evaporación térmica para repetir la síntesis de nanovarillas de MnO, bajo nuevas condiciones. Se propone reducir la temperatura de evaporación al sustituir las lámparas calefactoras actuales (500 W) por unas de menor potencia (150 W), y reemplazar la fuente de voltaje variable por

otra más estable a corriente baja. Además, se intentaría utilizar otros precursores, como Mn metálico (Banis et al., 2011) o MnCl_2 (Na et al., 2005), y recubrir el sustrato con otros catalizadores, como Au, o el mismo SiO_2 .

Se pretende también repetir el tratamiento térmico a las nanovarillas de $\alpha\text{-MnO}_2$, modificando las condiciones para evitar que el producto se oxide en lugar de reducirse a MnO. También, se desea estudiar las propiedades magnéticas de las nanovarillas de MnO sintetizadas mediante ambas técnicas (ET e hidrotermal), y comprobar el comportamiento ferromagnético a nanoescala.

Se planea desarrollar una metodología que permita obtener, de manera selectiva, diferentes morfologías de nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, por la técnica de evaporación térmica. Asimismo, se intentará incorporar impurezas de Mn a las nanoestructuras de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, para estudiar los efectos de estas en las propiedades físicas del material, particularmente si los defectos generados por la impurificación tiene participación en la generación de ferromagnetismo.

9. REFERENCIAS

- Arribas, V. (2012). *Formación de nanoestructuras de silicio por evaporación térmica y pulverización catódica* [Tesis de licenciatura]. Univeritat Autònoma de Barcelona.
- Augustin, M., Fenske, D., Bardenhagen, I., Westphal, A., Knipper, M., Plaggenborg, T., Kolny-Olesiak, J., & Parisi, J. (2015). Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6, 47-59. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.6>

- Banis, M. N., Zhang, Y., Banis, H. N., Li, R., Sun, X., Jiang, X., & Nikanpour, D. (2011). Controlled synthesis and characterization of single crystalline MnO nanowires and Mn–Si oxide heterostructures by vapor phase deposition. *Chemical Physics Letters*, 501(4-6), 470-474. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.11.078>
- Burton, B. B., Fabreguette, F. H., & George, S. M. (2009). Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and H₂O. *Thin Solid Films*, 517(19), 5658-5665. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.050>
- Chang, Y. Q., Yu, D. P., Wang, Z., Long, Y., Zhang, H. Z., & Ye, R. C. (2005). Fabrication and abnormal magnetic properties of MnO nanoparticles via vapor phase growth. *Journal of Crystal Growth*, 281(2-4), 678-682. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2005.05.033>
- Chen, S., Shi, Y., Wang, Y., Shang, Y., Xia, W., & Yang, H. Y. (2019). An all manganese-based oxide nanocrystal cathode and anode for high performance lithium-ion full cells. *Nanoscale Advances*, 1(5), 1714-1720. <https://doi.org/10.1039/C9NA00003H>
- Cheng, H., & Scott, K. (2011). Selection of oxygen reduction catalysts for rechargeable lithium–air batteries—Metal or oxide? *Applied Catalysis B: Environmental*, 108-109, 140-151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.021>
- Curia, M. V. (2010). *Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de La Plata]. <https://doi.org/10.35537/10915/2681>
- Feng, Q., Kanoh, H., & Ooi, K. (1999). Manganese oxide porous crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 9(2), 319-333. <https://doi.org/10.1039/a805369c>
- Fernández-García, M., & Rodríguez, J. A. (2011). Metal Oxide Nanoparticles. En R. A. Scott (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* (p. eibc0331). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc0331>

