

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Micro- y nanoestructuras de NiO: síntesis, dopado con Sn y
aplicaciones tecnológicas en energía y sensado**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Taeño González

Directores

Ana Isabel Cremades Rodríguez
David Maestre Varea

Madrid

© María Taeño González, 2020

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

Micro- y nanoestructuras de NiO: síntesis, dopado con Sn y aplicaciones tecnológicas en
energía y sensado

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Taeño González

DIRECTOR

Ana Isabel Cremades Rodríguez
David Maestre Varea

© María Taeño González

Micro- y nanoestructuras de NiO: síntesis, dopado con Sn y aplicaciones tecnológicas en energía y sensado



María Taeño González

Departamento de Física de Materiales

Universidad Complutense de Madrid

Bajo la dirección de los doctores:

Ana Isabel Cremades Rodríguez

y

David Maestre Varea

Memoria presentada para la obtención del grado de

Doctora en Física

Madrid, 2020

*A mis padres,
y a mi hermano*

Agradecimientos

Esta es sin duda la parte más difícil de escribir, es difícil nombrar en pocas líneas a todo el mundo que me ha apoyado durante la realización de esta Tesis doctoral. En primer lugar quiero agradecer a mis directores Ana Cremades y David Maestre por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de investigación y por haberme ayudado y apoyado desde el primer momento, sin vosotros nada de esto hubiera sido posible. Fuera de los formalismos, me gustaría dedicar unas palabras a cada uno de ellos. David, gracias por la fe ciega que has tenido en mí desde el primer momento, por nuestras largas conversaciones sobre el maravilloso mundo del NiO, por tu apoyo incondicional, pero sobre todo por la paciencia que has tenido conmigo, incluso en los peores momentos, que también los ha habido. Ana, un TFG, un TFM y una Tesis doctoral, después de tantos años sólo puedo estar eternamente agradecida contigo. Gracias por tu confianza, tu apoyo y por haber creído en mí desde casi antes de conocerme. Gracias también por contagiarme tu risa incluso en los momentos de lágrimas. A los dos, gracias por haber vivido conmigo esta increíble aventura. Quiero agradecer también al resto de las personas que forman este grupo de investigación por el buen ambiente y la ayuda que me han ofrecido siempre (Javier, Bianchi, Pedro, Emilio, Paloma, Carlos y Ana). Tampoco puedo olvidarme de Carlos Romero, por su ayuda, su paciencia y su auténtica disposición para todo (y por nuestras charlas de fútbol también).

Gracias al Dr. Julio Ramírez-Castellanos, porque con él comenzó mi aventura en la investigación, y le estaré eternamente agradecida. Gracias además, por haber permitido desarrollar una estupenda colaboración, que ha dado lugar a una parte importante desarrollada en este trabajo de investigación.

A los compañeros con los que empecé (Ali, Belén, Gregor, Álvaro, Paloma y Marta). Gracias por la de momentos compartidos, con risas y llantos incluidos. Gracias a los que siguen aguantándome en el despacho (Jaime, Marina, Antonio, Jaime, Manu y Francisco). Todos y cada uno de vosotros habéis formado parte de mi etapa final de la Tesis, así que a la vez os tengo que dar las

gracias (por todo lo que me habéis apoyado) y perdón (por lo inaguantable que he llegado a ser). Marina, gracias por cada momento de apoyo y de ánimo tan necesario en estos últimos meses, has sido un apoyo fundamental para mí. Antonio, como bien te dije en su día “pon un gallego en tu vida”, gracias por las risas y los llantos que has tenido que aguantar (y algún que otro abrazo robado). Manu, empezamos a la vez, y ahora me he adelantado un poco, ha sido un placer compartir esta etapa contigo. Eres el siguiente, así que te deseo todo lo mejor, espero estar cerca para compartirlo contigo. Jaime, sabes que podría enrollarme mucho, pero creo que tus agradecimientos los puedo resumir en una frase: gracias por haber sido mi COMPAÑERO de Tesis, con todo lo que implica. Estoy segura de que todo te va a ir genial, porque te lo mereces, y mucho. A mis nuevos compañeros de despacho que me han acogido estas últimas semanas y que acaban de comenzar la Tesis; Bea, Jesús, Yuriko y Diego, os deseo todo lo mejor, estoy segura de que os irá genial en vuestras respectivas Tesis. A Mica y a Rocío, por vuestras visitas fugaces por la facultad que ayudan a desconectar. A Belén S. y a Javi, por vuestra infinita ayuda y paciencia en el laboratorio, por estar siempre con una sonrisa en la cara que alegra hasta los días más tristes. Me alegro infinitamente de haberos conocido.

No puedo olvidarme de mis comienzos, así que no puedo olvidarme de mis compañeros de Químicas. Sara, gracias por compartir durante 10 años esta pasión por la ciencia, y otra infinidad de maravillosos momentos fuera de la facultad (incluida la biblioteca). Guio, gracias por haber formado parte de esto, en las buenas y en las malas, ya lo sabes. Alberto, Isa, Dani e Irma, gracias por convertir un TFG en una increíble amistad. Sobre todo a ti Irma, por ser uno de los pilares más fuertes que tengo hoy en día, y por conocerme mejor que nadie.

I also would like to thank Prof. Pooi See Lee for giving me the opportunity to work at Nanyang Technological University (Singapore), thanks for your help and closeness during my stay there. Eze, Manu, Pietro, Neha, Imantha, Haoxin, Rahul, thanks for the good times (and hard parties) we spent during my stay. Alessio, thanks for showing up in my life. The meaning of Singapore for me, is you. María, gracias por abrirme las puertas de Singapur, sin ti hubiera sido imposible.

A mis amigos de toda la vida, que son mi familia, Anaïs, Marina, María, Miki, Jorge, Miri, Sergio, Borja y un largo etc.... No sabéis lo importante que sois

para mí, y lo mucho que ha significado contar con vuestro apoyo, gracias se queda corto. Alba, no me puedo olvidar de ti, gracias por tu optimismo, por cuidarme tanto y por ser una persona que desprende tanta luz, sabes que te adoro.

Por último, y sin embargo la parte más importante, quiero dar las gracias a mis padres, Alfredo y Mari Paz, y a mi hermano, Javi. Vosotros os merecéis esto más que yo, por todo lo que me habéis tenido que aguantar, pero sobre todo por recogerme del suelo cada vez que me he caído. Sin vosotros esto nunca hubiera sido posible.

Finalmente, agradezco la financiación del proyecto de investigación proporcionado por el MINECO (MAT-201565274R) y la concesión de beca FPI (BES-2016-076789), gracias a la cual he podido completar estos tres años de Tesis doctoral.

Resumen

En la presente Tesis doctoral se exponen y discuten los principales resultados obtenidos de la investigación realizada en micro- y nanoestructuras de NiO tanto en estado puro como dopadas con Sn. El NiO es uno de los pocos óxidos semiconductores tipo p de forma intrínseca que existe, en contraste con una gran mayoría de óxidos semiconductores que presentan intrínsecamente carácter tipo n debido a vacantes de oxígeno. En las últimas décadas se está explotando este material debido a su amplia versatilidad en campos de investigación relacionados con dispositivos electrocrómicos, dispositivos magnéticos o dispositivos de almacenamiento de energía como las baterías de ion-litio o los supercondensadores. Además, este óxido destaca por su elevada estabilidad tanto química como térmica, su bajo coste de producción y su baja toxicidad. Mediante el control preciso de los parámetros experimentales se puede llegar a modular las dimensiones y morfologías de este material, reduciendo el tamaño del NiO y abriendo aún más el campo de aplicación. Otra manera de incrementar y/o mejorar sus aplicaciones, es mediante la incorporación de dopantes de forma controlada, modificando de esta manera sus propiedades ópticas, estructurales o magnéticas entre otras.

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado micro- y nanoestructuras de NiO puro y dopadas con Sn mediante distintos tratamientos térmicos basado en la oxidación del níquel metálico y mediante el empleo de un método hidrotermal basado en procesos de química suave. El empleo de distintos tratamientos térmicos para la obtención de micro- y nanoestructuras de NiO puro y con Sn permite obtener material robusto de elevada calidad cristalina, escalable y a bajo coste, evitando además el uso de catalizadores o sustratos externos. La síntesis de estas estructuras requiere de un control preciso sobre los parámetros de crecimiento tales como la temperatura, la duración de los tratamientos, el flujo del gas de arrastre (Ar), o el precursor empleado para la incorporación del dopante. Por otro lado, y de manera análoga, se han sintetizado nanoestructuras de NiO puras y sin dopar mediante un método hidrotermal. Es bien sabido que las rutas químicas en vía húmeda favorecen la

difusión catiónica necesaria para que se produzca la incorporación de dopante, además de conseguir una mayor homogeneidad morfológica y estructural. En este caso, es necesario optimizar las condiciones de síntesis mediante el control de parámetros tales como la temperatura de la reacción hidrotermal, el pH de la disolución o los precursores empleados.

La caracterización avanzada llevada a cabo en este trabajo de investigación para el análisis de las propiedades más relevantes de estos materiales se basa en técnicas de microscopía y diversas espectroscopías. En el primero de los casos se han empleado técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). En cuanto a las técnicas espectroscópicas empleadas se encuentran la espectroscopía Raman VIS (633 nm) y UV (325 nm), la catodoluminiscencia (CL) en el interior de un SEM, la fotoluminiscencia (PL), dispersión de rayos X en energías (EDS), difracción de electrones retrodispersados (EBSD) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Asimismo, se ha utilizado la difracción de rayos X (XRD) para caracterizar la estructura cristalina obtenida en cada caso. En el caso de las nanoestructuras sintetizadas mediante un método hidrotermal, también se han medido las propiedades texturales mediante isoterma de adsorción/desorción de N₂ realizando además una caracterización electroquímica basada en técnicas de voltametría cíclica y cronopotenciometría.

El estudio morfológico llevado a cabo para las muestras de NiO puro crecidas a partir de diferentes tratamientos térmicos ha revelado la presencia de una gran variedad de morfologías en función de la temperatura empleada. Las morfologías más características observadas están compuestas por microcristales de decenas de μm cuya superficie aparece cubierta de cavidades ordenadas de secciones cuadradas, obtenidas a temperaturas entre 1000 °C y 1200 °C, cuyo origen está relacionado con un proceso de auto-organización y liberación de tensiones. Esta morfología de la superficie les confiere una mayor relación superficie/volumen, lo cual es de gran interés en el campo de la catálisis o los dispositivos basados en la detección de gases, así como en su empleo en plantillas. El empleo de temperaturas superiores ha conducido a la formación de estructuras alargadas en forma de microhilos o microvarillas, no observadas previamente para este material. La caracterización estructural llevada a cabo mediante XRD, EBSD y espectroscopía Raman ha confirmado

la presencia de NiO con estructura cúbica en todos los casos. Sin embargo, se han observado tensiones y distorsiones en la red del NiO tal y como se ha demostrado mediante la aparición de desdoblamientos y desplazamientos de los máximos de difracción en XRD o la presencia de los modos vibracionales de primer orden en los espectros Raman del NiO. Mediante el análisis llevado a cabo por XPS se ha podido observar la presencia de una pequeña concentración de Ni^{3+} en todas las muestras, variando la ratio $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ en función de la temperatura de crecimiento empleada. La presencia de Ni con estado de oxidación +3 puede alterar el balance de cargas en el NiO, promoviendo de esta manera la formación de defectos (vacantes de Ni en este caso) para compensar el desajuste. La presencia de estos defectos a su vez juega un papel fundamental tanto en las propiedades ópticas del NiO, tal y como se ha podido comprobar en el análisis de CL y PL, como en las propiedades de sensado. En este último caso, se han llevado a cabo pruebas de concepto basadas en la detección de etanol empleando tanto las muestras cerámicas de NiO, como las dopadas con Sn, mostrando resultados relevantes para su implementación en este tipo de dispositivos. Además, ha sido posible comprobar experimentalmente como algunos de los microcristales formados en la superficie de la muestra crecida a 1200 °C pueden actuar como cavidades resonantes, comportamiento no observado previamente en el NiO.

El estudio de la influencia de Sn en las propiedades del NiO es uno de los principales objetivos de esta Tesis doctoral. La incorporación de Sn con distintos estados de oxidación en las muestras dopadas de NiO crecidas mediante tratamientos térmicos ha sido confirmada mediante el análisis de la correspondiente señal de XPS. Se ha comprobado que esta mezcla en los estados de oxidación del Sn gobierna la formación de patrones complejos que se agrupan formando superficies auto-organizadas en las muestras de NiO dopadas así como la formación de un elevado número de micro- y nanoestructuras alargadas. La formación de estas superficies tan características, no observadas previamente en el NiO, está controlada por mecanismos de oxidación y difusión que tienen lugar durante tratamientos térmicos realizados a altas temperaturas y que conducen a la formación de un núcleo rico en SnO_2 y una superficie rica en NiO, tal y como se ha demostrado mediante EDS.

Seleccionando el precursor de Sn adecuado (SnO_2 o Sn metálico) así como la concentración de este en la mezcla precursora, se puede modular no sólo la morfología de las muestras, sino también las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, tal y como se ha demostrado mediante espectroscopía Raman, XRD y CL. La presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} conlleva una variación en la relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, hecho que afecta de manera directa a la concentración de defectos y por lo tanto a sus propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo, la señal luminiscente del NiO dopado con Sn está dominada por una emisión comprendida entre 2 eV y 2.5 eV relacionada con la presencia de vacantes de Ni. La intensidad relativa de esta señal se incrementa incluso en un factor 250 con la incorporación de Sn en comparación con la muestra pura de NiO, promoviendo la implementación de estos materiales en dispositivos ópticos, campo de aplicación no muy explotado hoy en día para el caso del NiO. Otra particularidad que destacar de estas muestras es que con la adición de Sn se ha logrado alcanzar un mayor carácter tipo p en comparación con la muestra pura de NiO. Todas estas singularidades han convertido al NiO dopado con Sn en un candidato indiscutible en un amplio abanico de aplicaciones.

Las micro- y nanoestructuras alargadas crecidas sobre la superficie de las muestras cerámicas de NiO dopadas con Sn han sido caracterizadas de manera independiente aislando las microvarillas en sustratos de Si con el fin de estudiar las propiedades más relevantes de estructuras individuales. Estructuras similares de NiO dopadas con Sn no se han descrito con anterioridad, poniendo de manifiesto la gran novedad de este trabajo de investigación. Estas microvarillas han crecido mediante un proceso vapor-sólido catalizado gracias a la presencia de Sn tal y como han confirmado los resultados de EDS y XPS. La caracterización estructural llevada a cabo mediante espectroscopía Raman y la caracterización óptica realizada mediante técnicas de luminiscencia de estas estructuras, no presentan diferencias significativas con respecto a las muestras cerámicas descritas previamente. La principal novedad de estas microvarillas es su comportamiento como guías de onda, observando como la luz con una $\lambda=633$ nm puede ser guiada a lo largo de la estructura, sin apreciarse grandes pérdidas. Este comportamiento, hasta donde nosotros sabemos, no ha sido observado previamente para el NiO, demostrando una vez más su variada multifuncionalidad y aplicabilidad.

Tal y como se ha comentado en la introducción del resumen, las vías más comúnmente empleadas para modificar las propiedades físicoquímicas de los óxidos semiconductores se basan en la incorporación de dopantes o en la reducción de las dimensiones. Por ello, se han intentado combinar ambas características llevando a cabo la síntesis de nanoestructuras de NiO dopadas con Sn mediante un método hidrotermal. De manera general, las síntesis en disolución permiten obtener estructuras de reducidas dimensiones, nanopartículas en este caso, con un elevado control en la composición. Mediante XRD y TEM se ha comprobado como las nanopartículas de NiO dopadas con Sn sintetizadas en este trabajo de investigación, presentan tamaños comprendidos entre 5 y 10 nm. Se ha estudiado un rango de composición nominal en Sn de entre un 0 y un 30 % atómico, observando como el rango de solubilidad del dopante en la red del NiO se encuentra comprendido entre el 4.7 y el 6.8 % atómico. A partir de un 10 % atómico nominal, se empieza a observar una segregación de fases de los óxidos NiO y SnO₂, lo que conduce a dos morfologías distintas bien definidas (nanopartículas en el caso del NiO y nanobarras en el caso del SnO₂), tal y como se ha comprobado mediante HRTEM. Para estas muestras, también se ha podido comprobar mediante XPS la presencia de Sn con estados de oxidación +2 y +4. Las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas también se han visto afectadas tanto por la incorporación de Sn como por las reducidas dimensiones de las nanoestructuras. Al igual que ocurría en el resto de las muestras investigadas en esta Tesis doctoral, las nuevas funcionalidades que aporta la combinación del dopado y unas dimensiones en la escala nanométrica, influyen de manera directa en las aplicaciones de dichos materiales. En este caso, las nanoestructuras de NiO dopadas con Sn han sido implementadas como material activo en electrodos de supercondensadores, mostrando valores de capacitancia próximos a 300 F/g para las muestras de NiO sin dopar y con un 30 % atómico nominal y una elevada ciclabilidad transcurridos 1000 ciclos. Estos resultados han demostrado una vez más como el NiO es un material que puede ser explotado hoy en día en un sinnúmero de aplicaciones que van desde el almacenamiento de energía, hasta la detección de gases tóxicos.

