



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

Estudio espectroscópico y estructural del compuesto $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x= 0.66$ y $x=0.80$)

TESIS

presentada al programa de Posgrado en Ciencia de Materiales como requisito parcial para
obtener el Grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Carmen Lucia Medrano Pesqueira

Hermosillo, Sonora, México

Octubre de 2021

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



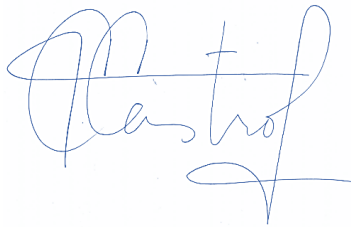
Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Esta tesis se realizó en el laboratorio de Estado Sólido, el Laboratorio de Microscopía Electrónica y el Laboratorio de Electroscopía 2 del departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora y el Laboratorio XPS del departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, bajo la dirección del Dr. Francisco Brown Bojórquez.

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

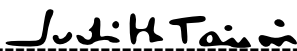
Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de CARMEN LUCIA MEDRANO PESQUEIRA han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



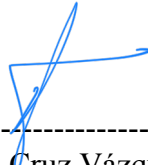
Dr. Francisco Brown Bojórquez
(Presidente)



Dra. Judith Celina Tánori Córdova
(Secretaria)



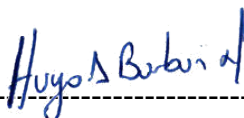
Dra. Teresa del Castillo Castro
(Sinodal)



Dra. Catalina Cruz Vázquez
(Sinodal)



Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo
(Sinodal)



Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
(Sinodal Externo)

DEDICATORIAS

Con mucho cariño y agradecimiento a mis padres,

María Dolores Pesqueira Fontes y a la memoria de Alejandro Medrano Hurtado

AGRADECIMIENTOS

A Dios por brindarme esta experiencia del saber.

A mis padres, por su incansable apoyo.

A mis hermanos y familia, por su gran ayuda.

A mis compañeros y amigos dentro y fuera de la Universidad de Sonora.

Al Prof. Dr. Doris Möncke, Prof. Dr. Dominique de Ligny por sus conocimientos aportados en este trabajo.

A mi director de tesis Dr. Francisco Brown Bojórquez.

A los miembros del jurado: Dra. Catalina Cruz Vázquez, Dra. Teresa del Castillo Castro, Dra. Judith Celina Tánori Córdova, Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo, Hugo Alejandro Borbón Nuñez.

Al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora, a la Dra. Rosa Elena Navarro Gautrín, Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega, a su personal docente de éste departamento, la Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra, Dra. Lorena Armenta Villegas, así como también al Ing. Roberto Mora Monroy. También, al Dr. Ricardo Vega Granillo del Departamento de Geología, al Dr. Abraham Rogelio Martín García del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia y al Dr. Luis Patricio Ramírez Rodríguez.

A la Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) por permitirme ampliar mis conocimientos. También quiero agradecer a la oficina Welcome centre, así como

también al Departamento Werkstoffwissenschaften: Glas und Keramic, y a su personal docente, ya que me pudieron ayudar en realizar la estancia de la mejor manera posible, además al grupo de Vidrio (Glass group) del Prof. Dr. Dominique de Ligny, por su disponibilidad, tiempo y atención brindada.

Al Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) por su apoyo económico No. de referencia personal: 91714130.

Finalizando, a todas aquellas personas que de alguna manera me ayudaron en la realización de este trabajo.

CONTENIDO

PÁGINA

CONTENIDO	viii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABLAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMEN	xvii
ABSTRACT	xix
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Ciencia de los Materiales.....	4
1.2 Nanotecnología	5
1.3 Propiedades del óxido de indio.....	6
1.4 Propiedades del dióxido de titanio.....	7
1.5 Propiedades del óxido de aluminio.....	9
1.6 Aplicaciones de los óxidos metálicos	10
1.6.1 Cristales basados en óxidos metálicos	11
1.7 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	12
1.8 Difracción de rayos-X.....	15
1.9 Método óptico para la determinación de la banda de energía prohibida en los sólidos inorgánicos	19
1.10 Vacancias de oxígeno	24
1.11 Nanocristalización.....	25
CAPÍTULO 2	28
2. PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN	28

2.1 Motivaciones para la investigación.....	28
2.2 Objetivos.....	29
2.2.1 Objetivo general.....	29
2.2.2 Objetivos particulares.....	30
CAPÍTULO 3	31
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiales de inicio.....	31
3.2 Síntesis de materiales.....	31
3.2.1 Síntesis de compuestos de fórmula $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.66$ y $x=0.80$)....	31
3.3 Caracterización.....	34
3.3.1 Difracción de rayos-X de polvos (XRD).....	34
3.3.2 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).....	34
3.3.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).....	35
3.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	35
3.3.5 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDS).....	35
3.3.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	36
CAPÍTULO 4	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1 Caracterización de difracción de rayos-X de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	37
4.2 Caracterización de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X de los materiales sinterizados con tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	43
4.2.1 Espectros XPS de In 3d.....	44
4.2.2 Espectros XPS de Ti 2p.....	46
4.2.3 Espectros XPS de Al 2p.....	47

4.3	Caracterización UV-vis de los materiales sinterizados con tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	48
4.4	Caracterización de microscopia electrónica de barrido de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	52
4.5	Caracterización de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	53
4.6	Caracterización de microscopia electrónica de transmisión de materiales sinterizados con tratamiento térmico de del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	54
	CONCLUSIONES	61
	RECOMENDACIONES	63
	REFERENCIAS	64
	ANEXOS	74

LISTA DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1. Estructura cristalina tipo cúbica del óxido de indio (In_2O_3).	7
Figura 2. Estructura cristalina tipo rutilo del sistema tetragonal del dióxido de titanio (TiO_2).....	9
Figura 3. Estructura cristalina tipo corindón del sistema trigonal con ajuste hexagonal del óxido de aluminio (Al_2O_3).	10
Figura 4. El proceso de emisión de XPS (arriba) para un modelo atómico. Un fotón que llega causa la salida del fotoelectrón. El proceso de relajación (abajo) para un modelo atómico resulta en la emisión del electrón $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$. El reordenamiento coulombico de dos electrones simultáneo resulta en un estado final con dos vacancias de electrones [23].	14
Figura 5. (a) Generación de rayos-X Cu $\text{K}\alpha$. Un electrón 1s es ionizado; un electrón 2p cae hacia el nivel vacío 1s (recuadro azul) y el exceso de energía es lanzado como rayos-X. (b) Espectro de emisión de rayos-X del Cu [6].	16
Figura 6. Regiones principales del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas [6].	19
Figura 7. Posibles transiciones electrónicas en un sólido [6]......	21
Figura 8. La banda de energía prohibida: a) indirecta y b) directa de un semiconductor [27].....	23
Figura 9. Diagrama del proceso para la preparación de los compuestos $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.66$, $x=0.80$, $x=0.66$ con tratamiento térmico, $x=0.80$ con tratamiento térmico), por el método de reacción de estado sólido.	33
Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de las muestras: $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico en el rango de 5° a 100° (2θ).....	38

Figura 11. Magnificación de los patrones de difracción de rayos-X de polvos de las muestras: $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico en el rango de 29° a 44° (2θ).....	39
Figura 12. Espectros generales de XPS de las muestras: $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico.....	44
Figura 13. Espectros de alta resolución de In 3d y su doblete espín-órbita para las muestras (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.....	46
Figura 14. Espectros de alta resolución de Ti 2p y su doblete espín-órbita para las muestras (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.....	47
Figura 15. Espectros de alta resolución del nivel de la capa Al 2p para la muestra (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.....	48
Figura 16. Espectros de absorbancia normalizada de la muestra: $x=0.66$ con tratamiento térmico con un espesor de 2.54 mm y de la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico con un espesor de 3.12 mm.	49
Figura 17. Determinación de la banda de energía prohibida directa por el método de Tauc.	50
Figura 18. (a.1, a.2, a.3, a.4) Micrografías de las muestras: $x=0.66$ y $x=0.80$, así como $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico, respectivamente.	53
Figura 19. Micrografías de TEM de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico (a.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (a.2) con una barra de escala de 100 nm.	55
Figura 20. Análisis de las micrografías de TEM de alta resolución de la muestra: $x=0.66$ con tratamiento térmico (a.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (a.2). FFT simulada (transformada rápida de Fourier) realizada en el área seleccionada para obtener las distancias interplanares para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico (b.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (b.2).	56

Figura 21. La FFT simulada de la micrografía de HRTEM semejante al patrón de difracción electrónico (difractogramas) fue realizada para poder obtener las distancias interplanares del material y su ángulo correspondiente para la muestra: (a.1) $x=0.66$ con tratamiento térmico utilizando las distancias $d=1.788 \text{ \AA}$ ($\bar{1}13$) y $d=1.963 \text{ \AA}$ (112) obteniéndose un ángulo de 68.492° y (b.1) $x=0.80$ con tratamiento térmico utilizando las distancias $d=2.895 \text{ \AA}$ ($\bar{1}10$) y $d=2.744 \text{ \AA}$ ($\bar{1}11$) obteniéndose un ángulo de 28.125° 60

LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos.....	18
Tabla 2. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X para las muestras: x=0.66 y x=0.80, así como x=0.66 con tratamiento térmico y x=0.80 con tratamiento térmico.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopio de fuerza atómica
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
EDS	Espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X
ESCA	Espectroscopia electrónica para análisis químico
FET	Transistor de efecto de campo
FFT	Transformada rápida de Fourier
FWHM	Ancho a la altura media del pico
HAADF	Campo oscuro anular de alto ángulo
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
ICDD	Centro internacional de datos de difracción
IFFT	Transformada inversa rápida de Fourier
IGZO	InGaZnO_4
ITAM	$\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{MgO}_{42}$
ITAZ	$\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{Al}_2\text{ZnO}_{42}$
ITGM	$\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{Ga}_2\text{MgO}_{42}$
ITGZ	$\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{Ga}_2\text{ZnO}_{42}$
ML	Monocapa
NMR	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
OD	Densidad óptica
PES	Espectroscopia fotoelectrónica
SEM	Microscopia electrónica de barrido

TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TSOs	Óxidos semiconductores transparentes
UPS	Espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visible
VLA	Absorbedor de luz visible
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X
XRD	Difracción de rayos-X

RESUMEN

En este trabajo, la síntesis de los compuestos $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x= 0.66$ y $x=0.80$) fue llevada a cabo por el método de reacción de estado sólido. Las muestras fueron sintetizadas en atmósfera de aire por un periodo de 2 días a $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, los compuestos obtenidos fueron comprimidos y expuestos a un tratamiento térmico de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por dos días bajo atmósfera de aire.

Las distancias interplanares y los parámetros de red fueron determinados mediante difracción de rayos-X de polvos. Los patrones de difracción de rayos-X indicaron que las muestras sintetizadas presentaron un sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial C2/m . La ecuación de Scherrer fue usada para calcular el tamaño del cristal, ya que se presentaron cristales a escala nanométrica.

Se llevaron a cabo estudios de XPS en los compuestos con tratamiento térmico para obtener el estado de oxidación de los elementos presentes, siendo estos asignados al $\text{In}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{IV})$ y $\text{Al}(\text{III})$ como en el $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$. Se realizó una caracterización de SEM y EDS para los compuestos con y sin tratamiento térmico. Se observó una aglomeración de los cristales a través del microscopio electrónico de barrido para las muestras expuestas al tratamiento térmico y se obtuvo el porcentaje atómico de los compuestos para las muestras con y sin tratamiento térmico.

Los valores de banda de energía prohibida de los compuestos con el tratamiento térmico mostraron resultados similares, los cuales fueron determinados mediante un estudio de UV-vis.

El análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico confirmó la estructura del cristal, así como la cristalización de los compuestos a escala nanométrica y una variación del tamaño de grano.

ABSTRACT

In this work the synthesis of the compounds $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x= 0.66$ and $x= 0.80$) was carried out by the solid state reaction method. The samples were synthesized in air atmosphere for a heat period of 2 days at 1350°C . Then, the compounds obtained were pelletized and exposed to a heat treatment at 1350°C for two days under air atmosphere.

A structural characterization by X-ray powder diffraction was realized to obtain the interplanar distances (d_{hkl}) and the lattice parameters. X-ray diffraction patterns indicated that the samples synthesized presented monoclinic crystal system with the space group $C2/m$ at room temperature. Also, nanometric scale was presented in the crystals, and Scherrer equation was used to calculate the crystal size.

XPS studies were carried out for the compounds with the heat treatment presented in order to obtain the oxidation state of the elements, these were assigned to In(III), Ti(IV) and Al(III) such as in $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$. SEM and EDS characterization were realized for the compounds with the heat treatment as well as the compounds without heat treatment. An agglomeration of the crystals was observed by scanning electron microscope for the samples exposed to the thermal treatment and the atomic percentage of the compounds was showed for the samples with and without the heat treatment applied.

The band gap values of the compounds obtained with the heat treatment showed similar results and they were determined by UV-vis study.

Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis for the samples $x=0.66$ with heat treatment and $x=0.80$ with heat treatment confirmed the crystal structure and the

crystallization of the compounds at nanometric scale as well as a variation of the grain size was presented.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de nuevos materiales con nuevas propiedades físicas y químicas ha sido razón de estudio del área de la cristalografía con el mejoramiento de los materiales a través de la optimización de las cualidades de los sistemas inorgánicos. Por esta razón, un enfoque en la creación de nuevos materiales es motivo de estudio ya que la gran demanda de energía, propician la creación de nuevos materiales y/o el mejoramiento de los materiales existentes para la obtención de energía de manera sustentable, a bajo costo y reduciendo la sobreexplotación de los recursos naturales no renovables.

Los cerámicos basados en los óxidos metálicos, usualmente son una combinación de enlaces covalentes, iónicos y a veces metálicos. Sus matrices consisten en los átomos interconectados y no presentan moléculas discretas [1].

La creación de nuevos materiales permite la innovación en las propiedades de los mismos, desde la disminución del band gap hasta un aumento en las propiedades ópticas para su aplicación en paneles solares, dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Además, su creación es buscada a través de múltiples óxidos cationes constituyentes como lo son: Al, Cr, Mn, Fe, o Ga así como también Mg, Mn, Co, Ni, Cu, o Zn por mencionar algunos, siendo utilizados para la formación de nuevos compuestos. La obtención de nuevas estructuras similares a la del pirocloro, perovskita, spinel y halita o sal de roca ha sido razón de estudio por varias décadas. A mediados de los años 1970 se estudiaron los radios iónicos efectivos para incluir más estados de oxidación y coordinaciones inusuales [2].

A finales de la década de 1990, se sintetizaron nuevos compuestos localizados en el sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A: Al, Cr, Mn, Fe, o Ga) así como también $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$ (B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu o Zn). Dichos compuestos son isoestructurales con la fase cristalina monoclinica y ortorrómbica $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ teniendo una estructura cristalina relacionada con el pirocloro [3]. También, se sintetizó unison- X_1 con una composición química con relación molar 3:4:1, $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ presentó un rango de solución sólida a través de la línea entre “ InFeO_3 ” y “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, dicho compuesto presentó una estructura relacionada al pirocloro, obteniéndose una fase monoclinica a 1100 °C y una fase ortorrómbica a 1200 °C [4]. Estudios del sistema pseudobinario $\text{InAO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (A: Al, Cr, Mn, Fe, o Ga) revelaron que dos tipos de cristales compuestos en capas fueron formados [3-5]. Dichos estudios sugieren la posibilidad de la formación de la solución solida a lo largo del sistema “ InAO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. La solución sólida obtenida presentó dos estructuras cristalinas relacionadas a la estructura del pirocloro, las cuales son una estructura monoclinica y la otra ortorrómbica [4].

En el presente trabajo, una síntesis así como también una caracterización estructural y óptica de compuestos inorgánicos del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue desarrollado en las relaciones molares: 3:4:1 o $x=0.66$, así como 5:8:1 o $x=0.80$, basado en la posibilidad de la formación de la solución sólida a través del sistema mencionado en el párrafo anterior. La composición molar $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para 3:4:1 representa la intersección en la línea “ InAO_3 ” y “ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”. La relación molar $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ para 5:8:1, fue elegida como el pseudobinario más cercano a la solución sólida de la línea “ InAO_3 ” y $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” del compuesto conocido $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ [3]. Estudios estructurales y microscópicos revelaron la estructura monoclinica de los compuestos y su Nanocrystalización después del tratamiento

térmico. Fueron realizados estudios de XPS para los compuestos $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico para obtener el estado de oxidación de los elementos evidenciando la solución sólida y el análisis de TEM mostró las variaciones entre ambas muestras estudiadas, la nanocrystalización así como irregularidades en estos compuestos fueron reportados.

1.1 Ciencia de los Materiales

En la ciencia de los Materiales, los materiales pueden ser clasificados según sus tipos de átomos y su enlace entre ellos y estos pueden ser agrupados en varias categorías como son: metales, polímeros, cerámicos, semiconductores y compositos [1].

Por otra parte, el campo de la ciencia de los materiales e ingeniería puede estar relacionado con cuatro temas: síntesis y procesamiento, estructura y composición, propiedades y funcionamiento [1]. Para entender las propiedades de cada material, es importante entender su estructura y su comportamiento [1]. Además, la estructura puede influenciar en su comportamiento final y esta puede considerarse en varios niveles; el nivel más fino es la configuración electrónica, la cual afecta sus propiedades como el color, la conductividad eléctrica y su comportamiento magnético. Por otra parte, el arreglo de electrones en el átomo determina el enlace con otros átomos impactando en la estructura del cristal. Es así como el arreglo de los iones y átomos necesita ser considerado [1].

Es importante remarcar que la ciencia de los materiales difiere de la ciencia química ya que, por definición, la ciencia química se basa en la síntesis, determinación estructural, propiedades físicas y nuevos materiales [6]. Por otro lado, la ciencia de los materiales se enfoca en: el procesamiento y fabricación, caracterización, optimización de propiedades y pruebas, mejora y nuevos materiales para aplicaciones de ingeniería en productos y dispositivos [6]. Para un mayor entendimiento, la ciencia de los materiales se enfoca en materiales ya existentes o aquellos que tienen el potencial de ser desarrollados para aplicaciones, ya sea controlando su composición para optimizar propiedades o para la fabricación de formas deseables, figuras o productos. Por lo tanto, dicha ciencia incluye

cualquier aspecto de la química, física e ingeniería que sea necesario para obtener los objetivos. Por consiguiente, la química de materiales se basa en sintetizar nuevos materiales y medir sus propiedades, lo cual puede ser útil y contribuir al desarrollo de nuevas industrias, siendo un interés de la química, nuevas estructuras y un mejor entendimiento de la relación de las estructuras, composición y propiedades [6].

