# EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DEL DOPAJE CON COBALTO EN NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE INDIO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

JOSIAS DAVID RAMOS RIVERO

DIRECTOR: M.Sc, Dr. JAILES JOAQUÍN BELTRÁN JIMÉNEZ

> UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS PROGRAMA DE QUÍMICA MONTERÍA 2021

# EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DEL DOPAJE CON COBALTO EN NANOPARTICULAS DE ÓXIDO DE INDIO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Monografía presentada como requisito parcial para optar al título de Químico

Presentado por JOSIAS DAVID RAMOS RIVERO

# DIRECTOR: M.Sc, Dr. JAILES JOAQUÍN BELTRÁN JIMÉNEZ

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS PROGRAMA DE QUÍMICA MONTERÍA 2021

# AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, Alfredo Ramos y Maritza Rivero, por apoyarme en todo y por darme una voz de aliento cada vez que lo necesitaba; a ellos quiero dedicarle este logro. De igual forma, agradezco a mis amigos y compañeros de la universidad por sus consejos y el respaldo que recibí de cada uno de ellos.

Un agradecimiento muy especial a mi director Jailes Joaquín Beltrán Jiménez, quien siempre estuvo atento a todas mis dudas, compartió sus conocimientos, fue paciente y siempre tuvo la mejor actitud, dando ejemplo de trabajo en equipo y siendo parte indispensable en la realización de este trabajo.

Por último, quiero agradecerles a todos los profesores de la Universidad de Córdoba que de una u otra forma dejaron un legado en mí y gracias a sus enseñanzas hoy me convierto en químico.

#### **RESUMEN.**

El óxido de indio es un semiconductor tipo *n*, debido a las vacancias de oxígeno que presenta, perteneciente al grupo de los óxidos semiconductores transparentes (TCO, Transparent Conducting Oxide), los cuales se caracterizan por poseer una elevada conductividad eléctrica y una buena transparencia dentro del espectro visible con intervalos de energía prohibida anchos, típicamente del orden de 3 - 4 eV. La combinación de estas características, hacen al In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> un material de gran importancia en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, principalmente como electrodos transparentes en celdas solares, sensores de gas, fotodetectores, pantallas planas y/o táctiles o dispositivos emisores de luz orgánicos. Cuando el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se dopa con cobalto u otros metales de transición diferentes pueden ocurrir cambios en sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas y puede ser más activo cuando se utiliza como catalizador, más sensible y selectivo como sensor de gases y más propicio para catálisis.

El principal objetivo de esta monografía es hacer una rigurosa revisión bibliográfica para estudiar el efecto del cobalto sobre las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de  $In_2O_3$  cuando se dopa con cobalto. La presente monografía consiste de cuatro capítulos. En el Capítulo 1 se estudian los principales conceptos de materiales semiconductores; en el Capítulo 2 se describe los principales métodos por vía húmeda para la síntesis de nanopartículas de  $In_2O_3$  dopado con cobalto, y las principales técnicas para caracterizar sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas; en el Capítulo 3 se presenta las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del  $In_2O_3$  sin dopar y en el Capítulo 4 se hace énfasis en el efecto de cobalto en las propiedades del  $In_2O_3$  ya mencionadas.

Dentro de la revisión bibliográfica se ha encontrado que la brecha de banda del óxido de indio sin dopar aumenta a medida que disminuye el tamaño de la partícula y que puede presentar un comportamiento ferromagnético cuando el tamaño de partícula es bastante reducido, presumiblemente a que el número creciente de vacantes de oxígeno y defectos intrínsecos superficiales parecen estabilizarse con la disminución del tamaño. El efecto del cobalto en la estructura cristalina del  $In_2O_3$  tiende a disminuir su parámetro de red, debido a

la diferencia entre los radios iónicos del  $In^{3+}$  y, principalmente, del  $Co^{2+}$  aumentando los defectos intrínsecos; como vacancias de oxígeno requeridas para la electroneutralidad de carga. La introducción de cobalto en el  $In_2O_3$  normalmente disminuye el ancho de banda prohibida, aumentando su transparencia en el espectro visible. La disminución de la brecha de banda del  $In_2O_3$  ocasionado por el cobalto fue regularmente atribuida a las interacciones de intercambio entre los electrones de los orbitales sp del óxido y los electrones d localizados de los iones  $Co^{2+}$ . Por último, en las muestras de óxido de indio dopado con cobalto que presentaban un acoplamiento ferromagnético, el aumento en las vacancias de oxígeno y defectos superficiales ocasionadas por los iones cobalto, fue la teoría más común para explicar este comportamiento.

**Palabras claves:** Óxido de indio, dopaje, cobalto, propiedades estructurales, propiedades ópticas, propiedades magnéticas.

# Tabla de Contenido

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.2 Objetivos específicos.	3
DESARROLLO DEL TEMA	4
3.1 CAPÍTULO I: CONCEPTOS BÁSICOS DE MAT	TERIALES
SEMICONDUCTORES.	4
3.1.1 Semiconductores	4
3.1.1.1 Semiconductores intrínsecos	7
3.1.1.2 Semiconductores extrínsecos	7
3.1.2 Óxidos semiconductores	9
3.1.3 Óxido de indio	10
3.2 CAPÍTULO II: GENERALIDADES DE MÉTODOS DE PREPARA	CIÓN DE
NANOPARTÍCULAS DE In2O3 Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	15
3.2.1 Métodos para la preparación de nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
3.2.1.1 Método sol-gel.	16
3.2.1.2 Método de co-precipitación.	20
3.2.1.3 Método hidrotermal	22
3.2.2 Técnicas de caracterización	24
3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	24
3.2.2.2 UV-VIS-Reflectancia difusa	
3.2.2.3 Caracterización magnética	
3.3 CAPÍTULO III: PROPIEDADES ESTRUCTURALES ÓPT	ICAS Y
MAGNÉTICAS DEL In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

REFI	ERENC	CIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
4 (	CONCI	USIONES	68
	3.4.1.	3 Propiedades magnéticas	61
	3.4.1.	2 Propiedades ópticas	58
	3.4.1.	1 Propiedades estructurales	53
I	n <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		53
3	3.4.1	Efectos del Co en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas d	lel
3.4	CA	PÍTULO IV: ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON COBALTO (In2O3:Co)	53
3	3.3.3	Propiedades magnéticas	48
3	3.3.2	Propiedades ópticas	46
3	3.3.1	Propiedades estructurales.	45

# Índice de Figuras

Figura 1. Formación de bandas energéticas en <i>N</i> átomos interactuantes
Figura 2. Intervalo de bandas de un conductor, semiconductor y un aislante
Figura 3. BC, $Eg$ y BV de un semiconductor. El número de los electrones en la BC es
equivalente al número de huecos que hay en la BV8
Figura 4. a). Estructura cristalina del Si dopada con Sb, evidencia el electrón libre
característicos de los semiconductores extrínsecos tipo $n$ ; b). Estructura cristalina del Si
dopada con Al, evidencia la formación de un hueco, característicos de los semiconductores
intrínsecos tipo <i>p</i> 9
Figura 5. Celda unidad del In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en fase Bixbíta. Las esferas de color rojo pertenecen a
átomos de oxígeno y las blancas a átomos de indio11
Figura 6. Fase romboédrica del In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Las esferas de color azul y rosa representan los átomos
de In y las esferas de color amarillo y rojo los átomos de O12
Figura 7. Esquema general del proceso sol-gel
Figura 8. Esquema en relación al método de co-precipitación22
Figura 9. Autoclave. Sistema cerrado donde se llevan a cabo síntesis por el método
hidrotermal
Figura 10. Reflexión de un haz de rayos X producida por los planos ( <i>hkl</i> ) del cristal25
Figura 11. Defectos puntuales: (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo de sustitución
pequeño, (d) átomo de sustitución grande
Figura 12. Espectroscopia de reflectancia difusa    30
Figura 13. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante VSM
Figura 14. Tabla periódica que muestra el tipo de comportamiento magnético de cada
elemento a temperatura ambiente
Figura 15. Gráfica de la magnetización vs campo magnético característico de un material
diamagnético
Figura 16. Curva de magnetización de un material diamagnético. Pendiente negativa, sin
campo coercitivo
Figura 17. Esquema de un material paramagnético en presencia y ausencia de un campo
magnético

Figura 19. Curva de magnetización de un material paramagnético. Pendiente positiva, sin
campo coercitivo
<b>Figura 20.</b> Gráfica de $\chi$ vs temperatura en materiales antiferromagnéticos
Figura 21. Esquema que muestra los momentos dipolares magnéticos alineados en paralelo
en un material ferromagnético, a) en ausencia de un campo magnético y b) en presencia de
un campo magnético41
<b>Figura 22.</b> Gráfica de $\chi$ vs temperatura en materiales ferromagnéticos
Figura 23. Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos. 3. Magnetización de
saturación, <b>4.</b> Magnetización remanente, <b>5.</b> Campo coercitivo
Figura 24. Comparación de magnetización y susceptibilidad inversa en ferromagnéticos y
ferrimagnéticos
Figura 25. Esquema que muestra el comportamiento ferrimagnético de un material43
Figura 26. (a) Celda unitaria de la estructura cúbica Bixbíta; las esferas rojas representan los
átomos de oxígeno, las esferas verdes y azules representan los átomos de indio. (b) La esfera
verde rodeado de átomos de oxígeno, representa los sitios Inb. (c) La esfera azul, rodeada de
átomos de oxígeno, representa los sitios Ind46
Figura 27. Espectros de absorción óptica para nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de diferente tamaño
Figura 28. Diamagnetismo en polvos de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado por reacción de estado sólido49
Figura 29. Curvas de magnetización versus campo magnético medidas a 300 K para
nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calentadas a 400 °C y sinterizadas a 1200 °C49
Figura 30. Curvas de magnetización frente a campo (M (H)) de muestras $S_0$ y $S_{300}$ medidas
a 305 K y 5 K. Recuadros: (Superior izquierda) Curvas M vs H ampliadas cerca del origen
que indican la presencia de histéresis en las muestras $S_0$ y $S_{300}$ . (Inferior derecha) Curvas M
vs H para las muestras S <sub>600</sub> y S <sub>1100</sub>
Figura 31. Curvas de histéresis magnética (M-H) de nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> medidos a
temperatura ambiente y 10 K, en el recuadro muestra la curva de magnetización de
dependencia de la temperatura (M-T) para nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 51
<b>Figura 32</b> Patrones de difracción de rayos X para el In $_{2}O_{2}$ puro y dopado con Co, mostrando
i gui u 22. i utones de unitación de luyos x para el m <sub>2</sub> os paro y dopado con co, mostundo

Figura 33. Perfiles de DRX de polvos de $In_{2-x}Co_xO_3$ (x = 0.095) por el método de
refinamiento rietveld
Figura 34. Dependencia del parámetro de red de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con la concentración de Co56
Figura 35. Región expandida de 35.5 a 380 de los patrones de DRX de muestras de $In_2O_3$
puro y dopado con diferentes concentraciones de Co, mostrando la formación de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> como
fase no deseada para un alto contenido de Co57
Figura 36. Ocupación de los iones de Co en los sitios 24d y 8b en la red cristalina bcc del
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en muestras de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas con diferentes concentraciones de cobalto57
Figura 37. Espectros de transmitancia UV-visible en nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas con
Co
<b>Figura 38.</b> $[F(R) \times Eg]^2$ frente a gráficos de energía para la determinación directa de la Eg
de nanopartículas de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas con Co59
Figura 39. Tamaño de grano promedio y $Eg$ de $In_2O_3$ dopadas con Co frente a
concentraciones de Co
Figura 40. Espectros de reflectancia UV-visible (a), [F (R) x Eg] <sup>2</sup> vs gráficos de energía (b)
gráficos detallados (c) para la determinación de la banda prohibida de las nanoesferas de In <sub>2-</sub>
$_{x}Co_{x}O_{3}$ para x = 0.01, 0.03, 0.05 y 0,0760
Figura 41. Curvas de magnetización a 300 K de muestras de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con cobalto a
diferentes concentraciones
<b>Figura 42.</b> Curvas de magnetización a 300 K de nanopartículas de $In_{2-x}Co_xO_3$ con x = 0.00,
0.04, 0.08, 0.12
Figura 43. Curvas de magnetización a 300 K de nanopartículas de $In_{2-x}Co_xO_3$ con x = 0.00,
0.01, 0.03, 0.05 y 0.07
Figura 44. Magnetización de muestras de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas con Co al 1% y 2%64
Figura 45. Curvas de histéresis de muestras de $In_{2-x}Co_xO_3$ con $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$ y
0.07: a, b, muestras con contribución diamagnética y paramagnética; c, d, sin contribuciones.

# Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades de diferentes óxidos semiconductores	. 10
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas más relevantes del $In_2O_3$ en estructura cristalina <i>bcc</i> .	.14
Tabla 3. Propiedades más relevantes de los diferentes tipos de magnetismo	.44
Tabla 4. Parámetros de red de las muestras de In2O3 puras y dopadas con Co	. 54
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de red y espacios de $Eg$ de muestras de $In_2O_3$ dopadas Co	. 60
Tabla 6. Magnetización de polvos nanocristalinos de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopadas con Co	. 64
Tabla 7. Interacción del Co en las propiedades físicas del In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	. 66

# 1 INTRODUCCIÓN.

El estudio sobre las propiedades físico-químicas de una variada gama de sistemas con dimensiones nanométricas ocupa actualmente uno de los lugares más importantes tanto en investigación básica como aplicada en la comunidad científica internacional. La variación en la composición de estos materiales puede modificar y/o combinar más de una propiedad, abriendo la puerta a nuevas e interesantes líneas de investigación en la obtención de nanomateriales con un amplio rango de potenciales aplicaciones. Dentro de estos sistemas, la familia de óxidos semiconductores, dopados con un pequeño porcentaje de átomos foráneos, presenta gran interés en el campo de la ciencia de los materiales inorgánicos debido a sus características multifuncionales.

La síntesis a nivel nanoescala de óxidos, óxidos dopados u otros materiales y sus mezclas, plantea ciertos requisitos. En primer lugar, la uniformidad de la distribución dimensional de partículas y la homogeneidad de la muestra. Para ello, se conocen dos métodos de preparación: métodos mecánicos y métodos químicos,[1] de los cuales los métodos químicos destacan por presentar mayor homogeneidad en las muestras y una distribución dimensional uniforme, en comparación a los métodos mecánicos. De los métodos químicos destacan los que son por vía húmeda ya que estos ofrecen ventajas importantes frente a otros métodos, tales como síntesis en una sola etapa sin necesidad de recocido a altas temperaturas, bajos niveles de agregación y pequeñas distribuciones de tamaños, además de un excelente control de la morfología y tamaño de la partícula[2].

En ese sentido, la producción de nanopartículas de  $In_2O_3$  puro y dopado se puede llevar a cabo mediante los métodos anteriormente mencionados, destacando síntesis de  $In_2O_3$  mediante el método de sol-gel y sus respectivas variaciones, método de co-precipitación y el método hidrotermal[3], [4], [5]. Además, las síntesis obtenidas se pueden caracterizar a través de una variedad de técnicas que permiten analizar las propiedades físicas de las muestras obtenidas y determinar posibles aplicaciones.

Es bien conocido que el  $In_2O_3$  puede ser dopado con otros elementos con el fin de mejorar sus propiedades físico-químicas. Varios metales de transición pueden ser utilizados como agentes dopantes, tal es el caso de Co, Fe, Zn, Mo, Ni, Cr, Cu, etc[6]. En este trabajo, estudiaremos la influencia del cobalto en la estructura cristalina del  $In_2O_3$ ; analizaremos el cambio que presentan las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas en nanopartículas de  $In_2O_3$  frente a la presencia del Co.

Este trabajo está compuesto por cuatro capítulos. El Capítulo 1, es un contexto que permite introducir al lector en los principales conceptos de materiales semiconductores. Del mismo modo, el Capítulo 2 describe los principales métodos de producción, por vía húmeda, de nanopartículas de  $In_2O_3$  dopado y sin dopar; así como también las principales técnicas de caracterización de las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de  $In_2O_3$ . Por otro lado, en el Capítulo 3 se describen las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del  $In_2O_3$  en su estado puro. Por último, en el Capítulo 4 se estudia la influencia del cobalto en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del  $In_2O_3$ .

# **2 OBJETIVOS**

# 2.1 Objetivo general.

Determinar el efecto del cobalto sobre las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas, en nanopartículas de  $In_2O_3$ , preparado por diferentes métodos de vía húmeda, a partir de una cuidadosa revisión bibliográfica.