Finalmente, en esta Tesis también se ha incluido como Anexo el trabajo realizado en la síntesis de SnO₂ empleando diferentes rutas químicas, incluida la hidrotermal. Este estudio, permitió conocer y optimizar los parámetros

experimentales y permitir un control preciso sobre la síntesis química de las nanopartículas de NiO descritas en este trabajo. Puesto que para algunas de las muestras sintetizadas en este trabajo se ha observado la segregación de fases SnO₂ y NiO, las nanopartículas de SnO₂ han sido caracterizadas como material de referencia, mediante diferentes técnicas. Las nanopartículas de SnO₂ también han sido implementadas para la pasivación de superficies de Si en células solares, baterías de ion-litio o en la formación de composites basados en carbono que presentan emisión de luz blanca. La técnica de vapor-sólido también ha sido aplicada en otros materiales, como en el caso del TiO₂ puro y dopado con Al, como ejemplo de la extensión de esta técnica, ya que el Ti podría ser otro de los dopantes con interés tecnológico empleado en trabajos futuro para dopar el NiO.

Abstract

In this work, the main results obtained from the research carried out on pure and Sn doped NiO micro- and nanostructures, are shown and discussed. NiO is one of the very few intrinsically p-type semiconductor oxides, contrary to the well-known semiconductor oxides, which usually exhibit an intrinsically n-type behaviour due to oxygen vacancies. NiO is being recently exploited, due to its wide versatility in research fields related to electrochromic, magnetic or energy storage devices such as lithium-ion batteries or supercapacitors. Besides, this oxide exhibits high chemical and thermal stability, low production cost and low toxicity. By controlling the experimental parameters from the synthesis, the dimensions and morphologies of the as-grown materials can be tailored, broadening the field of applications of this oxide. Dopant incorporation with a precise control, also leads to increase and/or improve the applications, thereby modifying their optical, structural or magnetic properties, among others.

In this work, undoped and Sn doped NiO micro- and nanostructures have been synthesized and characterized. Both thermal treatments using metallic nickel as precursor and the hydrothermal method based on soft-chemistry processes were employed and evaluated. On one hand, the use of different thermal treatments to synthesize pure and Sn doped NiO micro- and nanostructures, allows to obtain robust material, with high crystalline quality, scalability and involving low cost. This method also avoids the use of catalysts or external substrates. The synthesis of these NiO micro and nanostructures requires a precise control of the growth parameters such as temperature, treatment duration, argon flow or selected precursors. On the other hand, pure and Sn doped NiO nanostructures have been analogously synthesized following a hydrothermal method. It is well known that chemical routes (in liquid solution), favour the cationic diffusion, allowing a precise control of dopant incorporation and providing morphological and structural homogeneity as well. In this case, optimization of the synthesis conditions by controlling parameters

such as hydrothermal reaction temperature, solution pH, or precursors, is essential.

The advanced characterization carried out in this research work for the analysis of the most relevant properties of these materials is based on microscopy techniques and various spectroscopies. In the first case, scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM) techniques have been used. In the second case, techniques such as Raman VIS (633 nm) and UV (325 nm) spectroscopy, cathodoluminescence (CL) in a SEM, photoluminescence (PL), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), backscattered electron diffraction (EBSD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), have been used. Besides, X-ray diffraction has been used to characterize the crystalline structure. Textural properties have also been measured by adsorption/desorption N_2 isotherms for the nanoparticles synthesized by a hydrothermal method. For these samples, electrochemical characterization based on cyclic voltammetry and chronopotentiometry techniques was carried out.

The morphological study carried out for NiO samples prepared by different thermal treatments revealed the presence of a wide variety of morphologies depending on the temperature of the thermal treatment. For treatments between 1000 °C and 1200 °C, the ceramic samples are mainly composed of microcrystals of tens of μm , which surface appears covered of ordered cavities or pinholes with square sections, the origin of which is related to a self-organized and stress release process. This surface morphology provides an increase surface to volume ratio, which is of potential interest in catalysis and sensing devices, as well as providing a facile one-step fabricated template. Higher temperatures (1400 °C) lead to the formation of microwires and microrods, scarcely reported so far, to our knowledge. In addition, the splitting and shift observed in the XRD peaks as well as the presence of first-order vibrational modes in Raman spectra can be associated with strain and distortions in the NiO lattice. XPS analysis confirmed the presence of a small concentration of Ni^{3+} in all the samples, with a variable Ni^{2+}/Ni^{3+} ratio depending on the synthesis temperature. The presence of Ni with oxidation state +3, can alter the balance of charges in NiO, promoting the formation of defects (vacancies of Ni in this case) in order to maintain charge neutrality. The

presence of these defects and the multivalence of the Ni cation play a key role in the optical and electrical properties, as confirmed by CL, PL and sensing measurements, which confers potential multifunctionality to the NiO-based systems. The sensing response to ethanol has been also analysed for the undoped and doped ceramic NiO samples, showing promising results. Some of the NiO microcrystals grown at 1200 °C act as optical resonant cavities. This behaviour has not been previously reported for NiO.

The study of Sn doped NiO is one of the main aims of this Doctoral Thesis. Sn incorporation with variable oxidation state has been confirmed by XPS for the Sn doped NiO samples grown by different thermal treatments. The presence of Sn with mixed oxidation state governs the formation of self-assembled complex patterned structures and promotes as well the growth of elongated micro- and nanostructures at the surface of the Sn doped NiO samples. The formation of these characteristic surfaces, some of them not previously reported in NiO, can be associated with oxidation and diffusion mechanisms that take place during thermal treatments carried out at high temperatures. These processes lead to the presence of a Ni-rich surface and inner Sn-rich region in the treated pellets. By selecting the appropriate Sn precursor (SnO_2 or metallic Sn) as well as its concentration in the precursor mixture, not only the morphology of the samples can be tailored, but also the structural, optical and electrical properties, as demonstrated by Raman spectroscopy, XRD and CL.

The presence of Sn^{2+} and Sn^{4+} leads to a variation in the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio, followed by changes in the concentration of defects, and therefore in the optical and electrical properties of the samples. For example, the luminescent signal of Sn doped NiO is dominated by an emission between 2 eV and 2.5 eV related to the presence of Ni vacancies. The intensity of this signal is significantly increased by Sn incorporation, which extends the implementation of these materials in optical devices, a field of application not exploited for NiO, so far. Furthermore, the Sn doping leads to a larger p-type character in comparison with the undoped NiO samples. Based on the combination of all these properties, Sn doped NiO can be considered as a promising candidate in a wide range of applications.

The elongated micro- and nanostructures grown on the surface of the ceramic Sn doped NiO samples, have been also characterized. The as grown

microwires and microrods were detached from the pellets and deposited on silicon substrates, in order to study the properties of individual structures. Sn doped NiO elongated structures similar to those analysed in this work, have not been previously reported. Microrods have been grown by a vapor-solid autocatalysed process, assisted by Sn incorporation, as confirmed by EDS and XPS results. The structural characterization carried out by Raman spectroscopy, does not reveal significant differences in comparison with ceramic samples. However, depending on the Sn precursor the optical properties, such as the luminescence and their behaviour as waveguides, could be tailored. In some of the microrods, a red laser (633 nm) can be guided along the microstructure with low losses. This behaviour, as far as we know, has not been previously reported for NiO, hence increasing the functionality and applicability of this material.

By appropriate doping and reduction of the dimensions, the physico-chemical properties of the semiconductor oxides can be modified. In this work, both aspects were controlled by the synthesis of Sn doped and undoped NiO nanostructures using a hydrothermal method. Wet-chemical synthesis processes usually allow to obtain structures with reduced dimensions, nanoparticles in this case, as well as a good control in their final composition. XRD and TEM analysis confirmed that Sn doped NiO nanoparticles show sizes between 5 and 10 nm. A composition range of Sn between 0 and 30 % atomic nominal concentration has been studied, showing that the range of solubility in NiO is found between 4.7 and 6.8% atomic concentration. A phase segregation of NiO and SnO₂ has been observed by XRD for the samples with Sn nominal concentration from 10 % at., which implies the formation of different morphologies in forms of NiO nanoparticles and SnO₂ nanobars, as confirmed by HRTEM. XPS analysis has demonstrated the presence of Sn with oxidation states +2 and +4 in the nanostructures. The structural, optical and magnetic properties have been also studied, showing differences related to the variable Sn incorporation and the reduced dimensions of the nanostructures. In this case, Sn doped and undoped nanostructures were implemented as active material in supercapacitor electrodes, showing capacitance values close to 300 F/g for NiO and Sn doped NiO with a nominal percent of 30% at. A good cyclability after 1000 cycles was also observed for these samples. These results demonstrated the versatility of NiO which can be exploited in a wide range of applications, including energy storage, optoelectronic devices and detection gases.

Finally, this thesis also includes as an Annex the work performed on the chemical synthesis of SnO_2 by different chemical routes including hydrothermal method, which provided the skills needed to control the chemical synthesis extended to NiO nanoparticles developed in the previous chapters. As in some of the samples synthesized by a hydrothermal route segregation of SnO_2 and NiO was observed, undoped SnO_2 nanoparticles were characterized by different techniques as a reference in order to enrich the research carried out on Sn doped NiO and NiO/SnO_2 systems. The SnO_2 nanoparticles have been also implemented in passivation of Si surfaces for hybrid solar cells, in Li-ion batteries and also in carbon-based composites with white light emission. The vapour-solid technique has been also applied to undoped and Al doped TiO_2 , as an example of extension of this technique to other semiconducting oxide, as Ti could be also used in a future work to dope NiO .

Índice

Resumen	I
Abstract	VII
1. Introducción	1
1.1. Óxido de níquel (NiO)	1
1.2. NiO dopado	7
1.3. Óxido de estaño (SnO ₂)	9
1.4. Objetivos y organización de la tesis	11
2. Técnicas experimentales	17
2.1. Muestras estudiadas	17
2.1.1. Muestras cerámicas de NiO sin dopar	19
2.1.2. Muestras cerámicas de NiO dopadas con Sn	22
2.1.3. Nanoestructuras de NiO puro y dopadas con Sn crecidas mediante métodos químicos	23
2.1.4. Nanoestructuras de SnO ₂ crecidas mediante métodos químicos	25
2.1.5. Nomenclatura de las muestras	26
2.2. Técnicas de caracterización	27
2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	27
2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)	29
2.2.3. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS)	31
2.2.4. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)	33
2.2.5. Difracción de rayos X (XRD)	35
2.2.6. Espectroscopía Raman	37
2.2.7. Catodoluminiscencia (CL)	38
2.2.8. Fotoluminiscencia (PL)	41
2.2.9. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	42
2.2.10. Caracterización magnética mediante SQUID	44
2.2.11. Caracterización textural. Isotermas BET	45
2.2.12. Sistema de detección de gases	47

2.2.13. Caracterización electroquímica	48
2.2.13.1. Celdas electroquímicas.....	48
2.2.13.2. Voltamperometría cíclica	50
2.2.13.3. Cronopotenciometría	52
3. Crecimiento y caracterización de NiO micro- y nanoestructurado	55
3.1. Crecimiento de NiO micro y nanoestructurado	55
3.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional.....	56
3.2.1. Caracterización mediante XRD.....	56
3.2.2. Caracterización morfológica mediante SEM	59
3.2.3. Análisis de la composición química mediante EDS.....	65
3.2.4. Caracterización mediante EBSD.....	69
3.2.5. Caracterización mediante espectroscopía Raman	70
3.2.5.1. Espectros Raman VIS	71
3.2.5.2. Espectros Raman UV	75
3.3. Caracterización magnética	77
3.4. Caracterización electrónica mediante XPS	79
3.5. Estudio de las propiedades ópticas.....	86
3.5.1. Catodoluminiscencia	87
3.5.2. Fotoluminiscencia	91
3.6. Aplicaciones de las muestras NiO en sensado de gases	93
3.7. Discusión de resultados.....	96
3.8. Conclusiones	124
4. Incorporación de Sn en NiO y generación de patrones superficiales complejos	127
4.1. Crecimiento de micro y nanoestructuras de NiO dopadas con Sn.....	128
4.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional.....	128
4.2.1. Caracterización mediante XRD.....	129
4.2.2. Caracterización morfológica mediante SEM	130
4.2.3. Análisis de la composición química mediante EDS.....	137
4.2.4. Caracterización mediante espectroscopía Raman	141

4.2.4.1. Espectros Raman VIS	142
4.2.4.2. Espectros Raman UV	145
4.3. Caracterización electrónica mediante XPS	147
4.4. Estudio de las propiedades ópticas	154
4.4.1. Catodoluminiscencia	154
4.4.2. Fotoluminiscencia	157
4.5. Aplicaciones de las muestras NiO:Sn en sensado de gases.....	159
4.6. Discusión de resultados	161
4.7. Conclusiones	179
5. Caracterización de microestructuras alargadas	
de NiO dopadas con Sn	181
5.1. Crecimiento de microestructuras alargadas	
de NiO dopadas con Sn	181
5.2. Caracterización morfológica, composicional, estructural	
y luminiscente	182
5.2.1. Caracterización morfológica mediante SEM	182
5.2.2. Análisis de la composición química mediante EDS.....	187
5.2.2.1. Microvarillas procedentes de la muestra	
NiSnO ₂ 9:1_10h	187
5.2.2.1. Microvarillas procedentes de la muestra	
NiSn9:1_10h	189
5.2.3. Caracterización de microvarillas y microhilos	
mediante espectroscopía Raman y fotoluminiscencia	190
5.2.3.1. Microvarillas procedentes de la muestra	
NiSnO ₂ 9:1_10h	190
5.2.3.2. Microhilos procedentes de la muestra	
NiSn9:1_10h.....	193
5.2.4. Caracterización mediante EBSD	196
5.3. Caracterización electrónica mediante XPS	197
5.3.1. Microvarillas procedentes de la muestra	
NiSnO ₂ 9:1_10h	197
5.3.2. Microhilos procedentes de la muestra	
NiSn9:1_10h	200

5.4. Discusión de resultados.....	203
5.5. Conclusiones	212
6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal	215
6.1. Síntesis de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn.....	216
6.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional de los hidróxidos precursores (NiHT).....	216
6.2.1. Caracterización mediante XRD	216
6.2.2. Análisis de la composición química mediante EDS.....	222
6.2.3. Caracterización morfológica mediante SEM y TEM	224
6.2.4. Caracterización mediante espectroscopía Raman	225
6.2.4.1. Espectros Raman VIS	225
6.2.4.2. Espectros Raman UV	227
6.3. Caracterización estructural, morfológica y composicional de los óxidos obtenidos (NiOX).....	229
6.3.1. Caracterización mediante XRD.....	229
6.3.2. Análisis de la composición química mediante EDS.....	233
6.3.3. Caracterización morfológica mediante SEM y TEM	237
6.3.4. Caracterización mediante HRTEM	240
6.3.5. Caracterización mediante espectroscopía Raman	246
6.3.5.1. Espectros Raman VIS	247
6.3.5.2. Espectros Raman UV	248
6.4. Propiedades texturales y caracterización electrónica de los óxidos NiOX	250
6.4.1. Isotermas de adsorción BET.....	250
6.4.1. Caracterización electrónica mediante XPS	252
6.5. Caracterización magnética de los óxidos NiOX.....	255
6.6. Estudio de las propiedades ópticas de los óxidos NiOX	257
6.6.1. Catodoluminiscencia	257
6.6.2. Fotoluminiscencia	258
6.7. Discusión de resultados	260

6.8. Conclusiones	276
7. Aplicación de las nanoestructuras basadas en NiO y Ni(OH)₂ en supercapacitores	277
7.1. Caracterización electroquímica de los óxidos NiOX	279
7.1.1. Voltamperometría cíclica	279
7.1.2. Curvas galvanostáticas carga-descarga	283
7.2. Caracterización electroquímica de los hidróxidos NiHT	289
7.1.1. Voltamperometría cíclica	290
7.1.2. Curvas galvanostáticas carga-descarga	291
7.3. Discusión de resultados	295
7.4. Conclusiones	306
8. Conclusiones	307
8.1. Conclusiones	307
8.2. Conclusions	314
Anexo I	321
Anexo II. Referencias	325

1. Introducción

El presente trabajo de Tesis doctoral está centrado en la síntesis y caracterización de micro- y nanoestructuras de NiO puro y dopado con Sn. De manera general, se han empleado dos rutas de síntesis para el crecimiento de las micro- y nanoestructuras: un método físico basado en la oxidación de Ni mediante distintos tratamientos térmicos, y un método químico basado en un proceso de química suave mediante un proceso hidrotermal. Las micro- y nanoestructuras crecidas a lo largo de este trabajo de investigación han sido caracterizadas de manera detallada con el fin de estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales, composicionales, magnéticas y ópticas, entre otras. Hoy en día, el campo de la ciencia de los materiales requiere no solo de una caracterización correcta y detallada de los materiales bajo estudio, sino también de su posible aplicación en diversos dispositivos tecnológicos. Por ello se han realizado pruebas de concepto de diversas aplicaciones de estas micro- y nanoestructuras de NiO tanto puras como dopadas, concretamente en dispositivos tales como guías de luz, resonadores ópticos, sistemas de detección de gases o supercapacitores.