1.2 Nanotecnología

En Diciembre de 1959, Richard P. Feynman, presentó una visión hacia una miniaturización extrema de los objetos, mucho antes de que el “chip” se volviera parte del léxico, así como de su problemática de la manipulación y control a una pequeña escala. Utilizando las leyes conocidas de la física, Feynman imaginó una tecnología usando la última herramienta de la naturaleza, la construcción de nanoobjetos de átomo por átomo o molécula por molécula. En 1980, algunos inventos y descubrimientos en la fabricación de nanoobjetos han sido testigos de esta visión [7].

El grado de desarrollo de la Nanotecnología en los últimos años ha sido de gran importancia e impacto en los diferentes campos de la ciencia como lo son la electrónica, medicina, materiales, por mencionar algunos de éstos. Es por ello que surge la necesidad de regular y ver las implicaciones que trae con ello dichos avances tecnológicos. Escasas investigaciones en lo ético, legal y social de la Nanotecnología y el rápido progreso de este campo, puede traer complicaciones sociales debido a que existe el riesgo de no ir al mismo tiempo de estudio dichas investigaciones creando un problema social [8]. Además, Richard Smalley en el año 1996, mencionó que el impacto de la Nanotecnología en la salud, riqueza

y el estándar de vida de la gente será equivalente a la influencia de la microelectrónica, imagenología médica, ingeniería asistida por computadora, y polímeros hechos por el hombre en este siglo [8]. Cabe destacar que la Nanotecnología puede confrontar las problemáticas de este siglo las cuales se enlistan a continuación: 1. Energía, 2. Agua, 3. Comida, 4. Medio Ambiente, 5. Pobreza, 6. Terrorismo y guerra, 7. Enfermedad, 8. Educación 9. Democracia y 10. Población. La urgente necesidad de nuevas formas de energía como el problema principal en el mundo actual [9] y energía de bajo costo a solo unos cuantos centavos o unos cuantos pennies (US dólar) por kilowatt- hora, el panorama parece ser imposible; pero con innovaciones en la Nanotecnología y otros avances en la ciencia de los materiales esto puede ser posible transformar nuestra visión a una realidad de energía de bajo costo con la ayuda de las nuevas generaciones de científicos e ingenieros. Ciertamente se cree posible resolver nuestros mayores problemas críticos de energía y así solventar la siguiente cita: “To give all 10 billion people on the planet the level of energy prosperity we in the developed world are used to, a couple of kilowatt-hours person, we would need to generate 60 terawatts around the planet – the equivalent of 900 million barrels of oil per day” [9].

1.3 Propiedades del óxido de indio

Los cerámicos basados en óxido de indio son de gran importancia tecnológica por sus propiedades eléctricas y ópticas, siendo una las primeras investigaciones de este material como semiconductor llevada a cabo por Rupprecht [10]. El óxido de indio (In_2O_3) (Figura 1) con una estructura cúbica, es un material que presenta múltiples propiedades, por

mencionar algunas de ellas: es un material altamente conductor y la conducción de electrones en estas partículas es provista de los sitios donadores asociados con las vacancias de oxígeno [11]. Además, una alta transparencia óptica (~90%) en la región visible del espectro electromagnético junto con una conductividad electrónica puede ocurrir simultáneamente pero para ello se requiere de la creación de la degeneración electrónica en óxidos con un ancho de banda de energía prohibida mayor o igual a 3 eV mediante la introducción adecuada de la no estequiometría y/o dopantes apropiados, siendo éstos llenados por óxidos como son el óxido de indio [10]. En adición, los óxidos que contienen In (III) presentan propiedades como transparencia en el rango visible así como una alta conductividad eléctrica a temperatura ambiente [4].

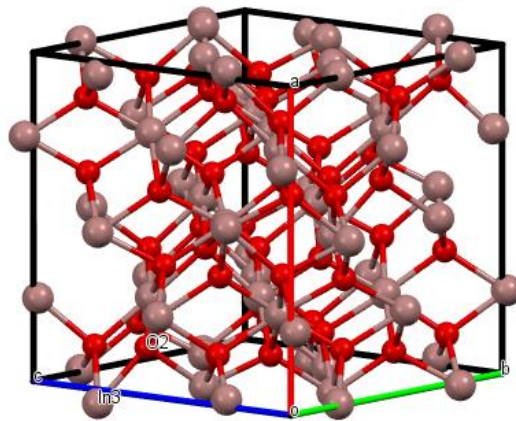


Figura 1. Estructura cristalina tipo cúbica del óxido de indio (In_2O_3).

1.4 Propiedades del dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material que es considerado con buenas características de fotocatalisis [12]. Las estructuras cristalográficas de las formas más comunes que presenta el dióxido de titanio son las siguientes: la anatasa en forma tetragonal, la brookita en forma

ortorrómbica y el rutilo en forma tetragonal (Figura 2) [13, 14]. Cabe destacar que el rutilo es la fase más estable termodinámicamente en la mayoría de las condiciones y presenta una actividad fotocatalítica menor en comparación con la anatasa [14]. Sin embargo, las propiedades y características pueden estar variando entre estas tres estructuras más comunes como son: la fotoactividad [13, 14], estabilidad de fase [14], fuerte poder oxidativo de hoyos fotogenerados, químicamente inerte, no toxicidad [12], bajo costo, una banda de energía prohibida de 3.2 eV [15] por mencionar algunas de ellas, las cuales convierten a éste en un material interesante. Se ha reportado que el dióxido de titanio presenta para cada una de sus composiciones cristalinas la banda de energía prohibida teórica siguiente: valores de 3.38, 3.40 y 3.59 eV para el rutilo, anatasa de 3.56, 3.70 y 3.83 eV y Brookita con 3.68 y 4.45 eV [16].

Por consiguiente, una variación en su densidad de empaquetamiento puede ser observada en el dióxido de titanio dependiendo del tipo de estructura que presente, siendo éstas las siguientes: la anatasa con su más baja densidad de empaquetamiento de 3.8-3.9 gcm^{-3} , el rutilo con una densidad de 4.2-4.3 gcm^{-3} y la brookita con 4.1-4.2 gcm^{-3} . Estas variaciones pueden influir en su fotoactividad, presentando la anatasa una mayor fotoactividad en comparación con las otras dos estructuras mencionadas anteriormente [13].

El TiO_2 modificado pertenece a una clase de materiales llamados óxidos semiconductores transparentes (TSOs), los cuales presentan simultáneamente transparencia óptica y conducción eléctrica [16].

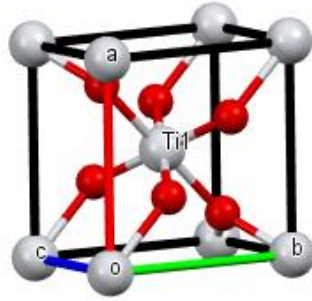


Figura 2. Estructura cristalina tipo rutilo del sistema tetragonal del dióxido de titanio (TiO₂).

1.5 Propiedades del óxido de aluminio

Los óxidos metálicos como el óxido de aluminio o alúmina (Al₂O₃) adicionan otras propiedades con grandes ventajas, como son: alta dureza, alta resistencia a la temperatura, corrosión así como químicamente inerte [17]. La fase más estable de la alúmina es la fase α -Al₂O₃ con estructura cristalina tipo corindón del sistema trigonal con ajuste hexagonal (Figura 3) y esta fase puede ser parcialmente estabilizada por dopaje con transiciones de óxidos metálicos como son Cr₂O₃, Fe₂O₃ y TiO₂ [17-19]. También, el óxido de aluminio es un importante material cerámico, dieléctrico y catalizador, y debido a su amplio ancho de banda de energía prohibida, se considera útil en aplicaciones electrónicas. Se han reportado valores experimentales de la banda de energía prohibida para los distintos polimorfos de Al₂O₃ que existen, estos valores son los siguientes: para α -Al₂O₃ es 8.8 eV, para γ -Al₂O₃ es 7.0-8.7 eV y para amorfo-Al₂O₃ es 5.1-7.1 eV. Cabe destacar que el ancho de banda de energía prohibida depende del método de síntesis [18].

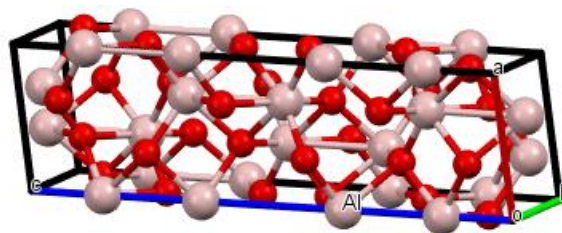


Figura 3. Estructura cristalina tipo corindón del sistema trigonal con ajuste hexagonal del óxido de aluminio (Al_2O_3).

1.6 Aplicaciones de los óxidos metálicos

Los óxidos metálicos presentan distintas características, los cuales son de considerable interés debido a que pueden ser utilizados para una gran diversidad de aplicaciones. Entre esta amplia variedad de aplicaciones se encuentran las siguientes: celdas solares, dispositivos optoelectrónicos de estado sólido, láseres de UV-vis, detectores y sensores de gas [20], generación de hidrógeno, celdas solares sensibilizadas por colorante, semiconductores [15], capacitores [21], fotocatalisis, la autolimpieza y la actividad antifúngica y antimicrobiana están disponibles para estos nuevos materiales [15].

La conductividad eléctrica y la transparencia en el rango visible a temperatura ambiente son algunas de las propiedades físicas las cuales aportan algunos óxidos entre ellos el óxido de indio (III) [4]. También, los óxidos son de considerable interés debido a sus características como fotoactivadores utilizados en el proceso fotocatalítico para la producción de hidrógeno. Además, los óxidos son atractivos fotocatalizadores los cuales facilitan la separación del agua ya que éstos suelen ser estables bajo la mayoría de las condiciones de operación. Uno de los óxidos más populares para aplicaciones fotocatalíticas es el TiO_2 y éste ha mostrado ineffectividad pero presenta mejoras en su

separación de cargas/eficiencias fotocatalíticas cuando es: (i) dopado, (ii) incorporado con un absorbedor de luz visible (VLA por sus siglas en inglés) o (iii) es acoplado con un VLA y además con otros aditivos [22].

Por otra parte, estructuras tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$) presentan aplicaciones en fotocatalisis, mejorando la fotoactividad conteniendo elementos como el hierro (Fe) el cual es abundante en la tierra [22].

También, los sistemas cuaternarios son estudiados debido a sus aplicaciones electro-cerámicas, así como para capacitores y materiales termoeléctricos. Este tipo de materiales se ha reportado que presentan buena estabilidad térmica, y propiedades magnéticas y eléctricas interesantes para dispositivos funcionales [21].

1.6.1 Cristales basados en óxidos metálicos

Para el mejoramiento de las propiedades ópticas, eléctricas y fotocatalíticas se pueden incorporar múltiples elementos dentro de la celda unitaria ofreciendo un grado de libertad adicional para el diseño de fotocatalisis proporcionando una celda unitaria huésped más efectiva que sea termodinámicamente estable con múltiples cationes. En contraste, el dopado simple en óxidos metálicos presenta un deterioro estructural debido a éste y esto suele ser común. Es por ello que es un gran desafío obtener una buena cristalinidad con la adición de impurezas externas en un óxido metálico [22].

Un complejo multi-cación es el pirocloro $A_2B_2O_7$, el cual es una estructura que puede ser sintetizada con múltiples óxidos metálicos como son: bismuto (Bi), titanio (Ti) y

oxígeno (O). Además, modificaciones en la estructura y de aspecto pueden ser controladas por una variación en la temperatura [22].

Asimismo, sistemas cuaternarios basados en capas de arreglo octahédrico y arreglo de bipirámides trigonales deformadas, son muy cercanos a la estructura del compuesto de IGZO (InGaZnO_4) y pueden cristalizar en sistemas cristalinos monoclinicos y/o ortorrómbicos con estructuras cristalinas moduladas conmensurada o inconmensurada. Dentro de esta estructura, el B (II)/ A (III)/Ti (IV) son localizados en los sitios trigonales e intercalado con el In (III) en coordinación de oxígeno octaédrico [21].

1.7 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La técnica empleada para la caracterización superficial es la espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS por sus siglas en inglés) [23]. Es una técnica empleada para determinar los niveles de energía en átomos y moléculas siendo particularmente útil para el estudio de superficies porque los electrones que son producidos no son muy energéticos (usualmente su energía es $\ll 1$ keV) y son rápidamente absorbidos por la materia sólida. Esta técnica, logra probar la estructura local de la superficie de los sólidos debido a que las energías de enlace de los electrones pueden variar dependiendo del ambiente inmediato del átomo en particular y su cambio o estado de oxidación. La idea es medir el “desplazamiento químico” de un átomo, relativamente a un estándar, y por lo tanto obtener información de su estructura local (como en NMR, por sus siglas en inglés) [6]. En la técnica de XPS, se irradia la muestra con rayos-X suaves monoenergéticos y se analiza la energía de los electrones que son detectados [23]. Usualmente son empleados los rayos-X: Mg $K\alpha$

(1253.6 eV) o Al K α (1486.6 eV) [23]. Los electrones provienen de la región cercana a la superficie, y por lo tanto con esta técnica se puede obtener información acerca de la química y de los enlaces de estos electrones [1].

Esta técnica se encuentra dentro de las técnicas conocidas como espectroscopia fotoelectrónica (PES, por sus siglas en inglés) y en éstas, los electrones son emitidos de sus estados electrónicos llenos en el sólido debido a la absorción de fotones individuales, donde la energía de los fotones corresponde a las longitudes de onda de los rayos-X o UV, de las técnicas conocidas XPS y UPS (espectroscopia fotoelectrónica ultravioleta, por sus siglas en inglés), respectivamente [1]. Dicha técnica de XPS es aún la técnica superficial sensitiva más utilizada en donde los fotones son las especies incidentes [1] ya que interactúan con los átomos en la región superficial, causando que los electrones sean emitidos por el efecto fotoeléctrico [23]. Estos fotones tienen un límite de poder de penetración en un sólido del orden de 1-10 micrómetros [23]. Actualmente, los instrumentos de XPS logran una resolución lateral de 150 nm – 15 μ m en contraste con la resolución lateral típica en el XPS de 3 – 15 μ m. Además, en el análisis de la muestra en XPS, la profundidad de los fotoelectrones en la monocapa (ML, por sus siglas en inglés) es de 3 – 20 nm [24].

Además, la emisión de electrones Auger (Figura 4), un electrón de capas externas cae en una vacancia de un orbital de más adentro, y un segundo electrón es simultáneamente emitido, llevándose el exceso de energía. El electrón Auger posee energía cinética igual a la diferencia de energía del ion inicial y el ion final doblemente cargado, y es independiente del modo de la ionización inicial. Por lo tanto, la fotoionización normalmente conduce a dos electrones emitidos- un fotón y un electrón Auger. La suma de la energía cinética de los electrones emitidos no puede exceder la energía de los fotones ionizados [23].

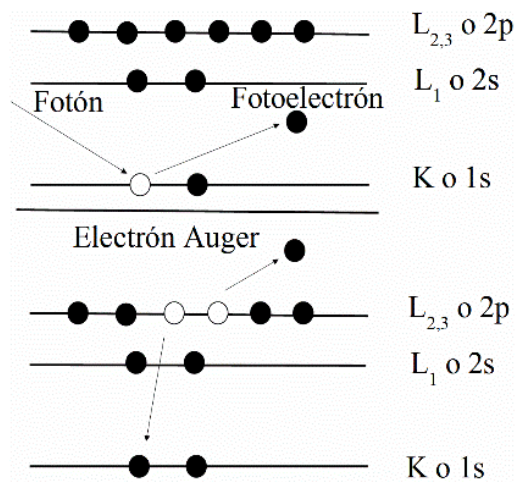


Figura 4. El proceso de emisión de XPS (arriba) para un modelo atómico. Un fotón que llega causa la salida del fotoelectrón. El proceso de relajación (abajo) para un modelo atómico resulta en la emisión del electrón $KL_{2,3}L_{2,3}$. El reordenamiento culombico de dos electrones simultáneo resulta en un estado final con dos vacancias de electrones [23].

Las probabilidades de la interacción del electrón con la materia superan por mucho a la de los fotones, por lo tanto mientras la longitud del camino de los fotones es del orden de micrómetros, la de los electrones son del orden de diez angstroms. Por lo tanto, mientras la ionización ocurre a una profundidad de pocos micrómetros, solo aquellos electrones que se originan dentro de diez angstroms por debajo de la superficie sólida puede dejar la superficie sin pérdida de energía. Estos electrones los cuales dejan la superficie sin pérdida de energía producen los picos en el espectro [23].

La determinación del espectro de energía cinética de los fotoelectrones expulsados de la superficie de una muestra por la irradiación de rayos-X teniendo una energía constante, $h\nu$, al vacío (normalmente mejor que 10^{-7} Pa \approx 10^{-9} Torr) [24, 25] se realiza por el método de

XPS. El balance entre $h\nu$ y una energía cinética del fotoelectrón es expresada como [23, 25]:

$$E_K = h\nu - E_B - \phi_s \quad (1)$$

donde E_K es la energía cinética de los electrones emitidos que han sido medidos, E_B es la energía de enlace del orbital atómico del cual el electrón se origina, $h\nu$ es la energía del fotón, y ϕ_s es la función de trabajo del espectrómetro [23]. El valor de E_B y el desplazamiento químico (diferencia del estado elemental) son utilizados para la identificación de un elemento y la estimación de su estado de enlace químico en la muestra [25].

El XPS provee información de la capa más externa, la intensidad del espectro depende significativamente de la condición de la superficie, así como de la morfología de la muestra [25]. Debido a que cada elemento tiene un conjunto único de energía de enlaces, el XPS puede ser usado para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Variaciones en las energías de enlace elemental (los desplazamientos químicos) surgen con las diferencias de potencial químico y la polarizabilidad de los compuestos. Estos desplazamientos químicos pueden ser utilizados para identificar los estados químicos de los materiales que son analizados [23].

1.8 Difracción de rayos-X

Los rayos-X son longitudes de onda de radiación electromagnética que suelen ocurrir dentro de esta parte del espectro electromagnético $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m) y son producidos cuando

partículas cargadas, ejemplo: electrones acelerados de ~ 30 kV, colisionan con la materia teniendo como resultado espectros de rayos-X usualmente con dos componentes, un espectro ancho de longitudes de onda conocidas como radiación blanca (o Bremsstrahlung) y un número fijado, o monocromático, de longitudes de onda. En los rayos-X monocromáticos, el haz de electrones golpea un objetivo de metal comúnmente cobre y éstos ionizan algunos electrones de Cu 1s (capa K) (Figura 5) [6]. Fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895 y fueron llamados así debido al desconocimiento en esa época de su naturaleza [26].