# 2.2 Objetivos específicos.

- Describir los principales conceptos de materiales semiconductores.
- Describir los principales métodos por vía húmeda en la preparación de nanopartículas de óxidos mixtos y su caracterización estructural, óptica y magnética.
- Identificar las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Analizar los cambios en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cuando es dopado con cobalto.

# **3 DESARROLLO DEL TEMA.**

# 3.1 CAPÍTULO I: CONCEPTOS BÁSICOS DE MATERIALES SEMICONDUCTORES.

## 3.1.1 Semiconductores.

Para conocer el funcionamiento de un semiconductor y cómo se diferencia este de un conductor y un aislante, se hace necesario remontarse al origen de las bandas que lo conforman (banda de valencia, banda prohibida y banda de conducción). Por lo tanto, se debe realizar una extensión de la teoría orbital molecular (TOM)[7].

El solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares, que se encuentran muy próximos en energías y que forman virtualmente lo que se conoce como una banda. Las bandas se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular. Para poder visualizar la formación de una banda, considérese una distribución lineal de átomos (sólido unidimensional), separados todos a la misma distancia, en los que cada átomo posee un orbital de tipo s. Cada orbital de tipo s de un átomo solapará con el orbital s del átomo vecino. Así, si sólo hubiera dos átomos en el conjunto, el solapamiento conduciría a la formación de 2 orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace [8]. Si tenemos 3 átomos, el solapamiento de los 3 orbitales de tipo s originaría la formación de 3 orbitales moleculares, de enlace, de no enlace y de antienlace. En ese sentido, a medida que se van añadiendo átomos al conjunto, cada uno contribuye con su orbital molecular al solapamiento y en consecuencia se obtiene un nuevo orbital molecular. Así, cuando el conjunto está formado por N átomos, se obtienen N orbitales moleculares. El orbital molecular de menor energía no presenta ningún nodo entre los átomos vecinos, mientras que el orbital molecular de mayor energía presenta un nodo entre cada par de átomos vecinos. Los restantes orbitales van teniendo sucesivamente 1, 2, 3... nodos internucleares y sus energías están comprendidas entre la del orbital más enlazante (de menor energía) y la del más antienlazante (mayor energía). La diferencia de energía entre los *N* orbitales moleculares es tan pequeña que se forma una banda o continuo de niveles de energía como se muestra en la Figura 1. La anchura total de la banda depende de la fuerza de la interacción entre los orbitales atómicos de los átomos vecinos, de forma que, cuanto mayor sea la interacción, mayor será el solapamiento entre los orbitales y mayor será la anchura de la banda resultante (o separación entre el orbital molecular más enlazante y el más antienlazante). La anchura de una banda es, por lo general, una medida del grado de localización del enlace. Una banda estrecha representa un alto grado de localización de un enlace y a medida que se va haciendo más ancha, los enlaces se hacen más deslocalizados[8].



Figura 1. Formación de bandas energéticas en N átomos interactuantes[9].

La banda de mayor energía que se encuentra ocupada o semiocupada se conoce como banda de valencia (BV). La banda de menor energía que se encuentra vacía se conoce como la banda de conducción (BC). Las BV y BC se encuentran separadas por una banda denominada banda prohibida (Eg)[10] (ver Figuras 1 y 2). Esta banda permite diferenciar entre un conductor (no tiene Eg), un semiconductor (Eg medianamente ancha) y un aislante (Eg muy ancha). En el caso de materiales conductores, las BV y BC están superpuestas, por lo que el valor de la Eges igual a 0 eV; esto quiere decir que, en estos materiales existe un flujo constante de electrones entre la BV y BC, lo que permite conducir la corriente eléctrica a temperatura ambiente. Por otro lado, en los materiales semiconductores, la Eg es medianamente ancha con un tamaño menor a 4 eV, por lo que, si se aplica energía a estos materiales, los electrones situados en la BV, son capaces de dar un salto hacia la BC, permitiendo así, que este tipo de materiales puedan conducir la corriente eléctrica. Finalmente, el tamaño de la Eg en materiales aislantes es superior a 4 eV. Esto implica que los electrones situados en la BV no son capaces de pasar a la BC, por lo que este tipo de materiales, no conducen la corriente eléctrica.



Figura 2. Intervalo de bandas de un conductor, semiconductor y un aislante [11].

Un semiconductor es un material o compuesto que tiene propiedades aislantes o conductoras[12]. Estas propiedades dependen de diversos factores que definen su conductividad eléctrica, por ejemplo, el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre. En 1940 Russell Ohl, investigador de los Laboratorios Bell, descubrió que si a ciertos cristales se le añadía una pequeña cantidad de impurezas, su conductividad eléctrica variaba cuando el material se exponía a una fuente de luz[13]. Ese descubrimiento condujo al desarrollo de las celdas fotoeléctricas o solares. Posteriormente, en 1947 William Shockley, investigador también de los Laboratorios Bell, Walter Brattain y John Barden, desarrollaron el primer dispositivo semiconductor de germanio, al que denominaron "transistor" y que se convertiría en la base del desarrollo de la electrónica moderna[14]. Los semiconductores como el Si, Ge y Sn, por ejemplo, constituyen elementos que poseen características intermedias entre los cuerpos

conductores y los aislantes, por lo que no se consideran ni una cosa, ni la otra. Sin embargo, bajo determinadas condiciones esos mismos elementos permiten la circulación de la corriente eléctrica en un sentido, pero no en el sentido contrario. Esa propiedad se utiliza para rectificar corriente alterna, detectar señales de radio, amplificar señales de corriente eléctrica, funcionar como interruptores o compuertas utilizadas en electrónica digital, etc.

## 3.1.1.1 Semiconductores intrínsecos.

Se dice que un semiconductor es "intrínseco" cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En este tipo de semiconductores el orbital molecular de mayor energía que se encuentra ocupado se conoce como el nivel de Fermi y, en este caso, estará situado en el centro de la banda. Cuando se eleva la temperatura de la red cristalina de un elemento semiconductor intrínseco, algunos de los enlaces covalentes se rompen y varios electrones pertenecientes a la BV, se liberan de la atracción que ejerce el núcleo del átomo sobre los mismos. Esos electrones libres saltan a la BC, (formando huecos en la BV) y allí funcionan como "electrones de conducción". Es decir, cuando la temperatura comienza a subir por encima del cero absoluto, estas partículas comenzarán a ocupar estados por encima del nivel de Fermi y los estados por debajo del nivel de Fermi quedan desocupados, pudiéndose desplazar libremente de un átomo a otro dentro de la propia estructura cristalina, siempre que el elemento semiconductor se estimule con el paso de una corriente eléctrica. En ese sentido, la cantidad de huecos que dejan los electrones en la BV al atravesar la *Eg*, será igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la BC (ver Figura 3).

### 3.1.1.2 Semiconductores extrínsecos.

La introducción deliberada de pequeñas cantidades de impurezas, llamadas dopantes, puede alterar en gran medida, de una manera controlable, la electrónica y propiedades eléctricas, con cambios en la concentración de carga-portador con respeto al material intrínseco libre de impurezas. Cuando a los semiconductores puros (intrínsecos) se le introduce cierta alteración, como pequeñas cantidades de átomos de otros elementos o "impurezas", se dice que se está dopando el semiconductor intrínseco.



**Figura 3.** BC, Eg y BV de un semiconductor. El número de los electrones en la BC es equivalente al número de huecos que hay en la BV[15].

El proceso de agregar dopantes en un semiconductor intrínseco, se llama dopaje. Hablar de dopaje, se refiere a que las impurezas introducidas en el material puedan reemplazar, de la forma más homogénea posible sobre toda la estructura cristalina, los átomos del semiconductor huésped[16]. Entonces, un semiconductor extrínseco es uno que ha sido dopado con impurezas para mejorar su conductividad y modificar el número y tipo de portadores de carga, cuyas propiedades electrónicas están dominadas por los dopantes. Una vez dopado, el semiconductor intrínseco se convierte en semiconductor "extrínseco". Los semiconductores extrínsecos a su vez, se dividen en semiconductores extrínsecos tipo p y semiconductores extrínseco tipo n. Los semiconductores extrínsecos tipo p son aquellos los cuales poseen impurezas con un número de valencia menor al átomo principal, provocando así, que se empiezan a crear huecos en la estructura debido a que falta un electrón para completar la estabilidad, permitiendo así la conducción de corriente positiva (ver Figura 4b). En este caso, los huecos son la mayoría de portadores, mientras que los electrones son los portadores minoritarios en los materiales de tipo p. Por otro lado, los semiconductores extrínsecos tipo n, son aquellos semiconductores que se dopan con otros átomos que contengan un número mayor de electrones en su capa de valencia que la del átomo principal. Como consecuencia de esto, se obtendrán electrones libres capaces de moverse libremente a lo largo de la estructura cristalina una vez se le aplique un diferencial de potencial, permitiendo así aún más el flujo de corriente eléctrica, que para este caso sería negativa, ya que esta corriente es suministrada por los electrones que se encuentran libres[17] (Ver Figura 4a). En este caso, los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios, de ahí que la corriente eléctrica sea negativa.



**Figura 4.** a). Estructura cristalina del Si dopada con Sb, evidencia el electrón libre característicos de los semiconductores extrínsecos tipo n; b). Estructura cristalina del Si dopada con Al, evidencia la formación de un hueco, característicos de los semiconductores intrínsecos tipo p[18].

# 3.1.2 Óxidos semiconductores.

Los óxidos semiconductores son una familia de materiales funcionales. Sus aplicaciones se fundamentan en dos características estructurales importantes, que son, la presencia de cationes con estados de valencia diferentes y una deficiencia de oxígeno ajustable, debido a las vacantes de oxígeno[19]. Cuando se altera o varía alguna de estas características, las propiedades físicas (eléctricas, ópticas, magnéticas, estructurales) y químicas se pueden ajustar, dando la posibilidad de fabricar dispositivos "smart". Entre las aplicaciones más importantes de los óxidos semiconductores está su uso como sensores de gases[20], y la fabricación de electrodos conductores transparentes en celdas solares, displays planos y diodos emisores de luz (LED's)[21].

La Tabla 1 muestra las características más relevantes de algunos óxidos semiconductores

Compuesto	Estructura cristalina	Conductividad (s cm <sup>-1</sup> )	Tipo de portador	Brecha de banda (eV)	Máxima concentración de portador (cm <sup>-3</sup> )
CuAlO <sub>2</sub>	Hexagonal	1	р	3.5	$1.3 * 10^{17}$
CuGaO <sub>2</sub>	Hexagonal	0.063	р	3.6	$1.7 * 10^{18}$
$SrCu_2O_2$		0.05	р	3.3	$6.0 * 10^{17}$
AgInO <sub>2</sub>	Hexagonal	6	n	4.2	$2.7 * 10^{19}$
ZnO	Hexagonal	20	n	3.2	$1.0 * 10^{21}$
$In_2O_3$	Cúbico	$10^{4}$	n	3.75	$1.0 * 10^{18}$
$CdSnO_4$	Ortogonal	$10^{4}$	n	2.7	$1.3 * 10^{17}$
$SnO_2$	Tetragonal	$10^{4}$	n	3.6	8.0* 10 <sup>20</sup>
$TiO_2$	Tetragonal		n	3.0	$1.0 * 10^{19}$
CuO	Monoclínico		р	1.2	$1.0 * 10^{17}$

 Tabla 1. Propiedades de diferentes óxidos semiconductores[22].

La fórmula general para un óxido semiconductor dopado es:

$$(A_{1-x}B_x)O_n\square_\delta$$

Donde A es un catión no magnético, B es la impureza o el dopante y □ representa un defecto donor [23].

Comparados con semiconductores convencionales o con otros tipos de semiconductores basados en compuestos que resultan de la unión de elementos de los grupos III-V y II-VI, la ventaja de los óxidos semiconductores para ser dopados, radica en:

- Brecha de energía ancha, adecuada para aplicaciones con luz de longitud de onda corta.
- Alta concentración de portadores tipo *n*.
- Capacidad para ser crecidos a bajas temperaturas, aun sobre sustratos plásticos, cuando se quieren preparar como películas delgadas.
- Durabilidad y bajo costo.

# 3.1.3 Óxido de indio.

El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pertenece al grupo de los óxidos conductores transparentes o TCO[24] (por sus siglas en ingles), por poseer una elevada conductividad eléctrica y una buena transparencia dentro del espectro visible. Su uso como electrodo transparente, especialmente cuando se

emplea dopado con Sn (ITO), está ampliamente extendido, encontrándose en dispositivos tan variados como celdas solares, fotodetectores, pantallas planas o dispositivos emisores de luz orgánicos[25]. Además, en los últimos años ha surgido un creciente interés por el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar debido a su mayor transparencia en la región infrarroja del espectro, una movilidad de portadores más elevada, y una menor concentración de portadores libres, en comparación con el ITO. Además, el empleo de micro y nanoestructuras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha demostrado tener un gran potencial en múltiples aplicaciones[26]. El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta varios polimorfos o fases cristalinas de las cuales la única estable a temperatura ambiente y presión atmosférica es la fase cubica centrada en el cuerpo (*bcc*) tipo Bixbíta, con un parámetro de red (*a*=10.118 Å) (ver Figura 5). Esta fase pertenece al grupo de simetría espacial *Ia3* y suele representarse como una superestructura de  $2\times2\times2$  celdas unidad con estructura fluorita deformada en la que sólo 48 de las 64 posiciones aniónicas están ocupadas. Las otras 16 permanecen vacías, y juegan un importante papel en la química de defectos del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conocidos como vacancias de oxígeno[26].

Además de la fase *bcc*, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una fase romboédrica (Figura 6), con simetría espacial R3c, a = 5.478 Å y c = 14.510 Å. Esta fase sólo es estable a elevadas presiones, por lo que no ha recibido demasiada atención hasta hace muy poco, cuando varios grupos demostraron que podía obtenerse a presión ambiente mediante el uso de sustratos apropiados, o en forma nanoestructurada, reduciendo las dimensiones de partícula por debajo de cierto límite umbral [27].



**Figura 5.** Celda unidad del  $In_2O_3$  en fase Bixbíta. Las esferas de color rojo pertenecen a átomos de oxígeno y las blancas a átomos de indio[27].



**Figura 6.** Fase romboédrica del  $In_2O_3$ . Las esferas de color azul y rosa representan los átomos de In y las esferas de color amarillo y rojo los átomos de O[28].

El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un semiconductor tipo n altamente transparente, con gran transmitancia óptica dentro de la región visible del espectro electromagnético. La alta densidad de portadores libres en el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha atribuido habitualmente a su elevada concentración de vacancias de oxígeno, de forma similar a lo que sucede en otros óxidos semiconductores. Sin embargo, existe cierta controversia sobre si este tipo de defectos pueden ser los responsables de la elevada conductividad del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que también se les considera el origen de la emisión de luz en intervalos de energía que corresponden a transiciones entre niveles profundos, incapaces de contribuir de forma efectiva a la concentración de portadores libres a temperatura ambiente[26]. Con lo anterior, no existe un acuerdo sobre el tipo de niveles que introducen las vacancias de oxígeno en el intervalo de la energía prohibida en el  $In_2O_3$ . Por un lado, los cálculos teóricos realizados por Agoston y col.[29], así como las medidas experimentales llevadas a cabo por Bierwagen y Speck[30], indican la formación de niveles donores poco profundos. Sin embargo, Lany y col.[31], obtuvieron a partir de cálculos teóricos, una energía de ionización para las vacancias de oxígeno a temperatura ambiente de aproximadamente 0.7 eV en el material masivo, lo que apunta a la formación de niveles profundos. Para conciliar este resultado con la elevada conductividad intrínseca del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> propusieron la existencia de un mecanismo de "fotoconductividad persistente", que, aunque

es consistente con medidas experimentales realizadas en otros TCO como el ZnO, no se ha demostrado para el  $In_2O_3$ . Tomita y col.[32], obtuvieron también una elevada energía de ionización para las vacancias de oxígeno en el  $In_2O_3$ , de modo que atribuyeron a iones de indio intersticiales el origen de su comportamiento tipo *n*. Sin embargo, el valor del intervalo de brecha de banda que usaron en sus cálculos era de 2.7-2.9 eV, en lugar del actualmente aceptado de 3.75 eV. De este modo, actualmente la teoría más aceptada es la que propone las vacancias de oxígeno como los defectos causantes del comportamiento tipo *n* intrínseco de este material.