1.1. Óxido de níquel (NiO)

El NiO pertenece a la familia de los óxidos de metales de transición (*Transition Metal Oxides*, TMO), una de las familias más interesantes de óxidos ya que exhiben una amplia variedad de estructuras y propiedades [1-3], así como múltiples aplicaciones de interés tecnológico. La naturaleza del enlace oxígeno-metal en los TMO puede variar de un enlace iónico a uno fuertemente covalente o incluso metálico, además muchos de los TMO no son estequiométricos, lo que normalmente viene acompañado de estados de oxidación mixtos [4, 5]. En muchos de los casos, las variaciones en la

estequiometría son responsables de las estructuras a veces complejas que estos óxidos pueden presentar, así como de sus propiedades y aplicaciones.

El NiO es uno de los pocos semiconductores de gap ancho tipo p. Este óxido presenta una conductividad tipo p intrínseca y un intervalo de energía prohibida entre 3.6 eV y 4.3 eV [6-8]. Además, presenta un carácter antiferromagnético, con una temperatura de Néel de 523 K [9], debido a la presencia de planos de espines opuestos que se repiten con orden alterno a lo largo de la dirección [111], [10].

En general el NiO se presenta en forma no-estequiométrica con una deficiencia nativa de Ni, responsable de la conductividad tipo p [11], que suele asociarse a la formación de Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga. El NiO puede cristalizar en un sistema cúbico o en un sistema romboédrico, siendo la fase más estable la fase cúbica, aunque cabe destacar que por debajo de la temperatura de Néel la celda unidad *fcc* (*Face Centered Cube*) puede sufrir una ligera distorsión romboédrica [9, 12]. La forma mineral del NiO con estructura cúbica recibe el nombre de *Bunsenita*, siendo este mineral escaso en la naturaleza. Este óxido tiene unos parámetros de red $a=b=c= 4.177 \text{ \AA}$ y pertenece al grupo espacial Fm-3m (JCPDS 65-5745). La celda unidad está formada por 4 átomos de níquel y 4 átomos de oxígeno. Los átomos de níquel ocupan los vértices del cubo y los centros de las caras, mientras que los átomos de oxígeno ocupan los centros de las aristas y el centro del cubo siguiendo el empaquetamiento característico de una estructura *fcc*, tal y como se puede observar en la Figura 1.1.a). Los iones de Ni se encuentran localizados en los centros de octaedros regulares de NiO_6 como se representa en la Figura 1.1.b).

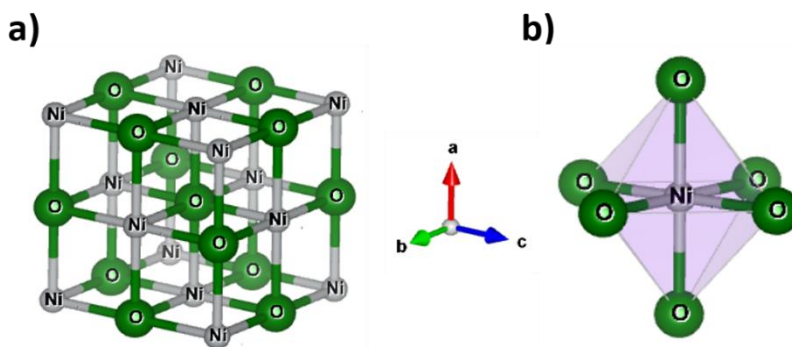


Figura 1.1. a) Esquema de la estructura *fcc* del NiO y b) Octaedro formado por seis átomos de O y un átomo de Ni ocupando el centro de este.

La Tabla 1.1 recoge las principales propiedades del NiO con estructura cúbica [9, 13].

Tabla 1.1. Propiedades físicas del NiO con estructura cúbica.

Estructura cristalina	Cúbica, Fm-3m
Densidad, ρ	6.67 g/cm ³
Temperatura de fusión	1955 °C
E_g (300 K)	3.6-4.3 eV
Índice de refracción	1.8-2.4
Temperatura de Néel	523 K
Resistividad eléctrica*	10 ⁶ -10 ⁸ $\Omega \cdot \text{cm}$

*Para el NiO estequiométrico

Alguna de las características que hacen al NiO un material tan prometedor y con una elevada aplicabilidad es su alta estabilidad tanto térmica como química, demostrada en numerosas aplicaciones [1, 14] su abundancia y su baja toxicidad.

El NiO, es uno de los materiales que está volviendo a despertar un gran interés en los últimos años debido a su potencial aplicación en catálisis [15], detección de gases [16], dispositivos de almacenamiento de energía [14, 17], electrocrómicos [18], electrónica de alta frecuencia, o dispositivos magnéticos [19], entre otros. Además, a diferencia de los óxidos semiconductores tipo n, más comunes y ampliamente estudiados, existen pocos óxidos semiconductores tipo p, cuyo estudio es aún escaso e imprescindible para implementarlo en multitud de dispositivos. Debido a esto, hoy en día existe un gran interés en el control de la morfología y dimensionalidad del NiO, así como en el estudio de sus propiedades, las cuales pueden modificarse mediante la adecuada incorporación de dopantes, que pueden llegar a producir cambios morfológicos, estructurales, ópticos y electrónicos entre otros. Todo esto requiere del estudio detallado de sus propiedades, ya que en la actualidad existen algunas ambigüedades en la literatura científica y aspectos aún sin clarificar en la caracterización de este óxido. Tal y como se ha mencionado previamente, existe

cierta controversia en el valor de su intervalo de energía prohibida, no siendo este el único aspecto aún por esclarecer de este óxido. Por ejemplo, el origen de las emisiones luminiscentes del NiO, o sus modos vibracionales observados mediante espectroscopía Raman siguen siendo motivo de discusión por la comunidad científica. Por otro lado, la síntesis de micro- y nanoestructuras de NiO con morfología, dimensionalidad y composición controladas, también requiere una optimización que permita ampliar la funcionalidad de este óxido, lo que motiva la realización de esta Tesis doctoral.

Algunas de las propiedades del NiO, como las recogidas en la Tabla 1.1, influyen de manera directa en su implementación en dispositivos tecnológicos actuales. Por ejemplo, la principal característica que tiene que presentar un material para que pueda actuar como sensor de gases es que alguna de sus propiedades físicas cambie al estar en contacto con ciertas atmósferas. En el caso concreto del NiO, diversos autores han estudiado un cambio en su resistencia en presencia de diferentes atmósferas como por ejemplo etanol, xileno, o formaldehído [16, 20-22], entre otros. La sensibilidad de este material en este tipo de aplicaciones se basa, entre otros aspectos, en su elevada estabilidad química tanto a bajas como a altas temperaturas, a su lenta recombinación de los portadores de carga [21], así como a una elevada área superficial que puede conseguirse mediante métodos de síntesis adecuados.

En el caso de aplicaciones relacionadas con el almacenamiento de energía, tales como supercapacitores o baterías de ion litio, el NiO ha sido ampliamente estudiado debido a su elevada capacidad y capacitancia teórica siendo de 718 mAh/g y 2584 F/g respectivamente [14, 23]. De manera general, estos elevados valores obtenidos para el NiO, en comparación con otros materiales, están relacionados con una elevada estabilidad química y estructural que evita los cambios volumétricos durante los procesos de carga y descarga observados en otros óxidos semiconductores como el SnO₂ que normalmente conllevan una baja ciclabilidad [24, 25]. Además, características como una elevada porosidad y área superficial, que pueden conseguirse mediante una síntesis adecuada, mejoran las propiedades electroquímicas ya que conducen a una rápida transferencia ion/electrón y un elevado contacto en la interfase entre el material activo y el electrolito.

El hecho de que el NiO sea uno de los pocos semiconductores de naturaleza tipo p que existen es un aspecto de gran interés ya que la combinación de este material con otro semiconductor tipo n (SnO_2 , ZnO o TiO_2 entre otros) puede conducir a la formación de una unión p-n, abriendo de esta forma el campo de aplicación de este material. Por ejemplo, la combinación de NiO con TiO_2 presenta una alta actividad en las reacciones fotocatalíticas implicadas en la reducción de Cr (VI), siendo este un contaminante muy tóxico presente en las aguas residuales. Esta elevada actividad frente a este contaminante se basa en la presencia de una heterounión p-n formada por ambos óxidos que separa de manera efectiva los pares electrón-hueco [15]. Otra de las aplicaciones en las que se ha observado una mejora con la presencia de una unión p-n es en dispositivos electrocrómicos. El NiO es uno de los materiales que ha sido estudiado más ampliamente en este campo, debido a su elevada eficiencia electrocrómica y su amplio rango de modulación [26]. La combinación de un semiconductor tipo n con un semiconductor tipo p, conlleva la formación de una heteroestructura que puede mejorar la separación de los pares electrón-hueco, favorecer la transferencia de carga en la interfase y mejorar de esta manera la actividad electrocrómica [18].

Es bien sabido que los semiconductores tipo n como por ejemplo el SnO_2 son materiales prometedores en la fabricación de electrodos transparentes en dispositivos fotovoltaicos, como por ejemplo en su implementación en las células Grätzel (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC) [27]. Sin embargo, en las últimas décadas se ha despertado un creciente interés por las células solares de tipo p-DSSC, en las que el electrodo está formado por un semiconductor tipo p, como es el caso del NiO [28, 29]. El estudio de este tipo de células solares puede conducir al desarrollo de un nuevo tipo de dispositivos optoelectrónicos y abrir el campo de aplicación a nuevos materiales que pueden mejorar las ya existentes n-DSSC, pudiendo desarrollar incluso células tándem que combinan un electrodo p y otro n, siendo ambos fotoactivos [30].

Hoy en día, uno de los retos a los que se enfrenta la comunidad científica con el fin de mejorar el rendimiento de las aplicaciones mencionadas anteriormente, se basa en modificar de manera controlada alguna de las propiedades de los materiales convencionales. De manera general, esta modificación puede llevarse a cabo mediante un control de la morfología y

dimensionalidad o mediante la incorporación de dopantes [21, 31]. Diversos estudios han demostrado como una disminución en el tamaño de NiO conduce a una mejora en las propiedades de sensado, atribuido de manera general a una mayor área superficial [21, 22]. Lo mismo ocurre en el caso de los supercapacitores, en los que se ha observado como la disminución del tamaño conduce a una mayor área superficial, incrementando de esta manera el número de posiciones libres en las que se pueden dar los procesos de intercalación-desintercalación durante los ciclos de carga-descarga [32, 33].

Una de las maneras más efectivas de obtener distintas morfologías para el NiO puro con un tamaño variable y controlado es mediante la elección correcta del método de síntesis. Las morfologías de las micro- y nanoestructuras del NiO son muy variadas pudiendo encontrar estructuras 0D (cero dimensiones) en las que destacan las nanopartículas [34, 35], estructuras 1D (una dimensión) entre las que podemos encontrar nanotubos [36], micro- y nanocintas [37], o micro- y nanofibras [38]. En cuanto a las estructuras 2D (dos dimensiones) destacan las nanoláminas [39] o nanoplacas [40], mientras que entre las estructuras 3D (tres dimensiones) se encuentran las descritas en la literatura científica como nanoflores [41] o nanoesferas huecas [42]. Cabe destacar que el crecimiento de estructuras 1D para el NiO, requiere de manera general del empleo de catalizadores, sustratos específicos o plantillas, cuya fabricación se lleva a cabo mediante técnicas de *electrospinning* [38], ataque químico [43], o métodos de un elevado coste como puede ser el depósito químico en fase de vapor, CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [44]. Existen otros métodos de fabricación de estructuras 1D mediante evaporación térmica basados en procesos del tipo vapor-líquido-sólido (VLS) o vapor-sólido (VS) [45]. Estos métodos han sido comúnmente descritos para el crecimiento de estructuras alargadas de algunos óxidos semiconductores tales como el SnO₂, el ZnO, o el TiO₂ [46-49], entre otros, encontrando, sin embargo, pocos trabajos en la literatura científica, que estudien micro- y nanoestructuras de NiO crecidas mediante estos métodos. Un elevado número de trabajos científicos se centran en crecer láminas delgadas o muestras cerámicas de NiO mediante teorías clásicas basadas en la oxidación controlada de Ni metálico, procesos gobernados normalmente por procesos de difusión [50, 51]. Otros de los métodos de síntesis empleados para la obtención de nanopartículas o nanoflores de NiO entre otros, están basados en métodos químicos que incluyen sol-gel [35], síntesis asistida por microondas [40],

métodos hidrotermales [37], co-precipitación [39] o descomposición térmica de precursores basados en $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [52]. En este último caso, una caracterización detallada del hidróxido precursor puede ayudar a entender mejor las propiedades del NiO obtenido durante la síntesis química.

En todos los casos mencionados previamente, el control de los parámetros experimentales tales como tiempo, temperatura, pH, o precursores empleados, adquiere una elevada relevancia, ya que dichos parámetros, juegan un papel fundamental en la morfología, cristalinidad o estructura del óxido final.

Una parte importante de esta Tesis doctoral se centra en estudiar la influencia de algunos parámetros de crecimiento tales como la temperatura o el tiempo de crecimiento, en la morfología y dimensiones de muestras de NiO puras que han sido crecidas mediante distintos tratamientos térmicos basados en la oxidación de níquel. Además, se ha estudiado su posible aplicación en sistemas de detección de gases.

1.2. NiO dopado

Tal y como se ha comentado previamente en el apartado anterior, una de las formas de modificar de manera controlada alguna de las propiedades de los materiales convencionales con el fin de incrementar y/o mejorar sus aplicaciones es mediante la incorporación de dopantes. Es bien sabido que existe un número elevado de elementos con distintos estados de oxidación que pueden ser incorporados en la red del NiO. Dentro de estos elementos podemos encontrar cationes tales como el Al^{3+} , K^+ , Nb^{5+} , Sn^{4+} , Li^+ o Co^{2+} entre otros, los cuales ocupan normalmente las posiciones del Ni^{2+} de manera sustitucional [21, 31, 53, 54]. Esta incorporación puede conllevar un cambio en la estequiometría del NiO generado por una variación de la presencia de defectos, modificando por lo tanto sus propiedades eléctricas, electrónicas, ópticas o magnéticas, entre otras, y promoviendo de esta forma la aparición de nuevas funcionalidades. Es comúnmente aceptado que el defecto predominante en el NiO son las vacantes de Ni, por lo que la incorporación de dopantes con distintos estados de oxidación puede alterar la concentración de vacantes de Ni y la concentración de Ni^{3+} que se forma para mantener la neutralidad de carga [11]. Estos cambios

afectan de manera directa a la conductividad tipo p del NiO, modificando por lo tanto sus propiedades fisicoquímicas.

Por ejemplo, se ha publicado recientemente que estructuras de NiO dopadas con Al aumentan notablemente la respuesta del NiO en sistemas de detección de etanol, obteniendo respuestas incluso 6 veces superiores que para el óxido puro. Esta mejora en la respuesta está relacionada con los cambios de la concentración de portadores inducidos por la presencia de Al^{3+} [55]. Otros trabajos muestran como la incorporación de Co^{2+} en la red del NiO permite aumentar la capacidad específica del NiO en un factor próximo a 2 en su implementación en baterías de ion litio [56]. La incorporación de Co^{2+} conlleva un incremento en la concentración de huecos, mejorando la conductividad tipo p característica del NiO, lo cual es útil para reducir la resistencia relacionada con el proceso de transferencia de carga durante los ciclos de carga-descarga. Otra de las propiedades que se ven afectadas por la incorporación de dopantes son las propiedades ópticas. Se ha observado, por ejemplo, como la incorporación de K^+ en el NiO, mejora la señal luminiscente del NiO dependiendo dicha señal de la concentración de dopante y a su vez de los defectos inducidos en la red del NiO tales como vacantes de oxígeno, vacantes de níquel o intersticiales de níquel [54].

En el caso concreto de este trabajo de investigación, se ha elegido como dopante el Sn, uno de los dopantes comúnmente empleados para el NiO tal y como se ha mencionado previamente. Diversos trabajos científicos muestran como la incorporación de Sn en la red del NiO mejora de manera directa la respuesta catalítica [57, 58] y de detección de gases [20-22]. Esta mejora observada en algunas aplicaciones para el NiO dopado con Sn, se debe a una mejora en la conductividad eléctrica y también a una disminución del tamaño de partícula durante algunos métodos de síntesis lo que conlleva una mayor área específica.

Este trabajo pretende dar un paso más, realizando una caracterización detallada de micro- y nanoestructuras de NiO dopadas con Sn crecidas tanto por métodos físicos como por métodos químicos y estudiando su posible implementación en dispositivos de almacenamiento de energía como los supercapacitores, o en dispositivos ópticos como las guías de luz.