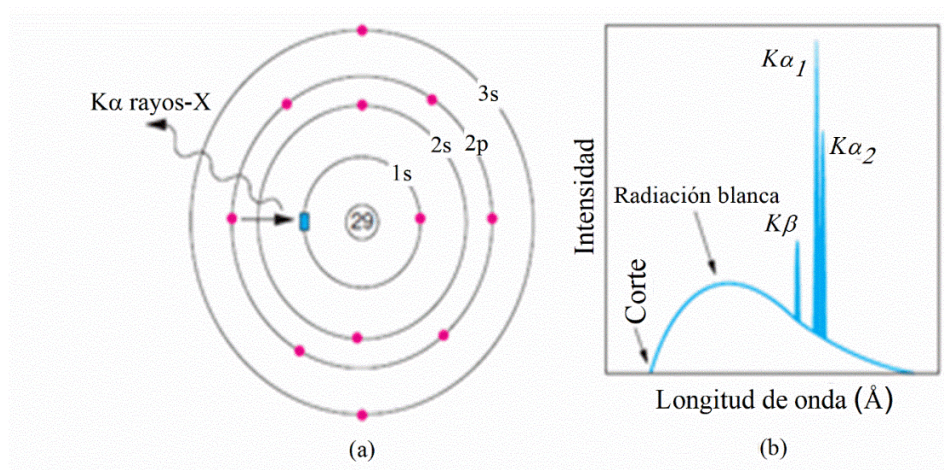


Figura 5. (a) Generación de rayos-X Cu $K\alpha$. Un electrón 1s es ionizado; un electrón 2p cae hacia el nivel vacío 1s (recuadro azul) y el exceso de energía es lanzado como rayos-X. (b) Espectro de emisión de rayos-X del Cu [6].

Los rayos-X pueden interactuar con la materia en general de dos maneras: por dispersión y por absorción. Si no hay pérdida de energía en la dispersión, los rayos-X dispersados son coherentes con los rayos-X incidentes y estos son usados para los experimentos de difracción de rayos-X. Los rayos-X dispersados pueden perder algo de su

energía, en este caso son incoherentes y de mayor longitud de onda que los rayos-X incidentes. La dispersión incoherente, es también conocida como dispersión Compton, siendo esta generalmente un ruido que contribuye a la dispersión de fondo en los patrones de difracción [6].

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva, usualmente utilizada para determinar las propiedades cristalinas (ejemplos: composición de la fase, orientación del cristal, defectos de la estructura de las fases, promedio de espaciado entre las capas, tamaño de grano). La técnica de difracción de rayos-X se basa en el hecho que cada estructura cristalina tiene un arreglo de átomos único en el espacio y provee información específica del patrón de difracción debido a la irradiación con un haz intenso de rayos-X monocromáticos [27]. La estructura del cristal está compuesta de capas, o planos, cada uno actuando como un espejo semitransparente con la interacción de los rayos-X los cuales son reflejados en un ángulo igual al ángulo de incidencia [27].

La ley de Bragg fue propuesta por Bragg, W.H. y Bragg, W.L. (papá e hijo) para determinar la estructura de los cristales [1] y puede ser escrita de la siguiente forma:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos-X, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo entre los rayos-X incidentes y los de reflexión [6, 26, 27].

En la difracción de rayos-X, la muestra interacciona con los rayos-X monocromáticos, los cuales rotan con respecto al haz incidente sin cambiar el ángulo de incidencia, resultando en una difracción sobre todas las orientaciones de 2θ . La ley de Bragg se satisface cuando ocurre interferencia constructiva de la difracción de rayos-X [27].

La estructura cristalina es determinada por los patrones de difracción de rayos-X basándose en el arreglo atómico único en el espacio produciendo una celda unitaria de determinada forma dependiendo en cómo se arreglan los planos; este arreglo corresponde a uno de los siete sistemas cristalinos en los cuales todos los cristales pueden ser clasificados como se puede ver en la Tabla 1 [1, 26, 27]. Además, hay 14 arreglos de los puntos de la red los cuales se denominan redes de Bravais y a su vez, basándose en la simetría se encuentran 32 clases cristalinas y 230 grupos espaciales [1, 26].

Tabla 1. Los siete sistemas cristalinos.

Sistema	Relación entre los parámetros de red
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico (o trigonal)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

1.9 Método óptico para la determinación de la banda de energía prohibida en los sólidos inorgánicos

El espectro electromagnético cubre un enorme intervalo de frecuencia, longitud de onda, y por lo tanto energía. Distintas técnicas electromagnéticas operan en diferentes rangos de frecuencias limitadas dentro de este amplio espectro, dependiendo en los procesos y las magnitudes de los cambios de energía involucrados, Figura 6 [6].

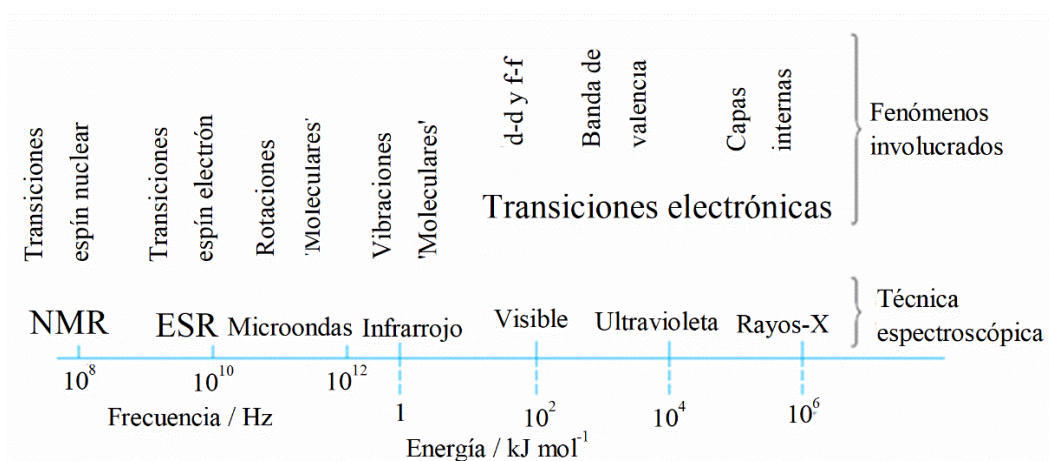


Figura 6. Regiones principales del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas [6].

La espectroscopia visible y UV tiene una variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales. Esto es porque las posiciones de las bandas de absorción son sensibles al ambiente de coordinación y tipo de enlace [6].

A través del estudio del espectro de absorción óptica en la región del espectro electromagnético, es posible determinar la banda de energía prohibida cerca del borde de

absorción óptica [28]. La banda de energía prohibida controla la absorción óptica en la región visible del espectro electromagnético y por lo tanto el color [6].

Los estudios del espectro electromagnético basado en el espectro de emisión del sol fueron realizados por el alemán Josef Fraunhofer, él estudió las líneas oscuras que son las líneas de absorción. Para los átomos, la emisión y la absorción de la luz ocurren a las mismas longitudes de onda [29]. La absorción se produce cuando el fotón choca con el átomo, ión o compuesto, y un electrón se mueve a un nivel de energía mayor. Por lo tanto, es posible calcular el cambio de energía que resulta de la transición del electrón. La energía de un fotón es dada por la siguiente ecuación:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (3)$$

donde h es la constante de Planck ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), ν es la frecuencia de la radiación, c es la velocidad de la luz ($2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$) y λ es la longitud de onda [6, 29].

La descripción clásica de la absorción de la radiación electromagnética en los materiales ocurre por dos mecanismos básicos [1]:

- Por transiciones electrónicas: donde los electrones son excitados desde la banda de valencia a los niveles de energía sin llenar en la banda de conducción.
- Por absorción: la luz excita los modos de vibración -vibracional y rotacional- en un dieléctrico porque éste es asociado con un campo eléctrico oscilante. Cabe destacar que un material dieléctrico reacciona a la radiación electromagnética porque las cargas eléctricas opuestas se desplazan en direcciones opuestas.

Existen varios tipos de transición electrónica, como se muestra en la Figura 7. En ésta se muestran dos átomos vecinos dentro de una estructura sólida, las capas internas de los electrones se localizan en los átomos individuales. Las capas más externas pueden traslaparse para formar bandas deslocalizadas de niveles de energía. Cuatro tipos básicos de transiciones electrónicas se mencionan a continuación [6]:

- (i) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a un orbital localizado de mayor energía en el mismo átomo. Un ejemplo: transiciones asociadas con defectos como electrones atrapados o huecos.
- (ii) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a un orbital localizado de mayor energía en un átomo adyacente.
- (iii) Promoción de un electrón de un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, la banda de conducción, la cual es característica de todo sólido.
- (iv) Promoción de un electrón de una banda de energía, la banda de valencia, a otra banda de mayor energía, la banda de conducción.

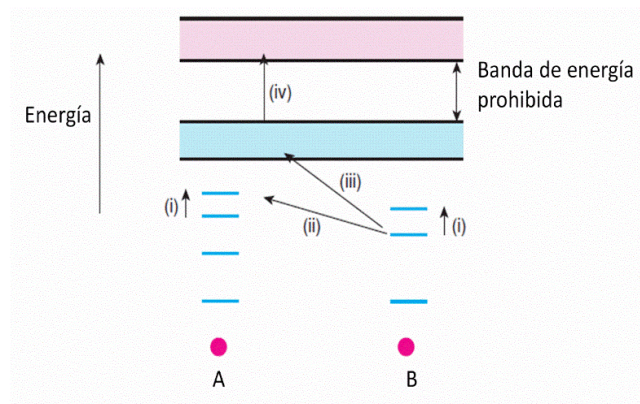


Figura 7. Posibles transiciones electrónicas en un sólido [6].

La fracción de luz transmitida en un material puede ser expresada como:

$$T= I/ I_0 = \exp (-\beta x) \quad (4)$$

donde I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad de la luz incidente, x es la longitud de camino óptico (el espesor visto por el haz de luz), y β es el coeficiente de absorción. La ecuación 4 es una representación matemática de la Ley de Lambert, la cual establece que la fracción de la luz que es transmitida por un material no depende de la intensidad de la luz incidente. El parámetro β varía con la longitud de onda (λ), esta variación causa el color cuando la luz es transmitida. Para la absorbancia, A , siendo ésta basada en la ley de Lambert-Beer, y es modificada si la absorción es debido a un ion dopante particular, la ecuación 4 se modifica al establecer β igual a ϵC , donde C es la concentración del ion absorbido, ϵ es la absorción por unidad de concentración y l es el espesor de la muestra o la longitud de camino óptico como ya se mencionó anteriormente, ésta se representa con la siguiente ecuación [1, 6]:

$$A= \epsilon cl= \log (I_0/I) \quad (5)$$

La mayoría de los espectrómetros comerciales convierten los espectros de transmisión directamente en espectros de absorbancia como se muestra a continuación [30]:

$$T= I/I_0= 10^{-A} \quad (6)$$

Un método para determinar la banda de energía prohibida (E_{opg} o también denominado E_g o E_g^{opt}) es el método propuesto por Tauc y Menth [31] basado en el tipo de transición electrónica, para la banda de energía prohibida indirecta, $m=2$ [32] y para la banda de energía prohibida directa, $m=1/2$ [28, 33] como se observa en la Ecuación 7. Dicha

expresión matemática para la determinación de la banda de energía prohibida cerca del borde de absorción óptico de los semiconductores, se puede representar de la siguiente manera [28]:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_{\text{opg}})^m \quad (7)$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, B es la constante de transición electrónica y el exponente m es el factor que depende del tipo de transición electrónica [32].

Un esquema representativo de la banda de energía prohibida para la transición electrónica indirecta y directa se puede observar en la siguiente Figura 8 [27].

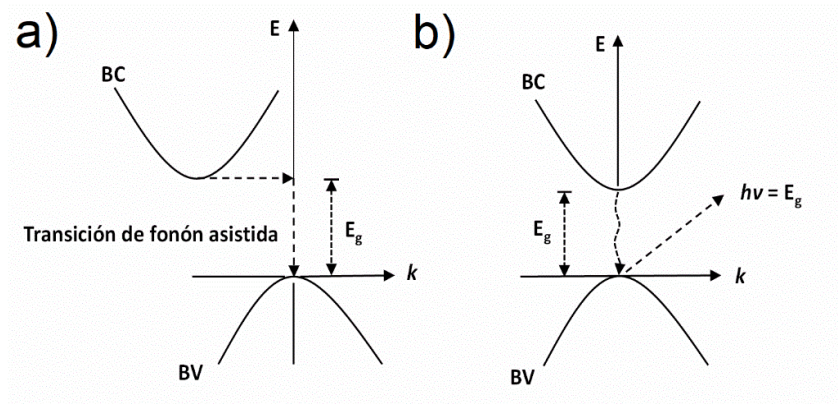


Figura 8. La banda de energía prohibida: a) indirecta y b) directa de un semiconductor [27].

La absorbancia también se puede utilizar para la determinación de la banda de energía prohibida y se representa como una relación de la densidad óptica $A \approx 1 - (1-OD) = OD$ para baja densidad óptica como se menciona en la literatura [34]. Los espectros que se obtienen se ajustan a una ecuación lineal y se calcula su banda de energía prohibida de

acuerdo a la transición electrónica permitida, para la transición electrónica directa es como se menciona a continuación [35]:

$$(OD * E)^2 = A (E - E_g) \quad (8)$$

donde OD es densidad óptica, $E=hf$ que es la energía del fotón incidente, E_g es la banda de energía prohibida y A es una constante [35]. Para obtener la banda de energía prohibida se realiza una extrapolación [33] de la gráfica $[(\text{absorbancia})^2 * (hf)^2]$ vs la energía del fotón incidente hf , en donde el valor del exponente en esta última relación matemática (Ecuación 8) puede ser de 0.5 o 2 para la banda de energía prohibida indirecta o directa, respectivamente [35].

1.10 Vacancias de oxígeno

Los defectos puntuales, son de gran importancia en los compuestos inorgánicos como lo son: los cerámicos, los semiconductores, los vidrios, por mencionar algunos, y estos juegan un papel importante en las propiedades del material [1]. Cabe destacar que en los materiales con pequeñas concentraciones de defectos puntuales y/o dopantes determinan el tipo de material (por ejemplo: si es semiconductor, de tipo n o de tipo p o semi-aislante) y a su vez las propiedades eléctricas. Además, las vacancias de oxígeno presentes en grandes concentraciones proveen vías rápidas de conducción de los iones, por mencionar un ejemplo: el funcionamiento de las celdas de combustible de óxido-sólido [1].

Para conocer los posibles defectos que se presentan en un cristal se tiene que conocer su estructura. Para definir el tipo de defecto en el cristal, se debe de tener en cuenta lo

siguiente: (1) que tipos de defectos están presentes, (2) como se forman, los cuales a su vez determinan (3) cuantos de cada tipo se encuentran en el material [1].

Los defectos se pueden clasificar según su dimensión, también conocida como la jerarquía de defectos. Dicha jerarquización puede ser: defecto puntual, lineal, de superficie y volumétrico. Estos tipos de defectos pueden ocurrir en un material cristalino [1].

Las vacancias se presentan si un átomo no está presente en el sitio que éste debe ocupar en un cristal perfecto, y por lo tanto en ese sitio se localiza una vacancia. Un conjunto de vacancias pueden ser originadas por la remoción de un átomo para cada átomo en la fórmula química y se denominan como un defecto Schottky [1].

Es importante resaltar que en los sólidos cristalinos es relevante conocer la estructura del cristal dada por la celda unitaria y su contenido. La estructura de los sólidos inorgánicos es estudiada a través de las escalas de longitud, y dependiendo de dicha escala la técnica para su estudio. Siendo extremadamente importante determinar los defectos e impurezas, ya que muchas veces controlan sus propiedades [6].

1.11 Nanocrystalización

En la química de estado sólido diferentes métodos son utilizados para fabricar materiales con distintos aspectos de su estructura, en forma y tamaño distintos (en bulto, defectos, superficie, nano), y la posibilidad de modificar su estructura a través de todas las escalas longitudinales hacen de esta un gran campo de estudio [6].

A escala nanométrica, las partículas cristalinas pueden modificar sus propiedades a diferencia con las de los polvos, cerámicos o cristales solos del mismo material con granos de mayor tamaño debido a la influencia de las energías de superficie [6].

Los detalles de una reacción de estado sólido aún no están bastante claros, sin embargo, una reducción de tamaño a escala nanométrica se presenta con la inducción mecánica produciendo defectos en los cristales. A altas temperaturas los defectos se pueden generar ya que el calor actúa para aumentar la velocidad de interdifusión o difusión de impurezas y formar la fase del producto final en una escala muy fina [6].

El tamaño de los nanocristales puede ser medido basándose en la difracción de rayos-X utilizando la ecuación de Scherrer [36, 37]. La ecuación se representa como se muestra a continuación:

$$D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cos \theta) \quad (9)$$

donde D_{hkl} es el tamaño del cristal en la dirección perpendicular al plano hkl (índices de Miller del plano siendo analizado), K es un factor numérico frecuentemente denominado al factor de la forma del cristal, λ es la longitud de onda de los rayos-X (1.5406 Å), B_{hkl} es el ancho del pico de difracción de rayos-X en radianes (ancho a la altura media del pico, FWHM) y θ es el ángulo de Bragg [36, 38]. Además, $K= 0.9$ es una buena aproximación en ausencia de la información detallada de la forma del cristal. Una restricción para la ecuación de Scherrer es que únicamente puede ser utilizada para tamaños de hasta 100- 200 nm [36].

La mayoría de las propiedades mecánicas dependen del tamaño de las micro/nano estructuras. Varios investigadores han medido sus propiedades, dependiendo de la escala,

utilizando distintas técnicas, por mencionar algunas: pruebas de tensión y flexión, pruebas de resonancia estructural para las mediciones de las propiedades elásticas, pruebas de resistencia a la fractura, pruebas de fatiga y más recientemente para nanoestructuras se utilizan microscopios sofisticados como el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para la determinación de dichas propiedades [7].

Una gran cantidad de métodos para la preparación de nanocristales semiconductores son utilizados para poder tener una buena calidad de puntos cuánticos con altas eficiencias. Pero como los polvos o suspensiones de puntos cuánticos son inestables debido a los procesos de aglomeración, es por ello que se incorporan a sólidos robustos para que se puedan estabilizar y sea más fácil realizar los dispositivos para aplicaciones tecnológicas [39].

Los semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) tienen una gran importancia en el área de la nanotecnología. Es un óxido semiconductor transparente (TSOs) que se emplea en la fabricación de dispositivos electrónicos como son las celdas de energía de hidrógeno, óxidos semiconductores, fibra óptica, transistores de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés), por mencionar algunos ejemplos [16]. Es por ello que los óxidos mencionados anteriormente son utilizados para la búsqueda de nuevos materiales o a su vez utilizar este tipo de óxidos para mejorar las propiedades de los materiales ya existentes.