Como se mencionó anteriormente, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee dos posibles estructuras cristalinas, de las cuales, la bcc es la de mayor estudio y relevancia. En conclusión, la fase cubica del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es muy prometedor para aplicaciones optoelectrónicas, debido a su gran transparencia y por ser capaz de conducir la corriente eléctrica. Es un material semiconductor tipo n, ya que conduce energía eléctrica negativa, es decir que la capacidad de conducir la corriente eléctrica se debe a los electrones libres que se encuentran en la banda de conducción. Además, se considera que la buena conductividad eléctrica del In2O3 es debido a los defectos de vacancia de oxígeno, lo que a su vez facilita la movilidad de los electrones en la banda de conducción por toda la red cristalina[33]. Por otra parte, cuando el  $In_2O_3$  se dopa con ciertos elementos pueden modificarse algunas de sus propiedades físicas y químicas incrementando su conductividad eléctrica, puede llegar a ser visible a luz y reflectivo a la radiación infrarroja y más sensible y selectivo como sensor de gases y más propicio para catálisis. Cuando se dopa con vanadio, cobalto, hierro u otros metal de transición, sus propiedades estructurales, ópticas y magnéticas son alteradas, sin generar grandes cambios en su estructura cristalina, aumentando su rango de posibles aplicaciones convirtiéndose en un material prometedor para la ciencia de materiales con un bajo costo de producción y fácil procesamiento[34].

En la Tabla 2, se registran datos sobre las propiedades físicas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Propiedad		Unidades.
Abundancia del metal en la corteza terrestre	0.1	ppm
Estructura Cristalina	Cúbica, Bixbíta	-
Grupo Espacial	Ia3	-
Parámetro de red	a = 10.118	Å
Densidad	7.12	g/cm <sup>3</sup>
Dureza de Mohs	~ 5	-
Coeficiente de expansión térmica (300 K)	6.7	$10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Punto de fusión	2190	°C
Calor de formación	224.0184	kcal/mol
Brecha de banda	3.75	eV
Constante dieléctrica estática	~ 9	-

**Tabla 2.** Propiedades físicas más relevantes del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estructura cristalina *bcc* [35].

# 3.2 CAPÍTULO II: GENERALIDADES DE MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

La producción de partículas de menor tamaño ha sido objeto de estudio en los últimos años. Poder disminuir el tamaño de una partícula, permite conocer un mundo diferente, ya que se ha evidenciado que entre menor sea el tamaño de una partícula, tendrá diferentes o mejores propiedades. Para disminuir el tamaño de una partícula, se hace uso de la nanotecnología como herramienta principal en este campo de investigación. El término "Nanotecnología" fue presentado por primera vez por el premio nobel Richard P. Feynman durante su famosa conferencia de 1959 "Hay mucho espacio en el fondo" [36]. El uso de la nanotecnología ha permitido la producción de materiales a nivel de nanoescala, dentro de las que se encuentran las nanopartículas. Las nanopartículas son una amplia clase de materiales que incluyen sustancias particuladas, que tienen al menos una dimensión menor a 100 nm. La importancia de estos materiales radica en que el tamaño puede influir en las propiedades fisicoquímicas de una sustancia. En ese sentido, las nanopartículas de semiconductores poseen amplios intervalos de brecha banda y por tanto pueden mostrar una alteración significativa en sus propiedades con afinación de banda prohibida. Por tanto, son materiales muy importantes en fotocatálisis, foto-óptica y dispositivos electrónicos[37]. La principal diferencia entre una nanopartícula y una micropartícula radica en su tamaño, esta última tiene un diámetro alrededor de 1 y 1000  $\mu$ m[38], por lo que una nanopartícula, tendrá propiedades fisicoquímicas únicas, por ejemplo, sus propiedades catalíticas, magnéticas y biomédicas); además, posee mayor relación superficie-volumen.

# 3.2.1 Métodos para la preparación de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La producción de óxidos, óxidos dopados u otros materiales y sus mezclas, plantea ciertos requisitos. En primer lugar, la uniformidad de la distribución dimensional de partículas y la homogeneidad de la muestra. Para ello, se conocen dos métodos de preparación: métodos mecánicos y métodos químicos.

En el primer grupo, por medio del tratamiento mecánico (molinos de alta o mediana energía) y a partir de un compuesto constituido por partículas grandes, se obtienen partículas de menor tamaño[1]. Sin embargo, la obtención de polvos homogéneos y con una distribución dimensional uniforme es muy difícil, por lo que los métodos químicos prevalecen a ellos.

Los métodos químicos se pueden dividir en tres tipos, de acuerdo con tres estados agregados de la materia: (i) reacciones en fase gaseosa, (ii) reacciones en estado sólido y (iii) reacciones en estado líquido. En primer lugar, las reacciones en fase gaseosa no son tan comunes en la producción de óxidos sólidos y no se considerarán aquí. Por el contrario, las reacciones en estado sólido son muy comunes en la producción de óxidos y se basan en el tratamiento térmico a altas temperaturas de hidróxidos o sales metálicas (carbonatos, oxalatos, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.) que se descomponen y reaccionan formando el compuesto deseado con la evolución de productos gaseosos. En general, los sólidos no se elevan a sus temperaturas de fusión, por lo que la reacción se produce en estado sólido. Un inconveniente de este método es la posible formación de fases secundarias por reacción del producto con alguno de los reactivos que todavía no ha reaccionado completamente. Para evitar este inconveniente se realizan sucesivos tratamientos térmicos y moliendas para conseguir la homogenización del producto final[39].

Finalmente, en cuanto a las reacciones en estado líquido, estas se pueden realizar en disolventes acuosos y no acuosos y se pueden subdividir principalmente en (i) métodos solgel, (ii) precipitación y co-precipitación y (iii) métodos hidrotermales y solvotermales [40].

## 3.2.1.1 Método sol-gel.

El método sol-gel se desarrolló formalmente desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicas a temperaturas considerablemente bajas[41]. El proceso sol-gel es flexible para la elaboración de materiales cerámicos en polvos, fibras y películas con un tamaño de partícula nanométrico. Además, ha ido incursionando en varias disciplinas por sus diferentes aplicaciones, tal como lo es, en la industria electrónica y óptica. El método sol-gel también se puede definir como la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol (suspensión coloidal de partículas

sólidas con tamaño nanométrico) que se transforma en un gel (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida inmovilizada y atrapada por la fase sólida), del cual se elimina el solvente con un tratamiento térmico adecuado[42]. Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación[41].

Pasos para el proceso sol-gel:

- a. Mezclado: La primera etapa del proceso sol-gel, es la hidrólisis del precursor. Se debe tener en cuenta la cantidad de agua suministrada, ya que si esta no está presente, no podrá iniciarse la reacción de hidrólisis[43].
- b. Gelación: La gelación o gelificación se produce cuando las partículas de sol crecen lo suficiente y logran interconectarse para formar macromoléculas. El sol se convierte en gel cuando es capaz de soportar un esfuerzo elástico[43]. La homogeneidad de los geles depende solo de la primera etapa de preparación del gel y los parámetros que deben tener en cuenta son los siguientes:
  - Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
  - Naturaleza del solvente, así como de la solubilidad de los reactivos en el mismo.
  - Cantidad de agua adicionada.
  - pH de la reacción.
  - Temperatura y tiempo de la reacción.
- c. Secado: En el secado, el líquido residual es sustraído desde la red interconectada de los poros y durante la remoción se puede obtener como producto seco un xerogel o un aerogel. Los aerogeles son producidos por la eliminación del líquido residual contenido en los poros bajo condiciones supercríticas mientras que los xerogeles son producidos mediante la evaporación del líquido contenido en los poros a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica[44].

En la Figura 7, se ilustra de manera general, el proceso sol-gel. Cabe destacar, que al principio de la síntesis se utilizaron alcóxidos, pero estos reactivos son muy caros, por ende, no se pueden trabajar a gran escala, además son sensibles a la atmosfera, por lo que se tienen que

trabajar en atmosfera inerte, lo que conllevó a buscar otras rutas alternativas del sol-gel, llamadas variaciones del método sol-gel o método sol-gel modificado, dentro de las que se encuentra: vía citrato, Pechini y autocombustión.



Figura 7. Esquema general del proceso sol-gel[45].

## Método sol-gel vía citrato.

Este método se emplea para sintetizar óxidos nanocristalinos simples y mixtos a temperaturas relativamente bajas. El método es rápido, es rentable y es capaz de producir nanopolvos con una distribución de tamaño de partícula bastante homogénea. El método sol-gel vía citrato, implica la mezcla de las soluciones del precursor del metal y el ácido cítrico. El ácido cítrico es un ácido  $\alpha$ -hidroxitricarboxílico que tiene dos grupos funcionales diferentes: el grupo  $\alpha$ -hidroxi y el grupo carboxilato que actúa como ligando complejante para unir los cationes metálicos[46]. El calentamiento lento de esta mezcla da como resultado la evaporación del disolvente para formar una solución con una viscosidad creciente. Una vez se haya dado la eliminación completa del disolvente, el producto seco se encuentra en un estado vítreo polimérico rígido, es homogéneo y se mezcla a nivel atómico. Este vidrio homogéneo se calcina luego a una temperatura relativamente baja para obtener partículas a nivel de nanoescala. La combustión del complejo ácido-metal es altamente exotérmica y proporciona

una gran cantidad de calor para una rápida conversión en óxidos. Dado que el agente complejante se comporta como sustancia fundente, por lo tanto, no se requiere la adición de un material adicional como combustible.

#### Método sol-gel Pechini.

Este método ha sido utilizado con éxito para producir muestras de alta calidad, teniendo la ventaja sobre el método del citrato mejor homogeneidad y menor probabilidad en la formación de fases secundarias, cuando se hacen óxidos dopados[47]. El método sol-gel de Pechini es básicamente un proceso que involucra principalmente sales metálicas y una ácido policarboxílico como el ácido cítrico, AC o el ácido etilendiaminotetraacético, EDTA[48] y un alcohol polihidroxílico como el etilenglicol (como agente polimerizante), que implica la hidrólisis de los precursores moleculares constituyentes y, posteriormente la policondensación a un material similar al gel[49]. En este método intervienen dos reacciones químicas: una formación del quelato entre el ácido policarboxílico y los metales, y una poliesterificación entre el ácido policarboxílico (AC o EDTA) y alcohol polihidroxílico[49]. El principal objetivo de este método es la inmovilización de iones metálicos red polimérica rígida. Los iones metálicos se dispersan en la red polimérica a escala atómica sin precipitación y segregación de fases. Los geles sintetizados contienen las cadenas del quelato y del poliéster acompañado con agua, el ácido policarboxilico y el alcohol polihidroxilico sin reaccionar. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura adecuada se obtienen óxidos con partículas finas y una composición química que ha sido controlada de manera precisa durante el proceso.

#### Método sol-gel autocombustión.

La autocombustión sol-gel, es una técnica de síntesis rápida y económica para la fabricación de productos particulados y se ha utilizado ampliamente para la síntesis de una variedad de nanopartículas de metales y aleaciones, que forman, polvos homogéneos y altamente reactivos mediante la mezcla de diferentes elementos a nivel atómico[50]. También llamado autocombustión, autoignición o autopropagación a baja temperatura, así como descomposición térmica de gel. Este método, en donde hay una combinación del proceso

químico sol-gel y de combustión, ha demostrado un gran potencial en la preparación nanomateriales, [51]. Este método es exotérmico y autosuficiente, en él se obtiene una reacción redox entre las sales de los nitratos metálicos deseados (oxidante) y un complejante orgánico (reductor). Las proporciones entre complejante y las sales se calculan generalmente de acuerdo con las valencias de los elementos que reaccionan, con el fin de suministrar la relación de oxidante / reductor igual a 1[51]. Las sales de nitrato son favorecidas como precursores, porque sirven como hidrosolubles a bajas temperaturas, razón por la cual, en algunos casos, los nitratos metálicos y el complejante son mezclados mediante agitación intensa y calentamiento, sin agregado de agua. Los nitratos metálicos poseen higroscopicidad; en consecuencia, absorben fácilmente la humedad. Esta variedad de autocombustión sol-gel se llama método de combustión instantánea[51].Las ventajas de la autocombustión sol-gel incluye buena homogeneidad química, alta pureza del producto y cristalinidad, es fácil de controlar la estequiometría, los dopantes pueden introducirse fácilmente en el producto final, bajo tiempo de procesamiento, bajo consumo de energía externa[51].

## 3.2.1.2 Método de co-precipitación.

La precipitación es el método en el cual a la especie en solución se le agrega un agente precipitante para obtener un compuesto de baja solubilidad. El agente precipitante puede ser un hidróxido o un reactivo que pueda producir iones OH<sup>-</sup> para obtener el hidróxido del metal y mediante un calentamiento térmico adecuado se produce la formación de óxidos estequiométricos[52].

En la co-precipitación química, se precipitan en solución, simultáneamente, dos cationes con el mismo agente precipitante. Como método, es adecuado para la preparación de un gran número de materiales, debido a su simplicidad y una buena estequiometria de productos. Además, la versatilidad del método y su capacidad de escalamiento, lo hace muy atractivo a nivel industrial. No obstante, este método requiere un control adecuado de las condiciones experimentales, permitiendo a su vez un grado de control sobre características de las partículas[52]. Existen varios tipos de co-precipitación: la formación de cristales mixtos, la oclusión y el atrapamiento mecánico. La adsorción de superficie y la formación de cristales

mixtos son procesos de equilibrio, mientras que la oclusión y el atrapamiento mecánico surgen de la cinética del cristal.

#### Formación de cristales mixtos.

En la formación de cristales mixtos, uno de los iones de la red cristalina de un sólido, se remplaza por un ion de otro elemento (impureza). Para que ocurra este intercambio es necesario que los dos iones tengan la misma carga y que su tamaño no difiera en más del 15%. Además, las dos sales deben pertenecer a la misma clase de cristales[53].

## Oclusión y atrapamiento mecánico.

En la oclusión, cuando un cristal crece con rapidez durante la formación del precipitado, pueden quedarse atrapados u ocluidos en él, iones extraños de la capa del contra ion, dentro del cristal en crecimiento. Como la sobresaturación y la velocidad de crecimiento disminuyen a medida que avanza la precipitación, la cantidad de material ocluido es mayor en la parte del cristal que se forma primero. En el atrapamiento mecánico, los cristales permanecen muy juntos durante el crecimiento. En este caso, varios cristales crecen juntos y como consecuencia, una porción de la solución queda atrapada en pequeños huecos. La oclusión y el atrapamiento mecánico son mínimos cuando bajamos la velocidad a la que se forma el precipitado, es decir, en condiciones de baja sobresaturación. Además, la digestión con frecuencia nos ayuda mucho a reducir estos tipos de co-precipitación. Los cristales mixtos pueden formarse tanto en los precipitados coloidales como en los cristalinos, mientras que la oclusión y el atrapamiento mecánico están restringidos a los precipitados cristalinos [54]. El precipitado obtenido por este método a alta saturación, suele dar partículas monodispersas, debido a que una adición única y rápida, favorece una sola nucleación y un crecimiento homogéneo de las partículas, siempre que se tenga un control de los demás parámetros de funcionamiento (ver Figura 8)[52].



Figura 8. Esquema en relación al método de co-precipitación[52].

#### 3.2.1.3 Método hidrotermal.

La técnica hidrotermal tiene sus raíces históricamente en las ciencias geológicas. A mediados del siglo XIX, el término "hidrotermal" fue utilizado por primera vez por el geólogo británico Sir Roderick Murchison (1792 - 1871) para describir la formación de minerales por soluciones de agua caliente, que surgen del enfriamiento del magma. Desde entonces, se han realizado extensos estudios para estudiar la síntesis de nuevos materiales, el desarrollo de nuevos métodos hidrotermales y comprensión del mecanismo de reacción[55]. El método hidrotermal, se puede definir como una reacción química heterogénea donde se utiliza agua como solvente, en condiciones de temperatura y presión por encima de 100 °C y 1 atmosfera en un sistema herméticamente cerrado (autoclave) (ver Figura 9), las mismas que pueden variarse durante la fase experimental. La técnica ha tenido grandes avances y se han utilizado con mayor frecuencia, otros medios líquidos como disolventes orgánicos; por lo que un término más general para este tipo de síntesis es síntesis solvotermal, que agrupa a las reacciones químicas en presencia de solventes no acuosos en condiciones super críticas o muy cercana a ellas.