- Ghosh, M., Biswas, K., Sundaresan, A., & Rao, C. N. R. (2006). MnO and NiO nanoparticles: Synthesis and magnetic properties. *J. Mater. Chem.*, *16*(1), 106-111. <https://doi.org/10.1039/B511920K>
- Ghosh, S. K. (2020). Diversity in the Family of Manganese Oxides at the Nanoscale: From Fundamentals to Applications. *ACS Omega*, *5*(40), 25493-25504. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03455>
- Giordani, V., Freunberger, S. A., Bruce, P. G., Tarascon, J.-M., & Larcher, D. (2010). H₂O₂ Decomposition Reaction as Selecting Tool for Catalysts in Li-O₂ Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, *13*(12), A180. <https://doi.org/10.1149/1.3494045>
- Gu, X., Yue, J., Li, L., Xue, H., Yang, J., & Zhao, X. (2015). General Synthesis of MnOx (MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO) Hierarchical Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes. *Electrochimica Acta*, *184*, 250-256. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.037>
- Guzmán, G. (2012). *Síntesis por depósito físico de vapor y catodoluminiscencia de nanohilos de β-Ga₂O₃ y GaN* [Tesis de Doctorado en Ciencias]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Guzmán, G. (2016). *Semiconductores magnéticos diluidos basados en nanohilos de GaN* [Tesis de Doctorado en Ciencias]. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Indra, A., Menezes, P. W., Zaharieva, I., Baktash, E., Pfrommer, J., Schwarze, M., Dau, H., & Driess, M. (2013). Active Mixed-Valent MnOx Water Oxidation Catalysts through Partial Oxidation (Corrosion) of Nanostructured MnO Particles.

Angewandte Chemie International Edition, 52(50), 13206-13210.

<https://doi.org/10.1002/anie.201307543>

Jin, K., Chu, A., Park, J., Jeong, D., Jerng, S. E., Sim, U., Jeong, H.-Y., Lee, C. W., Park, Y.-S., Yang, K. D., Kumar Pradhan, G., Kim, D., Sung, N.-E., Hee Kim, S., & Nam, K. T. (2015). Partially Oxidized Sub-10 nm MnO Nanocrystals with High Activity for Water Oxidation Catalysis. *Scientific Reports*, 5(1), 10279. <https://doi.org/10.1038/srep10279>

Kapteijn, F., Singoredjo, L., Andreini, A., & Moulijn, J. A. (1994). Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3(2-3), 173-189. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(93\)E0034-9](https://doi.org/10.1016/0926-3373(93)E0034-9)

Lee, G. H., Huh, S. H., Jeong, J. W., Choi, B. J., Kim, S. H., & Ri, H.-C. (2002). Anomalous Magnetic Properties of MnO Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, 124(41), 12094-12095. <https://doi.org/10.1021/ja027558m>

Li, J. (2016). The electronic, structural and magnetic properties of La_{1-1/3}Sr_{1/3}MnO₃ film with oxygen vacancy: A first principles investigation. *Scientific Reports*, 6(1), 22422. <https://doi.org/10.1038/srep22422>

Li, L., Wei, W., & Behrens, M. (2012). Synthesis and characterization of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation. *Solid State Sciences*, 14(7), 971-981. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.04.037>

Liu, C., Shi, J.-W., Gao, C., & Niu, C. (2016). Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃: A review. *Applied Catalysis A: General*, 522, 54-69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.023>

- Liu, X., Chen, C., Zhao, Y., & Jia, B. (2013). A Review on the Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Applications on Lithium-Ion Batteries. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2013/736375>
- Mellan, T. A., Maenetja, K. P., Ngoepe, P. E., Woodley, S. M., Catlow, C. R. A., & Grau-Crespo, R. (2013). Lithium and oxygen adsorption at the β -MnO₂ (110) surface. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(47), 14879. <https://doi.org/10.1039/c3ta13559d>
- Miao, L., Wang, J., & Zhang, P. (2019). Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde. *Applied Surface Science*, 466, 441-453. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.031>
- Mukherjee, S., Yang, H. D., Pal, A. K., & Majumdar, S. (2012). Magnetic properties of MnO nanocrystals dispersed in a silica matrix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(9), 1690-1697. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.12.020>
- Na, C. W., Han, D. S., Kim, D. S., Park, J., Jeon, Y. T., Lee, G., & Jung, M.-H. (2005). Ferromagnetism of MnO and Mn₃O₄ nanowires. *Applied Physics Letters*, 87(14), 142504. <https://doi.org/10.1063/1.2061849>
- Pandey, B. K., Shahi, A. K., & Gopal, R. (2013). Synthesis, optical properties and growth mechanism of MnO nano structures. *Applied Surface Science*, 283, 430-437. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.126>
- Rahaman, H., Laha, R. M., Maiti, D. K., & Ghosh, S. K. (2015). Fabrication of Mn₂O₃ nanorods: An efficient catalyst for selective transformation of alcohols to aldehydes. *RSC Advances*, 5(43), 33923-33929. <https://doi.org/10.1039/C5RA02504D>