CAPÍTULO 2

2. PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

2.1 Motivaciones para la investigación

A finales de la década de 1990, se sintetizaron nuevos compuestos localizados en el sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-A}_2\text{O}_3$ (A: Al, Cr, Mn, Fe, o Ga) obteniendo para éste la solución sólida de fórmula química $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$ así como también compuestos obtenidos del sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-BO}$ (B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, o Zn) con la obtención de la solución sólida de fórmula química $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, siendo isoestructurales ambas soluciones sólidas mencionadas anteriormente con la estructura monoclinica y/o ortorrómbica del $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$ obtenida a través de la línea entre “ InFeO_3 ”—“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, presentando una estructura monoclinica a 1100 °C y una fase ortorrómbica a 1200 °C [3, 4].

Nuevos sistemas basados en óxido de indio han sido de gran interés, debido a que presentan mejores propiedades físicas específicas útiles para aplicaciones tecnológicas modernas [21]; un ejemplo de ello, es el compuesto: $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{FeO}_{10}$, el cual presenta una estructura monoclinica y/o ortorrómbica, siendo isoestructural con el pirocloro con una conmensurable o inconmensurable estructura modulada [3]. Además, otro claro ejemplo de ello, es el compuesto InGaZnO_4 (IGZO) basado en el sistema cuaternario — con estructura relacionada a compuestos cuaternarios de óxido de indio como: $\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{A}_2\text{BO}_{42}$ (A: Ga o Al); (B: Mg o Zn) —, siendo el IGZO, un material transparente en el rango visible y es un semiconductor conocido por presentar una reducción de consumo de energía debido a su alta movilidad del electrón y su umbral de bajo voltaje, es por ello que es utilizado

actualmente en la tecnología de telecomunicaciones, así como en la aplicación de dispositivos electrónicos [21, 40].

Además, se estudió un sistema pseudobinario $\text{InAO}_3\text{-In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y éste presentó dos tipos de cristales compuestos en capas [4, 5]. Un gran interés en los compuestos derivados de estos sistemas ha sido debido a sus propiedades fotocatalíticas, óxidos conductores transparentes (TCO), y materiales termoeléctricos [21].

En el 2005, se reportó la síntesis del compuesto $\text{In}_2\text{Ti}_6\text{CaO}_{22}$, un sistema basado en el óxido de indio y dióxido de titanio, en donde, su estudio de difracción de rayos-X reportó una estructura monoclinica como la reportada en este trabajo ($\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, donde A: Al), así como también, sus mediciones ópticas indicaron que el compuesto obtenido es un semiconductor, el cual es transparente en el visible y en el infrarrojo cercano [41].

Una variedad de propiedades como eléctricas, magnéticas, estabilidad térmica, actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno proveniente de la separación de agua dan como resultado la variación de la estructura de estos compuestos óxidos y de ahí la importancia de profundizar en su estudio estructural [21, 22].

2.2 Objetivos

2.2.1 Objetivo general

Caracterizar estructural y ópticamente el compuesto $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ donde $x=0.66$ y $x=0.80$.

2.2.2 Objetivos particulares

1. Sintetizar por el método convencional de reacción de estado sólido los compuestos $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ donde $x=0.66$ y $x=0.80$.
2. Caracterizar mediante la técnica de difracción de rayos-X de polvos la determinación de las fases obtenidas por la reacción de estado sólido.
3. Determinar por medio de la ecuación de Scherrer el tamaño de los nanocristales inmersos en la matriz.
4. Caracterizar morfológicamente los compuestos obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), así como llevar a cabo un estudio de espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) para determinar el porcentaje atómico de los elementos presentes.
5. Llevar a cabo estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para complementar la caracterización estructural cristalográfica por medio de las distancias interplanares, y determinar la presencia de nanopartículas en los compuestos realizados con tratamiento térmico.
6. Realizar el análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés) para determinar el estado de oxidación de los iones constituyentes en los compuestos obtenidos con tratamiento térmico.
7. Determinar mediante espectroscopia de UV-vis la banda de energía prohibida (band gap) de los compuestos para sus posibles aplicaciones en el área de semiconductores.

CAPÍTULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales de inicio

Los materiales de inicio utilizados para la obtención de los compuestos en este trabajo fueron los siguientes: óxido de indio (In_2O_3), marca Rare Metallic Co., Ltd., pureza de 99.9 %, óxido de titanio (TiO_2), marca Chamaleon Guarateed Reagent, pureza de 99.5%, y óxido de aluminio (Al_2O_3), marca Rare Metallic Co., Ltd., con pureza de 99.9%. Antes de la síntesis, estos materiales de inicio fueron calentados por un periodo de 24 horas a 850 °C bajo atmósfera de aire para eliminar la humedad de dichos polvos.

3.2 Síntesis de materiales

3.2.1 Síntesis de compuestos de fórmula $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.66$ y $x=0.80$)

En este trabajo se empleó el método de reacción de estado sólido para la obtención de los compuestos. Las muestras de In_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3 fueron preparadas en una relación molar 3:4:1 o $x=0.66$, así como 5:8:1 o $x=0.80$. Los polvos de óxidos como materiales de inicio fueron pesados en base a su relación molar (In_2O_3 : TiO_2 : Al_2O_3 = 3:4:1 y 5:8:1) en una balanza analítica Sartorius modelo LA 230P y posteriormente fueron mezclados en un mortero de ágata por 30 minutos; se adicionó acetona para mejorar la homogenización. Para la reacción de estado sólido: las mezclas homogenizadas se utilizaron para elaborar las pastillas con la ayuda de una prensa hidráulica Carver laboratory press modelo C para su compresión; cada pastilla fue pesada y colocada en un crisol de alta alúmina antes de

calentar durante dos días a 1350 °C en atmósfera de aire usando un horno eléctrico marca Thermolyne modelo 46100 (Thermo Scientific, Wilmington, DE, USA). Después de completar los periodos de calentamiento fijados, las pastillas fueron rápidamente enfriadas a temperatura ambiente y pesadas nuevamente. Ambas muestras tratadas térmicamente $x=0.66$ y $x=0.80$ mostraron estabilidad de la fase de las muestras sinterizadas después de un segundo tratamiento térmico análogo de dos días a 1350 °C. Estos compuestos descritos en el párrafo anterior serán llamados $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico en este trabajo. Un esquema representativo de la síntesis de los compuestos realizados puede observarse en la Figura 9. Cabe destacar, que en la Figura 9, si el proceso se regresa al condicional no, la mezcla se vuelve a homogenizar, comprimir y pesar.

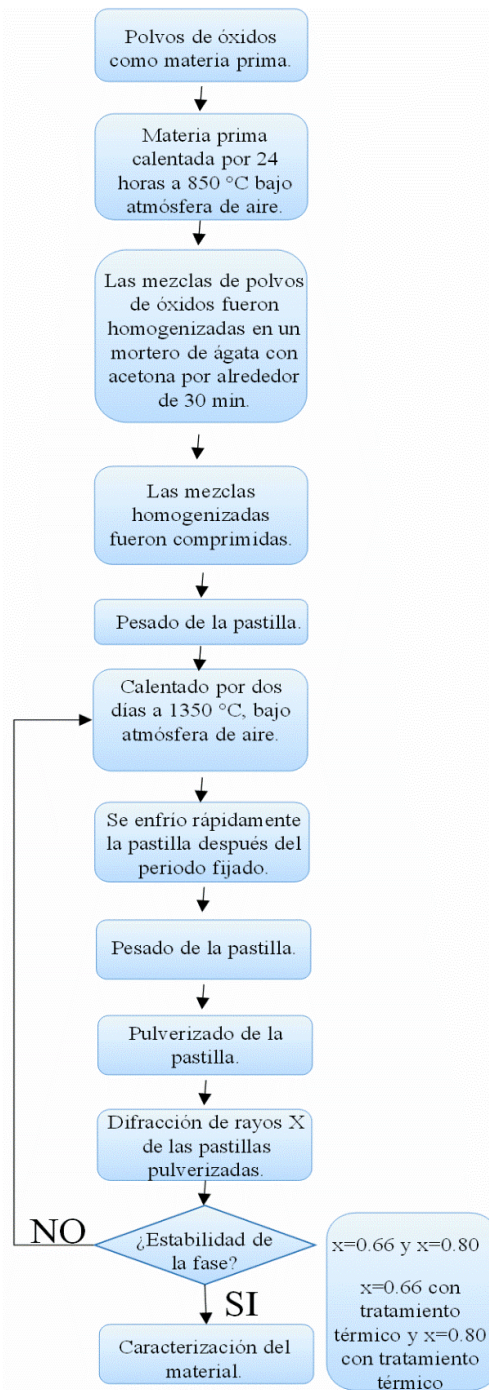


Figura 9. Diagrama del proceso para la preparación de los compuestos $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.66$, $x=0.80$, $x=0.66$ con tratamiento térmico, $x=0.80$ con tratamiento térmico), por el método de reacción de estado sólido.

3.3 Caracterización

3.3.1 *Difracción de rayos-X de polvos (XRD)*

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos-X de polvos para la identificación de la(s) fase(s) presentes. Los difractogramas de rayos-X de polvos se llevaron a cabo en modo continuo a temperatura ambiente en un difractómetro Rigaku D/Max-B Geigerflex (Tokio, Japón) equipado con una fuente de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, λ (Å)= 1.5406), monocromador de grafito y detector de centelleo. Las condiciones empleadas fueron las siguientes, el rango fue de 5-100° (2θ), con un tamaño de paso de 0.02° (2θ) y una velocidad de barrido = 2°/min (2θ).

3.3.2 *Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS)*

Los estudios de XPS se llevaron a cabo para determinar el cambio del estado de oxidación de los elementos presentes en los compuestos obtenidos con tratamiento térmico y así complementar los resultados obtenidos a través de esta técnica con el análisis gravimétrico. Las muestras obtenidas $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico fueron pulverizadas para realizar las mediciones de XPS las cuales se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoelectrones PerkinElmer PHI 5100 (Eden Prairie, MN, USA) con un ánodo de Magnesio ($\text{Mg K}\alpha$; 1253.6 eV), a 15 kV y 20 mA. La presión en la cámara de análisis fue de aproximadamente 10^{-9} Torr. Para todas las muestras, se realizaron mediciones de amplio rango a una energía de paso de 71.55 eV y un tamaño de paso de 0.5 eV en 5 barridas. Los espectros de alta resolución del C 1s, In 3d, Ti 2p y Al 2p se

realizaron a una energía de paso de 22.36 eV y un tamaño de paso de 0.025 eV para cada región. Todas las energías de enlace fueron referenciadas al carbono adventicio C 1s a 284.8 eV. Los espectros In 3d, Ti 2p y Al 2p fueron ajustados usando una función Voigt1 para determinar el centro, el ancho a la altura media del pico (FWHM) y el área integrada de cada pico.

3.3.3 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

Para la obtención de la banda de energía prohibida se empleó la técnica de espectroscopia de UV-vis. Las absorciones ópticas fueron obtenidas en un espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 20 (CT, USA) con el rango de 380-800 nm.

3.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) fue utilizada para observar la morfología y fases presentes en las muestras obtenidas, complementando dicha caracterización con los estudios de difracción de rayos-X de polvos. Las micrografías de SEM fueron obtenidas usando un microscopio JEOL JSM-5410LV (Tokio, Japón).

3.3.5 Espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDS)

La técnica de espectroscopia por energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) fue empleada para obtener el porcentaje atómico elemental de los compuestos sinterizados. Los análisis de EDS fueron realizados con un microscopio electrónico de

barrido, JEOL JSM-5410LV, operado a 20 kV, equipado con un sistema INCA y un detector Oxford X-Max (Buckinghamshire, UK) de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X.

3.3.6 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las distancias interplanares de los materiales obtenidos para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico fueron determinadas por la microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL-2010F (Tokio, Japón) operando a 200 kV y así complementar la información obtenida en este estudio con la técnica de difracción de rayos-X de polvos. Para la caracterización de TEM, una gota de 10 μl de la suspensión de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico con etanol fue depositada en una rejilla de cobre recubierta de carbono (malla 300). La medición para la obtención de las distancias interplanares fue llevada a cabo por triplicado para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico como puede observarse con más detalle en la sección 4.6 y las Figuras 21 y 22.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de difracción de rayos-X de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los patrones de difracción de rayos-X de polvos para las muestras $x=0.66$ y $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico se observan en la Figura 10. Un tratamiento térmico fue realizado para obtener la estabilización del compuesto, mostrando en estos difractogramas de rayos-X picos más intensos en algunos planos. Las muestras analizadas correspondieron al patrón de difracción del óxido de aluminio indio titanio ($\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$), sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial de $C2/m$ (carta ICDD PDF No. 00-053-0383) [3]. La muestra $x=0.80$ y la misma muestra con tratamiento térmico presentó la fase rutilo de TiO_2 en solución sólida (carta ICDD PDF No. 96-900-7532) [42]. Como se observa en la Figura 10, la orientación preferente de la muestra $x=0.66$ es $(0\ 0\ 2)$ la cual corresponde al pico a $2\theta=29.58^\circ$ y para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico $2\theta=29.62^\circ$. Para la muestra $x=0.80$, la orientación preferente es $(\bar{1}\ 1\ 1)$ a $2\theta=32.06^\circ$ y a $2\theta=32.08^\circ$ para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico. Comparando ambas muestras ($x=0.66$ y $x=0.80$), algunas diferencias son evidentes. Como se observa en la Figura 10, los picos a $2\theta=30.72^\circ$ y $2\theta=32.20^\circ$ de la muestra $x=0.66$ presentan un hombro en alrededor de $2\theta=31.04^\circ$ y $2\theta=31.64^\circ$, respectivamente, lo afilado de estos picos decreció para el material sinterizado. Para la muestra $x=0.80$, se obtuvieron picos más afilados en estas

posiciones y no hubo evidencia de hombros como en el caso de la muestra $x=0.66$ (se puede observar también en la magnificación de la Figura 11).

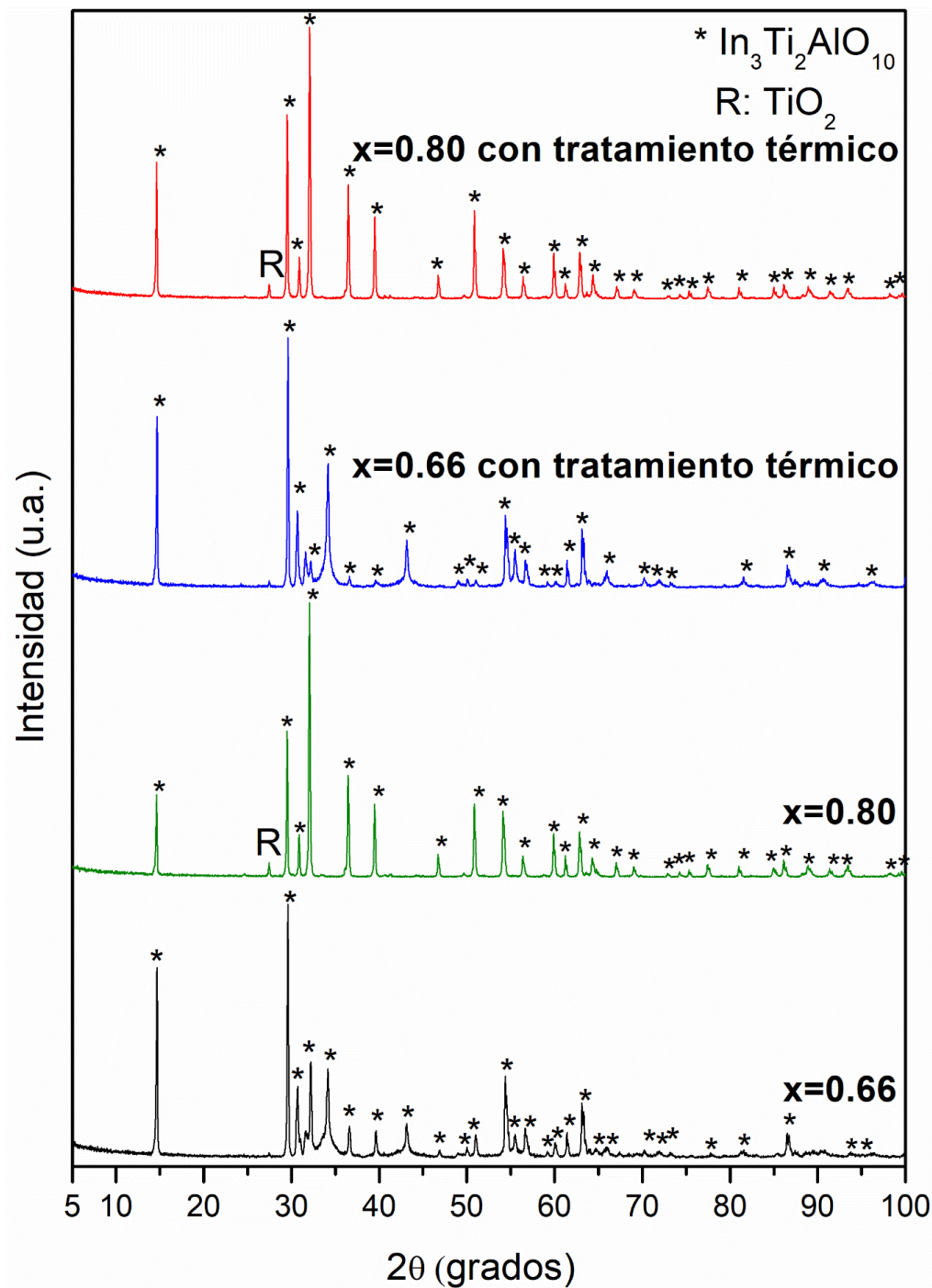


Figura 10. Patrones de difracción de rayos-X de polvos de las muestras: $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico en el rango de 5° a 100° (2θ).