El objetivo de la técnica es lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales. El agua a presiones elevadas presenta una disociación mayor que a presión ordinaria, por lo que en estas condiciones como anfótero, se comportará como un ácido y una base fuerte, capaz de ataques ácido-base agresivos, además el agua en estas condiciones suele actuar como un agente reductor[56]. Este método ofrece ventajas importantes frente a los otros métodos, tales como síntesis en una sola etapa sin necesidad de recocido a altas temperaturas o molienda, bajos niveles de agregación y pequeñas

distribuciones de tamaños, además de un excelente control de la morfología y tamaño de la partícula[2].

La síntesis de diferentes materiales por este método se lleva a cabo en recipientes cerrados denominados autoclaves (ver Figura 9), los cuales pueden resistir altas temperatura y presiones y las principales características que deben tener son:

- La cámara de reacción debe ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes por lo cual se emplea normalmente recipientes de teflón.
- Fácil de montar y desmontar
- Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.



Figura 9. Autoclave. Sistema cerrado donde se llevan a cabo síntesis por el método hidrotermal.

# 3.2.2 Técnicas de caracterización.

### 3.2.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X, es una técnica fisicoquímica no destructiva que nos permite obtener información cualitativa y cuantitativa de las propiedades de los compuestos, tales como estructura cristalina, parámetros de red, fases presentes y posiciones atómicas[57].

El fundamento de esta técnica, se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X, cuyas longitudes de onda oscilan entre 0.5 y 2.5 Å, los cuales entran en el cristal y son difundidas por los electrones en el interior del mismo, produciendo interferencias de tipo constructiva y destructiva, debido a la periodicidad asociada a la disposición de los átomos del cristal y en consecuencia a los diferentes planos atómicos[58].

Los rayos X se pueden obtener de diferentes maneras:

- Por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía.
- Por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X con el objetivo de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X.
- Al usar una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración produce una emisión de rayos X.
- A partir de una fuente de radiación sincrotrón.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores de radiación ultravioleta y visible, producen a menudo tanto espectros continuos como líneas; ambos son importantes en el análisis. La radiación continua se denomina también radiación blanca; este término significa radiación que surge del retardo de las partículas. Por lo general, esta radiación es un espectral continuo[59].

## Ley de Bragg.

Hay muchas teorías y ecuaciones sobre la relación entre el patrón de difracción y la estructura del material. La ley de Bragg es una manera simple para describir la difracción de los rayos X por un cristal, como se muestra en la siguiente Figura 10.[60]



Figura 10. Reflexión de un haz de rayos X producida por los planos (*hkl*) del cristal.

En la Figura 10, los rayos X incidentes interactúan con los planos del cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$  y un ángulo de reflexión  $\theta$ . El máximo de difracción se presenta cuando se cumple la condición de Bragg[61]:

$$\lambda n = 2d_{hkl}sen\theta \tag{1}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda, *d* es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el que se observa un pico de difracción y *n* es un número entero, denominado el orden de la reflexión. Esto significa que la condición de Bragg con varios espaciados *d* y ángulos  $2\theta$  pueden ser satisfechas por diferentes longitudes de onda de rayos X. La reflexión de primer orden (*n* = 1) es a partir de la energía fundamental, y las reflexiones de segundo o tercer orden son de energías armónicas de dos o tres veces la energía fundamental. Cuando se usa una sola longitud de onda, la ecuación 1 se expresa típicamente con *n* =1 para el primer orden de difracción, debido a que las reflexiones de orden superior pueden ser consideradas como planos reticulares diferentes.

La mayoría de los sólidos tienen estructura cristalina, esto quiere decir, que poseen una ordenación periódica de sus átomos o iones a lo largo de las tres direcciones y satisfacen muy bien la Ley de Bragg; sin embargo, algunos sólidos no presentan dicha ordenación periódica y son denominados sólidos amorfos. El sólido cristalino está definido por su celda unitaria
con la cual es posible construir el cristal completo y da toda la información acerca de la estructura de dicho cristal. Entonces se puede definir a la celda unitaria como la unidad de repetición más pequeña que muestra la simetría completa de la estructura cristalina[62]. El tamaño y la geometría de la celda unitaria está completamente definida en términos de seis parámetros: tres distancias (a, b y c) y tres ángulos (a, b y a), los cuales nos proporcionan la forma y los parámetros de la celda o red. Para una celda cristalina cubica la siguiente ecuación relaciona la distancia interplanar y el parámetro de celda mediante sus diferentes índices de Miller[62].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \tag{1.2}$$

### **Refinamiento Rietveld.**

El método de Rietveld o refinamiento de Rietveld, fue desarrollado en 1967 por Hugo Rietveld, el cual es un método de ajuste o de refinamiento de la estructura cristalina, que en sus inicios fue enfocado a la caracterización de una muestra monofásica y en la actualidad también se aplica a muestras polifásicas[63]. El ajuste engloba algunos criterios como son: los parámetros de red (grupo espacial, sitios atómicos, distancias interplanares), del material, así como también los efectos del equipo, conocidos como efectos instrumentales que son ajustados en el refinamiento, el cual se realiza comparando el perfil calculado, generado mediante el modelo estructural de partida, contra el perfil de difracción experimental[64]. Para realizar el proceso de refinamiento, se necesita de los datos de intensidad medidos experimentalmente, obtenidos a partir de la medición realizada a la muestra con el difractómetro de forma puntual, los datos de la estructura para obtener el perfil calculado y así poder realizar la simulación de la estructura, para ajustarla el perfil de difracción experimental. El proceso de refinamiento se realiza, por el método de mínimos cuadrados entre el patrón observado (experimental) y el calculado (modelo inicial), así una vez obtenido el mejor ajuste entre los datos experimentales y el calculado, es decir cuando el calculado se parezca lo más posible al perfil experimental, es entonces cuando se decide terminar el ajuste[64]. Los parámetros que se consideran dentro del proceso de refinamiento y que son ajustables (de manera simultánea) se clasifican en dos grupos:

1. **Por cada fase:** se tienen las características microestructurales, así como las propiedades físicas y químicas del material:

- Parámetros de red.
- Factores térmicos anisotrópicos.
- Factores de escala.
- Posiciones atómicas.
- Factores térmicos isotrópicos.
- Factores de ocupación.
- Parámetros del ensanchamiento del perfil.
- Tamaño del cristal y microtensiones.
- Factores de extinción.
- 2. Globales: son asociados a las características del equipo y de la muestra, como:
- Perfil instrumental.
- Asimetría del perfil de difracción.
- Fondo (background).
- Transparencia de la muestra.
- Absorción de la muestra.
- Desplazamiento de la muestra.
- Longitud de onda.

La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual está definida como *Sy* y se calcula con la siguiente fórmula:

$$\mathbf{S}_{\mathbf{y}} = \sum_{\mathbf{t}} \mathbf{w}_{\mathbf{t}} (\mathbf{y}_{\mathbf{t}(\text{obs})} - \mathbf{y}_{\mathbf{t}(\text{cal})})^2$$
(2)

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(cal)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción. El valor de Sy es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que Sy adopte el valor mínimo posible.

Este proceso se hace basándose en el criterio de considerar los factores de ajuste del modelo, los cuales son: patrón esperado ( $R_{wp}$ ,), valor esperado ( $R_{exp}$ ) y la bondad de ajuste ( $x^2$ ) cuyas expresiones matemáticas se muestran a continuación.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum W_{i} (y_{i-obs} - y_{i-cal})^{2}}{\sum w_{i} (y_{i})^{2}} \right\}$$
(3)

$$R_{\exp} = \left[\frac{\left(N-P\right)}{\sum W_{i}y_{i-obs}}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(4)

$$x^{2} = \left[\frac{S_{Y}}{\left(N-P\right)}\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{R_{wp}}{R_{e}}$$
(5)

## Ecuación Scherrer.

En 1918 Scherrer determinó que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra, según la ecuación:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \tag{6}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, L es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (L Vol.),  $\beta$  es la anchura media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer que depende de la forma del cristalito y del método utilizado para calcular el tamaño[65]. La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula de forma habitual, especialmente para partículas nanométricas pequeñas, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (tamaños cercanos a 100 nm). Empleando las anchuras integrales  $\beta$ i, que corresponde al área debajo del pico dividido por la altura del pico, Stokes y Wilson en 1942, desarrollaron un tratamiento más generalizado del ensanchamiento por tamaño que es independiente de forma de la partícula:

$$\beta \mathbf{i} = \frac{\lambda}{L \, Vol \, cos\theta} \tag{7}$$

Se puede observar que esta ecuación es formalmente igual que la ecuación de Scherrer, exceptuando el valor que toma la constante de Scherrer (K = 1). Sin embargo, este método produce resultados de tamaños más próximos al valor medio "real".

Otro factor que influye en la anchura de los picos es las microdeformaciones o defectos que dan lugar a un término de tensión que engloba distintos aspectos estructurales. Este término representa los desplazamientos de los átomos desde sus sitios en la estructura cristalina idealizada (ver Figura 11), causados por cualquier imperfección o defecto (como por ejemplo vacancias dislocaciones, límites de dominio, superficies, dopaje etc). En función del tipo de defecto, se produce un efecto distinto en el patrón de difracción, que finalmente se traduce en un ensanchamiento del pico o picos correspondientes[65].



**Figura 11.** Defectos puntuales: (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo de sustitución pequeño, (d) átomo de sustitución grande[66].

Para describir este desplazamiento de los átomos (strain), se describe un parámetro de tensión efectiva  $\varepsilon$ , que se puede obtener considerando dos valores extremos del espaciamiento de la red d, con  $\varepsilon = \Delta d/d$ . De esta forma, se define la contribución a la anchura debida a las tensiones,  $\beta_{strain}$  como:

$$\beta strain = 4\varepsilon \tan\theta. \tag{8}$$

Esta contribución solapa con la contribución de tamaño, pero tiene una dependencia angular diferente y, por tanto, ambas pueden separarse[65].

### 3.2.2.2 UV-VIS-Reflectancia difusa.

La espectroscopia de reflectancia estudia la radiación reflejada por una muestra, la cual puede ser de 2 maneras, especular o difusa. Siendo la especular descrita por las leyes de Fresnel y predomina cuando el material, sobre el que se realiza la reflexión, tiene valores bajos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente, cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda[59]. La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (ver Figura 12) y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son normalmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la reflectante son normalmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda[67].



Figura 12. Espectroscopia de reflectancia difusa[67].

Las medidas de reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que la contribución de ésta a las medidas se minimiza con la posición del detector

respecto a la muestra. Por otro lado, la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que la base de las medidas se realiza con esta técnica.

La reflectancia difusa es explicada por la teoría de Kubelka-Munk[68]. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s. La teoría de Kubelka-Munk hace posible calcular y / o estimar la brecha de banda de energía a partir de espectros de reflectancia difusa[69]. Originalmente, los autores propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz que viaja dentro de una muestra de dispersión de luz, que se basa en las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$-di = -(S+K)idx + Sjdx \tag{6}$$

$$-di = -(S+K)jdx + Sidx \tag{7}$$

Donde i y j son las intensidades de luz que viajan dentro de la muestra hacia sus superficies no iluminadas e iluminadas, respectivamente; dx es el segmento diferencial a lo largo del camino de la luz. Este modelo se cumple cuando el tamaño de partícula es comparable o más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente [67]. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función Kubelka-Munk (K-M) se describe mediante:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty})$$
(8)

F ( $R_{\infty}$ ) es la llamada remisión o función de Kubelka-Munk, donde ( $R_{\infty}$ ) = (R \* muestra) / (R \* estándar). En la estructura de banda parabólica y el coeficiente de absorción  $\alpha$  de un semiconductor de banda prohibida directa están relacionados a través de la siguiente ecuación:

$$\alpha hv = C_1(hv - E_g)^n \qquad \alpha hv = C_1(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}(transición \, directa\,)$$
(9)

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material, *hv* es la energía del fotón y C<sub>1</sub> es una constante de proporcionalidad.

Para la transición directa permitida n = 1/2 (como es el caso del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para la indirecta permitida, n = 2; para transición prohibida indirecta, n = 3 y para transición prohibida directa, n = 3/2. Si la dispersión se considera homogénea, el coeficiente K se vuelve igual a 2 $\alpha$  y tomando S como constante con respecto a la longitud de onda, se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})hv]^{2} = C_{2}(hv - E_{q})$$
<sup>(10)</sup>

Extrapolando la porción lineal de la gráfica  $[F(R_{\infty})hv]^2$  contra hu al eje x (energía de fotones), es decir, hu = 0, el valor del intervalo de banda óptica se puede extraer fácilmente.

### 3.2.2.3 Caracterización magnética.

Las características de cualquier material magnético definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de magnetización en función del campo magnético (M vs. H)[70]. El instrumento de medición más usado para la determinación de la magnetización y la histéresis magnética, es el Magnetómetro de Muestra Vibrante[71] o VSM por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer). Desde la invención del VSM en 1956, se ha convertido en la técnica más usad tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético externo, la temperatura y el tiempo[70]. El fundamento del VSM, se basa en el cambio de flujo en una bobina cuando se hace vibrar una muestra magnetizada cerca de ella. La muestra, comúnmente en un disco pequeño, se une al extremo de una varilla no magnética y el otro extremo, está fijado a una unidad de altavoz o un tipo de vibrador mecánico, como se muestra en la Figura 13[72]. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento, induce una fuerza electromotriz alterna en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra.

El objeto fundamental del magnetismo es el momento magnético. Existen dos tipos de movimiento de electrones, orbital y de espín, y cada uno tiene un momento magnético asociado a ello. El movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo puede compararse con un corriente en un bucle de cable sin resistencia; ambos son equivalentes a una circulación de carga[72]. Si hay una corriente *I* alrededor de una órbita circular de área |dS|, el momento magnético (d*u*) de un electrón puede ser calculado mediante la siguiente fórmula[72]:

$$\mathrm{d}u = I \, \mathrm{d}S. \tag{11}$$



Figura 13. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante VSM[72].

La longitud del vector dS es igual al área de la órbita circular. El momento magnético del átomo es la suma vectorial de todos sus momentos electrónicos, y surgen dos posibilidades:

- Los momentos magnéticos de todos los electrones están tan orientados que se cancelan uno con el otro, y el átomo en su conjunto no tiene un momento magnético neto. Esta condición conduce al diamagnetismo.
- La cancelación de momentos electrónicos es solo parcial y el átomo queda con momento magnético. Las sustancias compuestas por átomos de este tipo son para-, ferro, antiferro o ferrimagnético[72].

Por otro lado, se tiene en cuenta los ciclos de histéresis, los cuales son una herramienta útil que ayuda a diferenciar los diferentes tipos de magnetismo. La histéresis se puede definir como un retardo del efecto cuando las fuerzas que actúan sobre un cuerpo cambian; especialmente, un retraso en los valores de magnetización resultante en un material magnético debido a una fuerza de magnetización cambiante. En ese sentido, el ciclo de histéresis se presenta en los diferentes materiales magnéticos que existen y tiene la capacidad de mostrar la dependencia de la inducción magnética en términos de intensidad en el campo magnético. Este ciclo es considerado como una forma de mostrar la reacción tardía de un sistema ante los cambios en su estado si se compara con uno anterior. El material es sometido a un determinado estímulo que se repite de forma cíclica mostrando los datos en un gráfico en el cual se obtiene una curva cerrada[72].

Ahora, la magnetización de saturación es un efecto que se observa en algunos materiales magnéticos, y se caracteriza como el estado alcanzado cuando cualquier incremento posterior en un campo de magnetización externo H no provoca un aumento en la magnetización del material. Todo esto se debe a que el campo magnético total tiende a estabilizarse. Por aparte, la magnetización de remanencia es la magnetización que queda en un material magnético después de que se elimina un campo magnético externo. Ahora bien, para eliminar la magnetización remanente que queda en los materiales magnéticos, se hace necesario aplicar un campo magnético en sentido contrario; ese campo se conoce como campo coercitivo[72].

### Tipos de magnetismo.

Todos los materiales se pueden clasificar en función de su comportamiento magnético. Los dos tipos más comunes de magnetismo son el diamagnetismo y el paramagnetismo, que

explican las propiedades magnéticas de la mayoría de los elementos de la tabla periódica a temperatura ambiente[73] (ver Figura 14).

## Diamagnetismo.

Un material diamagnético, es una sustancia que exhibe magnetismo negativo. A pesar de que está compuesto por átomos que no tienen momento magnético neto, reacciona de una manera particular a un campo aplicado. La teoría clásica de este efecto, fue elaborado por el físico francés Paul Langevin[72].