Otro de los motivos que justifican la elección del Sn como dopante, es la posibilidad de que, bajo ciertas condiciones de síntesis, además de NiO (tipo p) se genere SnO₂ (tipo n), dando lugar a uniones p-n. Tal y como se ha explicado previamente, la formación de heteroestructuras p-n tiene una gran relevancia en muchas de las aplicaciones tecnológicas actuales ya que son el fundamento de la mejora observada en muchos campos de investigación [59-62]. Los procesos de fabricación de heteroestructuras más comúnmente empleados hoy en día son el crecimiento epitaxial por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) [63], procesos de PLD (*Pulsed Laser Deposition*) [64] o pulverización catódica [65], que suelen dar lugar a láminas delgadas. Bien es cierto que estos procesos de fabricación permiten el depósito de elementos químicos con extrema precisión a escala atómica, pero su principal desventaja es el elevado coste del proceso. Por estos motivos, otro de los retos actuales a los que se enfrenta la comunidad científica, es el de fabricar y diseñar heteroestructuras con este tipo de materiales, mediante rutas alternativas que permitan disminuir los costes de producción, sin perder la precisión y el control de la calidad cristalina de las mismas. Algunos de estos métodos de fabricación se basan en rutas basadas en procesos de química suave [60, 66] o en recubrimiento por centrifugación, más comúnmente conocido como *spin-coating* [67, 68].

Debido a la importancia del dopado tanto en las propiedades fisicoquímicas del NiO como en sus posibles aplicaciones, el segundo bloque de esta Tesis doctoral se centra en estudiar la influencia de la incorporación de Sn en las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas, electrónicas o vibracionales entre otras del NiO micro- y nanoestructurado. Además, uno de los bloques está centrado en la implementación de dichos materiales tanto en dispositivos de sensado de gases, como en electrodos activos de supercapacitores.

1.3. Óxido de estaño (SnO₂)

La forma mineral del SnO₂ recibe el nombre de *Casiterita* cristalizando en una única fase cristalina con simetría tetragonal denominada rutilo (Figura 1.2.a)). Esta estructura pertenece al grupo espacial P4₂/mmn y tiene unos parámetros de red $a=b= 4.738 \text{ \AA}$ y $c= 3.187$ (JCPDS 20-0795). La estructura tipo rutilo, está formada por octaedros de SnO₆ (Figura 1.2.b) que se unen entre

sí compartiendo dos vértices y dos aristas, formando por lo tanto una red tridimensional. Los átomos de oxígeno se encuentran rodeados por tres átomos metálicos, localizados en los vértices de un triángulo equilátero. Esta coordinación del oxígeno, indica el carácter predominantemente iónico del enlace Sn-O [69].

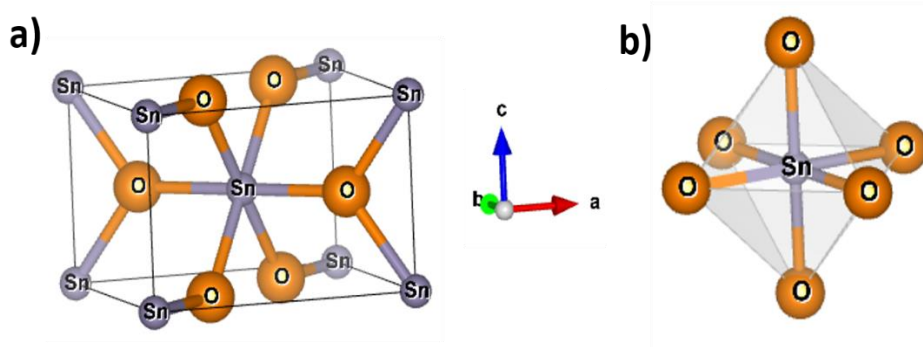


Figura 1.2. a) Esquema de la celda unidad del SnO₂ y b) Octaedro formado por un átomo de estaño rodeado de seis átomos de oxígeno.

En la Tabla 1.2 se recogen las principales propiedades físicas del SnO₂ con estructura tipo rutilo [70, 71].

Tabla 1.2. Propiedades físicas del SnO₂ con estructura rutilo.

Estructura cristalina	Tetragonal, P4 ₂ /mm
Densidad, ρ	6.99 g/cm ³
Temperatura de fusión	1650 °C
E_g (300 K)	3.6 eV
Índice de refracción	1.9-2.0
Movilidad de electrones, μ_e	15-50 cm ² /V·s
Constante dieléctrica, ϵ_s	2.5-3.9

El SnO₂ es un semiconductor de gap ancho y directo con un intervalo de energías prohibido de 3.6 eV a temperatura ambiente, que presenta excelentes propiedades eléctricas, ópticas y electroquímicas [71, 72]. La combinación de su alta transparencia en el visible con su elevada conductividad eléctrica le hace pertenecer a la familia de los TCO (*Transparent Conductive Oxides*), con

numerosas aplicaciones tecnológicas. En las últimas décadas el potencial de este material ha sido explotado en varios campos como los sensores de gases [73, 74], las células solares [75, 76], los dispositivos optoelectrónicos [77] o las denominadas ventanas inteligentes [78, 79].

Al igual que ocurría para el caso del NiO, existe una amplia variedad de morfologías y métodos de crecimiento para este óxido semiconductor. Los métodos basados en procesos de química suave tales como el sol-gel, los métodos hidrotermales o los métodos de coprecipitación conducen de manera general a la formación de nanopartículas con tamaños más o menos controlables en función de la síntesis empleada [80-83]. En cuanto al crecimiento de estructuras alargadas tales como micro- y nanohilos [84], micro- y nanovarillas [85, 86] o micro- y nanocintas [87], entre otras, existe una amplia variedad de trabajos científicos en los que se estudia el crecimiento de estas estructuras a partir de métodos tales como CVD o depósitos electroquímicos [88, 89]. Además, y al contrario que ocurría para el caso del NiO, se pueden encontrar un gran número de trabajos en la literatura que estudian el crecimiento de estas estructuras mediante métodos de evaporación térmica tales como el VS [46, 47].

De manera contraria al NiO, las propiedades ópticas, la estructura electrónica o los modos vibracionales del SnO₂, entre otros aspectos, son bien conocidos para este material, lo cual facilita en cierta medida el estudio de las propiedades finales de los óxidos en los que se introduce este material como dopante.

1.4. Objetivos y organización de la tesis

En la presente Tesis doctoral, se han sintetizado micro- y nanoestructuras de NiO sin dopar y dopado con Sn mediante métodos físicos basados en distintos tratamientos térmicos, y mediante métodos químicos basados en un proceso hidrotermal. Además, y a modo de referencia, también se han sintetizado nanopartículas de SnO₂ mediante un método hidrotermal manteniendo los mismos parámetros experimentales que los empleados para el crecimiento de las muestras de NiO dopadas con Sn. Una vez sintetizadas estas

estructuras, se ha llevado a cabo la caracterización de algunas de sus propiedades físicas más relevantes, empleando principalmente técnicas de microscopía y de espectroscopía. Además, en cada uno de los bloques en los que se ha dividido este trabajo de investigación se ha estudiado una posible aplicación tanto del NiO puro, como del NiO dopado con Sn. En todos los casos, la morfología de las muestras obtenidas ha sido analizada mediante técnicas de microscopía de barrido y transmisión, SEM y TEM respectivamente. Los análisis composicionales, que permiten confirmar la incorporación de Sn, así como conocer la cuantificación y distribución de elementos en las muestras se han llevado a cabo mediante espectroscopía de dispersión de rayos X en energías (EDS) tanto en un SEM como en un TEM. En cuanto a la caracterización estructural de las muestras, se han empleado una amplia variedad de técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X, espectroscopía Raman, difracción de electrones retrodispersados (EBSD) en un SEM o la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Mediante la espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), empleando radiación sincrotrón, se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades electrónicas del NiO tanto puro como dopado con Sn, pudiendo estudiar, además, los posibles estados de oxidación de los elementos que conforman las muestras. Las medidas magnéticas se han llevado a cabo empleando un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) midiendo ciclos de histéresis a temperatura ambiente y 5 K. Las propiedades ópticas han sido analizadas mediante dos técnicas de luminiscencia complementarias habiéndose realizado medidas de catodoluminiscencia (CL) en un SEM y medidas de fotoluminiscencia (PL) en un microscopio Confocal. Además, el estudio de PL confirma la posible aplicación de las muestras de NiO puro como resonadores ópticos, y la posible aplicación de las micro- y nanoestructuras alargadas de NiO dopado con Sn como guías de luz. Tanto el NiO como el NiO dopado, además, han sido testados en pruebas de detección de gases, mostrando una gran aplicabilidad en la detección de etanol. Aparte de la caracterización mencionada anteriormente, las nanoestructuras sintetizadas mediante un proceso hidrotermal también han sido caracterizadas mediante isothermas de adsorción/desorción de N₂ con el fin de conocer sus propiedades texturales, y conocer los valores de área específica. Finalmente, se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica de las nanoestructuras sintetizadas

mediante métodos químicos, empleando técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y mediante métodos cronopotenciométricos basados en la medida de curvas galvanostáticas de carga-descarga (GCD). La caracterización electroquímica mencionada previamente, ha servido para probar una de las posibles aplicaciones tanto del NiO como del NiO dopado, como electrodos en supercapacitores. Esta última parte relacionada con la aplicación de las nanoestructuras se ha desarrollado en una estancia predoctoral de tres meses en la *Nanyang Technological University* de Singapur, bajo la supervisión de la Prof. Pooi See Lee.

Uno de los principales objetivos de esta Tesis doctoral es diseñar un procedimiento experimental que permita obtener de manera controlada micro- y nanoestructuras de NiO en estado puro y dopado con Sn, así como abordar la caracterización y el estudio de las posibles aplicaciones de estos materiales. La elección de Sn como dopante reside en su ya demostrada mejora de algunas de las propiedades del NiO, tales como la conductividad eléctrica. La síntesis de las micro- y nanoestructuras investigadas en esta Tesis doctoral crecidas tanto por métodos físicos como químicos, requiere de un control preciso de los parámetros de crecimiento tales como la temperatura, el tiempo o la adecuada elección de los precursores. Mediante la optimización de estos parámetros ha sido posible sintetizar una amplia variedad de morfologías tanto del NiO como del NiO dopado con Sn con un elevado control sobre la composición, la cristalinidad o las dimensiones, entre otros. Además, es necesario avanzar y profundizar en el análisis de la morfología y caracterización de las propiedades ópticas, estructurales o magnéticas entre otras, que juegan un papel fundamental en las futuras aplicaciones. Otro de los objetivos relevantes de este trabajo de investigación, es comprender en mayor profundidad cómo se produce la incorporación de Sn en la red del NiO, además de realizar un estudio detallado de cómo afecta dicha incorporación a las propiedades estructurales, ópticas, electrónicas o morfológicas del óxido que actúa como matriz.

Finalmente, otro de los objetivos de este trabajo de investigación es demostrar como la combinación de los óxidos semiconductores NiO y SnO₂, presentan una elevada respuesta en algunas aplicaciones más allá de las tradicionales basadas en la catálisis o las células solares. Por ello, se ha pretendido desarrollar una aplicación concreta para cada uno de los bloques de

muestras investigadas en esta Tesis. En el caso de las muestras de NiO puro y NiO dopado sintetizadas mediante métodos físicos, han sido implementadas en dispositivos de detección de gases y como resonadores ópticos o guías de onda, mientras que las nanoestructuras de NiO sin dopar y dopadas con Sn sintetizadas mediante métodos químicos, han sido implementadas como electrodos en supercapacitores.

La presentación de los resultados más relevantes, junto con su interpretación, análisis, discusión y principales conclusiones se encuentran recogidos a lo largo de ocho capítulos, detallando a continuación el contenido de cada uno de ellos:

- En el capítulo 1 se realiza una breve introducción que incluye las propiedades fundamentales más relevantes del NiO, así como la influencia del dopado con Sn. Además, también se hace un breve análisis de la variedad de morfologías en las que este material puede ser sintetizado mediante el empleo de diversos métodos, y las posibles aplicaciones de estos materiales. En la última parte de este capítulo, se detallan los objetivos principales y organización de la Tesis.
- El capítulo 2 está dividido en dos partes: en la primera de ellas se presentan las muestras investigadas en este capítulo y su nomenclatura, así como una descripción detallada de los métodos de síntesis empleados para su fabricación. La segunda parte se centra en una breve descripción de los fundamentos tanto físicos como químicos que se encuentran detrás de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.
- En el capítulo 3, se estudia el bloque de muestras compuesto por microestructuras de NiO en estado puro, crecidas usando Ni como precursor mediante tratamientos térmicos realizados en un rango de temperaturas entre 800 °C y 1500 °C con un flujo constante de Ar, que actúa como gas de arrastre. Estas muestras son caracterizadas haciendo uso de técnicas tanto de microscopía como de espectroscopía. Además, en este capítulo se hace especial hincapié en la influencia del tratamiento térmico en las propiedades tanto estructurales como morfológicas de las muestras. Al final de este capítulo, se realiza una

prueba de concepto, implementando las muestras de NiO en un dispositivo de detección de gases.

- El capítulo 4 aborda el crecimiento de muestras de NiO dopadas con Sn mediante tratamientos térmicos, variando parámetros experimentales tales como el precursor de Sn, la relación en peso Ni/Sn, la temperatura, o la duración del tratamiento térmico, entre otros. De manera general, la incorporación de Sn conduce a una amplia variedad en la morfología, encontrando desde superficies texturizadas que forman patrones complejos hasta estructuras alargadas en forma de microhilos y microvarillas. El principal objetivo de este capítulo es estudiar las variaciones inducidas por la incorporación de Sn en las propiedades del NiO analizadas en el capítulo anterior. Finalmente, también se ha analizado la aplicación como sensor de gases de alguna de las muestras crecidas en este capítulo.
- El capítulo 5 se centra en estudiar de manera aislada y en mayor profundidad las estructuras alargadas en forma de microhilos o microvarillas crecidas sobre la superficie de las muestras descritas en el capítulo 4. Estas estructuras crecen mediante el conocido método vapor-sólido y se caracterizan mediante microscopía y espectroscopía. Además, también se estudia la capacidad de estas microestructuras para actuar como guías de luz.
- El capítulo 6 está centrado en la síntesis y caracterización de nanoestructuras de NiO en estado puro y dopado con distintos porcentajes atómicos de Sn de manera análoga a las muestras investigadas en el capítulo 4, pero en este caso sintetizadas mediante un método de química suave basado en procesos hidrotermales. El objetivo de este capítulo es comprender las posibles modificaciones introducidas por el Sn a nivel estructural, morfológico, óptico y composicional, entre otros. Además, en este capítulo, también se realiza una breve descripción del material precursor empleado para la síntesis de los óxidos finales, Ni(OH)_2 , con el fin de comprender mejor las propiedades estructurales o morfológicas del NiO.
- En el capítulo 7 se emplean los materiales investigados en el capítulo 6 para su implementación como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía, más concretamente en el empleo de

supercapacitores. Su estudio se lleva a cabo mediante una caracterización electroquímica basada en técnicas de voltamperometría cíclica o curvas galvanostáticas de carga- descarga, mostrando valores muy prometedores para el NiO tanto en estado puro como dopado.

- Finalmente, en el capítulo 8, a modo de resumen, se recogen las conclusiones principales extraídas de los resultados experimentales presentados en cada uno de los capítulos.
- En el Anexo I, se muestra un breve resumen centrado en nanopartículas de SnO₂ sintetizadas mediante distintas rutas químicas y su implementación en el campo de la energía, cuyo trabajo ha dado lugar a dos publicaciones científicas y la presentación de una patente española y otra noruega. Además, también se describe brevemente la extensión del método vapor-sólido empleado durante este trabajo de investigación, a otros óxidos semiconductores tales como el TiO₂.
- En el Anexo II denominado Referencias, se recoge la bibliografía empleada a lo largo de la realización de esta Tesis doctoral.

2. Técnicas experimentales

2.1. Muestras estudiadas

En esta Tesis doctoral se han sintetizado y analizado muestras cerámicas además de micro- y nanoestructuras de NiO, tanto en estado puro como dopado con estaño. Las muestras pueden dividirse en dos bloques principales en función del método de síntesis.

El primer bloque se centra en las muestras compuestas por NiO en estado puro y dopadas con estaño, respectivamente, sintetizadas mediante un método cerámico con atmósfera dinámica empleando Ni metálico como precursor principal. Estas muestras han sido preparadas, empleando distintos tratamientos térmicos en presencia de una atmósfera dinámica de argón y utilizando diferentes precursores basados en Sn, además de Ni metálico, para la obtención de pastillas cerámicas en cuyas superficies se generan diversas micro- y nanoestructuras con diferentes morfologías. Las muestras de NiO puro consisten en pastillas cerámicas cuya superficie se textura y auto-organiza en función de la temperatura del tratamiento, así como de micro y nanovarillas de NiO que crecen ancladas a la superficie de la pastilla. El estudio de estas muestras cerámicas se incluye en el capítulo 3. Al añadir estaño entre los elementos precursores (Sn o SnO_2) y tras los tratamientos adecuados se obtienen tanto pastillas cerámicas con un patrón superficial intrincado, como micro y nanoestructuras alargadas que crecen sobre la superficie de la pastilla cerámica, y que pueden variar su composición entre el NiO, NiO dopado con Sn y el SnO_2 en función de los parámetros experimentales utilizados en los tratamientos. Estas muestras se describen en el capítulo 4. El caso particular de

las estructuras alargadas de NiO y NiO dopado con Sn fabricadas mediante tratamientos térmicos se detalla en el capítulo 5.