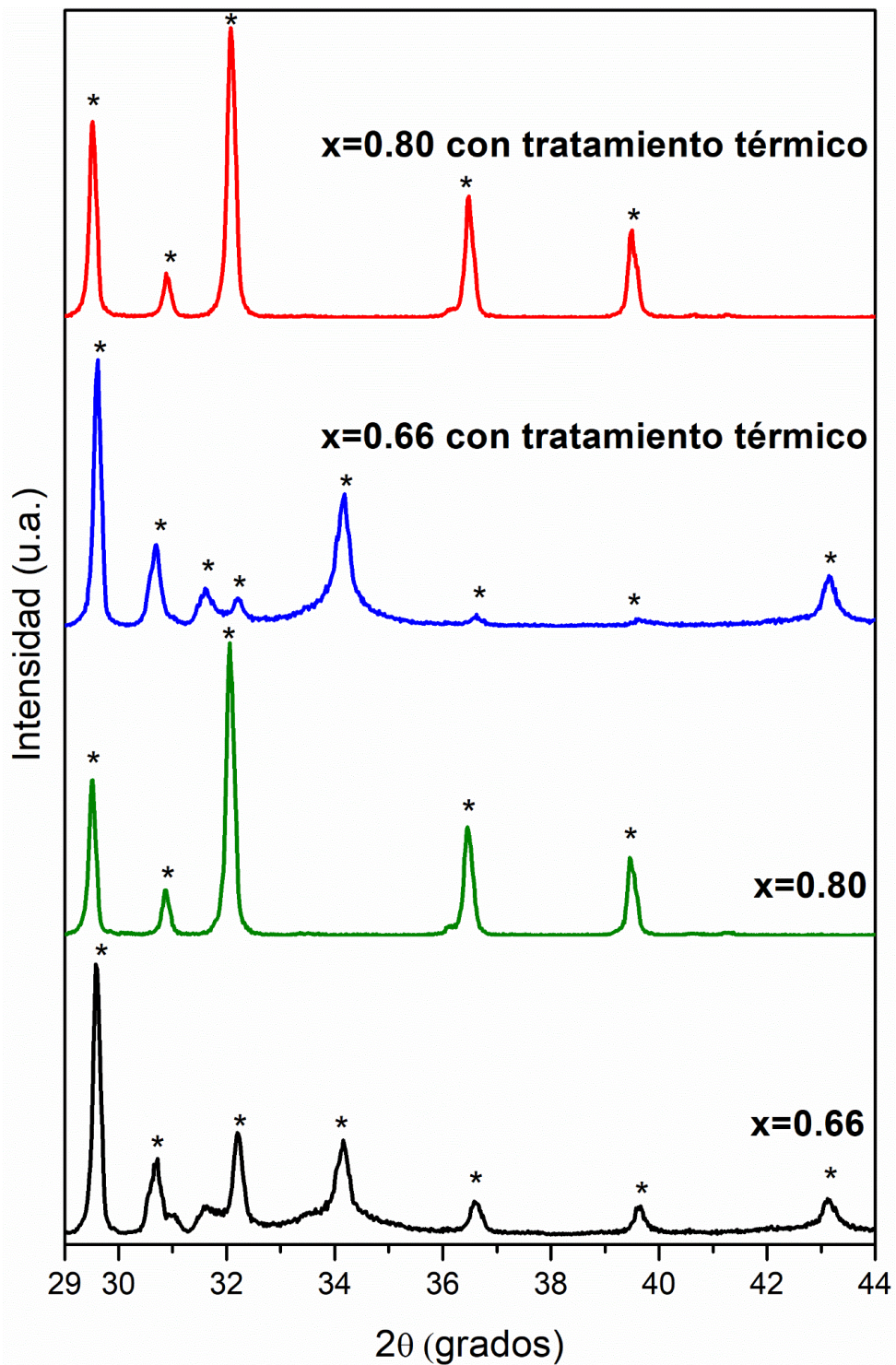


Figura 11. Magnificación de los patrones de difracción de rayos-X de polvos de las muestras: $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico en el rango de 29° a 44° (2θ).

En general, comparando las muestras $x=0.66$ y $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico, las intensidades de los picos varían entre ellas como se observa en la Figura 10, desplazamientos y/o altas intensidades de algunos picos son evidentes y estos cambios son más fáciles de observar después de 2 días de tratamiento térmico. Como se observa en la Figura 11, los picos relacionados a la estructura monoclinica pueden ser identificados a $\sim 36.4^\circ$ y 39.5° (2θ) para todas las muestras de acuerdo con los parámetros de red obtenidos en este trabajo y en la literatura [21]. Un comportamiento interesante es aparente para las muestras $x=0.66$ y la misma muestra con tratamiento térmico con la aparición de los picos a $\sim 34.1^\circ$ y $\sim 43.1^\circ$ (2θ). Debe ser notado, que estas dos muestras también presentan los picos característicos de la fase monoclinica, esto es indicativo de una transición de fase a la fase ortorrómbica después del tratamiento térmico [21]. La formación de esta fase será discutida posteriormente con más detalle en la sección 4.6 y la Figura 20 de HRTEM. Además, los patrones de difracción de rayos-X de polvos presentan el pico más intenso a 27.44° para el TiO_2 fase rutilo. La variación de la intensidad de este pico puede ser tomado como indicador para la estabilidad de la fase sólida para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico como puede ser observado en HRTEM comparando ésta con la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico, respectivamente.

Resultados similares de difracción de rayos-X fueron presentados por Zhang y colaboradores y por lo tanto fueron comparados con las muestras reportadas en este trabajo. Zhang y colaboradores, obtuvieron desplazamientos de los picos de difracción de rayos-X, demostrando la incorporación de In^{3+} por sustitución de iones de Ti^{4+} en la red del cristal TiO_2 . Un desplazamiento de la posición de los picos a ángulos más bajos fueron también observados en este trabajo y pueden ser atribuidos a la misma sustitución debido al radio

iónico más grande del ion In^{3+} (0.81 Å) comparado con los iones de Ti^{4+} (0.68 Å) y como resultado de esto, un incremento de los parámetros de red y la distancia interplanar puede ser presentado como un desplazamiento de los picos de difracción de rayos-X conduciendo a ello a la expansión de la celda [43]. Además, Reddy y colaboradores sugirieron que el Ti puede ser sustituido parcialmente por Al en los sitios octaedros durante la síntesis de los compuestos debido a una ligera diferencia de cargas entre estos cationes y similar tamaño, como el radio iónico del Ti^{4+} (VI) coordinado octaédricamente es 0.605 Å y para los iones Al (III) coordinados octaédricamente es 0.53 Å (Al^{3+} , número de coordinación 6) [6, 44]. Es interesante mencionar que para esta sustitución del catión un sitio debe permanecer vacante y por lo tanto la difusión de los pequeños iones de aluminio puede ser favorecida por el tratamiento térmico recibido [44]. También, es importante remarcar que un camino rápido para la difusión puede ser provisto a través de los límites de grano [45] y al mismo tiempo, impurezas y defectos pueden también originarse desde la difusión [46].

La fórmula de difracción de Bragg [26, 47] fue usada para obtener las distancias interplanares (d). Esta ecuación puede ser utilizada para determinar los parámetros de red a, b y c del valor 2θ de la difracción de rayos-X, con la distancia interplanar (d) y los índices de Miller (h k l). Los parámetros de red a, b y c para el sistema cristalino monoclinico del $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ presentado en los compuestos fueron obtenidos con la distancia interplanar (d) de la estructura monoclinica [6] y fue calculado substituyendo el valor (d) usando la ecuación adecuada con la aproximación de primer orden, $n=1$ [47] en la ecuación de difracción de Bragg. El parámetro de red (a) para el plano (3 1 0) fue calculado de la substitución de los índices de Miller h, k, l en la ecuación apropiada de la estructura monoclinica para la distancia interplanar (d) y la fórmula de difracción de Bragg. El mismo

procedimiento fue aplicado para obtener el parámetro de red (b) y (c) usando el plano (0 2 0) y (0 0 1), respectivamente. Los resultados de los parámetros de red a, b, c de la fase monoclinica de $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ fueron: $a=5.8407 \text{ \AA}$, $b=3.3703 \text{ \AA}$ y $c=6.3350 \text{ \AA}$ ($x=0.66$), $a=5.8644 \text{ \AA}$, $b=3.3865 \text{ \AA}$, $c=6.3522 \text{ \AA}$ ($x=0.80$), $a=5.8382 \text{ \AA}$, $b=3.3703 \text{ \AA}$, $c=6.3350 \text{ \AA}$ ($x=0.66$ con tratamiento térmico) y $a=5.8600 \text{ \AA}$, $b=3.3853 \text{ \AA}$, $c=6.3522 \text{ \AA}$ ($x=0.80$ con tratamiento térmico) confirmando los resultados con la carta ICDD PDF No. 00-053-0383.

El volumen de la celda unitaria fue calculado con la ecuación de la estructura monoclinica [6] y los resultados obtenidos fueron: 118.687 \AA^3 ($x=0.66$), 120.067 \AA^3 ($x=0.80$), 118.636 \AA^3 ($x=0.66$ con tratamiento térmico) y 119.934 \AA^3 ($x=0.80$ con tratamiento térmico). Resultados similares fueron encontrados en la carta ICDD PDF No. 00-053-0383. El decremento del oxígeno ocurrió en las muestras con el tratamiento térmico aplicado y éste puede ser debido a una substitución del oxígeno [48].

Aunque la ecuación de Scherrer presenta una restricción para el tamaño promedio de hasta 100-200 nm [36], el tamaño del cristal (D_{hkl}) en la dirección perpendicular al plano de red hkl puede ser calculado usando la ecuación de Scherrer [36-38] con el ancho a la altura media del pico (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico de difracción de rayos-X en radianes, $K=0.9$ como una buena aproximación en ausencia de la información detallada de la forma del cristal, λ como la longitud de onda de los rayos-X (1.5406 \AA) y θ como el ángulo de Bragg [36, 38]. Los valores calculados del tamaño del cristal para las muestras analizadas fueron: 52.42 nm ($x=0.66$), 48.20 nm ($x=0.80$), 53.19 nm ($x=0.66$ con tratamiento térmico) y 46.82 nm ($x=0.80$ con tratamiento térmico).

4.2 Caracterización de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X de los materiales sinterizados con tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los espectros de XPS de las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico presentaron los picos del nivel de la capa de indio, titanio, oxígeno, carbono y aluminio. Las líneas Auger inducidas por rayos-X de los elementos nombrados fueron C KVV, In MNN y O KLL como puede ser observado en la Figura 12. El pico C 1s asignado al carbono adventicio fue detectado a 284.8 eV. No se detectaron impurezas en los espectros de XPS para ambas muestras analizadas con tratamiento térmico. Los elementos principales de los picos fotoelectrónicos fueron el doblete espín-órbita del In 3d (~ 444 eV), Ti 2p (~ 458 eV), In 3p (~ 666 eV). También, los picos de O 1s, Al 2p e In 4d fueron localizados a ~530 eV, ~75 eV y ~18 eV, respectivamente. Además, como se observa en la Figura 12, las intensidades de los elementos para ambas muestras son muy similares comparándose entre sí. El doblete espín-órbita del Ti 2p e In 3d así como su satélite, como se menciona en la literatura [49], es mostrado en el inserto de la Figura 12 y como puede ser observado, la intensidad de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico presentó un pico fotoelectrónico un poco más intenso para el doblete espín-órbita del In 3d comparado con la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico. Aunque la relación molar es más alta para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico, esto puede ser debido a la oxidación metálica de los compuestos.

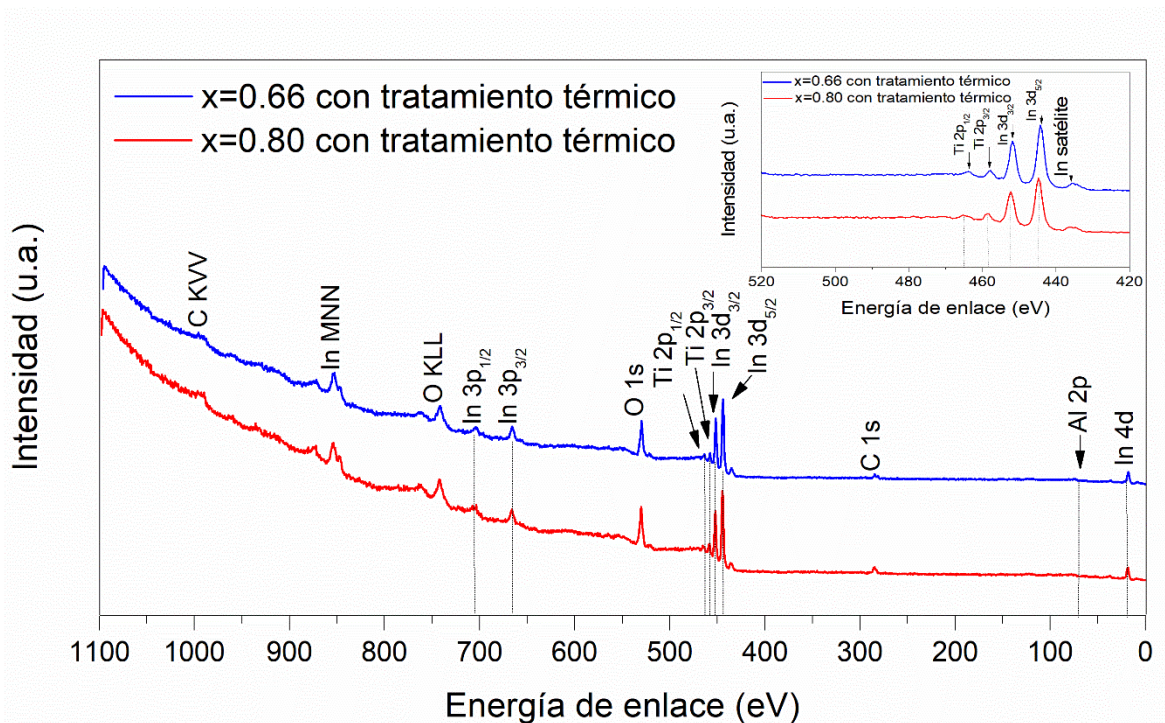


Figura 12. Espectros generales de XPS de las muestras: $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico.

4.2.1 Espectros XPS de In 3d

La alta resolución de los espectros de XPS del In 3d para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico son presentados en la Figura 13 y han sido ajustados a un rango de 455 eV a 440 eV. Los espectros de ambas muestras analizadas presentan resultados similares. El espectro de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico para el In $3d_{3/2}$ fue deconvolucionado en un pico reflejando el estado de oxidación del indio. Para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico la posición $U_0^* = 451.82$ eV y su doblete espín-órbita $3d_{5/2}$ a $U_0 = 444.21$ eV fue asignada al In^{3+} como en el $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ [49-51]. Un valor similar del pico mencionado anteriormente fue reportado por Detweiler y

colaboradores, ellos encontraron la energía de enlace de la especie oxidativa (In^{3+}) a 444.8 eV [52] y valores relativos por Gan y colaboradores fueron encontrados para el In 3d y su doblete espín-órbita atribuido al In^{3+} en la mayoría del producto. De acuerdo a lo reportado en este trabajo para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico, puede ser observado (Figura 13) que el estado químico del In no presenta un cambio considerable [53] cuando se comparan ambas muestras, un comportamiento similar fue observado y corroborado con los patrones de difracción de rayos-X (Figura 10).

El espectro de la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico para el In $3d_{3/2}$ fue deconvolucionado en un pico centrado a $U_0^* = 451.68$ eV y su doblete espín-órbita $3d_{5/2}$ a $U_0 = 444.04$ eV. Ambas muestras analizadas presentaron la misma asignación de picos pero las energías de enlace para el In 3d y su doblete espín-órbita mostró pequeñas diferencias entre ambas. Comparando ambas muestras como puede ser observado en la Figura 13, la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico presentó un ligero desplazamiento a energías más altas para el pico U_0^* y su doblete espín-órbita U_0 . Este pequeño desplazamiento puede estar relacionado al estado de oxidación debido a la incorporación del In^{3+} por la sustitución de Ti^{4+} [43]. Un desplazamiento a energías más altas puede indicar mayor densidad electrónica debido al estado de oxidación presentado [52].

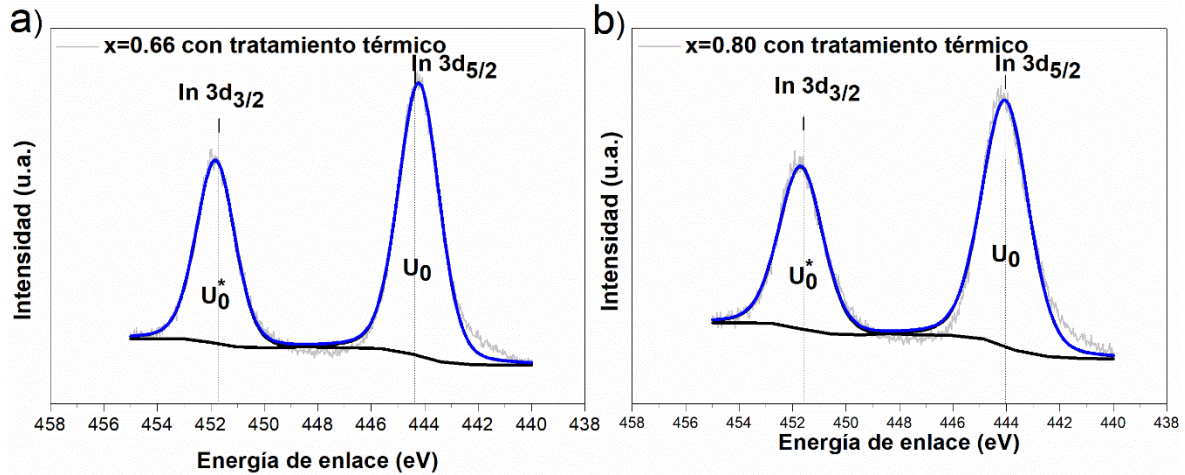


Figura 13. Espectros de alta resolución de In 3d y su doblete espín-órbita para las muestras (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.

4.2.2 Espectros XPS de Ti 2p

Los picos de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico para el nivel de la capa Ti 2p y su doblete espín-órbita se representan en la Figura 14. Un ajuste de dos picos en la alta resolución fue realizado para ambas muestras en el rango de 468 eV a 455.0 eV. Las energías de enlace para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico para el Ti 2p_{1/2} y Ti 2p_{3/2} fueron centradas a $U_0^* = 463.70$ eV y $U_0 = 458.00$ eV, respectivamente y éstas fueron atribuidas al Ti⁴⁺ como en In₃Ti₂AlO₁₀ [50, 54-56] así como también para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico con $U_0^* = 463.65$ eV y $U_0 = 457.87$ eV.

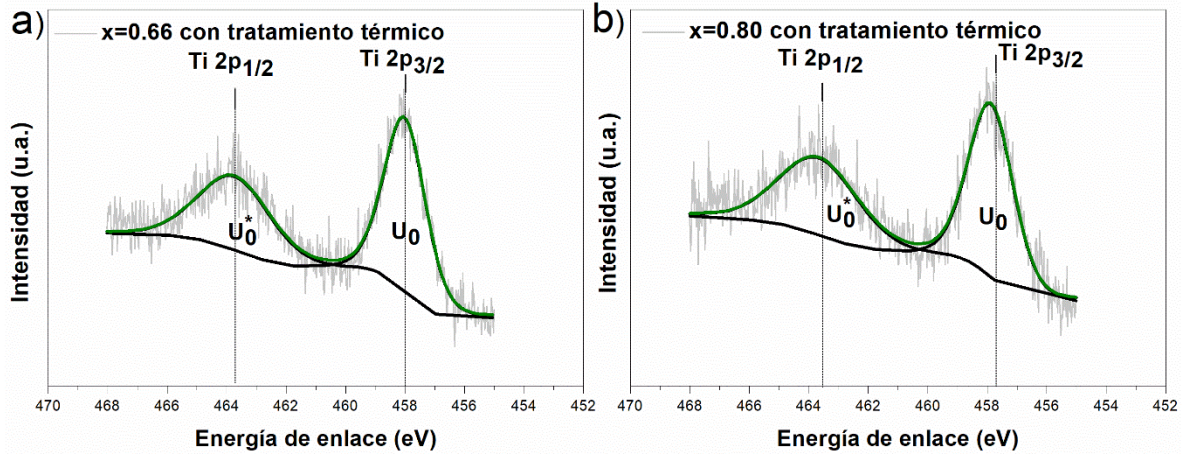


Figura 14. Espectros de alta resolución de Ti 2p y su doblete espín-órbita para las muestras (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.