1 H					Fer	rom	agr	neti	c		A	ntif	еп	om	ng	neti	C					He
3	<sup>3</sup> <sup>4</sup> Paramagnetic Diamagnetic <sup>5</sup> <sup>6</sup> <sup>7</sup> <sup>8</sup> <sup>9</sup>													10								
Li	Be						64				-		-6			В	0	2   1	N	0	F	Ne
11	12	1														13	1	4	15	16	17	18
Na	Mg															A1	S	i   1	P	S	C1	Ar
19	20	21		22	2	3 2	14	25	26	2	7	28	2	9	30	31	3	2	33	- 34	35	36
K	Ca	Sc	:	Ti	V		r l	Mn	Fe	C	0	Ni	С	u   2	Zn	Ga	G	e /	٩	Se	e   Br	Kr
37	38	39		40	4	1 4	2	43	44	4	5	46	4	7	48	49	5	0	51	52	53	54
Rb	Sr	Y		Zr	N	b M	lo	Тс	Ru	R	h	Pd	A	g	Cđ	In	S	n  S	5b	Τe	e I	Xe
55	56	57		72	7	3 7	14	75	76	7	7	78	7	9	80	81	8	2	83	84	85	86
Cs	Ba	La		Hf	T	a   V	V	Re	Os	I	r	Pt	A	u   I	Hg	T1	P	b	3i	Po	At	Rn
87	88	89	Π																			
Fr	Ra	Ac		l																		
				•															_			
			5	8	59	60	61	(	52	63	64	4	55	66	6	7	68	69	7	0	71	
			C	e	Pr	Nd	Pn	n S	m   I	Eu	G	d   T	b	Dy	7  H	[0 ] ]	Er	Τm	Y	b	Lu	

**Figura 14.** Tabla periódica que muestra el tipo de comportamiento magnético de cada elemento a temperatura ambiente[73].

El diamagnetismo se origina en el movimiento orbital de los electrones, bajo un campo magnético H, el electrón ligado y moviéndose a una velocidad v alrededor de un núcleo que sufre la precesión de Larmor inducida por la fuerza:

$$\mathbf{F} = \mathbf{ev} \times \mathbf{H}.$$

La orbita circular crea una corriente que produce un momento magnético en la dirección opuesta al campo magnético aplicado. Este es el origen del diamagnetismo convencional de Langevin. Por otro lado, El diamagnetismo por electrones libres se conoce como

diamagnetismo de Landau. Ambos conceptos de diamagnetismos, son esencialmente fenómenos de la mecánica cuántica, pero el modelo clásico para el diamagnetismo de Langevin puede dar la misma fórmula para la susceptibilidad diamagnética que el derivado de la mecánica cuántica[74].

La susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), es una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de sensibilidad a la magnetización que tienen los materiales cuando se aplica un campo magnético; está descrita por la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{12}$$

La  $\chi$  está asociada a la temperatura, de modo que puede disminuir o aumentar en la medida que la temperatura lo hace. El valor de la  $\chi$  puede ser positivo, si la magnetización de la muestra refuerza al campo, o negativo si se opone al campo[75]. Para el caso particular del diamagnetismo es negativo, ya que la  $\chi$  de la muestra se opone al campo, como se muestra en la Figura 15a. En la Figura 15b podemos observar la relación existente entre la  $\chi$  y la temperatura.



Figura 15. Gráfica de la magnetización vs campo magnético característico de un material diamagnético.

En las curvas de magnetización de los materiales diamagnéticos, no se aprecia una histéresis en la gráfica, por el contrario, solo se observa una pendiente negativa y ausencia de campo coercitivo (Figura 16).



Figura 16. Curva de magnetización de un material diamagnético. Pendiente negativa, sin campo coercitivo.

### Paramagnetismo.

Los materiales paramagnéticos, son sustancias compuestas por átomos o iones que tienen un momento magnético neto, debido a la no cancelación de los componentes de espín y orbitales. Las capas internas incompletas de los átomos, como las de los iones de metales de transición y de tierra rara, pueden tener un gran momento neto, y los compuestos de estos elementos son fuertemente paramagnéticos[72] (ver Figura 14). Existen varias teorías del paramagnetismo. El modelo de Langevin, establece que cada átomo tiene un momento magnético que se orienta aleatoriamente como resultado de la agitación térmica. La aplicación de un campo magnético crea una ligera alineación de estos momentos y, por tanto, una baja magnetización en la misma dirección en la que se aplica el campo[73], como se muestra en la Figura 17. A medida que aumenta la temperatura, la agitación térmica aumentará y será más difícil de alinear los momentos magnéticos atómicos y, por lo tanto, la  $\chi$  disminuye. Este comportamiento se conoce como ley de Curie y se muestra en la ecuación:

$$\chi = \frac{c}{T} \tag{13}$$

donde C es una constante llamada constante de Curie. Los materiales que obedecen a esta ley, son materiales en los que los momentos magnéticos se localizan en los sitios atómicos o iónicos y donde no hay interacción entre los momentos magnéticos vecinos. Por otro lado, la ley de Curie es un caso especial de la ley de Curie-Weiss, que es más general, [ecuación (14)], que incorpora una constante de temperatura ( $\theta$ ) y se deriva de la teoría de Weiss, que incorpora la interacción entre momentos magnéticos.

$$\chi = \frac{c}{T - \theta} \tag{14}$$

En esta ecuación,  $\theta$  puede ser positivo, negativo o cero. Si  $\theta = 0$ , entonces la ley de Curie-Weiss equivale a la ley de Curie. Cuando  $\theta$  es distinto de cero, entonces hay una interacción entre momentos magnéticos vecinos, y el material es sólo paramagnético por encima de una determinada temperatura de transición (temperatura de Curie, o temperatura de Neel)[73].



Figura 17. Esquema de un material paramagnético en presencia y ausencia de un campo magnético.

La  $\chi$  para los materiales paramagnéticos tiene un valor positivo, es decir que no se opone al campo aplicado. A medida que se aumente la temperatura, la  $\chi$  disminuye pues son inversamente proporcionales, de acuerdo a la ecuación 13. En la Figura 18 se puede observar el comportamiento de la  $\chi$  con respecto a la temperatura.



Figura 18. Grafica de la  $\chi$  vs temperatura en materiales paramagnéticos[75].

El ciclo de histéresis en los materiales paramagnéticos se da muy similar que, en el diamagnetismo, es decir, no presentan campo coercitivo. Sin embargo, en el paramagnetismo la pendiente es positiva (Figura 19).



Figura 19. Curva de magnetización de un material paramagnético. Pendiente positiva, sin campo coercitivo.

# Antiferromagnetismo.

Los materiales antiferromagnéticos son similares a los materiales ferromagnéticos, pero la interacción de intercambio entre átomos vecinos conduce a la alineación antiparalela de los

momentos magnéticos atómicos. Por lo tanto, el campo magnético cancela, y el material parece comportarse de la misma manera que un material paramagnético. Al igual que los materiales ferromagnéticos, estos materiales se vuelven paramagnéticos por encima de una temperatura de transición, conocida como temperatura Néel, TN. La teoría del antiferromagnetismo fue desarrollada principalmente por Néel en una serie de artículos, comenzando en 1932. En la tabla periódica, el único elemento que exhibe antiferromagnéticos, la  $\chi$  al igual que los materiales paramagnéticos tienen un valor positivo, ya que refuerzan el campo aplicado. Sin embargo, se diferencian en que la  $\chi$ , para los materiales antiferromagnéticos, es dependiente del campo; además, se observa una disminución de la  $\chi$  por debajo de la TN, como se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Gráfica de χ vs temperatura en materiales antiferromagnéticos.[75]

### Ferromagnetismo.

Los momentos magnéticos en un material ferromagnético, tienden a alinearse en paralelo entre sí, bajo la influencia de un campo magnético, como se muestra en la Figura 21b. Sin embargo, a diferencia de los momentos en un material paramagnético, estos momentos permanecerán paralelos cuando no se aplique un campo magnético (Figura 21a). El efecto de ferromagnetismo, se explica en teoría clásica por la presencia de un campo molecular dentro del material ferromagnético, que fue postulado por primera vez por Weiss en 1907. Este campo es suficiente para magnetizar el material a saturación. En mecánica cuántica, el modelo de ferromagnetismo de Heisenberg describe la alineación paralela de momentos magnéticos en términos de un intercambio en la interacción entre momentos vecinos[73]. Weiss postuló la presencia de dominios magnéticos dentro del material, que son regiones donde los momentos magnéticos atómicos están alineados, como se muestra en la Figura 21. El movimiento de estos dominios, determina cómo responde el material a un campo magnético y como consecuencia, la  $\chi$  es una función del campo magnético aplicado. Por lo tanto, los materiales ferromagnéticos generalmente se comparan en términos de magnetización de saturación (magnetización cuando todos los dominios están alineados) en lugar de  $\chi$ [73]. En la tabla periódica de los elementos, solo Fe, Co y Ni son ferromagnéticos a temperatura ambiente y por encima de ella. A medida que se calientan los materiales ferromagnéticos, la agitación térmica de los átomos aumenta, lo que significa que el grado de alineación de los momentos magnéticos atómicos disminuye y, por lo tanto, la magnetización de saturación también disminuye. Finalmente, la agitación térmica se vuelve tan grande que el material se vuelve paramagnético; la temperatura de esta transición es la temperatura de Curie, TC. Por encima de la TC, la susceptibilidad varía según la ley de Curie-Weiss<sup>[73]</sup>.



**Figura 21.** Esquema que muestra los momentos dipolares magnéticos alineados en paralelo en un material ferromagnético, a) en ausencia de un campo magnético y b) en presencia de un campo magnético[75].

Al igual que en el antiferromagnetismo, la  $\chi$  en el ferromagnetismo es positiva y dependiente del campo. También presenta un punto de inferencia en cuanto a la temperatura, puesto que,

por debajo de la TC, la  $\chi$  disminuye, como se muestra en la Figura 22; y por encima de la TC, presenta comportamientos similares al paramagnetismo[75].



Figura 22. Gráfica de  $\chi$  vs temperatura en materiales ferromagnéticos[75].

En los materiales ferromagnéticos, se puede apreciar de manera específica el concepto de histéresis, debido a que este concepto es propio de estos materiales. En el ferromagnetismo, se evidencia, completamente, el ciclo de histéresis, mostrando bien definido un campo coercitivo, la magnetización de saturación y magnetización remanente como se muestra en la Figura 23.



**Figura 23.** Ciclo de histéresis de materiales ferromagnéticos. **3.** Magnetización de saturación, **4.** Magnetización remanente, **5.** Campo coercitivo[75].

# Ferrimagnetismo.

Los compuestos metálicos, como los óxidos metálicos, muestran diversas formas de magnetismo, como el ferrimagnetismo, que se observa en ferritas con un fuerte momento magnético permanente[76]. Los materiales ferrimagnéticos se comportan de manera similar a los ferromagnéticos, en el sentido de que exhiben una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica, Tc, incluso en ausencia de un campo aplicado. Sin embargo, como se puede observar en la Figura 24, la forma de una curva de magnetización ferrimagnética típica es claramente diferente de la curva ferromagnética[77].



Figura 24. Comparación de magnetización y susceptibilidad inversa en ferromagnéticos y ferrimagnéticos[77].

Por otro lado, los materiales ferrimagnéticos también están relacionados con los materiales antiferromagnéticos, en el sentido de que el acoplamiento de intercambio entre iones magnéticos adyacentes conduce a una alineación antiparalela de los momentos localizados. La magnetización general se produce porque la magnetización de una subred es mayor que la de la subred de orientación opuesta[77]. En la figura 25, se muestra un esquema del orden de los momentos magnéticos en un material ferrimagnético.



Figura 25. Esquema que muestra el comportamiento ferrimagnético de un material.

En la Tabla 3, se registran las propiedades más relevantes de los diferentes tipos de magnetismo, sin incluir al ferrimagnetismo.

	Sus	sceptibilidad ma				
Tipo de magnetismo	Signo	Magnitud (emu)	Dependencia del campo	Origen		
Diamagnetismo	-	10 <sup>-5</sup>	Independiente	Campo inducido, circulaciones electrónicas de pares de electrones.		
Paramagnetismo	+	0 a 10 <sup>-4</sup>	Independiente	Momento angular del electrón.		
Antiferromagnetismo	+	0 a 10 <sup>-4</sup>	Dependiente	Apareamiento de los espines por interacción dipolo-dipolo.		
Ferromagnetismo	+	10 <sup>-4</sup> a 10 <sup>-2</sup>	Dependiente	Alineamiento de los espines por interacción dipolo–dipolo de los momentos de átomos adyacentes.		

**Tabla 3.** Propiedades más relevantes de los diferentes tipos de magnetismo[75].

# 3.3 CAPÍTULO III: PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DEL In<sub>2</sub>O<sub>3.</sub>

### **3.3.1** Propiedades estructurales.

El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es uno de los óxidos semiconductores mejor estudiados y establecidos. Posee dos estructuras cristalinas: romboédrica y *bcc* del tipo Bixbíta, esta última la única estable a temperatura ambiente y presión atmosférica. La celda unitaria del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la estructura *bcc* tiene 80 átomos, 48 átomos de oxígeno y 32 átomos de indio. Ocurre en una estructura con iones de indio (In<sup>3+</sup>) en sitios octaédricos e iones de oxígeno (O<sup>2-</sup>) en posiciones tetraédricas, con una constante red de *a*= 10.118 Å. Los 32 átomos de indio en la estructura *bcc* ocupan dos posiciones reticulares no equivalentes rodeadas de seis átomos de oxígenos, 24 átomos ocupan los sitios 24d y 8 átomos ocupan los sitios 8b, denominados sitios Ind y Inb, respectivamente. Los sitios Ind consisten en una coordinación octaédrica axialmente simétrica y los Inb en una coordinación trigonal prismática altamente asimétrica[78]. (Ver Figura 26). Además, se sabe que la estructura *bcc* del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consiste en una gran cantidad de vacantes inherentes de oxígeno que se consideran responsables de la buena conductividad eléctrica[27].

Por otro lado, la fase romboédrica del  $In_2O_3$  posee parámetros de red a = b = 5.478 Å y c = 14.510 Å. Esta fase solo se da en condiciones de presión y temperatura altas[79].



**Figura 26.** (a) Celda unitaria de la estructura cúbica Bixbíta; las esferas rojas representan los átomos de oxígeno, las esferas verdes y azules representan los átomos de indio. (b) La esfera verde rodeado de átomos de oxígeno, representa los sitios Inb. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa los sitios Ind. (c) La esfera azul, rodeada de átomos de oxígeno, representa azul, rodeada de átomos de

### **3.3.2** Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de un material están íntimamente relacionadas con sus propiedades electrónicas, ya que el componente de campo eléctrico de la luz puede interactuar con los electrones del material. Existen tres regiones características en los espectros de absorción o reflexión en un óxido semiconductor transparente. Primero, debe ser transparente en la región visible del espectro, típicamente definida como  $\lambda = 400-750$  nm. En segundo lugar, la luz con energía por encima de la banda prohibida se absorbe en las transiciones de banda. Esto ocurre como una caída abrupta en la transmisión y un aumento en la absorción a longitudes de onda más cortas (<350 nm). Por último, se observa una segunda disminución en la transmisión y un aumento en la reflexión en el otro extremo del espectro a longitudes de onda más largas (> 1500 nm)[81]. En ese sentido, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un material con excelentes propiedades ópticas. Presenta absorción y gran transparencia en la región visible del espectro electromagnético, que es el resultado de una transición electrónica de la BV a la BC[82], lo que le proporciona una transmitancia alrededor del 90%. Las nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentan un ancho de banda entre los 3.5 y 3.75 eV en la fase *bcc* y un ancho de banda de

3.0 eV en la fase romboédrica[83]. Su anchura de banda depende del tamaño de la partícula[84]. La brecha de banda del  $In_2O_3$  depende fuertemente del tamaño de partícula como se puede evidenciar en la Figura 27.



Figura 27. Espectros de absorción óptica para nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferente tamaño[85].