El segundo bloque de muestras se encuentra formado por nanoestructuras de NiO sin dopar y dopadas con estaño en distintas concentraciones, que han sido preparadas mediante un método de química suave, basado en un proceso hidrotermal (HT). En este bloque también se han sintetizado y estudiado nanopartículas de SnO_2 , que nos sirven, por una parte, como material de referencia y, por otra parte, de ejemplo de la extensión de los métodos de síntesis utilizados a otros materiales de interés para aplicaciones tecnológicas, algunas de las cuales se expondrán brevemente en el Anexo I de esta tesis. Además, en el bloque II se estudiará el hidróxido de níquel Ni(OH)_2 , material precursor obtenido previo a la formación de las nanopartículas de NiO puras y dopadas con Sn, con el fin de facilitar el estudio de los óxidos finales.

En la Figura 2.1 se muestra un esquema con los distintos tipos de muestras que se detallan en las próximas secciones.

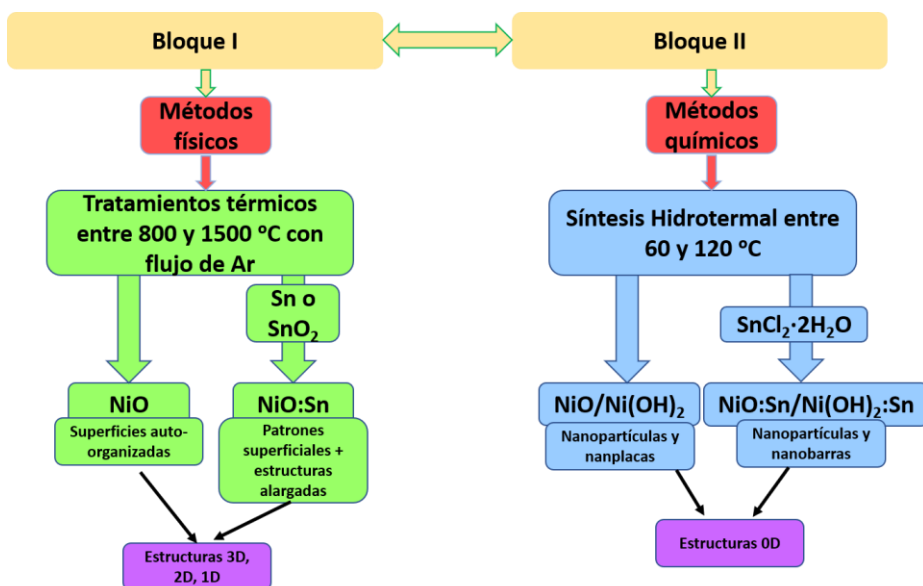


Figura 2.1. Esquema de las muestras investigadas en esta Tesis doctoral sintetizadas mediante métodos físicos y métodos químicos.

A continuación, se describen con mayor detalle las muestras fabricadas y estudiadas en la presente Tesis doctoral.

2.1.1. Muestras cerámicas de NiO sin dopar

Para la fabricación de las muestras de NiO en estado puro se ha empleado como precursor polvo de níquel metálico (Ni, Aldrich 99.9%) que ha sido sometido a diferentes tratamientos térmicos variando la temperatura entre 800 y 1500 °C y en presencia de una atmosfera dinámica de argón.

El material precursor empleado en los diversos tratamientos térmicos realizados está compuesto por polvo compactado mediante una prensa hidráulica Mega KP-30A aplicando una presión de 2 t, obteniendo de esta forma pastillas con forma de disco de 5 mm de diámetro y un grosor de entre 1-1.5 mm. Una vez elaboradas las pastillas, se introducen sobre una barquilla de alúmina en un horno de tipo mufla Carbolite RHF 1500 o un horno tubular CHESA4800, y se someten a tratamientos térmicos asistidos por un flujo controlado de gas Argón de 1.6 l/min, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2.2.

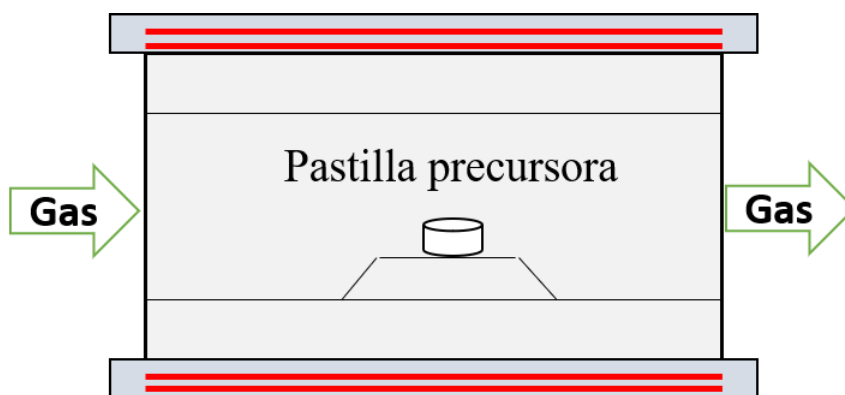


Figura 2.2. Esquema de uno de los hornos empleados en los tratamientos térmicos realizados en esta tesis para la obtención de las muestras estudiadas en el bloque I y parte del II.

Las muestras obtenidas mediante dicho procedimiento presentan morfologías muy variadas en función del tratamiento térmico empleado. En la mayoría de los casos se sucede la oxidación controlada del níquel durante el tratamiento por mecanismos que se detallarán en el capítulo 3, obteniéndose

una muestra cerámica de NiO cuya superficie se texturiza y auto-organiza en función de la temperatura de tratamiento.

En el caso de los tratamientos a 1400 °C, además de la oxidación de la pastilla precursora, se obtienen estructuras alargadas en forma de microhilos o microvarillas sobre la superficie de la pastilla. En este caso, las micro y nanoestructuras se generan mediante el mecanismo conocido como vapor-sólido (VS) [46]. La principal ventaja que presenta este método de fabricación de estructuras alargadas, desarrollado en nuestro grupo, en comparación con otros métodos térmicos, tales como el Vapor-Líquido-Sólido (VLS), es la ausencia de catalizador y de sustrato externo, ya que el propio precursor actúa como fuente de material y sustrato, evitando de esta forma la contaminación de las muestras crecidas.

Los tratamientos VS se basan en un proceso de “evaporación-condensación”, en el que un aumento de la temperatura supone la formación de una atmósfera sobresaturada sobre la superficie de la pastilla, como resultado de la descomposición y evaporación de parte del material precursor. El argón que entra a temperatura ambiente en la cámara de crecimiento favorece la sobresaturación de la atmósfera, de forma que el material se deposita formando estructuras alargadas (hilos, barras, placas, etc) sobre la misma superficie de la pastilla precursora.

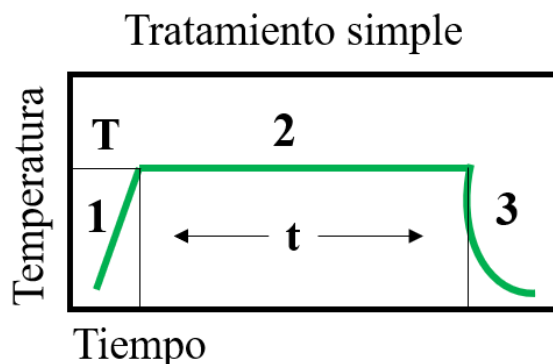


Figura 2.3. Esquema de las etapas implicadas en los tratamientos térmicos empleados en el crecimiento de las estructuras sintetizadas en este trabajo de investigación.

En la presente Tesis doctoral se han llevado a cabo tratamientos térmicos sencillos, tal y como se puede observar en el esquema de la Figura 2.3.

Las etapas de la Figura 2.3 pueden describirse brevemente de la siguiente manera:

- Etapa 1: se produce un incremento lineal de la temperatura (rampa de temperatura) que dura 180 minutos en todos los casos, hasta que se alcanza la temperatura deseada (T).
- Etapa 2: en esta etapa, conocida como meseta, se mantiene la temperatura constante durante un determinado periodo de tiempo (t) que en el caso de las muestras de NiO puro ha sido de 10 horas para todos los casos.
- Etapa 3: finalmente se apagan las resistencias calefactoras y se produce una disminución libre de la temperatura (enfriamiento) hasta que el horno alcanza la temperatura ambiente.

En la Tabla 2.1 se recogen los tratamientos térmicos empleados para la obtención de pastillas cerámicas y de micro y nanoestructuras de NiO.

Tabla 2.1. Resumen de los distintos tratamientos térmicos utilizados en función de los parámetros experimentales empleados. En la fabricación de todas las muestras se ha empleado un horno MUFLA a excepción de la muestra crecida a 800 °C que ha sido crecida en un horno CHESA.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Flujo Ar (l/min)
Ni polvo	800	10	1.6
Ni polvo	900	10	1.6
Ni polvo	1000	10	1.6
Ni polvo	1100	5/10/15	1.6
Ni polvo	1200	10	1.6
Ni polvo	1300	10	1.6
Ni polvo	1400	10	1.6
Ni polvo	1500	10	1.6

2.1.2. Muestras cerámicas de NiO dopadas con Sn

Para la fabricación de las muestras de NiO dopadas con estaño se ha empleado Ni metálico como precursor, mientras que para introducir el estaño se han empleado dos precursores distintos: polvo de estaño metálico (Sn, Aldrich 99%) o polvo de dióxido de estaño (SnO₂, Aldrich 99.9%). Para ello, se pesan las cantidades necesarias de los polvos precursores en función de la estequiometría deseada, y se introducen en un molino Retsch S100 de bolas de ágata de 20 mm de diámetro, durante cinco horas con el fin de homogeneizar la mezcla y reducir el tamaño de grano. El resto del procedimiento es el mismo que el empleado para la obtención de muestras de NiO puro.

Las muestras obtenidas en este apartado presentan una gran variedad morfológica en función de la temperatura empleada, así como del tipo de precursor de estaño y de su concentración en la mezcla precursora. En la Tabla 2.2 se recogen los tratamientos térmicos empleados para la obtención de las microestructuras de NiO dopadas con estaño.

Tabla 2.2. Resumen de las muestras de NiO dopadas con Sn en función de los parámetros experimentales empleados en los distintos tratamientos térmicos.

Precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Relación en peso Ni/dopante
Ni+SnO ₂	1100	10	1:1
Ni+SnO ₂	1400	10	1:3
Ni+SnO ₂	1400	10	1:1
Ni+SnO ₂	1400	10/15	9:1
Ni+Sn	800	10	4:6
Ni+Sn	1400	10	9:1

Debido a la gran variedad morfológica obtenida en este apartado, el estudio de las muestras comentadas anteriormente se dividirá en dos capítulos: el primero de ellos centrado en el estudio de la propia pastilla tras haber sido sometida al tratamiento térmico correspondiente y tratado en el capítulo 4, y el

segundo centrado en las estructuras alargadas obtenidas mediante dicho tratamiento, que fueron aisladas en sustratos de silicio con el fin de poderlas estudiar de manera independiente, como se expondrá en el capítulo 5.

2.1.3. Nanoestructuras de NiO puro y dopadas con Sn crecidas mediante métodos químicos

Para sintetizar las nanoestructuras de NiO, tanto en estado puro como dopadas, se ha empleado un método de química suave por vía húmeda, basado en una síntesis hidrotermal. La principal ventaja de las rutas de síntesis por vía húmeda en comparación con los tradicionales métodos cerámicos es que permiten obtener precursores de composición homogénea a nivel atómico ya que se reducen sustancialmente los caminos de difusión. Además, mediante estos métodos es posible trabajar a temperaturas inferiores a lo convencional y obtener tamaños de partículas menores y más homogéneos [90, 91].

En la síntesis hidrotermal, se emplean recipientes cerrados (autoclaves) como el mostrado en la Figura 2.4, donde los disolventes pueden alcanzar la ebullición por debajo de su punto de ebullición a presión ambiente, debido a las elevadas presiones que se generan al calentar el recipiente.



Figura 2.4. Autoclaves empleados en la síntesis hidrotermal.

En el caso del agua, su punto crítico se encuentra a 374 °C a 218 atm; por encima de estas condiciones, el agua se encuentra en su estado supercrítico y

presenta características de líquido y gas simultáneamente. Las interfases entre sólidos y fluidos supercríticos carecen de tensión superficial ya que los fluidos supercríticos presentan elevada viscosidad, y por ello son capaces de disolver compuestos químicos que serían insolubles en condiciones atmosféricas. Generalmente, mediante los métodos hidrotermales se aprovecha el aumento de la solubilidad y de la reactividad de los precursores metálicos a temperaturas y presiones por debajo del punto crítico. Este es el motivo fundamental por el cual mediante estos métodos se pueden obtener materiales a temperaturas inferiores que las requeridas en las reacciones en estado sólido. Normalmente, y al contrario que ocurre con otros métodos de vía húmeda como la coprecipitación y el sol-gel, los productos obtenidos mediante dicha síntesis son cristalinos y no necesitan tratamientos térmicos posteriores [92]. Sin embargo, la baja temperatura de trabajo conlleva la necesidad de establecer con mucha precisión las condiciones de tiempo, temperatura y pH, con el fin de obtener el producto deseado.

Los precursores utilizados para la síntesis de NiO puro son $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99%) y NH_4OH (Aldrich 99.99%) como agente precipitante, y en el caso del dopante el precursor empleado es $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.99%). En primer lugar, se disuelven en agua desionizada las cantidades estequiométricas de los precursores con el fin de obtener una concentración final de un 3, 6, 10, 15 y 30 % atómico de Sn, en el caso de las muestras dopadas. Cuando la disolución es homogénea y transparente, se añaden unas gotas de NH_4OH hasta que se alcanza un pH próximo a 10, condiciones en las que se produce la precipitación de los hidróxidos que serán precursores del producto final deseado. Dichas disoluciones se introducen en una autoclave y se llevan a una estufa donde se someten a un tratamiento de 60 °C durante 8 horas en el caso de las nanoestructuras de NiO sin dopar, y 120 °C durante 12 horas en el caso de las nanoestructuras dopadas con Sn.

El producto obtenido se introduce en una centrifugadora Sartorius SIGMA 3-30KS y se lava con agua desionizada durante tres ciclos de 30 minutos a 21000 rpm y temperatura ambiente, con el fin de eliminar iones hidroxilo residuales procedentes del uso de NH_4OH como agente precipitante, así como iones cloruros o nitratos procedentes de los precursores empleados. Finalmente, el precursor obtenido, que nuestro caso $\text{Ni}(\text{OH})_2$, se seca en una estufa a una

temperatura de 50°C durante 12 horas y se somete a un tratamiento térmico de 250 °C durante 2 horas en el caso de las nanoestructuras sin dopar y de 450 °C durante 2 horas en el caso de las nanoestructuras dopadas con estaño, con el fin de obtener los óxidos finales tanto en estado puro como dopados. En la Figura 2.5 se recoge un esquema de la síntesis comentada anteriormente.

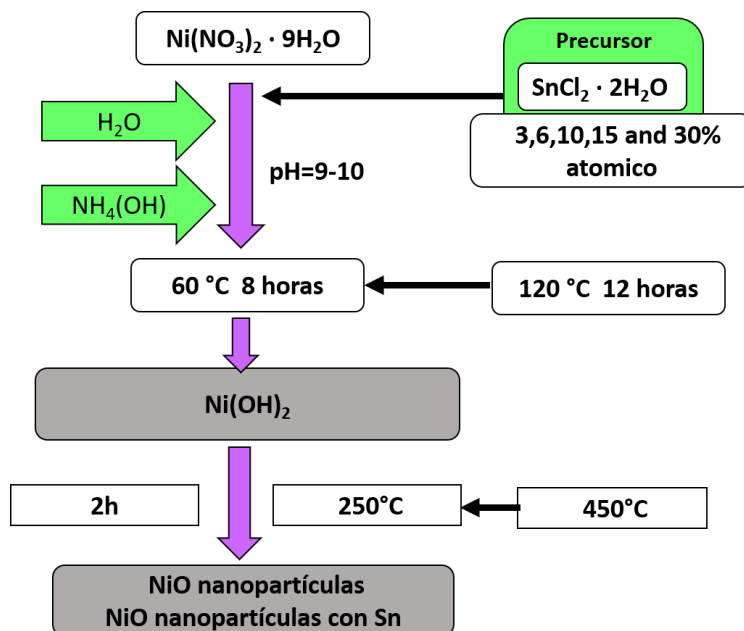


Figura 2.5. Esquema de los procesos implicados en la síntesis HT para la obtención de las nanoestructuras de NiO (izquierda). Para obtener las muestras dopadas con Sn se añaden o sustituyen los pasos indicados con flechas negras por los de la derecha.

2.1.4. Nanoestructuras de SnO₂ crecidas mediante métodos químicos

La síntesis de las nanopartículas de SnO₂ empleadas como referencia, se ha llevado a cabo mediante un proceso similar al mencionado previamente. Inicialmente se disuelve la cantidad deseada de SnCl₂·2H₂O en agua destilada, una vez que la disolución es transparente, se añaden unas gotas de NH₄OH hasta un pH próximo a 8, actuando este de agente precipitante. Posteriormente se transfiere la disolución a un autoclave que se introduce en una estufa a 120 °C durante un tiempo de 12 horas. El producto resultante se centrifuga

empleando los mismos ciclos mencionados previamente y se seca a 50 °C durante 12 horas, no necesitando en este caso un tratamiento térmico posterior.

De manera paralela durante la realización de esta Tesis doctoral, se han investigado otras rutas de síntesis para el SnO₂ con el fin de obtener distintas morfologías y dimensiones, detallándose en el Anexo I.