4.2.3 Espectros XPS de Al 2p

El espectro de las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico fue deconvolucionado en un pico como se muestra en la Figura 15. El pico del espectro de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico para el nivel de la capa Al 2p a $U_0=73.50$ eV fue asignado al Al^{3+} como en $In_3Ti_2AlO_{10}$ [23, 50, 57]. Sin embargo, cabe destacar que la $\alpha-Al_2O_3$ a alta temperatura es obtenida en mayor proporción como se menciona en la literatura [58]. Aunque una alta temperatura fue utilizada en este trabajo, esta fase no fue observada en los patrones de difracción de rayos-X. Además, el pico a $U_0=73.45$ eV de la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico (Figura 15b) fue atribuido al mismo componente como la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico. Una comparación de ambas muestras ($x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico) fue presentada. La misma relación molar para el Al_2O_3 fue utilizada en ambas muestras analizadas, pero la intervención del Ti^{4+} como se mencionó anteriormente por Reddy y

colaboradores [44] pudo influir en la capa Al 2p y la oxidación ocurrió en ambas muestras como se observa en la Figura 15.

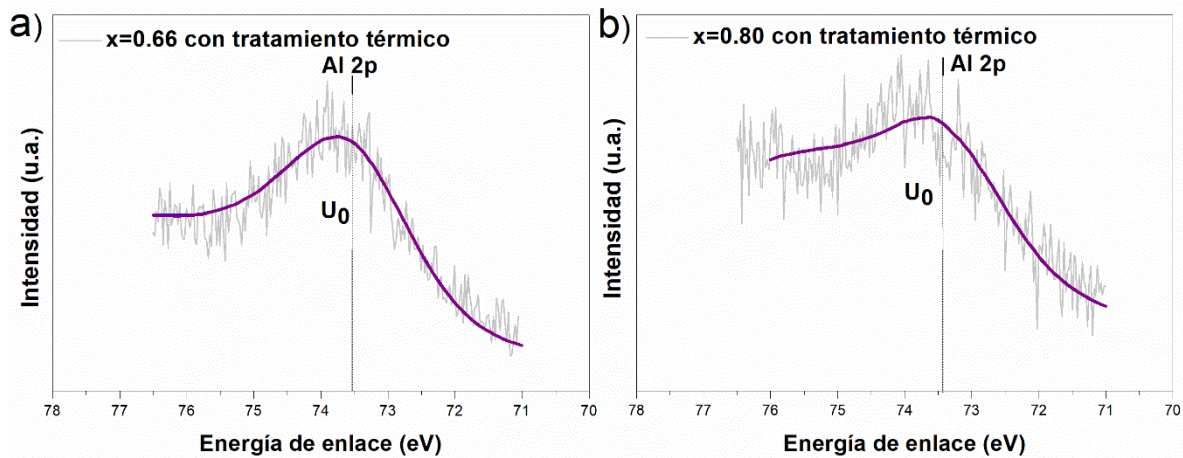


Figura 15. Espectros de alta resolución del nivel de la capa Al 2p para la muestra (a) $x=0.66$ con tratamiento térmico y (b) $x=0.80$ con tratamiento térmico.

4.3 Caracterización UV-vis de los materiales sinterizados con tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Figura 16 muestra la absorbancia de las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico. El borde de la banda de energía prohibida está localizado para estas muestras analizadas alrededor de 385 nm como se muestra en la Figura 16. El espesor de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico fue de 2.54 mm y de 3.12 mm para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico. Como se observa en la Figura 16, el fondo es bajo para ambas muestras analizadas, y es obtenida una mejor transmisión de las muestras con tratamiento térmico.

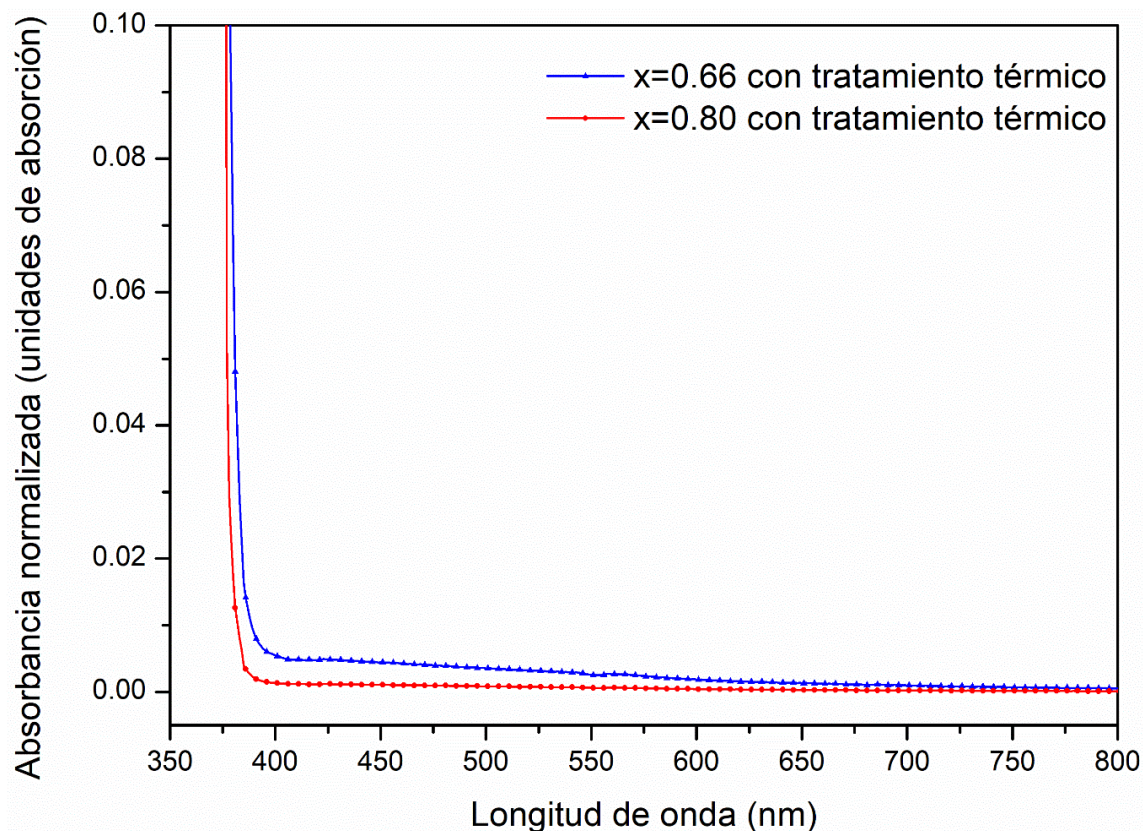


Figura 16. Espectros de absorción normalizada de la muestra: $x=0.66$ con tratamiento térmico con un espesor de 2.54 mm y de la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico con un espesor de 3.12 mm.

La ecuación propuesta por Tauc y Menth [31] para calcular la banda de energía prohibida (E_{opg} o también denominada E_g o E_g^{opt}) depende en el tipo de transición electrónica, $m= 2$ para una transición permitida indirecta [32] y $m= \frac{1}{2}$ para una banda de energía prohibida directa [28, 33]. Por otra parte, la absorción puede ser usada para determinar la banda de energía prohibida y como se menciona en la literatura [34], donde $A \approx 1 - (1 - OD) = OD$ para baja densidad óptica [34], los espectros de ambas muestras fueron

ajustados a una ecuación linear para transición directa (Ecuación 8) y esta fue calculada de la siguiente manera [34]:

$$(OD \cdot E)^2 = A (E - E_g) \quad (8)$$

donde OD es la densidad óptica, $E = h\nu$ es la energía del fotón incidente, A es una constante y E_g es la banda de energía prohibida [35]. La banda de energía prohibida fue obtenida por el trazado de extrapolación [33] de la gráfica $[(Absorbancia)^2 \cdot (h\nu)^2]$ vs la energía del fotón incidente $h\nu$ como se muestra en la Figura 17.

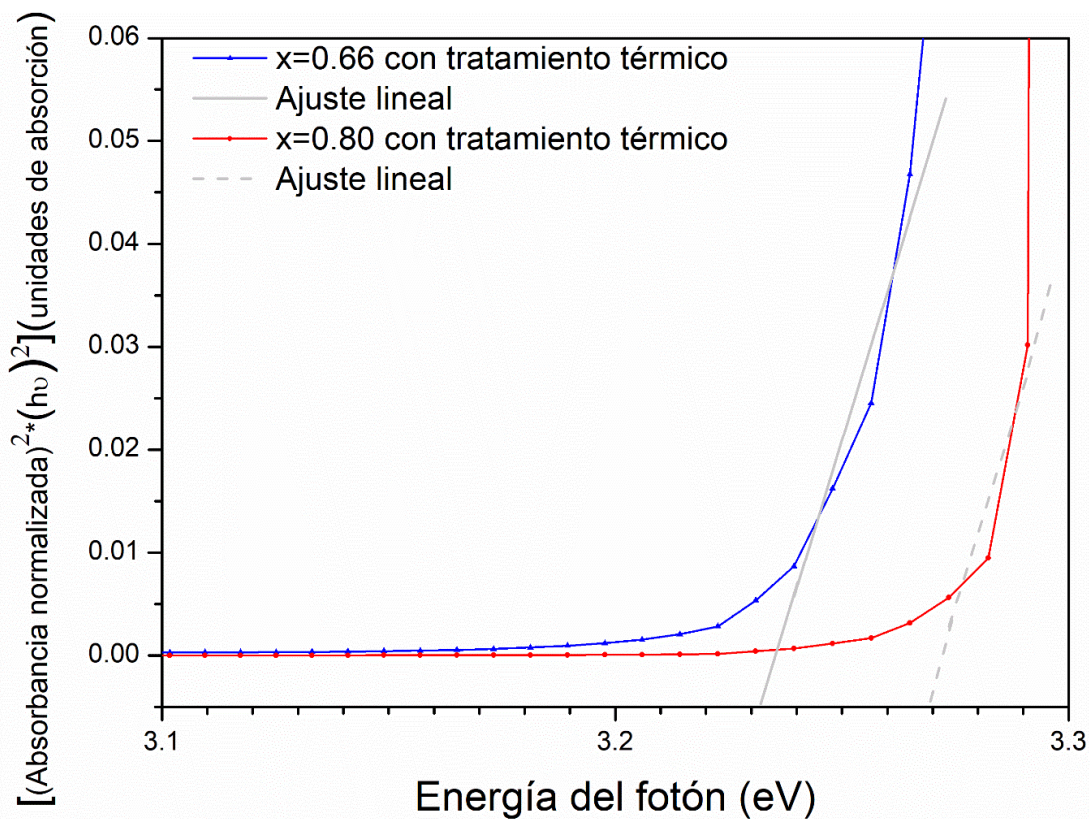


Figura 17. Determinación de la banda de energía prohibida directa por el método de Tauc.

El óxido de indio (In_2O_3) es reportado con una banda de energía prohibida directa de 3.6 eV [59, 60] y una banda de energía prohibida indirecta de 2.8 eV [61]. La Alúmina tiene una banda de energía prohibida de 9.0 eV y es considerada un aislante [62]. La banda de energía prohibida para el TiO_2 es 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo [63]. La Figura 17 presentó buena linealidad sobre un amplio rango de energías corroborando la banda de energía prohibida directa [32]. La banda de energía prohibida obtenida para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico fue de 3.23 eV y para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico fue de 3.27 eV. Como puede ser observado, estos valores entre ambas muestras analizadas son bastante similares. Esto puede ser debido a ligeras diferencias en el patrón de difracción de rayos-X. Ayeshamariam y colaboradores mencionaron que la banda de energía prohibida depende de su estructura cristalina [64]. Un desplazamiento al azul y rangos visibles (3.17- 3.24 eV) puede ocurrir cuando el TiO_2 es dopado con Al_2O_3 u otros óxidos como son el In_2O_3 basado en el tipo de dopante y el tamaño del cristal [65]. Este desplazamiento al azul puede ser esperado cuando óxidos con baja polarización son adicionados (Al_2O_3) y un desplazamiento al rojo (3.5 eV) puede ocurrir cuando óxidos con alta polarización son adicionados (In_2O_3), esto relacionado a la polarizabilidad así como también a la basicidad óptica mencionada por Dimitrov y colaboradores [66], Rodríguez-González y colaboradores [67].

Valores similares de la banda de energía prohibida fueron obtenidos por otros investigadores. Ayeshamariam y colaboradores reportan un valor de $E_{\text{opg}}= 3.268$ eV para una muestra que contiene óxido de indio y que no ha sido tratada térmicamente [64]. También, los investigadores Muhammad Tahir y NorAishah Saidina Amin realizaron compuestos de TiO_2 dopado con In y ellos obtuvieron una banda de energía prohibida de

3.22 eV para una de sus muestras [68], con resultados similares a este trabajo. Las bandas de energía prohibidas reportadas en la literatura para el In_2O_3 estuvieron en el rango entre 2.3 a 3.8 eV [69].

4.4 Caracterización de microscopía electrónica de barrido de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario In_2O_3 - TiO_2 - Al_2O_3

Las micrografías de SEM fueron obtenidas para las muestras: $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico como se observan en la Figura 18. La muestra $x=0.66$ (Figura 18a.1) presenta aglomeración de cristales y muestra un bajo grado de porosidad y observaciones similares son realizadas para la muestra $x=0.80$ (Figura. 18a.2). Similitudes en la caracterización de SEM por Castellón-Barraza y colaboradores fueron presentadas, ellos reportaron un bajo grado de porosidad en todos sus compuestos obtenidos (ITAM, ITAZ, ITGM, e ITGZ) a 1573 K [21]. También, la aglomeración de cristales y partículas irregulares son presentadas para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico como se observa en la Figura 18a.3. La agregación de partículas puede ser causada por la molienda durante la preparación de los compuestos [43]. Además, es posible inducir recristalización durante el tratamiento térmico y esto puede ocurrir en la superficie del cristal cuando la superficie actúa como núcleo [70]. La micrografía de la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico (Figura 18a.4) también muestra aglomeración de cristales y es observada una forma difusa de cristal hexagonal [71]; esta aglomeración de la cristalización para ambas muestras puede contribuir a mayores efectos en el límite de grano [72]. Nuevos sitios pueden ser

producidos, dependiendo de la naturaleza detallada del límite de grano [1]. La baja porosidad para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico confirma una buena morfología sinterizada para estos compuestos [21].

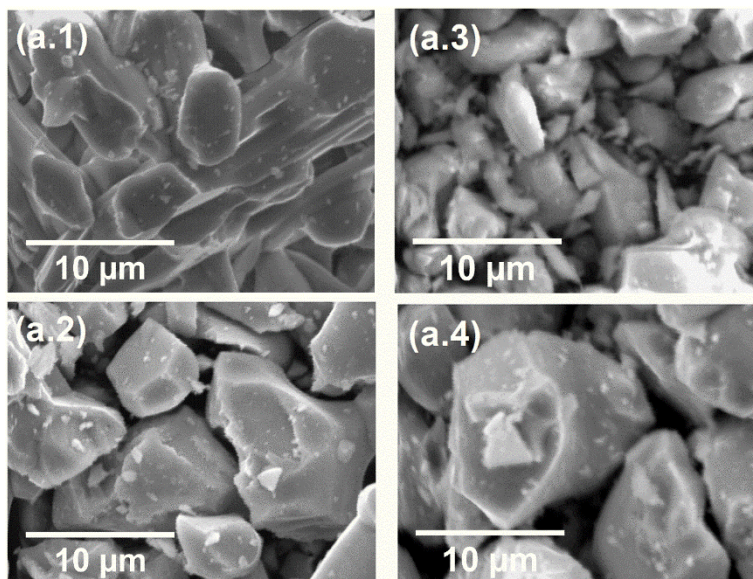


Figura 18. (a.1, a.2, a.3, a.4) Micrografías de las muestras: $x=0.66$ y $x=0.80$, así como $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico, respectivamente.

4.5 Caracterización de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X de los materiales sinterizados con y sin tratamiento térmico del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La caracterización de EDS fue llevada a cabo para las muestras: $x=0.66$ y $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico. Oxígeno, aluminio, titanio e indio elemental fueron detectados, y se presentan los porcentajes atómicos para las muestras sinterizadas en la Tabla 2. Como puede ser observado de la comparación de todos los resultados obtenidos en los análisis de EDS, la variación del porcentaje atómico de los elementos fue muy pequeño.

Una ligera variación de la cantidad de titanio para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico fue asociada con el aumento de la relación molar. El alto porcentaje atómico para el oxígeno mostrado en la Tabla 2, probablemente fue debido a la contaminación del oxígeno residual en la cámara y también fue del óxido de aluminio, indio y titanio presente en el compuesto.

Tabla 2. Análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X para las muestras: $x=0.66$ y $x=0.80$, así como $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico.

Muestra	Oxígeno (% at.)	Aluminio (% at.)	Titanio (% at.)	Indio (% at.)
$x=0.66$	76.32	4.00	7.06	12.62
$x=0.80$	77.39	2.08	9.13	11.41
$x=0.66$ con tratamiento térmico	76.55	3.87	7.16	12.42
$x=0.80$ con tratamiento térmico	76.51	1.97	10.13	11.40

4.6 Caracterización de microscopia electrónica de transmisión de materiales sinterizados con tratamiento térmico de del sistema pseudoternario $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Figura 19 presenta las micrografías de TEM de la muestra: $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico a 100 nm. Similitudes fueron encontradas para

ambas muestras como se observó en las micrografías de SEM. Ambas muestras presentan cristalización y una forma de los cristales muy semejante.

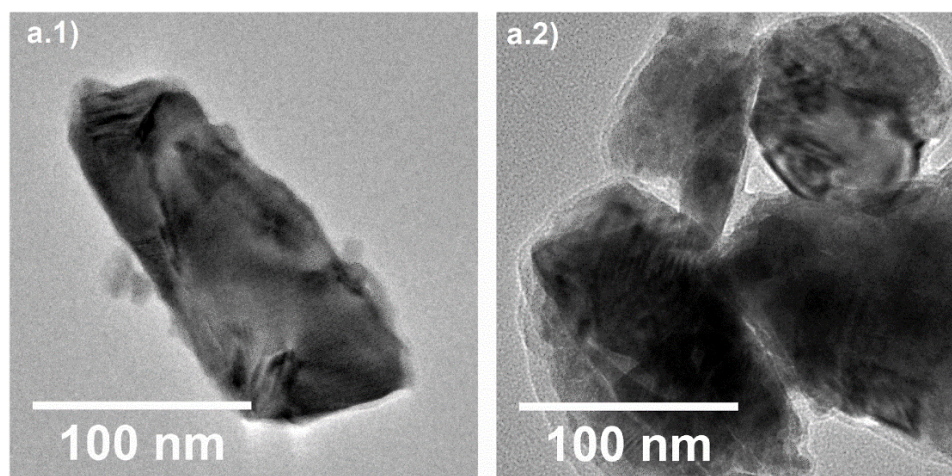


Figura 19. Micrografías de TEM de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico (a.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (a.2) con una barra de escala de 100 nm.