En la Figura 27 se muestran los espectros de absorción para nanopartículas de  $In_2O_3$  de diferentes tamaños, caracterizados mediante la técnica de reflectancia difusa. Inicialmente se puede observar que el pico de absorción se desplazó constantemente hacia una longitud de onda más bajas (de 302 nm a 275 nm) al aumentar el tamaño de partícula. La *Eg* está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha h \upsilon = C \ (h \upsilon - Eg)^n$$

donde hu es la energía del fotón y C es una constante. Los valores de Eg se obtienen graficando  $(\alpha hv)^2$  vs hv, como se muestran en el recuadro superior derecho de la Figura 27; extrapolando la línea en el eje x, se puede tener un valor aproximado de Eg, que, para este caso, va aumentando en la medida que disminuye el tamaño de la partícula. Este comportamiento se puede evidenciar en el recuadro inferior izquierdo de la Figura 27. Esta tendencia fue atribuido al efecto Burstein-Moss debido a la ocupación de vacancias de

oxígeno en la banda del semiconductor inducidas por la reducción de tamaño de partícula. Generalmente el efecto Burstein-Moss se aplica en materiales semiconductores dopados donde el dopante crea niveles de energía cerca del borde de la banda. Los autores describen que es razonable que las vacancias de oxígeno inducidas por estados de defectos localizados puedan crear una alta concentración de portadores que puede afectar fuertemente la brecha de banda a través de este efecto.

### 3.3.3 Propiedades magnéticas.

Durante los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos en las propiedades magnéticas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dado que funciona como un buen óxido semiconductor transparente. Si se logra la propiedad ferromagnética en este material, entonces puede tener aplicaciones en aplicaciones opto-magneto-electrónicas; por lo tanto, se están realizando esfuerzos para fabricar  $In_2O_3$ puro y dopado con propiedades ferromagnéticas tanto en películas delgadas como en nanoestructuras[27]. Las propiedades magnéticas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro dependen mucho de diversos factores como el método de síntesis y sus diferentes variaciones y/o condiciones, temperatura de recocido, tamaño de partícula, vacancias de oxígeno entre otros factores. El  $In_2O_3$  es un óxido semiconductor que presenta diamagnetismo en su forma pura[86]. Sin embargo, existen estudios donde se ha encontrado que puede presentar diferentes momentos magnéticos. Estudios realizados, encontraron que polvos de In2O3 preparado por reacción de estado sólido presentaba un comportamiento diamagnético [87] (ver Figura 28). Por otro lado, Sundaresan et.al han reportado que el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar en bulk presenta un comportamiento diamagnético, pero cuando el tamaño de partícula era bastante reducido hasta el grado de los nanómetros podía presentar un comportamiento ferromagnético[88] (Figura 29). Ellos han considerado el ferromagnetismo como una propiedad universal de las nanopartículas debido a una mayor presencia de estados de defecto, que se originó a partir de interacciones de intercambio entre momentos de espín de electrones localizados que resultan de las vacantes de oxígeno en las superficies de las nanopartículas. De igual forma, S. Qaseem et.al han encontrado que el tamaño de las partículas influye considerablemente en el comportamiento magnético del  $In_2O_3$ , donde el carácter ferromagnético se estabiliza en nanopartículas de

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> debido al número creciente de vacantes de oxígeno con la disminución del tamaño de nanopartícula, como lo muestra la Figura 30[85].



Figura 28. Diamagnetismo en polvos de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por reacción de estado sólido[87].



**Figura 29.** Curvas de magnetización versus campo magnético medidas a 300 K para nanopartículas de  $In_2O_3$  calentadas a 400 °C y sinterizadas a 1200 °C[88].

En la Figura 30, los subíndices del rotulo de las muestras indican la temperatura de calcinación del precipitado, donde las muestras sin calcinar ( $S_0$ ,  $\pm 5$  nm) y calcinadas a 300 °C ( $S_{300}$ ,  $\pm 15$  nm) presentaron un comportamiento ferromagnético; mientras las muestras calcinadas a 600 °C ( $S_{600}$ ,  $\pm 24$  nm) y 1100 °C ( $S_{1100}$ ,  $\pm 131$  nm) mostraron un comportamiento diamagnético.



**Figura 30.** Curvas de magnetización frente a campo (M (H)) de muestras  $S_0$  y  $S_{300}$  medidas a 305 K y 5 K. **Recuadros:** (Superior izquierda) Curvas M vs H ampliadas cerca del origen que indican la presencia de histéresis en las muestras  $S_0$  y  $S_{300}$ . (Inferior derecha) Curvas M vs H para las muestras  $S_{600}$  y  $S_{1100}$ [85].

Por otro lado, Patel et.al reportaron ferromagnetismo en nanopartículas de  $In_2O_3$ , con un diámetro promedio de 11 nm, preparado por el método solvotermal[89], como se muestra en la Figura 31. Los autores han concluido que los defectos superficiales como las vacantes de oxígeno son el factor clave que regula el orden ferromagnético en las nanopartículas de  $In_2O_3[89]$ . De estos estudios podemos concluir que el tamaño de la partícula influye considerablemente en el comportamiento magnético del  $In_2O_3$ . Entre más pequeño sea el tamaño de nanopartículas de  $In_2O_3$ , la TC aumenta, aun por encima de la temperatura ambiente; lo que conlleva a comportamientos ferromagnéticos del  $In_2O_3$  a esta temperatura[90].



**Figura 31.** Curvas de histéresis magnética (M-H) de nanopartículas de  $In_2O_3$  medidos a temperatura ambiente y 10 K, en el recuadro muestra la curva de magnetización de dependencia de la temperatura (M-T) para nanopartículas de  $In_2O_3$ [89].

En resumen, el  $In_2O_3$  pertenece a los llamados óxidos conductores transparentes, lo que implica que tiene una buena transparencia y una buena conductividad eléctrica, dos propiedades que lo hacen buen material para aplicaciones optoelectrónicas. Presenta dos estructuras cristalinas, en donde la *bcc* del tipo Bixbíta es estable a temperatura ambiente y presión atmosférica. Esta estructura cristalina posee 48 átomos de oxígeno y 32 átomos de indio para un total de 80 átomos que la conforman. De las 64 posiciones aniónicas disponibles, solo 48 están ocupadas y 16 se encuentran libre, lo que le proporciona defectos intrínsecos en forma de vacancias de oxígeno a las propiedades estructurales y a su vez permite la movilidad de los electrones a lo largo de la red cristalina, lo que confiere la buena conductividad eléctrica que posee. El  $In_2O_3$  en bulk de forma Bixbíta posee un ancho de banda prohibida alrededor de los 3.75 eV, lo que le permite tener gran transparencia y una elevada transmitancia, aproximadamente del 90% en el espectro electromagnético. Tales características pueden variar notablemente de acuerdo al tamaño de partícula de las muestras estudiadas. Normalmente este oxido presenta un comportamiento diamagnético. Sin embargo, se ha demostrado que el  $In_2O_3$  en forma de nanopartículas puede comportarse como un material ferromagnético, gracias a sus defectos intrínsecos superficiales y vacancias de

oxígeno. La importancia de estudiar las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del  $In_2O_3$  radica en que es un material muy prometedor en aplicaciones opto-magneto-eléctricas.

# 3.4 CAPÍTULO IV: ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON COBALTO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C<sub>0</sub>).

Es bien conocido que el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede ser dopado con otros elementos con el fin de mejorar sus propiedades físico-químicas. Varios metales de transición pueden ser utilizados como agentes dopantes, tal es el caso de Co, Fe, Zn, Mo, Ni, Cr, Cu, etc[6]. En su estado puro, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta en sus propiedades estructurales, dos posibles estructuras cristalinas entre las cuales encontramos la fase *bcc* (a = 10.118 Å), y la fase romboédrica (a = 5.478 Å y c =14.510 Å). La fase *bcc* exhibe una brecha de banda de ~ 3.75 eV[91]. Mientras que la fase romboédrica presenta una brecha de banda de ~ 3.0 eV. Además en el caso de bcc, las propiedades estructurales y ópticas son bien conocidas, mientras que para la fase romboédrica no hay mucha información disponible[83]. Cuando el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es dopado con Co, sus propiedades estructurales varían y los parámetros anteriormente mencionados cambian. Esto se debe a que cierta cantidad de átomos de In<sup>3+</sup> son reemplazados principalmente por átomos de Co<sup>2+</sup> y debido a su diferencia de tamaño de radios, la red cristalina tendrá una variación en su tamaño, que para este caso, será menor el tamaño de la red dopada, ya que el Co posee un radio atómico de menor tamaño ( $Co^{2+}$  de alto espín en un ambiente octaédrico = 0.745 Å y  $\text{Co}^{3+}$  de alto espín en el mismo ambiente = 0.61 Å)[92], en comparación con el tamaño del radio atómico del In<sup>3+</sup> en un ambiente octaédrico (0.80 Å)[92], [93]. Como consecuencia, se obtendrán defectos en la estructura cristalina, cambios en la anchura de banda y diferentes comportamientos magnéticos; lo que a su vez conlleva a nuevas o mejores aplicaciones.

### 3.4.1 Efectos del Co en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.4.1.1 Propiedades estructurales.

Cuando el Co interactúa con la red cristalina del  $In_2O_3$  puede reemplazar a los átomos de indio en la red cristalina, por lo que esta sufre un cambio en el tamaño original, permitiendo aumentar los defectos de la red. Estudios realizados demostraron el cambio que sufre la red cristalina del  $In_2O_3$  cuando es dopada con Co. Es el caso de Zhihua Wang *et al.*[94], encontraron que los patrones de DRX fueron muy similares tanto para la muestra pura como para las dopadas (Figura 32). Sin embargo, los parámetros de red disminuyeron a medida que el porcentaje de Co aumentaba, como se muestra en la Tabla 4. Por otro lado, encontraron que las muestras dopadas ofrecían sitios más activos para la adsorción de formaldehido que la muestra pura, debido principalmente a que la incorporación de Co, aumentó la cantidad de vacancias de oxígeno. Igual resultado fue encontrado en las muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co para para detectar gases tales como acetona y etanol[94].



**Figura 32.** Patrones de difracción de rayos X para el  $In_2O_3$  puro y dopado con Co, mostrando sus respectivos índices de Miller[94].

Musstmag	Parámetros de red (Å)				
widestras	a = b = c				
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.115				
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /1%Co	10.113				
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2%Co	10.108				
$In_2O_3/3\%Co$	10.102				

**Tabla 4.** Parámetros de red de las muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puras y dopadas con Co[94].

Del mismo modo, Xiuqing Meng, Liming Tang, and Jingbo Li[95], prepararon por el método de sol-gel, nanocristales de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Co. De acuerdo a los resultados de DRX, se observó una disminución en los parámetros de red de las muestras dopadas en comparación

a este sin dopar (10.118 Å). Este hecho fue atribuido al menor radio iónico del Co<sup>2+</sup> de alto espín en coordinación octaédrica (0.745 Å) respecto al del In<sup>3+</sup> en la misma coordinación (0.80 Å). Por lo tanto, fue sugerido que los iones de Co<sup>2+</sup> fueron incorporados homogéneamente en la matriz In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta teoría fue corroborada por Ram Prakash et al.[4] cuando doparon nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Co al 0, 1, 3, 5, 7 y 10 % mediante el método de co-precipitación. Ellos observaron que a medida que aumenta la concentración de Co, disminuía el tamaño de la partícula, el cual tenía un tamaño inicial de 12 nm cuando estaba sin dopar y disminuyó a 9.5 nm una vez dopada con Co. De acuerdo a sus resultados, el tamaño cristalino disminuyó monótonamente con el dopaje de Co, es decir que a medida que se aumentaba la concentración de Co, disminuía el tamaño de Co, disminuyó monótonamente con el dopaje de Co, es decir que a medida que se aumentaba la concentración de Co, disminuía el tamaño de Co, es decir que a medida que se aumentaba la concentración de Co, disminuía el tamaño de Co, es decir que a medida que se aumentaba la concentración de Co, disminuía el tamaño de Co, disminuía el tamaño de Co, disminuía el tamaño de Co, es decir que a medida que

Se ha evidenciado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en ingles) que el principal estado de oxidación de los iones de cobalto cuando se dopa  $In_2O_3$  es  $Co^{2+}[96]$ , Kumagai, H., Hara, Y., and Sato, K.[80], prepararon muestras de  $In_2O_3$  dopado con diferentes concentraciones de Co por método de sol gel modificado basado en la ruta del citrato. Los autores ajustaron sus patrones de difracción de rayos X, por el método Rietveld como se puede ver en la siguiente Figura 33.



**Figura 33.** Perfiles de DRX de polvos de  $In_{2-x}Co_xO_3$  (x = 0.095) por el método de refinamiento rietveld[80].

A partir de la Figura 33 y los parámetros de ajuste mostrados en el artículo se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los teóricos, evidenciando una buena calidad de los ajustes. Los autores reportan que el valor de a del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> decrece con el

incremento *x* y satura a una concentración de *x* > 0.044, (ver Figura 34) indicando de igual forma que este comportamiento se debe a la sustitución de iones de  $In^{3+}$  por estos iones de  $Co^{2+}$  de alto espín. A grandes concentraciones de Co, este supera el límite de solubilidad formando Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, como fase secundaria como lo muestra la Figura 35. A diferencia de otros investigadores, ellos se centraron en la influencia del estado de oxidación del cobalto en la matriz dopada de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a los resultados arrojados en su trabajo, sugieren que dependiendo de la concentración de Co, también puede existir Co<sup>3+</sup> y determinaron que cuando se dopa el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con Co, el Co<sup>2+</sup> tiende a ocupar los sitios 24d (Ind) de la estructura cristalina del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que el Co<sup>3+</sup> ocupa los sitios 8b (Inb) como se muestra en la Figura 36[80].



**Figura 34.** Dependencia del parámetro de red de  $In_2O_3$  con la concentración de Co[80].



**Figura 35.** Región expandida de 35.5 a 380 de los patrones de DRX de muestras de  $In_2O_3$  puro y dopado con diferentes concentraciones de Co, mostrando la formación de  $Co_3O_4$  como fase no deseada para un alto contenido de Co[80].



**Figura 36.** Ocupación de los iones de Co en los sitios 24d y 8b en la red cristalina *bcc* del  $In_2O_3$  en muestras de  $In_2O_3$  dopadas con diferentes concentraciones de cobalto[80].

# 3.4.1.2 Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas también se ven afectadas por la presencia del Co en la matriz del  $In_2O_3$ . Se sabe que el  $In_2O_3$  sin dopar presenta gran transmitancia en el espectro visible (~ 90%), cuando es dopado con cobalto esta transmitancia aumenta a medida que aumenta la concentración de cobalto. De acuerdo a los espectros de transmitancia UV-visible y espectros de reflectancia difusa realizadas por Khatoon, S., Coolahan, K., Lofland, S. E., y Ahmad, T.[5], determinaron que la transmitancia de las muestras de  $In_2O_3$  aumentaban en la medida que aumentaba la concentración de Co (ver Figura 37). Ellos también observaron transiciones d-d características de los iones tetraédricos de Co<sup>2+</sup>. La aparición de estas transiciones, sugirió que el Co<sup>2+</sup> se incorporó en el  $In_2O_3$ . Además, la energía del *Eg* disminuía en la medida que aumentaba la concentración de cobalto (ver Figura 38)[5]. Para los autores, la disminución en los valores de la energía del *Eg*, puede deberse a interacciones de intercambio entre los orbitales d correspondientes a los iones  $Co^{2+}$  y los orbitales s y p del  $In_2O_3$  [5], por lo tanto, en la medida que aumentaba la concentración de concentración de cobalto, aumentaban las interacciones sp-d y esto se reflejaba en la disminución paulatina de la energía del *Eg*.



**Figura 37.** Espectros de transmitancia UV-visible en nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co[5].



**Figura 38.**  $[F(R) \times Eg]^2$  frente a gráficos de energía para la determinación directa de la *Eg* de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co[5].

Del mismo modo, H. Baqiah et al[3], reportaron que la energía del Eg varía en la medida que el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es dopado con cobalto. Encontraron que a medida que aumenta la concentración de cobalto en la estructura cristalina del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la energía del Eg aumentaba a medida que disminuía el tamaño de la nanopartícula (ver Figura 39), lo que a su vez permitía que aumentara la transmitancia óptica del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzando valores de transmitancia hasta del 93.4% en el espectro visible. Los autores reportaron que este comportamiento era debido al efecto de confinamiento cuántico debido al tamaño de las nanopartículas.



**Figura 39.** Tamaño de grano promedio y Eg de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co frente a concentraciones de Co[3].

Los datos de la Tabla 5, muestran la disminución del tamaño de los parámetros de la red cristalina y el aumento en los valores de Eg en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co.