2.1.5. Nomenclatura de las muestras

Con el fin de simplificar la identificación de las muestras analizadas en esta Tesis doctoral, a continuación, se incluye una nomenclatura que refleja el material estudiado, así como el tratamiento térmico realizado.

- Las muestras de NiO puro del bloque I crecidas a partir de distintos tratamientos térmicos serán referidas a partir de ahora de forma general como **NiT**, donde T hace referencia a la temperatura empleada durante el tratamiento térmico. Por ejemplo, Ni800 hará referencia a la muestra de NiO tratada a 800 °C partiendo de Ni en polvo metálico.
- Las muestras de NiO dopadas con estaño del bloque I fabricadas a partir de distintos tratamientos térmicos serán referidas como **NiPX_t**, donde P hace referencia al precursor de estaño empleado (Sn o SnO₂), X a la relación en peso Ni/Sn en la mezcla precursora y t la duración del tratamiento térmico. Por ejemplo, la muestra NiSnO₂9:1_10h hará referencia al NiO dopado con Sn partiendo de SnO₂ como precursor con una relación en peso Ni/Sn de 9:1 y crecido durante 10 horas.
- Finalmente, las nanoestructuras de NiO tanto puras como dopadas del bloque II sintetizadas mediante un método hidrotermal serán referidas como **NiOX**, donde X hace referencia al porcentaje atómico de estaño empleado. Por ejemplo, la muestra NiO10 hará referencia a las nanoestructuras de NiO que contienen un 10 % atómico nominal de Sn en la disolución precursora.

2.2. Técnicas de caracterización

En esta sección, se describen las diferentes técnicas de caracterización que se han empleado durante la realización de esta Tesis doctoral, con el fin de estudiar tanto la morfología como las propiedades estructurales, ópticas, electrónicas, magnéticas y fisicoquímicas de las muestras sintetizadas. Una de las principales diferencias entre las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación es la fuente de excitación empleada, pudiendo ser esta electrones o fotones en el rango Visible-UV (láser) o de alta energía (rayos X). Las técnicas empleadas para llevar a cabo el estudio morfológico han sido la microscopía electrónica de barrido (SEM) empleando el modo de electrones secundarios (SE) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). El análisis composicional se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS). Para el análisis estructural de las muestras, las técnicas empleadas han sido la difracción de rayos-X (XRD), la difracción de electrones retrodispersados (EBSD), la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) así como la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y la espectroscopía Raman. Para el estudio detallado de las propiedades electrónicas superficiales se ha utilizado una técnica con radiación sincrotrón: la microscopía y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Las propiedades ópticas han sido estudiadas mediante las técnicas de catodoluminiscencia (CL) y fotoluminiscencia (PL). En cuanto a las propiedades magnéticas, se han llevado a cabo midiendo ciclos de histéresis a 298 K y 5 K empleando un magnetómetro SQUID. En el bloque I se han llevado a cabo medidas de detección de gases empleando un sistema experimental para la detección de etanol. Las propiedades texturales de las estructuras sintetizadas en el bloque II han sido medidas mediante isothermas de adsorción/desorción de N₂. Finalmente, la caracterización electroquímica de las nanoestructuras, tanto dopadas como sin dopar, se ha llevado a cabo mediante voltamperometría cíclica y cronopotenciometría.

2.2.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM; *Scanning Electron Microscopy*) emplea la señal de los electrones secundarios (SE; *Secondary Electrons*), los cuales permiten formar imágenes topográficas con elevada resolución, que varía desde pocos nanómetros a decenas de nanómetros en

función del microscopio usado [93]. Esta señal se genera tras la interacción inelástica del haz de electrones acelerados dentro del SEM, con la muestra analizada. La energía de estos electrones secundarios es inferior a 50 eV, correspondiendo a los electrones generados a unos pocos nanómetros de la superficie (entre 1 y 5 nm), los que podrán escapar al exterior y llegar al detector.

En la Figura 2.6.a) se muestra un esquema de las distintas partes que forman un SEM.

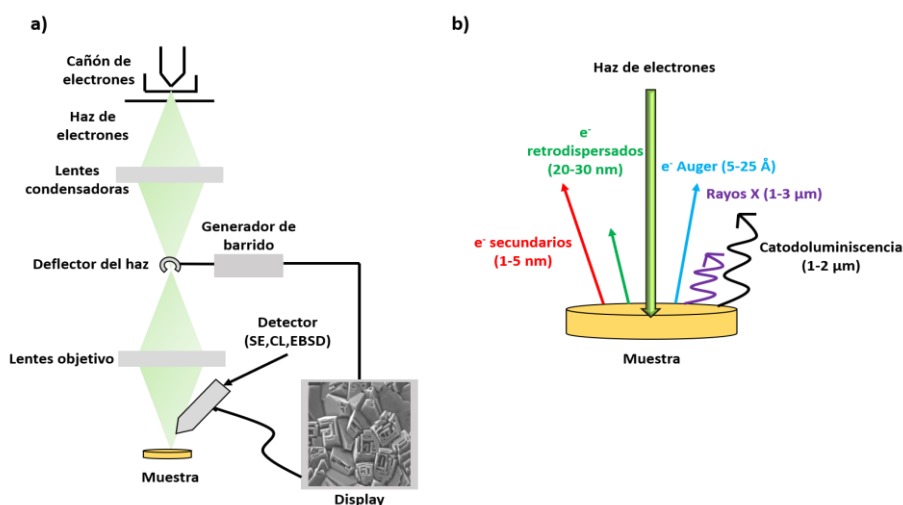


Figura 2.6. a) Esquema de las distintas partes que forman la columna de un microscopio de barrido SEM. b) Distintas señales producidas tras la interacción del haz de electrones con la muestra. Las flechas rectas representan la emisión de electrones mientras que las flechas onduladas hacen referencia a fotones. Se indica entre paréntesis la profundidad de penetración de la que se extrae cada señal.

En los equipos de SEM empleados en este trabajo se produce la extracción de los electrones a partir de un filamento de wolframio por efecto termoiónico en el cañón de electrones. Estos electrones son acelerados en el interior de la columna debido a una diferencia de potencial que se encuentra normalmente entre valores de 0.1 y 30 kV. Mediante las lentes condensadoras, se consigue enfocar el haz hasta adquirir el diámetro adecuado del orden de los nm, cuanto menor sea el diámetro del haz, mayor será la resolución alcanzada, estando limitada por el volumen de interacción. El deflector del haz que se encuentra a

continuación de las lentes condensadoras permite desviar el haz consiguiendo que éste barra la superficie de la muestra analizada.

Tal y como se ha comentado previamente, la señal de SE es la encargada de formar la imagen, por lo que estos electrones son acelerados hacia el detector que está formado por un centelleador que emite fotones cada vez que un electrón impacta en él. Estos fotones son recogidos por una guía de ondas y enviados a un fotomultiplicador, cuya función es amplificar y convertir la señal luminosa en señal eléctrica, siendo esta última la empleada para formar la imagen. Para evitar dispersiones del haz, el sistema empleado se encuentra en condiciones de alto vacío próximas a 10^{-6} - 10^{-7} torr.

Tal y como se ha mencionado previamente, la señal de electrones secundarios es la encargada de formar las imágenes, sin embargo, se pueden recoger otros múltiples fenómenos producto de la interacción de los electrones de alta energía con el material, tales como los electrones retrodispersados, rayos X o luminiscencia, entre otros. Dichos fenómenos de interacción se encuentran representados en la Figura 2.6.b).

En el desarrollo de esta tesis doctoral se han empleado tres microscopios de barrido diferentes: un Leica 440 Stereoscan, un FEI Inspect y un HITACHI S-2500, trabajando en todos los casos con un potencial de aceleración de electrones entre 10 y 25 kV e intensidades de corriente comprendidas entre los nanoamperios y los microamperios. Además, en el HITACHI S-2500 se ha trabajado con temperaturas comprendidas entre 100 y 300 K.

2.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM)

Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM; *Transmission Electron Microscopy*), se pueden obtener imágenes de alta resolución a partir del análisis de los electrones de alta energía que atraviesan la muestra. En este caso, los electrones son acelerados a través de una columna con una diferencia de potencial de entre 80-300 kV. La señal de los electrones difractados puede aprovecharse para obtener imágenes con contraste de difracción, teniendo una resolución muy superior a la que puede llegar a presentar un microscopio óptico o un SEM. Una de las principales ventajas que presenta esta técnica consiste en

la posibilidad de obtener tanto información del espacio real como del espacio recíproco [94]. Gracias a esto, se pueden obtener imágenes con resolución espacial del orden de Å o menores, lo que permite identificar ordenamientos atómicos, planos y defectos cristalinos. A partir de la difracción de electrones de área seleccionada (SAED), también es posible estudiar el espacio recíproco, y de esta manera obtener información sobre la estructura cristalina, y la orientación, entre otros. Los patrones de difracción se forman a partir de todos los haces de electrones difractados en los planos cristalográficos que cumplan la ley de Bragg (Ecuación 2.1). Esta ley requiere que dos veces la distancia entre planos (d) multiplicado por el seno del ángulo de incidencia (θ) sea múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación:

$$n\lambda e^- = 2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (2.1)$$

donde n es un número entero, λe^- es la longitud de onda asociada a los electrones incidentes, d_{hkl} es la distancia interplanar de planos con índices de Miller (h,k,l) y θ_{hkl} es el correspondiente ángulo de difracción.

Uno de los principales inconvenientes de esta técnica es la necesidad de preparación de la muestra, ya que el espesor de esta debe ser lo suficientemente pequeño para que los electrones puedan atravesarla. En el caso de las nanopartículas y nanoestructuras, al tener dimensiones de decenas de nanómetros, sólo es necesario dispersarlas en butanol en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos aproximadamente. A continuación, se depositan unas gotas de la dispersión sobre una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro, que se encuentra recubierta por una película de polivinil-formal, sobre la que está depositada una capa de carbono amorfo como soporte.

Para poder llevar a cabo medidas de HRTEM, es necesario que el cristal esté orientado a lo largo de un eje de zona que presente índices de Miller bajos, pudiéndose observar mediante estas condiciones los planos atómicos del cristal. La transformada de Fourier de una imagen de HRTEM contiene información similar a la de un patrón SAED, pudiendo llegar a observar patrones de la

estructura cristalina que no son evidentes de manera directa en una imagen de HRTEM.

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión presentadas en esta tesis se han realizado en el ICTS Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid y han sido realizadas en colaboración con el Dr. Julio Ramírez Castellanos del Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de CC. Químicas de la UCM. Se ha utilizado el microscopio JEOL JEM 3000F, que opera a una energía de 300 kV. Además, en este microscopio se han podido realizar medidas de EDS para llevar a cabo el análisis composicional de las muestras investigadas en el bloque II, empleando un detector Oxford INCA.

El procesamiento digital de las imágenes recogidas se ha realizado con el software *Digital Micrograph*, diseñado por Gatan Inc. Mediante este programa se pueden procesar las imágenes experimentales, mediante el empleo de transformadas de Fourier (FFT; *Fast Fourier Transform*), así como el filtrado y eliminación de ruido de estas, mediante la selección de los máximos de difracción de la FFT empleando máscaras.

2.2.3. Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS)

El estudio composicional se ha llevado a cabo mediante espectroscopía de dispersión de rayos-X (*EDX; Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) que se generan con el haz de electrones de un SEM o un TEM [95]. Esta técnica se basa en la detección de la energía de los fotones de rayos X que son emitidos por la muestra al ser esta bombardeada con los electrones procedentes del SEM. Dichos electrones excitan a otros electrones pertenecientes a las capas más internas de los átomos que componen la muestra, expulsándolos del átomo. Si los electrones excitados provienen de las capas atómicas profundas, estas quedan vacantes produciéndose una serie de desexcitaciones de otros electrones localizados en capas más externas, para devolver al átomo a su estado fundamental, tal y como se puede observar en la representación del proceso de la Figura 2.7. a) y b). Estas desexcitaciones dan lugar a la emisión de rayos X de energía muy definida y característica del elemento emisor lo que proporciona

información química del material. Con esta técnica se pueden realizar dos tipos de análisis:

- Por la energía de cada fotón, se puede determinar cuál es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- Por el número de fotones emitidos para cada energía, tras la correspondiente corrección de la señal, se puede determinar la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

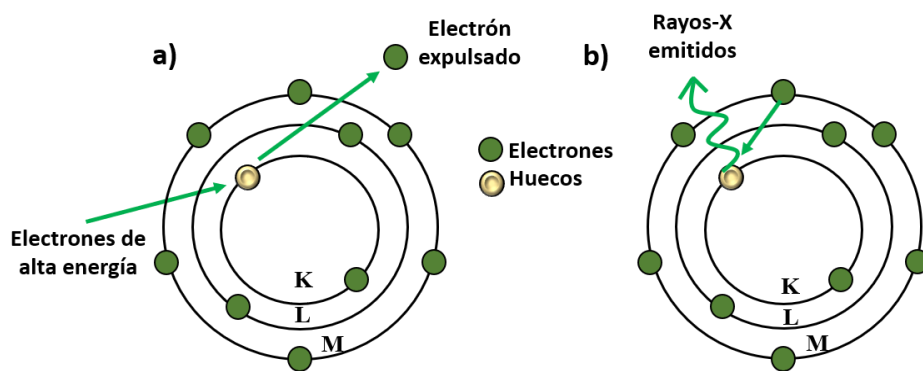


Figura 2.7. a) Proceso en el que un electrón incidente arranca un electrón de una capa atómica profunda dejando un hueco. b) Un electrón de una capa superior se relaja ocupando el hueco y liberando de esta manera un fotón de alta energía.

En este trabajo se ha utilizado un sistema de detección de rayos-X Bruker AXS 4010 acoplado a un microscopio SEM Leica 440 Stereoscan que tiene un detector XFlash 4010. Este detector a su vez está acoplado a un sistema de adquisición y análisis de datos. Además, mediante este sistema se aplican una serie de correcciones, conocidas comúnmente como ZAF, para compensar fenómenos relacionados con la sección eficaz de generación, dependiente del número atómico Z, así como fenómenos de absorción y fluorescencia de rayos-x. Para llevar a cabo un correcto análisis cuantitativo, también es necesario llevar a cabo la corrección de la radiación de fondo llamada “Bremsstrahlung”, producida como consecuencia de la deceleración de los electrones del haz al colisionar con la muestra. En la Figura 2.8 está representado el esquema del sistema de detección descrito anteriormente.

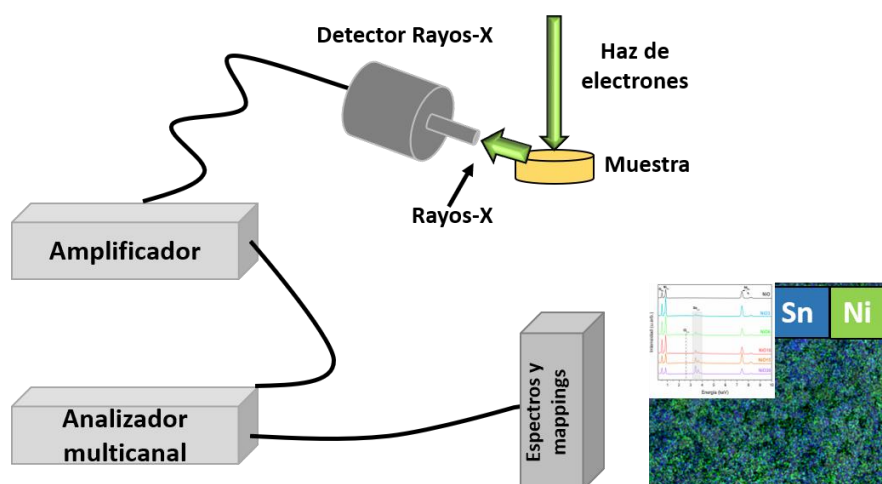


Figura 2.8. Esquema del sistema de detección de rayos X.

Aunque su principal limitación es que no permite cuantificar con precisión elementos con $Z < 11$, esta técnica, permite detectar la presencia de un elemento cuya concentración sea de partes por millón (ppm). Además, se puede sincronizar el barrido del SEM con el detector de Rayos-X y así formar mapas composicionales o *mappings* de los elementos químicos presentes en la muestra, dándonos información de su distribución espacial.

2.2.4. Difracción de electrones retrodispersados (EBSD)

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD; *Electron Backscattered Diffraction*), es una técnica empleada para la identificación de fases y orientaciones cristalinas, gracias a la información suministrada por las líneas de Kikuchi [96], que se generan por la intersección de los conos de difracción de los electrones retrodispersados con la pantalla de detección del sistema de EBSD.