La Figura 20 presenta las micrografías de TEM de alta resolución para las muestras: $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico. Simulaciones de transformada rápida de Fourier (FFT) fueron realizadas para obtener las distancias interplanares del material. FFT simulada de la micrografía de HRTEM semejante al patrón de difracción electrónico también llamado difractograma, es evidente en la Figura 20b.1 y b.2 para cada muestra y es resaltada dentro de las áreas seleccionadas como se indicó por un recuadro blanco Figura 20a.1 y a.2. La presencia del difractograma del óxido del aluminio indio titanio ($\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$) es confirmada a través de un análisis de simulación FFT, filtrado e IFFT (transformada inversa rápida de Fourier) en las micrografías de TEM de alta resolución, como se indicó en la Figura 20a.1 y a.2. El difractograma observado en

la Figura 20b.1 para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico confirmó la cristalinidad del compuesto presentado en el área seleccionada de la micrografía (Figura 20a.1).

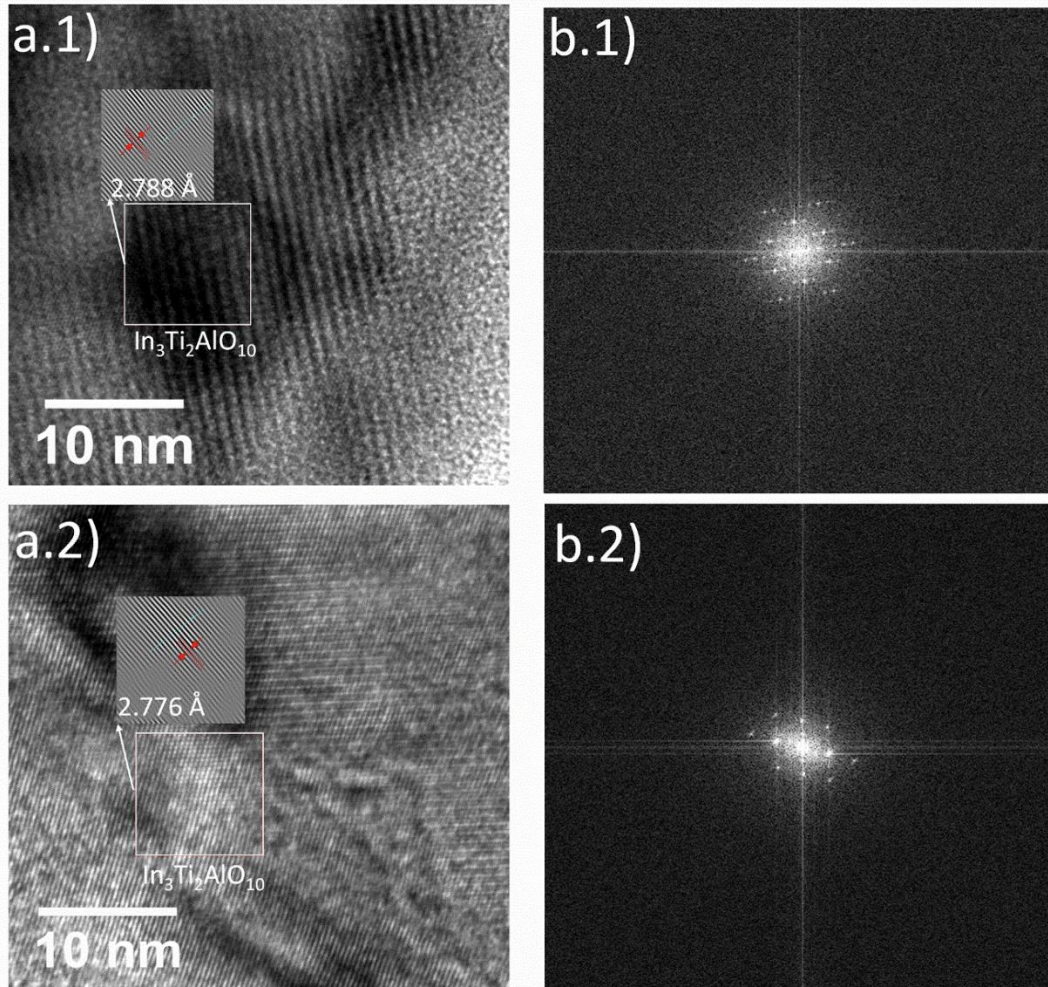


Figura 20. Análisis de las micrografías de TEM de alta resolución de la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico (a.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (a.2). FFT simulada (transformada rápida de Fourier) realizada en el área seleccionada para obtener las distancias interplanares para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico (b.1) y $x=0.80$ con tratamiento térmico (b.2).

Las distancias interplanares fueron determinadas de la simulación IFFT para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico y estas fueron: $d= 2.8810 \text{ \AA}$ ($\bar{1} 1 0$), $d= 2.7880 \text{ \AA}$ y $d= 2.7950 \text{ \AA}$ ($\bar{1} 1 1$), $d= 2.4570 \text{ \AA}$ ($1 1 1$), $d= 1.9630 \text{ \AA}$ ($1 1 2$), $d= 1.7880 \text{ \AA}$ y $d= 1.7930 \text{ \AA}$ ($\bar{1} 1 3$), $d= 1.6850 \text{ \AA}$ ($0 2 0$), $d= 1.6690 \text{ \AA}$ (plano no fue indicado en la carta ICDD PDF No. 00-053-0383) y la distancia más baja observada fue $d= 1.6330 \text{ \AA}$ ($3 1 0$) y para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico fueron: $d= 3.3870 \text{ \AA}$ (plano no fue indicado en la carta ICDD PDF No. 00-053-0383), $d= 3.2090 \text{ \AA}$ (plano no fue indicado en la carta ICDD PDF No. 00-053-0383), $d= 2.7760 \text{ \AA}$ ($\bar{1} 1 1$), $d= 2.0720 \text{ \AA}$ (plano no fue indicado en la carta ICDD PDF No. 00-053-0383) y $d= 1.6880 \text{ \AA}$ ($0 2 0$). Ambas muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico presentaron distancias interplanares que pueden ser atribuidas al sistema cristalino monoclinico del $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ (carta ICDD PDF No. 00-053-0383), las cuales se indexan en la Figura 20b.1 y Figura 21a.1 y b.1; también estas muestras presentaron polimorfismo como se mencionó en la literatura [3] y son evidentes en los patrones de difracción de rayos-X. En contraste, las distancias interplanares obtenidas por análisis de TEM para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico mostraron al menos para algunos casos un ligero desplazamiento el cual puede ser atribuido a irregularidades de la estructura. Una transición ortorrómbica o la intervención de la fase rutilo (TiO_2) para las muestras analizadas no puede ser excluida, debido a las similitudes de las distancias interplanares entre ellas.

Para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico y la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico, las micrografías indican una clara cristalización. También, es importante mencionar que las micrografías de la Figura 20a.1 y a.2 de ambas muestras analizadas presentan discontinuidades de los cristales, las cuales pueden ser atribuidas a las vacancias

de oxígeno y/o distorsiones en la estructura. Además, las discontinuidades pueden estar asociadas con los compuestos en bulto. Por otra parte, los átomos de Al pueden estar jugando un rol fundamental en el proceso de cristalización a escala nanométrica [38, 73]. Comparando ambas muestras analizadas por HRTEM (Figura 20a.1 y a.2), ambas presentan irregularidades en la estructura y éstas pueden estar relacionadas a la variación del tamaño del cristal. En contraste a los patrones de difracción de rayos-X de polvos, la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico presenta picos más afilados que la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico, y esto puede ser debido a las variaciones del compuesto en bulto en una escala micrométrica. En adición, la afinidad para formar nanocristales puede depender en la naturaleza química de los materiales, estructura [39] y también de los límites de grano [73] y la variación del tamaño de los cristales puede estar influenciada por la concentración de los materiales base [73] y la afinidad para donar vacancias de oxígenos [11].

El compuesto obtenido en este trabajo muestra una distorsión de la estructura y esta puede estar asociada a la nanocristalización parcial y por esta razón, vacancias de oxígeno y/o distorsiones son presentadas en la estructura atómica. Un comportamiento similar fue reportado por Ayeshamariam y colaboradores [11] en sus investigaciones con nanopartículas de In_2O_3 , éstas son capaces de suplir electrones conductores en estas nanopartículas de óxidos desde los sitios donadores asociados con vacancias de oxígeno. Además, la distorsión de la estructura puede estar asociada con el polimorfismo. Bereciartua y colaboradores mencionaron que la composición de una solución sólida puede estar variando para x ($\text{InFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$) en el rango de 0.5 a 0.69. En este rango, es posible obtener no solamente la fase ortorrómbica además poco subsecuentemente la fase monoclinica [74].

En nuestro estudio actual el parámetro x para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico fue de $2/3$, el cual está dentro del rango reportado y confirma la transición de la fase metaestable a la fase ortorrómbica para esta muestra mencionada anteriormente. Para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico, x es igual a $4/5$. Mientras el parámetro x composicional está por fuera del rango reportado, este coincide con la fase monoclinica [74]. En este rango composicional de la solución sólida (0.5 a 0.69), variaciones de fase son esperadas cuando x se aproxima a los límites del rango mencionado anteriormente. Esto fue observado por Bereciartua y colaboradores y por lo tanto, es difícil predecir la estructura [74]. Dichas variaciones de fase, pueden ser observadas en la HRTEM (Figura 20) y son notables, ya que las fases observadas para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico pueden ser metaestable debido a la fase de TiO_2 , la cual esta última estructura ha sido confirmada en los patrones de difracción de rayos-X como se muestra en la Figura 10.

Fue posible corroborar el ángulo Φ para las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico, como se observa en la Figura 21a.1 y b.1, respectivamente. El valor del ángulo $\Phi=67.002^\circ$ para $x=0.66$ con tratamiento térmico, fue obtenido utilizando las distancias no colineales $d=1.788 \text{ \AA}$ ($\bar{1}13$) y $d=1.963 \text{ \AA}$ (112) en la fórmula Φ para la fase monoclinica [26] y comparando su valor de Φ obtenido a través de la micrografía (Figura 21a.1) utilizando el software ImageJ en el cual se obtuvo un valor del ángulo de 68.492° , éste fue similar al reportado entre las mismas distancias utilizadas mencionadas anteriormente de la carta cristalográfica ICDD PDF No. 00-053-0383 del compuesto $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ y aplicando la fórmula Φ para la fase monoclinica [26]. Por otra parte, el mismo procedimiento se realizó para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico (Figura 21b.1), obteniéndose un valor del ángulo $\Phi=27.840^\circ$ utilizando las distancias no

colineales $d= 2.895 \text{ \AA}$ ($\bar{1}10$) y $d= 2.744 \text{ \AA}$ ($\bar{1}11$) en la fórmula Φ para la fase monoclinica [26]. El valor Φ obtenido a través de la micrografía y utilizando el software ImageJ, el valor del ángulo fue de 28.125° , coincidiendo con las distancias utilizadas mencionadas anteriormente de la carta cristalográfica ICDD PDF No. 00-053-0383 del compuesto $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ y aplicando la fórmula Φ para la fase monoclinica [26].

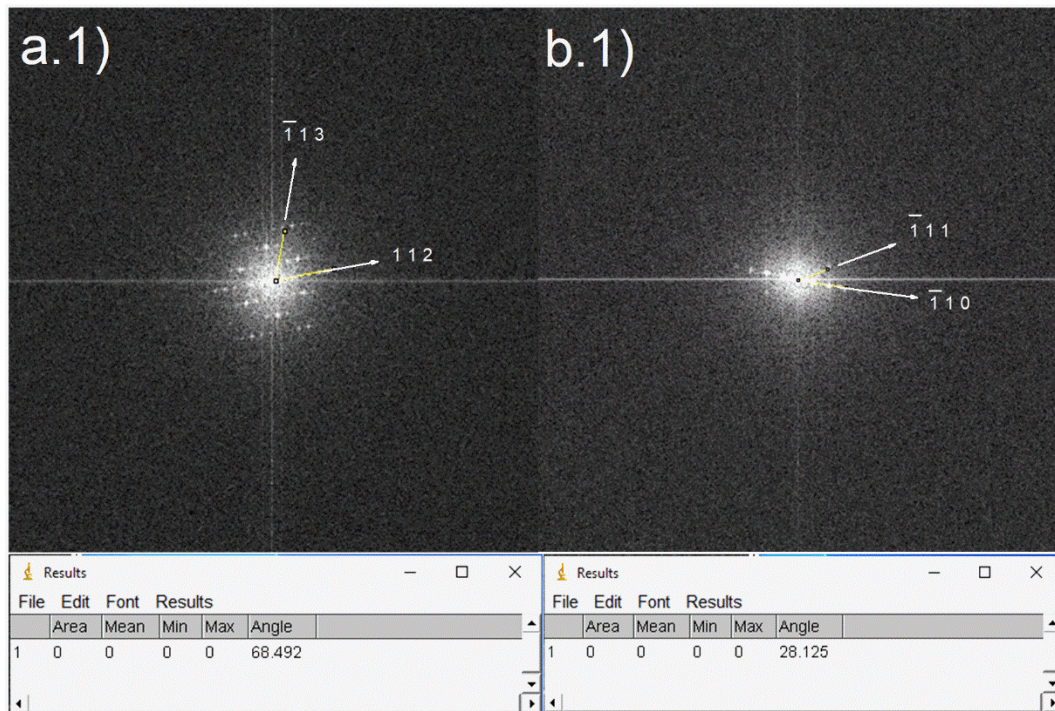


Figura 21. La FFT simulada de la micrografía de HRTEM semejante al patrón de difracción electrónico (difractogramas) realizada para poder obtener las distancias interplanares del material y su ángulo correspondiente para la muestra: (a.1) $x=0.66$ con tratamiento térmico utilizando las distancias $d= 1.788 \text{ \AA}$ ($\bar{1}13$) y $d= 1.963 \text{ \AA}$ (112) obteniéndose un ángulo de 68.492° y (b.1) $x=0.80$ con tratamiento térmico utilizando las distancias $d= 2.895 \text{ \AA}$ ($\bar{1}10$) y $d= 2.744 \text{ \AA}$ ($\bar{1}11$) obteniéndose un ángulo de 28.125° .

CONCLUSIONES

En resumen, se sintetizaron los compuestos $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ ($x=0.66$, $x=0.80$, $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico) a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de aire, por el método de reacción de estado sólido. Todas las muestras obtenidas correspondieron al patrón de difracción de rayos-X de polvos de la fase monoclinica del óxido de aluminio indio titanio ($\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$). La transición a la fase ortorrómbica es posible y fue obtenida en la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico. El exceso de TiO_2 en la composición de la muestra $x=0.80$ resultó en la formación de una fase de TiO_2 para la cual el pico más intenso puede ser observado para las muestras $x=0.80$ y $x=0.80$ con tratamiento térmico. El desplazamiento en los picos de difracción de rayos-X para el $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ fue atribuido a la sustitución de iones de In^{3+} a Ti^{4+} y como consecuencia de ello, un incremento de los parámetros de red y distancias interplanares fue asociado con la expansión de la celda. Además, el Ti puede ser parcialmente substituido por el Al, resultando con ello en la creación de vacancias. Como consecuencia de ello, la difusión de pequeños iones de aluminio puede ocurrir a través de los límites de grano durante el tratamiento térmico y puede resultar en impurezas y defectos. En los resultados de XPS, para todas las muestras con tratamiento térmico mostraron que el In presenta estado de oxidación +3, el Ti de +4 y el Al de +3 como en $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$. La interacción del indio y el TiO_2 puede promover la formación de especies deficientes/ricas en oxígeno. La banda de energía prohibida de las muestras $x=0.66$ con tratamiento térmico y $x=0.80$ con tratamiento térmico fue calculada usando la ecuación propuesta por Tauc y Mentsh basada en el tipo de transición electrónica, en este caso, fue aplicada $m=1/2$ para una banda de energía directa para obtener los valores. La banda de energía prohibida para todas las muestras fue de alrededor de 3.22 eV y esto

fue basado en la dependencia de la estructura cristalina. El tratamiento térmico redujo las dispersiones de fondo y mejoró la transparencia de las muestras. Las micrografías de SEM para las muestras analizadas ($x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico) mostraron la aglomeración de cristales, indicando mayores efectos en los límites de grano y una recristalización para el alargamiento del cristal. Un bajo grado de porosidad fue visible para las muestras $x=0.66$, $x=0.80$ y ambas muestras con tratamiento térmico evidenciando una morfología bien sinterizada de los compuestos. La caracterización de EDS confirmó las cantidades de oxígeno, aluminio, titanio e indio elemental con una pequeña variación del porcentaje atómico de los elementos. FTT simulada de la micrografía de HRTEM semejante al patrón de difracción electrónico (difractogramas) del óxido de aluminio indio titanio ($\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$) y su cristalinidad fueron confirmados por las micrografías de TEM para las muestras obtenidas con tratamiento térmico. Una transición ortorrómbica, para la muestra $x=0.66$ con tratamiento térmico, o la intervención de la fase de rutilo (TiO_2), para la muestra $x=0.80$ con tratamiento térmico, no puede ser excluida, debido a las similitudes de las distancias interplanares entre ellas. Ambas muestras son polimórficas y presentan discontinuidades en la cadena atribuidas a las vacancias de oxígeno y/o distorsiones en la estructura. Las irregularidades en la estructura de ambas muestras caracterizadas en HRTEM están relacionadas con el tamaño del cristal y dependen de la naturaleza química de los materiales, estructura y también en los límites de grano. La nanocrystalización ocurrió en ambas muestras analizadas por HRTEM, estas no fueron homogéneas y por lo tanto contribuyeron a la obtención de vacancias de oxígeno producto de distorsiones en la estructura atómica.

RECOMENDACIONES

- Estudio de la solución sólida de $\text{In}(\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_{3+x/2}$ en el sistema pseudobinario “ InAlO_3 ”-“ $\text{In}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ” en base a la composición y la temperatura., para investigar su polimorfismo.
- Realizar estudios en las muestras sinterizadas para observar el comportamiento dieléctrico en un rango de temperaturas aplicadas a las muestras reportadas en este trabajo.
- Realizar mediante la técnica HAADF (high-angle annular dark-field, por sus siglas en inglés) o contraste Z en microscopía electrónica de transmisión (TEM), para obtener los estudios de la morfología de las nanoestructuras y un estudio más preciso del análisis elemental. Además, llevar a cabo un análisis de mapeo elemental para ver la distribución espacial del In, Ti y Al.