$\mathbf{Co}(\mathbf{x})$	Parámetros de red (Å)	Brecha de banda (eV)
0.0	10.1050	$3.76\pm0.03$
0.025	10.1040	$3.725\pm0.03$
0.05	10.1007	$3.776\pm0.02$
0.075	10.1002	$3.775\pm0.02$
0.1	10.0900	$3.78\pm0.02$
0.15	10.0700	$3.8 \pm 0.1$
0.2	10.0650	$3.85\pm0.04$

**Tabla 5.** Parámetros de red y espacios de Eg de muestras de  $In_2O_3$  dopadas Co[3].

Es evidente que el dopaje con cobalto altera la transmitancia óptica del  $In_2O_3$  de manera significativa en la región visible del espectro. De acuerdo a los espectros de reflectancia difusa de N. Deng et al.[93], encontraron que la transmitancia visible promedio de muestras de  $In_2O_3$  dopadas con cobalto, disminuían a la medida que aumentaba la concentración de Co, como se muestra en la Figura 40.



**Figura 40.** Espectros de reflectancia UV-visible (a),  $[F(R) \times Eg]^2$  vs gráficos de energía (b) gráficos detallados (c) para la determinación de la banda prohibida de las nanoesferas de In<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> para x = 0.01, 0.03, 0.05 y 0,07[93].

Según los autores, esto puede deberse a una menor cristalinidad en las muestras dopadas durante el proceso de crecimiento. Además, la energía de la *Eg* disminuía gradualmente al aumentar la concentración de cobalto (Figura 40c). Para ellos, este fenómeno se debe a interacciones de intercambio sp-d entre los electrones de la banda de energía del óxido de indio y los electrones d localizados de los iones Co. Las interacciones de intercambio s-d y p-d dan lugar a correcciones negativas y positivas en los bordes de la BC y de la BV, respectivamente, que pueden conducir a la disminución de la banda prohibida[93].

### 3.4.1.3 Propiedades magnéticas.

Dentro de las propiedades físicas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la de mayor interés son tal vez las propiedades magnéticas. Es bien conocido que el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta gran transparencia y por sus defectos en forma de vacantes de oxígeno, presenta una buena conductividad eléctrica. Es por ello que, si se logra obtener un comportamiento ferromagnético, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sería un compuesto muy prometedor en aplicaciones opto-magneto-electrónicas. Se ha reportado un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente en nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con metales de transición[97], [98]. Este comportamiento se debe principalmente al aumento en las vacantes de oxígeno presentes en la matriz de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como defectos estructurales[99], y depende tanto del dopante externo como la concentración de dopante [78]. El cobalto es uno de los elementos ferromagnéticos de la primera serie de los metales de transición (ver Figura 14) entonces, es de esperarse que las muestras de  $In_2O_3$  dopadas con este metal, presenten un comportamiento ferromagnético como ya se había descrito anteriormente. En la Figura 41 se muestran las curvas de magnetización de muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con diferentes concentraciones de cobalto preparadas por la ruta del citrato. En ella no se observa histéresis en las muestras, por el contrario, se observa un comportamiento lineal con pendiente positiva, indicando que las muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con cobalto presentan un comportamiento paramagnético[80], debido a un acoplamiento de espines antiferromagnéticas producido por interacciones de superintercambio de iones Co<sup>2+</sup> con iones de oxígeno. Recientemente, investigadores han reportado ferromagnetismo en nanopartículas y en películas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co[96]. Tal es el caso de M. Z. Naik y A. V. Salker[91]. En su investigación doparon nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cobalto a diferentes concentraciones, por el método de
sol-gel en su variación autocombustión; y sus resultados, en cuanto a las propiedades magnéticas del  $In_2O_3$  mostraron que el  $In_2O_3$  sin dopar y a temperatura ambiente mostraba ferromagnetismo débil (Figura 42).



**Figura 41.** Curvas de magnetización a 300 K de muestras de  $In_2O_3$  dopado con cobalto a diferentes concentraciones[80].



**Figura 42.** Curvas de magnetización a 300 K de nanopartículas de  $In_{2-x}Co_xO_3$  con x = 0.00, 0.04, 0.08, 0.12[91].

Este comportamiento en la muestra pura fue atribuido a defectos inherentes del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, principalmente a vacancias de oxígeno. Cuando se dopó el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cobalto a bajas concentraciones, las muestras mostraron un comportamiento ferromagnético más fuertes que la muestra sin dopar. La presencia de cobalto en bajas concentraciones, mostraba una histéresis bien definida atribuida a la interacción entre los espines magnéticos 3d de los iones Co<sup>2+</sup> y una banda de impureza donante formada por defectos de la red cristalina del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que da como resultado el ferromagnetismo mostrado. Sin embargo, al aumentar la concentración de cobalto en la estructura cristalina del  $In_2O_3$ , se destaca una contribución paramagnética. Para los autores la razón más probable de este comportamiento podría ser la presencia de interacción de superintercambio Co<sup>2+</sup> con iones de oxígeno que da lugar a un acoplamiento antiferromagnético[91] como se observa en la Figura 42. De igual manera, R. Prakash et al.[4], sintetizaron nanopartículas de  $In_2O_3$  por el método de co-precipitación y doparon con cobalto al 1, 3, 5, 7%. Sus resultados arrojaron que la muestra pura mostraba un comportamiento ferromagnético débil, mientras que todas las muestras que fueron dopadas presentaban ferromagnetismo bien definido (Figura 43). Probablemente el ferromagnetismo presente en las muestras se debe a los defectos de la estructura cristalina del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así como también el carácter ferromagnético intrínseco del cobalto, que al ser introducido en la estructura del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> le aportaba histéresis ferromagnética.



**Figura 43.** Curvas de magnetización a 300 K de nanopartículas de  $In_{2-x}Co_xO_3$  con x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05 y 0.07[4].

Análogamente, Sonsupap, Somchai Ponhan, Wichaid Wongsaprom, Kwanruthai[96], también reportaron ferromagnetismo a temperatura ambiente en muestras de  $In_2O_3$  dopadas con Co preparadas por el método de co-precipitación, (Figura 44), en donde se observa que a medida que aumenta la concentración de Co, aumentan los valores de magnetización (Tabla 6). De acuerdo a los autores, este comportamiento ferromagnético fue atribuido a la interacción entre defectos como vacancias de oxígeno e iones Co<sup>2+</sup> a través de una interacción de intercambio denominada "*F-Center*". Esta interacción Co<sup>2+</sup>-vacancias de oxígeno-Co<sup>2+</sup> puede formar polarones magnéticos los cuales se pueden solapar con otros polarones magnético vecinos y resultar en un acoplamiento ferromagnético de largo alcance.



Figura 44. Magnetización de muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co al 1% y 2%[96].

**Tabla 6.** Magnetización de polvos nanocristalinos de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Co[96].

Muestras de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con Co	Magnetización (emu/	
x = 0.01	0.013	
x = 0.02	0.026	

Por otro lado, Deng, Ni et al.[93], reportaron que las curvas de histéresis de las muestras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas consistían de una contribución ferromagnética (Figura 45b) y de una parte lineal debido a una contribución paramagnética (Figura 45a) y la muestra pura presentaba tanto una contribución ferromagnética (Figura 45b) como otra diamagnética (Figura 45a). Cuando la contribución diamagnética para la muestra pura, como la contribución paramagnética para las muestras dopadas fueron sustraídas, se observó un comportamiento

ferromagnético para todas las muestras, como se puede evidenciar en la Figura 45c para la muestra sin dopar como para las dopadas en la Figura 45d. El débil comportamiento ferromagnético para la muestra de  $In_2O_3$  sin dopar fue atribuido, como se ha mencionado anteriormente, a defectos como vacancias de oxígeno y defectos de frontera de grano. Ahora, los autores han atribuido el comportamiento ferromagnético de las muestras dopadas al aumento en las vacancias de oxígeno y al incremento en los defectos de textura superficial[93].



**Figura 45.** Curvas de histéresis de muestras de  $In_{2-x}Co_xO_3$  con x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05 y 0.07: a, b, muestras con contribución diamagnética y paramagnética; c, d, sin contribuciones[93].

De acuerdo a todo lo descrito en este capítulo, podemos concluir que el dopaje con Co de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es una buena alternativa para mejorar las propiedades físicas del óxido, ya que como pudimos evidenciar, el dopaje con Co afecta las propiedades estructurales, disminuyendo los parámetros de red, que a su vez, permite un aumento en los defectos de vacancias de oxígeno, permitiendo un aumento en la capacidad de conducción de la corriente eléctrica, aunque esa capacidad no sea objeto de estudio en este trabajo. Por otro lado, el dopaje con Co afecta el ancho de banda prohibida del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que aumenta la transparencia y transmitancia del óxido. Además, el Co puede proporcionar un

comportamiento ferromagnético a las muestras de  $In_2O_3$ . Por todo lo anterior, se estima que el  $In_2O_3$  dopado con Co, es un material muy prometedor en aplicaciones opto-magneto-electrónicas.

En la Tabla 7, podemos encontrar un resumen de artículos con investigaciones sobre la influencia del Co en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

		Propiedades físicas			
Método de síntesis	Reactivos iniciales	DRX	UV-vis	VSM	Referencia
Autocombustión. Dopaje 0, 4, 8 y 12%	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9H <sub>2</sub> O. Co((NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O.	Disminución uniforme en los parámetros de la red cristalina del In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en la medida que aumenta la concentración de Co.		La muestra pura a temperatura ambiente, posee ferromagnetismo débil. A medida que aumenta la concentración de Co y una disminución en la temperatura, las muestras adquieren un comportamiento antiferromágnetico / paramágnetico.	[91]
Nanofundición Dopaje 1, 3, 5 y 7%.	$In(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O.$ $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O.$ $HCl.$ $KCl.$ $H_2SO_4.$	Los parámetros de red del $In_2O_{3,}$ poseen una leve disminución a medida que se da el dopaje con Co.	Cuando aumenta la concentración de Co en la estructura cristalina del $In_2O_3$ , el ancho de la <i>Eg</i> , disminuía.	Inicialmente la muestra pura de $In_2O_3$ , presentaba un comportamiento diamagnético, que fue cambiando a ferromagnético mientras aumentaba la concentración de Co	[93]
Solvotermal. Dopaje 5, 10 y 15%.	InCl <sub>3</sub> (98%). CoCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O. (97%). (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O (99%).	Se produce una disminución en los parámetros de red del $In_2O_3$ , atribuido a que el Co está siendo incorporado en la red cristalina del $In_2O_3$ .	Se da una disminución en el ancho de la Eg, a medida que aumenta la concentración de Co.	Las muestras dopadas con Co, mostraron un fuerte paramagnetismo con interacciones antiferromagneticas en la medida que aumentaba la concentración de Co.	[5]

Tabla 7. Interacción del Co en las propiedades físicas del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sol – gel. Dopaje 0; 2.5; 5; 7.5; 1; 1.5 y 2%.	In $(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O.$ Co $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O.$ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O.	Los parámetros de red del $In_2O_3$ , disminuyen a medida que aumenta la concentración de Co.	El ancho de la <i>Eg</i> aumenta, al tiempo que aumenta la concentración de Co en las muestras.	La interacción del Co en la estructura cristalina del In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , le proporciona un carácter ferromagnético.	[3]
Polimerizado simple. Dopaje 1 y 2%.	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9 H <sub>2</sub> O. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O. Polivinilpirrolidona.	Se origina una disminución en los parámetros de red del $In_2O_3$ . Se dice que es debido a la incorporación de Co en estructura cristalina.		La presencia de Co en la estructura cristalina del $In_2O_3$ , dio paso a un comportamiento ferromagnético.	[96]
Co-precipitación. Dopaje 1, 3, 5 y 7%.	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> •9 H <sub>2</sub> O. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O. NH <sub>4</sub> OH	Los parámetros de red de la muestra de $In_2O_3$ , disminuían cuando se dopaban con Co. El comportamiento de las muestras fue disminuir el parámetro de la celosía, en la medida que aumentaba el Co.		Tanto las muestras dopadas y sin dopar, mostraron histéresis ferromagnética, lo que permite concluir que todas las muestras presentan comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.	[4]
Sol-gel vía citrato Dopaje 2.3; 5.2; 7.2; 8.2 y 9.5%.	In(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O. Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O.	Los parámetros de la red de $In_2O_3$ tienden a disminuir en la medida que aumenta la concentración de cobalto. Además, el Co <sup>2+</sup> y Co <sup>3+</sup> ocupan los sitios Ind y Inb respectivamente.		Las muestras dopadas con cobalto no presentaron histéresis, más bien, tenían un comportamiento lineal, que se reflejaba en el paramagnetismo de las muestras.	[80]

De la anterior tabla podemos extraer información valiosa sobre la influencia de cobalto en las propiedades físicas del  $In_2O_3$ . En cuanto a las propiedades estructurales, la presencia de cobalto en la estructura cristalina del  $In_2O_3$  principalmente disminuye los parámetros de red, lo que conlleva a un aumento en sus defectos cristalinos. El cobalto también interfiere en las propiedades ópticas del  $In_2O_3$ , ya que, de acuerdo al método de síntesis, la *Eg* puede aumentar o disminuir. Por último, el cobalto puede inducir un comportamiento ferromagnético o paramagnético en la estructura cristalina del  $In_2O_3$ , dependiendo el método de síntesis.

## **4** CONCLUSIONES.

El In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un óxido semiconductor tipo *n*, prometedor para aplicaciones opto-magnetoelectrónicas, debido a sus propiedades físicas. Presenta dos posibles estructuras cristalinas, cubica centrada en las caras y romboédrica, siendo la *bcc* la única estable a bajas presiones y temperatura ambiente, la cual presenta una *Eg* aproximada de 3.75 eV que le confiere una transmitancia alrededor del 90% en el espectro visible.

Es posible sintetizar nanopartículas de  $In_2O_3$  dopado mediante varios métodos, destacando los métodos químicos de vía húmeda por las ventajas que ofrece, tales como, obtención de muestras homogéneas con una distribución dimensional uniforme. Además, técnicas de caracterización como difracción de rayos X, espectroscopia UV-VIS con reflectancia difusa y curvas de magnetización, permiten estudiar las propiedades físicas del  $In_2O_3$  y la influencia de un agente externo como dopante en sus respectivas propiedades, con el fin de identificar nuevas aplicaciones.

El tamaño de partícula y el método de síntesis, influye en las propiedades físicas del  $In_2O_3$ . Partículas de tamaño micrométrico normalmente presentan un comportamiento diamagnético; mientras que, nanopartículas de  $In_2O_3$  pueden presentar un comportamiento ferromagnético. Fue encontrado que la *Eg* en este semiconductor aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula. Estas características encontradas en las muestras de tamaño nanométrico fueron comúnmente asociadas al aumento y estabilización en las vacancias de oxígeno y defectos intrínsecos superficiales con la disminución del tamaño de partícula.

Otro de los factores que influye en las propiedades físicas del  $In_2O_3$ , es utilizar agentes dopantes en su estructura química. Cuando las nanopartículas de  $In_2O_3$  son dopadas con cobalto, la estructura cristalina varía, reflejándose en la disminución del parámetro de red y del tamaño de partícula, principalmente por el reemplazo de iones  $In^{3+}$  por estos de  $Co^{2+}$ , lo que provoca un aumento en sus defectos intrínsecos. La *Eg* puede aumentar o disminuir, dependiendo el método de síntesis; en ambos casos, se observa un aumento en la transmitancia. El aumento en la *Eg* fue atribuido normalmente a interacciones de intercambio entre los orbitales d correspondientes a los iones  $\text{Co}^{2+}$  y los orbitales s y p del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Del mismo modo, puede presentar, a temperatura ambiente, ferromagnetismo bien definido o paramagnetismo, dependiendo el método de síntesis. El ferromagnetismo encontrado en estas muestras es presumiblemente al aumento de defectos introducidos por el dopante, principalmente a las vacancias de oxigeno y defectos de textura superficiales.

En conclusión, se ha estudiado el efecto del cobalto en las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de nanopartículas de  $In_2O_3$ , y se encontró mejoras en dichas propiedades, que hace que sea muy prometedor en aplicaciones opto-magneto-electrónicas, tales como sensores de gases, entre los que se encuentran formaldehido, NOx, entre otros más.