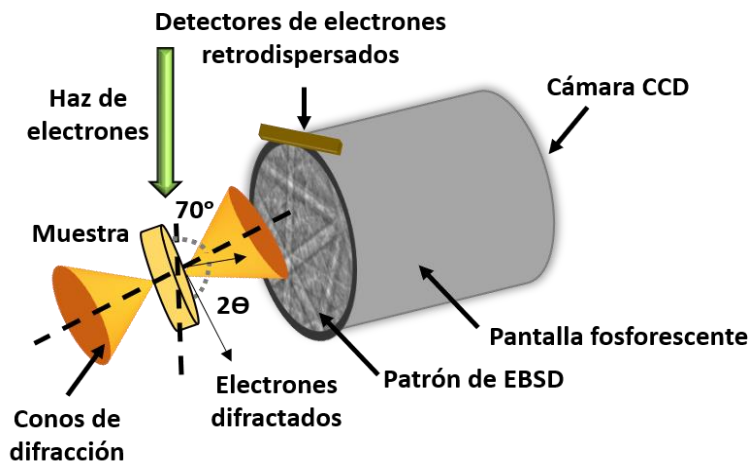


Figura 2.9. Esquema del sistema de detección empleado en el análisis de EBSD.

Esta técnica, no destructiva, se encuentra incorporada habitualmente en un SEM, y se utiliza una geometría mediante la que se hace incidir el haz de electrones con un ángulo de unos 70° respecto de la normal a la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados proceden del haz de electrones del SEM que han sido dispersados elásticamente cuando interaccionan con la muestra. Los electrones difractados por los planos de la red cristalina generan interferencias constructivas y destructivas, que dan lugar a conos de difracción cuyo eje estará orientado según la dirección normal al plano cristalino que lo genera. Este ángulo viene dado por la ley de Bragg (ver Ecuación 2.1). El sistema detecta por medio de una pantalla fosforescente y registra mediante una cámara CCD los patrones de Kikuchi, como consecuencia de las intersecciones de los conos con la pantalla. Dichos patrones de Kikuchi son característicos de cada material y orientación cristalina. El sistema empleado para la detección y análisis de EBSD, que se encuentra representado en la Figura 2.9, es un Bruker Quantax e Flash 1000 EBSD Detector.

Mediante el software de análisis QUANTAX CrystAlign es posible determinar la fase y la orientación cristalina de la muestra por medio de transformaciones de Hough [97] de los patrones formados en la pantalla fosforescente, comparados con las correspondientes transformaciones de patrones de EBSD simulados teóricamente. El programa, produce directamente

una figura de polos, en la que cada uno de ellos corresponde a un plano de difracción o punto de la red recíproca. A su vez, mediante la proyección estereográfica de la figura de polos, se puede deducir la orientación cristalina de la superficie, usando como eje de zona la dirección normal a la superficie de la muestra. Aquel polo que pase justo por el centro de la proyección estereográfica corresponderá con el plano paralelo a la superficie de la muestra.

Para el uso de esta técnica, es necesario que la muestra presente un elevado grado de cristalinidad, además de una superficie lo más lisa posible. Además, la aplicación actual de esta técnica en el análisis de la orientación cristalina de superficies similares a las observadas en esta Tesis doctoral o estructuras individuales de tamaño micro o nanométrico, no suele ser muy común, encontrando pocos trabajos en la literatura científica, por lo que su uso en las muestras de NiO investigadas en este trabajo, resulta muy novedoso.

2.2.5. Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de Rayos-X (XRD; *X-Ray Diffraction*) es una técnica de carácter estructural que permite obtener información del ordenamiento periódico de los átomos de la red cristalina de un sólido. El fundamento de esta técnica se basa en hacer incidir un haz monocromático de Rayos X sobre el material cristalino para producir la difracción de estos por los planos cristalinos de la muestra. La longitud de onda de los Rayos X debe ser similar al espaciado interplanar, obteniéndose difracción de estos en los planos atómicos cristalinos siguiendo la ley de Bragg, tal y como se observa en la Figura 2.10. Esta ley considera los cristales con una serie de planos superpuestos, de modo que cada uno de ellos actúa como un espejo semi-transparente haciendo que parte de los rayos X se reflejen y otra parte se transmitan siendo reflejados por los planos siguientes. La interferencia constructiva requiere que se cumpla la ley de Bragg, tal y como se muestra en la Ecuación 2.2:

$$n\lambda_{RX} = 2 d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (2.2)$$

donde n es un número entero, λ_{RX} es la longitud de onda de los rayos X incidentes, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ_{hkl} el ángulo de difracción correspondiente. Además de información cristalina, esta técnica puede aportar información acerca de las dimensiones del dominio cristalino de las muestras estudiadas y de las distorsiones presentes en la red. Cuando las dimensiones de las partículas se ven reducidas, los máximos de difracción tienden a ensancharse. El tamaño promedio de grano o dominio cristalino (D) puede ser calculado mediante la fórmula de Scherrer [98]:

$$D = \frac{K\lambda_{RX}}{B \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde K es una constante adimensional, denominada factor de forma con valores próximos a la unidad (en este trabajo se ha empleado un valor de 0.9), λ_{RX} es la longitud de onda difractada, B es la anchura a media altura (FWHM) del máximo de difracción que esté siendo analizado, y θ el ángulo de difracción de la familia de planos correspondientes.

Dicho estudio se ha llevado a cabo en el CAI de Difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid. Para ello se ha empleado el difractómetro *PANalytical X'PERT POWDER*, con unas condiciones de medida de 45 kV de tensión y 30 mA de intensidad empleando una configuración $\theta - 2\theta$ en incidencia normal. Los rayos-X difractados se recogen por medio de un contador electrónico que puede barrer ángulos alrededor de la muestra de prácticamente 180° . El sistema emplea un ánodo de Cu que emite rayos-X con una longitud de onda $\lambda_{RX} = 1.5404 \text{ \AA}$. Los difractogramas fueron recogidos para valores comprendidos entre $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, exceptuando el caso de las nanopartículas de NiO, tanto dopadas como sin dopar, que fueron recogidos entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con un tamaño de paso de $0,04^\circ$ y 5 seg/paso. Los resultados obtenidos fueron analizados empleando el software *X'Pert HighScore Plus* que permite la identificación de las fases presentes, así como el cálculo del tamaño promedio de grano (D).

2.2.6. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que aporta información estructural y composicional mediante el estudio de la luz dispersada de manera inelástica por el material, también conocida como dispersión Raman. Las interacciones con fonones de la red, las vibraciones moleculares, así como las excitaciones vibracionales de electrones o iones son algunos de los fenómenos que originan dichas dispersiones inelásticas, generadas tanto en sólidos cristalinos como amorfos [99].

Cuando la luz monocromática de energía $h\nu_0$ (normalmente de un láser) incide sobre el material, pueden ocurrir dos tipos de interacción: elástica o inelástica, tal y como se muestra en la Figura 2.11.

- Dispersión Rayleigh: el fotón incidente interacciona elásticamente con el material.
- Dispersión Raman: el fotón incidente interacciona inelásticamente con el material y se produce la creación de un fonón debido a que la energía del fotón dispersado es menor que la del fotón incidente, lo que implica que una cantidad de energía ha sido transferida al medio (proceso *Stokes*). También puede ocurrir lo contrario, y entonces el proceso involucra la aniquilación de un fonón de la red y se denomina proceso *Anti-Stokes*.

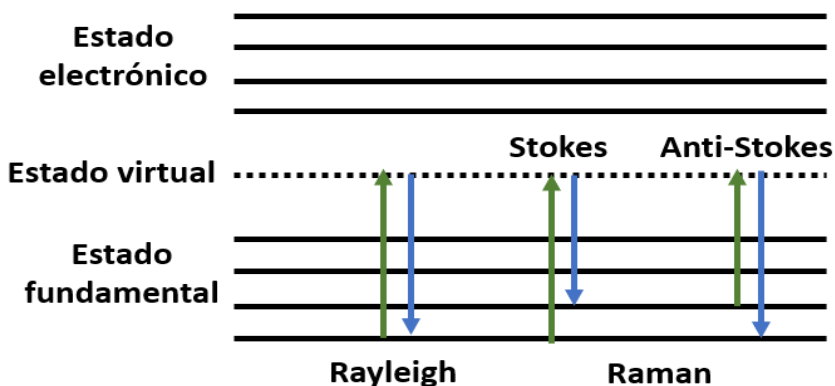


Figura 2.11. Diagrama de estados y niveles de energía implicados en el proceso Raman.

Puede darse el caso de que la energía de los fotones incidentes sea mayor que el intervalo de energías prohibida (E_g) del material que se está estudiando, lo cual podría alterar los procesos descritos previamente, ya que la luz en este caso sería fuertemente absorbida por el material.

Al utilizar luz polarizada para excitar la dispersión Raman existen efectos relacionados con la cristalinidad del material que influyen en el carácter anisótropo de la luz dispersada. Además, a medida que disminuye el tamaño de partícula se pueden observar desplazamientos y ensanchamientos de los modos vibracionales debido al confinamiento cuántico.

En este trabajo se ha empleado un Microscopio de Barrido Láser Confocal Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 equipado con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 633 nm (Rojo, Visible) y una profundidad de penetración entre 1-10 μm y un láser de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm (ultravioleta) y una profundidad de penetración entre 200-300 nm. El sistema experimental también dispone de una serie de filtros neutros para ajustar la intensidad de excitación y de esta forma poder evitar efectos térmicos. La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva y permite obtener información en volúmenes de dimensiones submicrométricas que vienen limitados por el diámetro del foco del láser, siendo este próximo a 2 μm y el tamaño de la apertura confocal (50-400 μm).

2.2.7. Catodoluminiscencia (CL)

La catodoluminiscencia (CL; *Cathodoluminescence*) es una técnica de caracterización no destructiva, basada en la emisión de fotones de un material excitado mediante un haz de electrones acelerados. Cuando estos electrones inciden sobre la muestra se crean miles de pares *electrón-hueco* en el volumen de interacción para los materiales y energías de haz utilizados, lo que permite excitar con mucha eficiencia prácticamente todos los centros de recombinación existentes en las muestras. Una parte de estos pares se recombinan mediante mecanismos radiativos, dando lugar a la emisión de fotones en el rango ultravioleta, visible o infrarrojo dependiendo de las características de las muestras analizadas. Los fotones emitidos por las muestras se recogen mediante un detector fotosensible en la región del espectro electromagnético deseada,

pudiendo registrar tanto espectros como imágenes cuando la catodoluminiscencia se obtiene en el microscopio electrónico de barrido.

Los mecanismos radiativos implicados en este proceso, recogidos en la Figura 2.12, pueden ser intrínsecos, mediante transiciones banda-banda, o extrínsecos a través de niveles energéticos dentro del intervalo de energías prohibidas, asociadas a defectos, impurezas o una combinación de ambos.

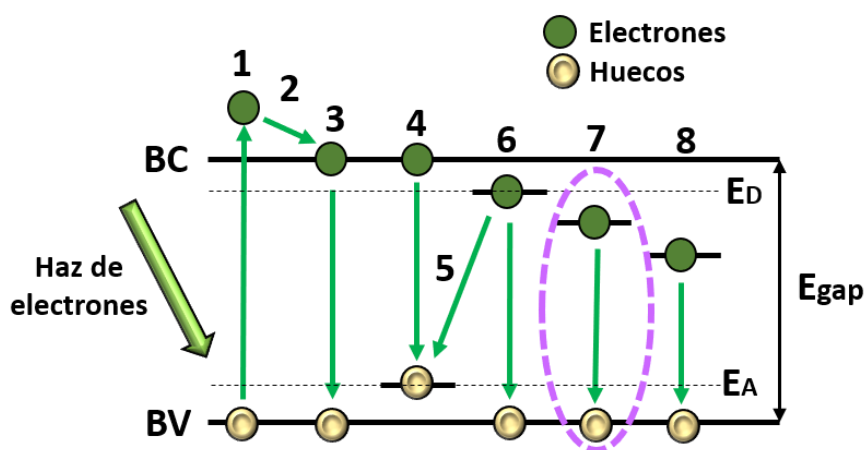


Figura 2.12. Esquema de los principales procesos involucrados para la generación de señales de CL: (1) Creación del par electrón-hueco, (2) Desexcitaciones no radiativas, (3) Transición banda-banda, (4) Transición de la banda de conducción a un nivel aceptor, (5) Transición de un nivel donador a un nivel aceptor, (6) Transición de un nivel donador a la banda de valencia, (7) Recombinación de un excitón, (8) Transición de un nivel profundo a la banda de valencia.

Dependiendo de la estructura de bandas del material se distinguen dos tipos de transiciones banda-banda: directa e indirecta. En la primera se produce una recombinación entre electrón y hueco, sin variación del momento, con la consiguiente emisión del fotón. En los procesos indirectos, se trata de una interacción electrón-hueco-fonón, donde la emisión del fonón resulta imprescindible para la conservación del momento, ya que en estos casos la transición se tiene que realizar entre estados electrónicos con momentos distintos. En general la eficiencia de la luminiscencia intrínseca o fundamental en materiales con una estructura de banda directa es mayor que la de aquellos que la tienen de tipo indirecto, en la que el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia no están en la misma vertical en el espacio

K. En este último tipo de materiales, la emisión extrínseca activada por impurezas y/u otras imperfecciones de la red suele ser la dominante.

La señal de CL depende de diversos factores, como pueden ser el tipo de muestra analizada, la intensidad del haz, la estructura cristalina, la densidad de defectos o la temperatura de la muestra. Esta última es un factor importante en la emisión de señal de CL. A temperatura ambiente, las transiciones radiativas compiten con las transiciones no radiativas en las que intervienen fonones. Al disminuir la temperatura, disminuye la contribución no radiativa de los fonones, de modo que, por lo general, los bandas de emisión de CL son más intensas y estrechas. Por esta razón, se dispone de un sistema de control de temperatura compuesto por una termoresistencia, un termopar y un circuito de enfriamiento mediante nitrógeno líquido y N₂ gas que permite trabajar en un rango de temperaturas entre 80 y 300 K.

El volumen del que procede la señal de CL depende de la región del material en la que los electrones del haz incidente disipen su energía, activando los distintos mecanismos radiativos. Por lo general, los fotones provienen de un volumen micrométrico cercano a la superficie cuya forma depende del número atómico del material (Z) y la energía del haz incidente. Para Z pequeños, el volumen de generación presenta forma de lágrima siendo aproximadamente esférico para 15 < Z < 40 y semiesférico para Z mayores. La dimensión vertical de este volumen se denomina rango de penetración o Rango de Gruen (R_G) y se puede calcular empleando la fórmula de Kanaya-Okayama [100].

$$R_G = \frac{0,0276A}{\rho Z^9} E_b^{\frac{5}{3}} (\mu\text{m}) \quad (2.4)$$

donde A es el peso atómico en g/mol, ρ es la densidad en g/cm³, Z es el número atómico y E_b es la energía del haz de electrones en keV.

El análisis espectral de la señal de CL permite identificar y estimar la distribución y concentración relativa de los diversos centros luminiscentes presentes en un material, así como estudiar su comportamiento al variar las condiciones de observación (densidad de excitación, temperatura, etc.).

Para realizar la adquisición de espectros de catodoluminiscencia se ha empleado un microscopio SEM Hitachi S-2500 equipado con una cámara CCD Hamamatsu PMA-12 que recoge la luz desde la cámara del SEM a través de una guía de luz en un rango de longitudes de onda desde 200 a 950 nm. El dispositivo está directamente comunicado con el software de adquisición de datos para su posterior análisis.

2.2.8. Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia (PL; *Photoluminescence*) se basa en la emisión de luz por un material empleando fotones como fuente de excitación. Esta señal, se produce cuando un par electrón-hueco fotogenerado se recombina de forma radiativa. Esta técnica es complementaria a la CL ya que también nos permite analizar recombinaciones tanto intrínsecas como extrínsecas de materiales semiconductores [101], aunque cabe destacar que en la señal de PL la energía de los fotones usados para excitar la muestra se consume para crear un único par electrón-hueco por cada fotón absorbido. De esta manera, se pueden estudiar las diferencias en la emisión de los centros luminiscentes producidas como consecuencia de la distinta fuente de excitación asociadas a cada técnica. La principal ventaja frente a la CL es la posibilidad de seleccionar la longitud de onda de excitación, lo que es una herramienta de gran utilidad para poder determinar el origen de algunas recombinaciones radiativas.

Tal y como se ha comentado previamente, la señal de PL se produce cuando el par *electrón-hueco* generado por cada fotón incidente se recombina de forma radiativa. Es necesario que el material estudiado sea capaz de absorber la luz incidente para que se pueda observar un espectro de PL, por lo que dicho espectro dependerá de la longitud de onda de excitación adecuada para cada centro luminiscente, siendo por tanto una técnica selectiva. La probabilidad de absorber luz será mayor cuando la longitud de onda de excitación tenga una energía superior al intervalo de energía prohibido (E_g) del material.

Los espectros de emisión con resolución espacial presentados en esta tesis han sido obtenidos en un Microscopio de Barrido Láser Confocal Horiba Jobin Yvon LabRam HR800, empleando un láser UV de He-Cd de $\lambda=325$ nm (3.81 eV). La luz emitida por la muestra se recoge por medio de una cámara CCD

Synapse 354308 en un rango de longitudes de onda comprendido entre 340 y 900 nm. Todos los espectros han sido medidos a temperatura ambiente.

2.2.9. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS; *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica no destructiva que proporciona información a nivel superficial, tanto cualitativa como cuantitativa, de los estados electrónicos ocupados del material, y los entornos químicos y estados de oxidación de los elementos presentes en la muestra. Mediante esta técnica la muestra es iluminada con luz monocromática, que puede ser generada de diversas formas como lámparas de descarga de gas, fuentes de rayos-X o por radiación sincrotrón, generando de esta forma la emisión de electrones por efecto fotoeléctrico [102]. La técnica de XPS es muy sensible a la superficie debido a que los fotoelectrones tienen muy poco recorrido libre, de modo que la información recogida está en el rango de nm o incluso de Å.