- Röllin, H. B., & Nogueira, C. M. C. A. (2011). Manganese: Environmental Pollution and Health Effects. En *Encyclopedia of Environmental Health* (pp. 617-629). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52272-6.00540-7>
- Schladt, T. D., Schneider, K., Shukoor, M. I., Natalio, F., Bauer, H., Tahir, M. N., Weber, S., Schreiber, L. M., Schröder, H. C., Müller, W. E. G., & Tremel, W. (2010). Highly soluble multifunctional MnO nanoparticles for simultaneous optical and MRI imaging and cancer treatment using photodynamic therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 20(38), 8297. <https://doi.org/10.1039/c0jm01465f>
- Sun, Q., Wang, Z., Zhang, Z., Yu, Q., Qu, Y., Zhang, J., Yu, Y., & Xiang, B. (2016). Rational Design of Graphene-Reinforced MnO Nanowires with Enhanced Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(10), 6303-6308. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00122>
- Toufiq, A. M., Wang, F., Javed, Q., Li, Q., & Li, Y. (2014). Hydrothermal synthesis of MnO₂ nanowires: Structural characterizations, optical and magnetic properties. *Applied Physics A*, 116(3), 1127-1132. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-8195-0>
- Wang, J.-G., Zhang, C., Jin, D., Xie, K., & Wei, B. (2015). Synthesis of ultralong MnO/C coaxial nanowires as freestanding anodes for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(26), 13699-13705. <https://doi.org/10.1039/C5TA02440D>
- Wang, S., Dong, Y., Cao, F., Li, Y., Zhang, Z., & Tang, Z. (2020). Conversion-Type MnO Nanorods as a Surprisingly Stable Anode Framework for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 30(19), 2001026. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001026>

- Xiao, J., Wan, L., Wang, X., Kuang, Q., Dong, S., Xiao, F., & Wang, S. (2014). Mesoporous Mn₃O₄-CoO core-shell spheres wrapped by carbon nanotubes: A high performance catalyst for the oxygen reduction reaction and CO oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(11), 3794. <https://doi.org/10.1039/c3ta14453d>
- Yang, G., & Park, S.-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials*, 12(7), 1177. <https://doi.org/10.3390/ma12071177>
- Yang, Z., Zhang, Y., Zhang, W., Wang, X., Qian, Y., Wen, X., & Yang, S. (2006). Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(3), 679-684. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.028>
- Ye, Z., Giraudon, J.-M., De Geyter, N., Morent, R., & Lamonier, J.-F. (2018). The Design of MnO_x Based Catalyst in Post-Plasma Catalysis Configuration for Toluene Abatement. *Catalysts*, 8(2), 91. <https://doi.org/10.3390/catal8020091>
- Zhang, W., Sheng, J., Zhang, J., He, T., Hu, L., Wang, R., Mai, L., & Mu, S. (2016). Hierarchical three-dimensional MnO nanorods/carbon anodes for ultralong-life lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(43), 16936-16945. <https://doi.org/10.1039/C6TA06933A>
- Zhao, Z., Bao, J., Fu, C., Lei, M., & Cheng, J. (2017). Controllable Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures from 0-D to 3-D and Mechanistic Investigation of Internal Relation between Structure and T_1 Relaxivity. *Chemistry of Materials*, 29(24), 10455-10468. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04100>