REFERENCIAS

- [1] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: science and engineering*, 2nd ed. New York, USA: Springer, 2013.
- [2] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides," *Acta Cryst. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [3] F. Brown, N. Kimizuka, Y. Michiue, T. Mohri, M. Nakamura, M. Orita, K. Morita, "New compounds $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AO}_{10}$, $\text{In}_6\text{Ti}_6\text{BO}_{22}$, and their solid solutions (A: Al, Cr, Mn, Fe, or Ga; B: Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn): synthesis and crystal structures," *J. Solid State Chem.*, vol. 147, pp. 438–449, 1999.
- [4] F. Brown, M. J. R. Flores, N. Kimizuka, Y. Michiue, M. Onoda, T. Mohri, M. Nakamura, N. Ishizawa, "Phase relations in the system $\text{In}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ at 1100°C in air," *J. Solid State Chem.*, vol. 144, pp. 91–99, 1999.
- [5] Y. Michiue, M. Onoda, M. Watanabe, F. Brown, and N. Kimizuka, "Modulated structure of the pseudohexagonal $\text{InFe}_{1-x-4\delta}\text{Ti}_{x+3\delta}\text{O}_{3+x/2}$ ($x = 0.61$) composite crystal," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. B57, pp. 458–465, 2001.
- [6] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2nd ed. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, 2014.
- [7] B. Bhushan, Ed., *Springer Handbook of Nanotechnology*. Würzburg, Germany: Springer-Verlag Berlin Handbooks, 2004.
- [8] A. Mnyusiwalla, A. S. Daar, and P. A. Singer, "Mind the gap': science and ethics in nanotechnology," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 3, pp. R9–R13, 2003.
- [9] R. E. Smalley, "Future global energy prosperity: The terawatt challenge," *MRS Bull.*, vol. 30, no. 06, pp. 412–417, 2005.

- [10] R. Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 5, pp. 2631–2645, 1998.
- [11] A. Ayeshamariam, M. Bououdina, and C. Sanjeeviraja, "Optical, electrical and sensing properties of In₂O₃ nanoparticles," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 16, no. 3, pp. 686–695, 2013.
- [12] K. M. Reddy, S. V. Manorama, and A. R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 78, no. 1, pp. 239–245, 2003.
- [13] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H. M. Cheng, and G. Q. Lu, "Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 831–843, 2010.
- [14] C. D. Freschi, J. T. Gouveia, L. Marcondes, J. L. Ferrari, F. C. Cassanjes, and G. Poirier, "Crystallization of anatase TiO₂ in niobium potassium phosphate glasses," *Mater. Res.*, vol. 20, no. 2, pp. 502–508, 2017.
- [15] M. B. Suwarnkar, G. V. Khade, S. B. Babar, and K. M. Garadkar, "Microwave synthesis of In-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic application," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 22, pp. 17140–17147, 2017.
- [16] V. C. Anitha, A. N. Banerjee, and S. W. Joo, "Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 23, pp. 7495–7536, 2015.
- [17] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2004.

- [18] E. O. Filatova and A. S. Konashuk, "Interpretation of the changing the band gap of Al_2O_3 depending on its crystalline form: Connection with different local symmetries," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 35, pp. 20755–20761, 2015.
- [19] E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, N. Ishizawa, and Y. Satow, "Synchrotron X-ray study of the electron density in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 49, no. 6, pp. 973–980, 1993.
- [20] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, Q. Lu, F. Gao, S. Xie, J. Fan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, "One-step nanocasting synthesis of highly ordered single crystalline indium oxide nanowire arrays from mesostructured frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 4724–4725, 2003.
- [21] F. F. Castellón-Barraza, A. Durán, M. H. Farías, F. Brown, G. Tiburcio Munive, F. Cubillas, V. E. Alvarez-Montaña, "Phase stability, microstructure, and dielectric properties of quaternary oxides $\text{In}_{12}\text{Ti}_{10}\text{A}_2\text{BO}_{42}$ (A: Ga or Al; B: Mg or Zn)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 1, pp. 320–330, 2019.
- [22] B. Allured, S. Delacruz, T. Darling, M. N. Huda, and V. (Ravi) Subramanian, "Enhancing the visible light absorbance of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ through Fe-substitution and its effects on photocatalytic hydrogen evolution," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 144, no. 1, pp. 261–268, 2014.
- [23] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, and J. Chastain, Eds., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division; Imprint, 1992.
- [24] S. Hofmann, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Berlin, Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

- [25] H. Konno, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)," in *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, M. Inagaki and F. Kang, Eds. Kidlington, Oxford OX5 1GB, Reino Unido: Tsinghua University Press Limited, 2016.
- [26] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [27] V. Jovic, "Development of novel Au/TiO₂ photocatalysts for solar hydrogen production," The University of Auckland, 2014.
- [28] C. D. Lokhande, E. H. Lee, K. D. Jung, and O. S. Joo, "Ammonia-free chemical bath method for deposition of microcrystalline cadmium selenide films," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 1, pp. 200–204, 2005.
- [29] R. Chang and K.A. Goldsby, *Química*, 12th ed. Ciudad de México, México: McGraw-Hill Interamericana Editores S.A. de C.V., 2017.
- [30] D. de Ligny and D. Möncke, "Color in Glasses," in *Springer Handbook of Glass*, J. D. Musgraves, J. Hu, and L. Calvez, Eds. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2019.
- [31] J. Tauc and A. Menth, "States in the gap," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 8–10, pp. 569–585, 1972.
- [32] F. Chen, Q. Yu, B. Qiao, T. Xu, S. Dai, and W. Ji, "Investigations of structure and nonlinear optical properties of gold doped germanium-gallium-sulfur chalcogenide glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 412, pp. 30–34, 2015.
- [33] A. Y. Shenouda and E. S. M. El Sayed, "Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe," *Ain Shams Eng. J.*, vol. 6, no. 1, pp. 341–346, 2015.

- [34] J. García Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Chichester: Wiley, 2005.
- [35] T. Mendivil-Reynoso, D. Berman-Mendoza, L. A. González, S. J. Castillo, A. Apolinar-Iribe, B. Gnade, M. A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, “Fabrication and electrical characteristics of TFTs based on chemically deposited CdS films, using glycine as a complexing agent,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 11, p. 115010, 2011.
- [36] U. Holzwarth and N. Gibson, “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer equation,’” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, p. 534, 2011.
- [37] P. Scherrer, “Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Göttinger Nachrichten Math. Phys.*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [38] C. L. Medrano-Pesqueira and D. A. Rodríguez-Carvajal, “Structural properties of poly-crystals embedded in glassy matrix of the ternary system CdO-TeO₂-GeO₂,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 475, pp. 15–24, 2017.
- [39] H. Eckert, S. J. L. Ribeiro, S. H. Santagneli, M. Nalin, G. Poirier, and Y. Messaddeq, “Glasses on the nanoscale,” in *Springer Handbook of Nanomaterials*, R. Vajtai, Ed. Leipzig: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pp. 665–691, 2013.
- [40] J. Zhang, Y. Li, B. Zhang, H. Wang, Q. Xin, and A. Song, “Flexible indium-gallium-zinc-oxide Schottky diode operating beyond 2.45 GHz,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7561, 2015.
- [41] Z. Li, J. Sun, L. You, H. Jiao, G. Li, X. Jing, F. Liao, J. Lin, “Phase equilibrium of the In₂O₃-TiO₂-MO (M = Ca, Sr) systems and the structure of In₆Ti₆CaO₂₂,” *Chem. Mater.*, vol. 17, pp. 2186–2192, 2005.

- [42] W. H. Baur and A. A. Khan, "Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 27, no. 11, pp. 2133–2139, 1971.
- [43] W. Zhang, J. Chen, and H. He, "Properties of In- TiO_2 photocatalyst as the factors of indium doping content and calcination temperature," *J. Adv. Oxid. Technol.*, vol. 17, pp. 365–371, 2014.
- [44] B. M. Reddy, B. Chowdhury, E. P. Reddy, and A. Fernández, "An XPS study of dispersion and chemical state of MoO_3 on Al_2O_3 - TiO_2 binary oxide support," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 213, pp. 279–288, 2001.
- [45] M. Riazian, "Nanostructural characterization and lattice strain of TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 coating on glass and Si (100) substrates," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 61, pp. 2870–2877, 2016.
- [46] N. Jiang, H. J. Zhang, S. N. Bao, Y. G. Shen, and Z. F. Zhou, "XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 352, pp. 118–126, 2004.
- [47] P. Bindu and S. Thomas, "Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis," *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 123–134, 2014.
- [48] J. G. Albornoz and S. M. Wasim, "Lattice deformation potential from the variation of the unit cell volume and band gap of oxygen doped CuInSe_2 ," *Mater. Lett.*, vol. 37, pp. 107–110, 1998.
- [49] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, and T. Kuwana, "X-ray photoelectron/auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides," *Anal. Chem.*, vol. 49, pp. 1228–1235, 1977.

- [50] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, "NIST Standard reference database number 20," Gaithersburg, MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2000. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>
- [51] K. Lalitha, V. D. Kumari, and M. Subrahmanyam, "In₂O₃ /TiO₂ nano photocatalysts for solar hydrogen production from methanol:water mixtures," *Indian J. Chem.*, vol. 53A, no. 4–5, pp. 472–477, 2014.
- [52] Z. M. Detweiler, S. M. Wulfsberg, M. G. Frith, A. B. Bocarsly, and S. L. Bernasek, "The oxidation and surface speciation of indium and indium oxides exposed to atmospheric oxidants," *Surf. Sci.*, vol. 648, pp. 188–195, 2016.
- [53] J. Gan, X. Lu, J. Wu, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, Z. Zhang, Y. Mao, S. C. I. Wang, Y. Shen, Y. Tong, "Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In₂O₃ nanocubes," *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 1021, 2013.
- [54] X. Yang, Y. Wang, L. Xu, X. Yu, and Y. Guo, "Silver and indium oxide codoped TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 11481–11489, 2008.
- [55] R. Singh, P. K. Gupta, S. Kumar, A. G. Joshi, A. K. Ghosh, S. Patil, S. Chatterjee, "Enhancement in electrical and magnetic properties with Ti-doping in Bi_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, p. 154101, 2017.
- [56] W. Zhang, L. Du, Z. Ma, F. Bi, and H. He, "Sol-gel preparation of SrTiO₃ photocatalyst loaded on HZSM-5 zeolite," *J. Adv. Oxid. Technol*, vol. 18, no. 2, pp. 376–381, 2015.

- [57] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. F. Hillery, T. G. Kinisky, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor, "Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 4, pp. 933–944, 1982.
- [58] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, and A. Djelloul, "XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al₂O₃ scales grown on PM2000 alloy," *J. Spectrosc.*, vol. 2015, p. 868109, 2015.
- [59] J. Sheng, D. W. Choi, S. H. Lee, J. Park, and J. S. Park, "Performance modulation of transparent ALD indium oxide films on flexible substrates: Transition between metal-like conductor and high performance semiconductor states," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, pp. 7571–7576, 2016.
- [60] M. Stoehr, S. Juillaguet, M. Marshall, and J. G. Wen, "Quantum confinement effect of ZnO nanocrystallites embedded in In₂O₃ films," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, p. 084906, 2008.
- [61] J. Mu, B. Chen, M. Zhang, Z. Guo, P. Zhang, Z. Zhang, Y. Sun, C. Shao, Y. Liu, "Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In₂O₃-TiO₂ nanofiber heteroarchitectures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p. 424–430, 2012.
- [62] C. Karunakaran, P. Magesan, P. Gomathisankar, and P. Vinayagamoorthy, "Absorption, emission, charge transfer resistance and photocatalytic activity of Al₂O₃/TiO₂ core/shell nanoparticles," *Superlattices Microstruct.*, vol. 83, pp. 659–667, 2015.
- [63] P. Shao, J. Tian, Z. Zhao, W. Shi, S. Gao, and F. Cui, "Amorphous TiO₂ doped with carbon for visible light photodegradation of rhodamine B and 4-chlorophenol," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, pp. 35–43, 2015.

- [64] A. Ayeshamariam, V. S. Vidhya, T. Sivakumar, R. Mahendran, R. Perumalsamy, N. Sethupathy, M. Jayachandran, “Nanoparticles of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (90/10) and (80/20) at two different proportions and its properties,” *Open J. Met.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013.
- [65] S. W. Lee, F. Paraguay-Delgado, R. D. Arizabalo, R. Gómez, and V. Rodríguez-González, “Understanding the photophysical and surface properties of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites,” *Mater. Lett.*, vol. 107, pp. 10–13, 2013.
- [66] V. Dimitrov and T. Komatsu, “Effect off interionic interaction on the electronic polarizability, optical basicity and binding energy of simple oxides,” *J. Ceram. Soc. Japan*, vol. 107, no. 11, pp. 1012–1018, 1999.
- [67] V. Rodríguez-González, A. Moreno-Rodríguez, M. May, F. Tzompantzi, and R. Gómez, “Slurry photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: A comparative study of impregnated and sol-gel $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxide catalysts,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 193, no. 2–3, pp. 266–270, 2008.
- [68] M. Tahir and N. A. S. Amin, “Indium-doped TiO_2 nanoparticles for photocatalytic CO_2 reduction with H_2O vapors to CH_4 ,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 98–109, 2015.
- [69] W. J. Kim, B. K. Min, D. Pradhan, and Y. Sohn, “Crystal phase transformation and doping-induced blue emission of Eu-doped InOOH and cubic/corundum-type rhombohedral In_2O_3 nanowires,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 5, pp. 1189–1200, 2015.
- [70] Y. Zuo, W. Song, C. Dai, Y. He, M. Wang, X. Wang, X. Guo, “Modification of small-crystal titanium silicalite-1 with organic bases: Recrystallization and catalytic properties in the hydroxylation of phenol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 453, pp. 272–279, 2013.

- [71] D. Chu, Y. P. Zeng, D. Jiang, and J. Xu, "Tuning the phase and morphology of In_2O_3 nanocrystals via simple solution routes," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 435605, 2007.
- [72] A. S. Ganeshraja, A. S. Clara, K. Rajkumar, Y. Wang, Y. Wang, J. Wang, K. Anbalagan, "Simple hydrothermal synthesis of metal oxides coupled nanocomposites: Structural, optical, magnetic and photocatalytic studies," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 553–563, 2015.
- [73] I. Chambouleyron, F. Fajardo, and A. R. Zanatta, "Aluminum-induced crystallization of hydrogenated amorphous germanium thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 20, pp. 3233–3235, 2001.
- [74] P. J. Bereciartua, F. J. Zuñiga, and T. Brezewski, "Incommensurate structure of $\text{InAl}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3+x/2}$ [$x=0.701$ (1)]: Comparison between modulated and composite models," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 64, no. 4, pp. 405–416, 2008.

ANEXOS

Publicación relacionada con el trabajo de esta tesis:

Medrano-Pesqueira CL, Brown F, Möncke D, de Ligny D, Tanori J, del Castillo Castro T,
Structural and optical characterization of crystals obtained via solid state reactions in the
In₂O₃- TiO₂-Al₂O₃ pseudoternary system, SN Applied Sciences

DOI: 10.1007/s42452-019-0504-6



Research Article

Structural and optical characterization of crystals obtained via solid state reactions in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ pseudoternary system

C. L. Medrano-Pesqueira¹  · Francisco Brown¹ · Doris Möncke² · Dominique de Ligny³ · Judith Tanori¹ · T. del Castillo-Castro¹

© Springer Nature Switzerland AG 2019

Abstract

In this article, a synthesis of the compound $\text{In}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (molar relation 3:4:1 and 5:8:1) at 1350 °C by solid-state reactions is described. The compounds were obtained after heat treatment at 1350 °C for two days. X-ray diffraction patterns indicate that the synthesized samples belong to the monoclinic crystal system with the space group C 2/m. An agglomeration of the crystals was observed by scanning electron microscopy for the heat-treated samples of either composition (S1HT and S2HT). Atomic quantitative analysis showed variations of the two compositions presented and TEM analyses confirmed that $\text{In}_3\text{Ti}_2\text{AlO}_{10}$ crystals were formed. Partial nanocrystallization and irregularities can be observed in the micrographs. Both samples were polymorphic and presented chain discontinuities attributed to oxygen vacancies and/or distortions in the structure. UV–vis measurements were performed obtaining a band gap ~ 3.2 eV for all the samples analyzed. XPS analysis for S1HT and S2HT confirmed the expected oxidation of the compounds.

Keywords Ternary system · Pseudobinary systems · XPS · X-ray · SEM · TEM

1 Introduction

New crystalline materials with novel combinations of physical properties are of great importance for new as well as for existent applications. Pursuing this quest for inorganic systems often means the design and preparation of new or modified existing compounds that provide a sought after combination of certain properties. For example, the fabrication and characterization of nanostructures in inorganic matrices needs to be studied in more depth to improve our knowledge of the underlying mechanisms so that new designs can be developed [1]. With the emergence of nanostructured materials, a new dimension is opened for phase diagrams, as the particle size should now be considered as well [2]. New properties that are related to such

small length scale lead to a wide range of scientific and technological advances [3].

Metal oxides, such as indium oxide (In_2O_3), belong to the important group of transparent conductive oxides (TCO), with properties such as transparency in the visible range and high electric conductivity at room temperature [4]. Titanium dioxide, on the other hand, is considered a material with good characteristics for photocatalysis [2]. Three types of crystalline polymorph phases are possible to obtain for TiO_2 : anatase, rutile, and brookite [5]. Properties and characteristics can be varied between these phases such as photoactivity [5, 6], phase stability [6], strong oxidizing power of the photogenerated holes, chemical inertness, non-toxicity [2], low cost, band gap of 3.2 eV [7], which in turn make it a very interesting material.

✉ C. L. Medrano-Pesqueira, iqluciamedrano@gmail.com; a215190049@correoa.uson.mx; Francisco Brown, francisco.brown@unison.mx; Doris Möncke, moncke@alfred.edu; Dominique de Ligny, dominique.de.ligny@fau.de; Judith Tanori, jtanori@unison.mx; T. del Castillo-Castro, terecat@polimeros.uson.mx | ¹Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, 83000 Hermosillo, Sonora, México. ²Inamori School of Engineering at the New York State College of Ceramics, Alfred University, New York, NY 14803, USA. ³Department of Materials Science and Engineering, Institute of Glass and Ceramics, Friedrich-Alexander Universität, Erlangen-Nürnberg, Martenstrasse 5, 91058 Erlangen, Germany.



SN Applied Sciences (2019) 1:502 | <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0504-6>

Received: 25 February 2019 / Accepted: 17 April 2019 / Published online: 29 April 2019