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

- [1] S. M. Al Azar and A. A. Mousa, Mechanical and physical methods for the metal oxide powders production. INC, 2020.
- [2] D. Abanto Gonzalez, "Efecto de la tempratura sobre la morfología y ancho de banda de nanopartículs de ZnO sintetizadas por el método hidrotermal," p. 95, 2020.
- [3] H. Baqiah, N. B. Ibrahim, S. A. Halim, M. H. Flaifel, and M. H. Abdi, "The role of cobalt doping on magnetic and optical properties of indium oxide nanostructured thin film prepared by sol-gel method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 63, pp. 147–154, 2015.
- [4] R. Prakash, J. Il Song, S. Kumar, C. G. Lee, "study of structural and magnetic properties of co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles," *Int. J. Nanosci.*, vol. 10, no. 04n05, pp. 961–965, 2011.
- [5] S. Khatoon, K. Coolahan, S. E. Lofland, and T. Ahmad, "Solvothermal synthesis of In<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (0.05 ≤ x ≤ 0.15) dilute magnetic semiconductors: Optical, magnetic, and dielectric properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 8, pp. 2544–2550, 2013.
- [6] M. S. Alqahtani, N. M. A. Hadia, and S. H. Mohamed, "Effects of V doping on magnetic and optical properties of oxygen-deficient In2O3thin films," *Optik (Stuttg).*, vol. 145, pp. 377–386, 2017.
- [7] E. de J. Alcañiz, "Orbitales moleculares," *Quim. inorganica I*, pp. 21–32, 2013, Accessed: Aug. 03, 2019.
- [8] "Teoría de bandas | Textos Científicos." (accessed Nov. 01, 2018).
- [9] L. Farrera G, "CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES.," Proc. Indian Concr. Inst. Asian Conf. Ecstasy Concr., pp. 1–8.
- [10] "Band gap Energy Education." https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band\_gap (accessed Nov. 12, 2018).
- "Contents of Semiconductor Devices." Accessed: Nov. 12, 2018. [Online]. Available: http://www.allaboutcircuits.com/vol\_3/chpt\_2/12.html;
- [12] "Fisica de semiconductores CUN." http://fisicadesemiconductores.blogspot.com/ (accessed May 04, 2020).
- [13] "OHL, Russell." https://forohistorico.coit.es/index.php/personajes/personajesinternacionales/item/ohl-russell (accessed Sep. 29, 2020).

- [14] "Semiconductores EcuRed." https://www.ecured.cu/Semiconductores (accessed May 04, 2020).
- [15] "Edymar: Semiconductores." (accessed May 04, 2020).
- [16] I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Winkler, and N. Koch, "Molecular Electrical Doping of Organic Semiconductors: Fundamental Mechanisms and Emerging Dopant Design Rules," Acc. Chem. Res., vol. 49, no. 3, pp. 370–378, 2016.
- [17] "QUÉ SON LOS SEMICONDUCTORES." (accessed May 04, 2020).
- [18] "SEMICONDUCTORES." (accessed May 04, 2020).
- [19] "Óxidos semiconductores nanoestructurados | Nanotecnología." (accessed May 04, 2020).
- [20] J. S. Wei Xu, Jinwei Li, "Fabrication of monodispersed hollow flower-like porous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures and its application to gas sensors," 2015.
- [21] M. Morales-Masis, S. De Wolf, R. Woods-Robinson, J. W. Ager, and C. Ballif, "Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 3, no. 5, 2017.
- [22] S. J. Pearton *et al.*, "Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides," J. Appl. Phys., vol. 93, no. 1, pp. 1–13, 2003.
- [23] J. M. D. Coey, "Dilute Ferromagnetic Oxides," *Local-Moment Ferromagnets*, vol. 198, pp. 185–198, 2005.
- [24] S. Khatoon, K. Coolahan, S. E. Lofland, and T. Ahmad, "Optical and magnetic properties of solid solutions of In<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(0.05, 0.10 and 0.15) nanoparticles," J. *Alloys Compd.*, vol. 545, pp. 162–167, 2012.
- [25] K. P. Sibin *et al.*, "Optical and electrical properties of ITO thin films sputtered on flexible FEP substrate as passive thermal control system for space applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 145, pp. 314–322, 2016.
- [26] J. Bartolomé, "Micro y nanoestructuras del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ITO: síntesis y propiedades ópticas, mecánicas y de superficie," 2014.
- [27] S. H. Babu, S. Kaleemulla, N. M. Rao, and C. Krishnamoorthi, "Indium oxide: A transparent, conducting ferromagnetic semiconductor for spintronic applications," J. *Magn. Magn. Mater.*, vol. 416, pp. 66–74, 2016.
- [28] B. García-Domene et al., "Pbca-type in2O3: The high-pressure post-corundum phase

at room temperature," J. Phys. Chem. C, vol. 118, no. 35, pp. 20545–20552, 2014.

- [29] P. Ágoston, K. Albe, R. M. Nieminen, and M. J. Puska, "Intrinsic n-type behavior in transparent conducting oxides: A comparative hybrid-functional study of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, and ZnO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 24, pp. 1–4, 2009.
- [30] O. Bierwagen and J. S. Speck, "High electron mobility In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) and (111) thin films with nondegenerate electron concentration," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 7, pp. 3–6, 2010.
- [31] S. Lany *et al.*, "Surface origin of high conductivities in undoped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 1, pp. 2–6, 2012.
- [32] T. Tomita, K. Yamashita, Y. Hayafuji, and H. Adachi, "The origin of n-type conductivity in undoped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 5, pp. 5–8, 2005.
- [33] A. Montenegro Hernández, M. S. Castro, and J. E. Rodríguez Páez, "Effect of washed with etilendiamine about the properties of the tin oxide nanoparticles," *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 46, no. 4, pp. 177–183, 2007.
- [34] N. Yanira and B. Sapuyes, "Preparación y caracterización del semiconductor ZnO con impurezas magnéticas," Universidad Nacional de Colombia, 2019.
- [35] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, 2005.
- [36] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom.".
- [37] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, 2019.
- [38] F. M. Galogahi, Y. Zhu, H. An, and N. T. Nguyen, "Core-shell microparticles: Generation approaches and applications," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, no. xxxx, 2020.
- [39] S. A. Kirillov, I. V. Romanova, and I. A. Farbun, "Synthesis of Mixed Oxides Using Polybasic Carboxylic Hydroxy-and Amino-Acid Routes: Problems and Prospects," *New Carbon Based Mater. Electrochem. Energy Storage Syst. Batter. Supercapacitors Fuel Cells*, pp. 495–504, 2006.
- [40] S. Sonsupap, E. Swatsitang, S. Maensiri, and K. Wongsaprom, "Synthesis and characterization of indium oxide nanoparticles using indium nitrate and polyvinylpyrrolidone W(PVP) as precursors," *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 752–760, 2015.

- [41] Q. U. E. Para, O. El, and R. M. Serna, "Preparación de matrices de liberación modificada de AINES fabricadas por el método sol-gel."
- [42] I. Cotúa, "Síntesis y caracterización preliminar del sistema Zn<sub>1-x</sub>CuxO (x=0,03) por método sol-gel (ruta citrato)," 2014.
- [43] P. V. H. Bedi, M. Kaur, R. K. Sharma, "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Aluminum Doped Zinc Oxide by Sol-Gel Method," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 9, 2016.
- [44] H. Bedi, M. Kaur, R. K. Sharma, and P. Verma, "Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Aluminum Doped Zinc Oxide by Sol-Gel Method," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 47, 2016.
- [45] F. C. Linares, "Diseño de recubrimientos nanoestructurados para la protección de aleaciones de aluminio," 2017.
- [46] A. Lorenz, J. Ott, M. Harrer, E. A. Preissner, A. H. Whitehead, and M. Schreiber, "Modified citrate gel techniques to produce ZnO-based varistors (Part II-Electrical characterisation)," *J. Electroceramics*, vol. 6, no. 1, pp. 55–60, 2001.
- [47] E. Oumezzine, S. Hcini, M. Baazaoui, E. K. Hlil, and M. Oumezzine, "Structural, magnetic and magnetocaloric properties of Zn<sub>0.6-x</sub>Ni<sub>x</sub>Cu<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method," *Powder Technol.*, vol. 278, pp. 189–195, 2015.
- [48] M. Galceran, M. C. Pujol, M. Aguiló, and F. Díaz, "Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Gd and Yb)," J. Sol-Gel Sci. Technol., vol. 42, no. 1, pp. 79–88, 2007.
- [49] K. Pubby, S. S. Meena, S. M. Yusuf, and S. Bindra Narang, "Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol–gel citrate route: X-band electromagnetic characterization," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 466, no. June, pp. 430–445, 2018.
- [50] B. Niu *et al.*, "Sol-gel autocombustion synthesis of nanocrystalline high-entropy alloys," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–7, 2017.
- [51] A. Sutka and G. Mezinskis, "Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials," *Front. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 2, pp. 128–141, 2012.
- [52] W. S. Peternele *et al.*, "Experimental investigation of the coprecipitation method: An approach to obtain magnetite and maghemite nanoparticles with improved properties," *J. Nanomater.*, vol. 2014, no. 1, pp. 1–10, 2014.

- [53] F. Morales, V. Sagredo, T. Torres, and G. Márquez, "Characterization of magnetite nanoparticles synthesized by the coprecipitation method," *Cienc. e Ing.*, vol. 40, no. 1, pp. 39–44, 2019.
- [54] A. Rodríguez López, "Estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita por métodos electroquímicos," p. 166, 2012.
- [55] S. Feng and G. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. 2017.
- [56] J. Valencia, "Síntesis y caracterización de cristales de oxicloruro de bismuto por métodos hidrotermal y solvotermal en presencia de diferentes agentes estabilizantes,"
   p. 130, 2013.
- [57] Universidad Carlos III de Madrid, "Difracción de rayos X.," 2015.
- [58] J. Perez, "Difracción de rayos X. Introducción," Univ. Politec. Cart., p. 13, 2012.
- [59] F. J. H. y S. R. C. Douglas A.Skoog, "Principios de análisis instrumental," vol. 1, 2007.
- [60] M. Luisa; R. García., "Centro de Investigación en Energía Introducción al Método Rietveld.," 2007.
- [61] UNAM. Grupo Cristal., "Medición de distancias interplanares mediante difracción de ondas sonoras," p. 14, 2015.
- [62] B. He, "Two dimensional X-Ray Diffraction.," 2009.
- [63] J. Sahu *et al.*, "Defects and oxygen vacancies tailored structural, optical and electronic structure properties of Co-doped ZnO nanoparticle samples probed using soft X-ray absorption spectroscopy," *Vacuum*, vol. 179, p. 109538, 2020.
- [64] J. J. Beltrán, C. A. Barrero, and A. Punnoose, "Identifying the sources of ferromagnetism in sol-gel synthesized Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (0≤x≤0.10) nanoparticles," *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 30–42, 2016.
- [65] Lucía Martínez Goyeneche, "Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X.," 2018.
- [66] Donald R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, 6th ed. .
- [67] S. S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I. Murtala, B. I. Adamu, and M. I. Abdulhamid, "Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory," J. Niger. Assoc. Math. Phys., vol. 35, no. May, pp. 241–246, 2016.

- [68] M. Dolores, O. Márquez "REFLECTANCIA ESPECTRAL Y VÍTREOS (Spectral reflectance and color prediction models on vitreous mosaic) Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en mosaicos vítreos," 2016.
- [69] S. S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I. Murtala, B. I. Adamu, "Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory," J. Niger. Assoc. Math. Phys., vol. 35, 2016.
- [70] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, and O. E. Patiño, "Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales," *Rev. Colomb. Física*, vol. 38, no. 1, pp. 77–80, 2006.
- [71] T. M. El-Alaily, M. K. El-Nimr, S. A. Saafan, M. M. Kamel, T. M. Meaz, and S. T. Assar, "Construction and calibration of a low cost and fully automated vibrating sample magnetometer," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 386, pp. 25–30, 2015.
- [72] C. D. Cullity, B.D; Graham, Introduction to Maggnetic Material., vol. 1, no. 1. 2018.
- [73] I. R. Harris and A. J. Williams, "MAGNETIC MATERIALS.," vol. II.
- [74] T. Kimura, F. Kimura, and Y. Kimura, "Faraday diamagnetism under slowly oscillating magnetic fields," J. Magn. Magn. Mater., vol. 451, pp. 65–69, 2018.
- [75] Licenciatura en Química. Universidad de Alcalá, "Magnetismo."
- [76] K. Fukushima, Electronic Structure Calculations for Antiferromagnetism of Cuprates Using SIWB Method for Anions in DV and a Density Functional Theory Confirming from Finite Element Method, 1st ed., vol. 70. Elsevier Inc., 2015.
- [77] N. A. Spaldin, "Magnetic Materials (Fundamentals and Applications). Ferrimagnetism.," 2010.
- [78] C. Sena *et al.*, "Charge distribution and hyper fi ne interactions in the vicinity of impurity sites in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Fe , Co , and Ni," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 387, pp. 165–178, 2015.
- [79] T. Nagata, *Indium oxide: In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Elsevier Ltd, 2018.
- [80] H. Kumagai, Y. Hara, and K. Sato, "Site occupancy, valence state, and spin state of Co ions in Co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluted magnetic semiconductor," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 489, no. June, p. 165358, 2019.
- [81] R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, and R. O'hayre, "Solution processing of transparent conductors: From flask to film," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5406–5441,

2011.

- [82] F. Gu, C. Li, D. Han, and Z. Wang, "Manipulating the Defect Structure (VO) of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
   Nanoparticles for Enhancement of Formaldehyde Detection," ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no. 1, pp. 933–942, 2018.
- [83] C. Y. Wang *et al.*, "Phase selective growth and properties of rhombohedral and cubic indium oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 1, pp. 14–17, 2006.
- [84] S. Parhoodeh and M. Kowsari, "Synthesis, characterization and study of band gap variations of vanadium doped indium oxide nanoparticles," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 498, pp. 27–32, 2016.
- [85] S. Qaseem, S. R. Ali, M. Naeem, and S. Rizvi, "Size induced ferromagnetism in pristine indium oxide nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 331, pp. 87–91, 2015.
- [86] K. Wongsaprom, S. Sonsupap, S. Maensiri, and P. Kidkhunthod, "Room-temperature ferromagnetism in Fe-doped In2O3 nanoparticles," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 121, no. 1, pp. 239–244, 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9416-5.
- [87] N. Sai Krishna *et al.*, "Structural, optical and magnetic properties of (In<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0≤x≤0.09) powders synthesized by solid state reaction," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 18, no. 1, pp. 22–27, 2014.
- [88] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 16, pp. 1–4, 2006.
- [89] S. K. S. Patel, K. Dewangan, S. K. Srivastav, and N. S. Gajbhiye, "Synthesis of monodisperse In2O3 nanoparticles and their d0 ferromagnetism," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, no. 6, pp. 905–908, 2014.
- [90] S. Qaseem, S. R. Ali, M. Naeem, and S. Rizvi, "Size induced ferromagnetism in pristine indium oxide nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 331, pp. 87–91, 2015.
- [91] M. Z. Naik and A. V. Salker, "A systematic study of cobalt doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their applications," *Mater. Res. Innov.*, vol. 21, no. 4, pp. 237–243, 2017.
- [92] "Shannon Radii." http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php (accessed May 09, 2021).
- [93] N. Deng *et al.*, "Nanocasting synthesis of Co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a 3D diluted magnetic semiconductor composed of nanospheres," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, no. 4, 2015.

- [94] Z. Wang, C. Hou, Q. De, F. Gu, and D. Han, "One-Step Synthesis of Co-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorods for High Response of Formaldehyde Sensor at Low Temperature," ACS Sensors, vol. 3, no. 2, pp. 468–475, 2018.
- [95] L. Xiuqin, Meng; Liming, Tang; Jingbo, "Room-Temperature Ferromagnetism in Co-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals.," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 26, no. 11, p. 117503, 2010.
- [96] S. Sonsupap, W. Ponhan, and K. Wongsaprom, "Synthesis and Room-Temperature Ferromagnetism in Co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 29, no. 6, pp. 1641–1646, 2016.
- [97] N. S. Krishna *et al.*, "Room Temperature Ferromagnetism in Cu-Doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 28, no. 7, pp. 2089–2095, 2015.
- [98] N. Sai Krishna *et al.*, "Structural, optical and magnetic properties of Cr doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders and thin films," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 11, pp. 8635–8643, 2015.
- [99] N. S. Krishna *et al.*, "Effect of annealing on structural, optical and magnetic properties of Fe doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films," *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 1936–1938, 2014.