Un electrón que se encuentre ligado a un nivel atómico puede abandonar la muestra en forma de fotoelectrón como consecuencia de que la muestra absorbe un fotón con suficiente energía. La energía cinética de estos fotoelectrones (E_k) viene dada por la diferencia entre la energía del fotón incidente (E_v) y su energía de enlace (E_b), debiendo tener en cuenta además la función de trabajo del espectrómetro empleado (Φ), según la Ecuación 2.5.

$$E_k = E_v - E_b - \Phi \quad (2.5)$$

Habitualmente se emplea como referencia de energía el nivel de Fermi (E_F) en vez del nivel de vacío, por lo que la ecuación anterior queda simplificada de la siguiente manera:

$$E_k = E_v - E_b \quad (2.6)$$

Es importante tener en cuenta los efectos asociados a esta técnica como son el desplazamiento químico (*chemical shift*) y el acoplamiento espín-órbita, que se detallan a continuación.

- Desplazamiento químico o “*Chemical Shift*”: cuando un fotoelectrón emitido deja un hueco en la banda de valencia, este es parcialmente

apantallado por el resto de los electrones. Cuando los electrones de valencia están parcialmente transferidos a un átomo más electronegativo (como es el caso del oxígeno en el caso de los óxidos metálicos), la atracción del núcleo hacia los fotoelectrones es mayor, y por lo tanto los electrones son expulsados con una energía cinética E_k menor, incrementándose la energía de enlace E_b . Este es el efecto conocido como desplazamiento químico y mediante el cual se puede determinar el estado de oxidación de los elementos presentes en una muestra. Para ello es necesario precisar de una buena base de datos, como es la del NIST [103] en la que se encuentra recogida información relacionada a los desplazamientos de un gran número de compuestos químicos.

- Acoplamiento espín-órbita: se produce un desdoblamiento de líneas debido al acoplamiento espín-órbita en orbitales p, d o f. En el NiO, los electrones fotoemitidos por el Ni provienen principalmente del orbital 2p ($L=1$), que inicialmente se encuentra lleno, y cuyo momento angular es cero. Al dejar un hueco el espín resultante es distinto de cero produciendo un desdoblamiento en las líneas debido a las componentes $J=L\pm S$ correspondientes a un alineamiento paralelo o antiparalelo del momento angular y el espín. Esto da lugar a un doblete 3p_{3/2} y 3p_{1/2} cuando J toma los valores 3/2 y 1/2 respectivamente. Además, la relación de intensidad observada experimentalmente para orbitales p es aproximadamente de 2:1.

El proceso de fotoemisión de los electrones, compite con dos procesos de relajación que se encuentran representados en la Figura 2.13. En el primer caso (Figura 2.13.a)), puede ocurrir la emisión de un fotón cuando el hueco producido es ocupado por un electrón que procede de un subnivel superior (Fluorescencia). Otro posible proceso de relajación es el decaimiento Auger (Figura 2.13.b)), que se produce cuando la diferencia de energía entre el hueco profundo y el electrón de un nivel superior que lo llena es transferido a otro electrón, denominado electrón Auger, que es emitido al exterior del átomo.

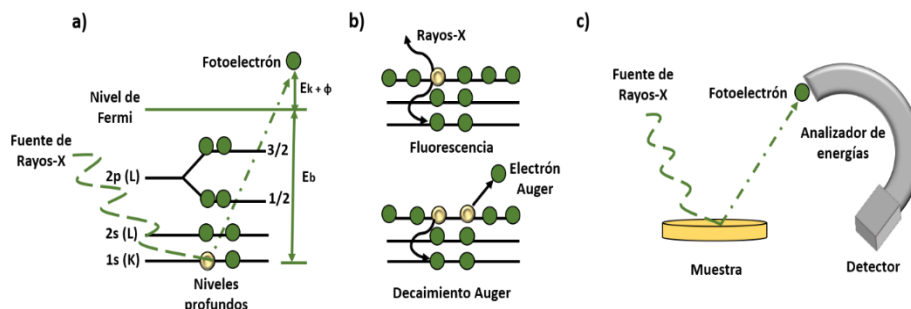


Figura 2.13. a) Proceso de creación de un hueco profundo y fotoemisión de un electrón, b) Relajación tras la creación de un hueco profundo, c) Esquema del sistema experimental de XPS.

Los experimentos de XPS presentados en este trabajo, han sido llevados a cabo en las líneas ESCA Microscopy y BACH de las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra en Trieste (Italia). La principal ventaja del empleo de radiación sincrotrón es la posibilidad de poder seleccionar la energía de la radiación que puede ir desde el IR hasta rayos-X de alta energía, además de un alto flujo del orden de 10^{10} - 10^{12} f/s (fotones por segundo). El esquema experimental de detección está representado en la Figura 2.13.c). En la línea ESCA Microscopy se ha trabajado con una energía de 650 eV, con un sistema capaz de obtener imágenes de XPS y espectros de forma local con resolución espacial de aproximadamente 200 nm y una resolución espectral de 200 meV. En la línea BACH, los espectros de fotoemisión (XPS) fueron adquiridos con una energía de 640 eV empleando un analizador Scienta R3000 en geometría de emisión normal y con una resolución espectral de 200 meV.

2.2.10. Caracterización magnética

Los magnetómetros SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) son dispositivos que miden con una elevada resolución variaciones en el flujo magnético, y se basan en el principio físico del efecto Josephson [104]. Estos dispositivos están formados por un anillo superconductor, existiendo dos tipos de SQUID en función de cuantas uniones Josephson presenten: los SQUID AC que sólo presentan una unión, o los SQUID DC que pueden presentar dos o más, siendo estos mucho más sensibles que los primeros. El principio físico se basa en la cuantización del flujo magnético, por lo que el

sistema empleado se basa en la detección de cambios en el flujo magnético. Estos cambios pueden ser empleados para medir alguna otra propiedad física relacionada con el flujo tales como corriente, voltaje, campo o susceptibilidad magnética entre otras.

Las medidas magnéticas llevadas a cabo en este trabajo de investigación han sido realizadas por el Dr. Julio Romero en el CAI de Tecnologías Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, trabajando a temperaturas de 298 K y 5 K y aplicando un campo magnético de 5 T.

2.2.11. Caracterización textural

La caracterización textural de las muestras investigadas en el bloque II se ha realizado durante una estancia predoctoral en la *Nanyang Technological University*, Singapur, bajo la supervisión de la Prof. Pooi See Lee.

Adsorción física N₂

La caracterización textural de las nanoestructuras de NiO empleadas en esta Tesis doctoral se ha llevado a cabo mediante la determinación del área superficial, el volumen de poro y el tamaño promedio de poro, analizando la adsorción física de N₂ a 77 K. Para cada experimento realizado se emplearon entre 70 y 100 mg dependiendo de la muestra. Antes de comenzar el experimento todas las muestras fueron desgasificadas a 80 °C durante toda una noche con el fin de eliminar humedad o posibles especies adsorbidas.

Los experimentos consisten en la obtención de isothermas de adsorción mediante la determinación del volumen adsorbido por cada una de las muestras a distintas presiones relativas. Para ello, se introducen sucesivamente cargas de N₂ y se deja el tiempo necesario hasta que se alcance el equilibrio, cada isoterma se construye punto a punto en el rango de presiones correspondiente. Dependiendo del parámetro textural a estudiar, se han empleado diferentes ecuaciones aplicadas a las isothermas de adsorción-desorción tal y como se muestra a continuación.

Área superficial

El método más ampliamente empleado para la determinación del área superficial es el que se aplica mediante la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [105]. Este método se basa en el cálculo de la cantidad de moléculas de adsorbato (N_2) que se adsorben en una monocapa del sólido a analizar, y por tanto se determina el área superficial. Cuando se pone en contacto el gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión a la que se encuentre el gas y de la temperatura. Por tanto, la relación entre las moléculas adsorbidas y la presión (empleando una temperatura constante), puede ser recogida en forma de isoterma de adsorción. Para la obtención del área superficial, por lo tanto, se emplea una expresión linealizada de la Ecuación de BET tal y como se muestra a continuación:

$$\frac{X}{(1-X)V} = \frac{1}{CV_{mon}} + \frac{C-1}{CV_{mon}}X \quad (2.7)$$

Donde X hace referencia a la presión relativa P/P^0 , V es la cantidad de gas necesario para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a una presión P , P^0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C está relacionado con el calor de adsorción para la primera capa adsorbida. La representación de X frente a $\frac{X}{(1-X)V}$ da lugar a una línea recta en un rango determinado de presiones, que permite conocer el volumen de una monocapa, y a partir de esta y la superficie ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, se calcula el área superficial específica empleando la siguiente Ecuación 2.8:

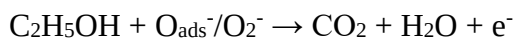
$$S_{BET} = V_{mon}\sigma N_A \quad (2.8)$$

donde σ es el área ocupada por una molécula de adsorbato en la superficie de un sólido (0.162 nm^2 para el caso de N_2 a 77 K) y N_A es el número de Avogadro.

2.2.12. Sistema de detección de gases

En el bloque I se ha llevado a cabo una prueba de concepto que se basa en la detección de etanol, para comprobar la aplicabilidad de las muestras investigadas en este trabajo de investigación como sensores de gases. El sistema experimental empleado para su medida se muestra en la Figura 2.14 y ha sido diseñado por el Dr. Javier Bartolomé, miembro del grupo FINE-UCM. El sistema está equipado por ocho válvulas con el fin de controlar el flujo de gas. Las medidas de resistencia llevadas a cabo en este apartado se pueden dividir en dos etapas fundamentalmente:

1. Una corriente de aire se introduce en el sistema durante 1200 segundos. Durante este proceso, especies oxigenadas como O_{ads}^-/O_2^- son adsorbidas sobre la superficie de las pastillas de NiO y NiO dopadas con Sn.
2. Una corriente mezcla de aire y etanol se introduce en la cámara, donde las especies de oxígeno adsorbidas en el proceso anterior reaccionan con el etanol siguiendo de manera general la siguiente reacción:



Una vez que ha terminado la segunda etapa, se deja que el sistema se vuelva a estabilizar cerrando la corriente de etanol durante 600 segundos, transcurrido este tiempo, un nuevo ciclo de sensado comienza de nuevo.

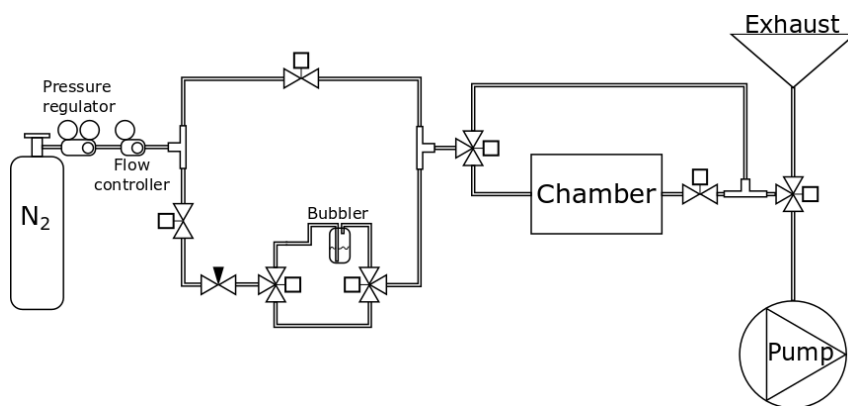


Figura 2.14. Sistema experimental empleado para la detección de etanol.

2.2.13. Caracterización electroquímica

2.2.13.1 Celdas electroquímicas

Las reacciones electroquímicas implican procesos de transferencia de carga (intercambio de electrones) en una interfase electrodo-disolución, a diferencia de las reacciones químicas de oxidación-reducción, donde el intercambio electrónico se lleva a cabo en el seno de una disolución entre un oxidante y un reductor [106]. Estas reacciones están gobernadas por la Ley de Faraday, es decir, la corriente es proporcional al grado de extensión con que se produce la reacción electroquímica. Estos procesos son heterogéneos ya que intervienen dos fases, la primera de ellas una disolución que contiene un electrolito que proporciona una alta conductividad eléctrica, y la otra de ellas es un electrodo, que casi siempre es sólido. Entre ellas, se forma una doble capa eléctrica formada en la superficie del electrodo como resultado de un potencial aplicado. Para poder realizar un experimento electroquímico hay que emplear una célula electroquímica, en la que por lo menos hay dos electrodos sumergidos en la disolución electrolítica. Normalmente existe una diferencia de potencial medible entre los dos electrodos que se denomina potencial de célula. En una célula electroquímica, durante el paso de corriente, se genera un potencial iR_s , denominado caída óhmica, que contribuye al potencial aplicado al electrodo. Ese potencial depende de la magnitud de la corriente y de la resistencia de la disolución. La diferencia de potencial (V) viene dada por la expresión:

$$V = E_W - E_{ref} + iR_s = \Delta E + iR_s \quad (2.9)$$

donde E_W es el potencial del electrodo de trabajo y E_{ref} es el potencial del electrodo de referencia. Si se trabaja con disoluciones con elevada resistencia o se registran intensidades altas, el término iR_s , puede llegar a ser muy elevado, teniendo además un valor difícilmente calculable. Esto origina incertidumbre en cuanto al verdadero potencial aplicado al electrodo. Por esta razón, es aconsejable usar siempre un montaje de tres electrodos. En esta Tesis doctoral, por tanto, se ha empleado una célula electroquímica formada por tres electrodos tal y como se muestra en la Figura 2.15.

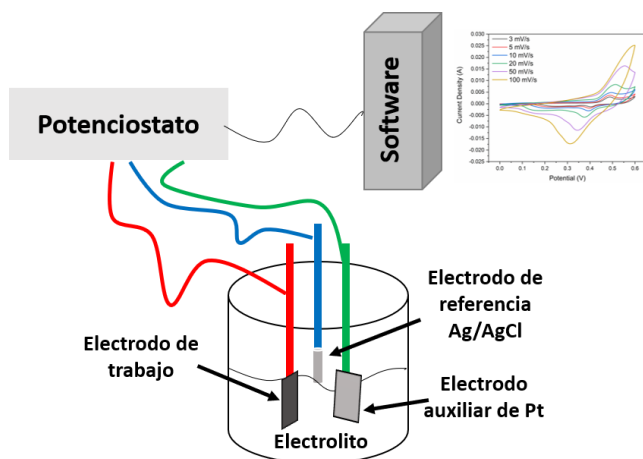


Figura 2.15. Sistema experimental empleado para las medidas electroquímicas compuesto por tres electrodos sumergidos en un electrolito. Los electrodos son conectados a un potencióstato.

El electrodo de interés donde ocurre la reacción electroquímica que se estudia se denomina electrodo de trabajo. Además, se necesita un electrodo cuyo potencial sea independiente de la composición de la disolución, denominado electrodo de referencia, cuya función es controlar el potencial del electrodo de trabajo. En este caso, el electrodo de referencia empleado ha sido el de Ag/AgCl. Finalmente, el electrodo auxiliar empleado ha sido de Pt. En este montaje, la corriente pasa entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y electrodo de trabajo es estabilizada automáticamente mediante un potencióstato. El electrodo en el que ocurren las reducciones es el cátodo y el electrodo en el que se producen las oxidaciones es el ánodo. Análogamente, la corriente en la que los electrones se intercambian desde el electrodo hasta una especie en disolución se denomina corriente catódica, mientras que el flujo de electrones desde una especie en disolución al electrodo proporciona una corriente anódica.

Para llevar a cabo la preparación de los electrodos, se prepararon mezclas que contenían el material que se desea analizar (nanopartículas en este caso), carbón activo, cuya función es incrementar la conductividad eléctrica, y fluoruro de polivinilideno que actúa como agente de unión. El ratio empleado, fue 75:15:10, respectivamente, para todos los casos, obteniendo una mezcla final de 20 mg. Una vez pesadas todas las cantidades, se añaden unas gotas de etanol y se mantiene la mezcla en constante agitación hasta que se forma una

pasta que posteriormente es depositada en un sustrato de Ni *foam* de dimensiones $1 \times 2 \text{ cm}^2$ que actúa como colector de corriente. Finalmente, los electrodos se secan durante toda una noche en un horno de vacío a 80°C . La masa exacta del material activo depositada en el sustrato es un parámetro muy importante, por ello hay que pesar los sustratos antes y después de haber depositado la mezcla, con el fin de conocer la cantidad exacta de material activo presente.

La caracterización electroquímica que se presenta a continuación ha sido realizada en la *Nanyang Technological University* de Singapur, durante una estancia predoctoral de tres meses bajo la supervisión de la Prof. Pooi See Lee, empleando un potenciostato Autolab PGSTAT 30, una célula electroquímica como la descrita anteriormente, y una disolución 2M KOH como electrolito.

2.2.13.2. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV; *Cyclic Voltammetry*) es una de las técnicas más empleadas en el campo de la electroquímica ya que permite obtener información acerca de procesos redox, mecanismos de reacción o propiedades electrolíticas, entre otras, de una gran variedad de materiales [107].

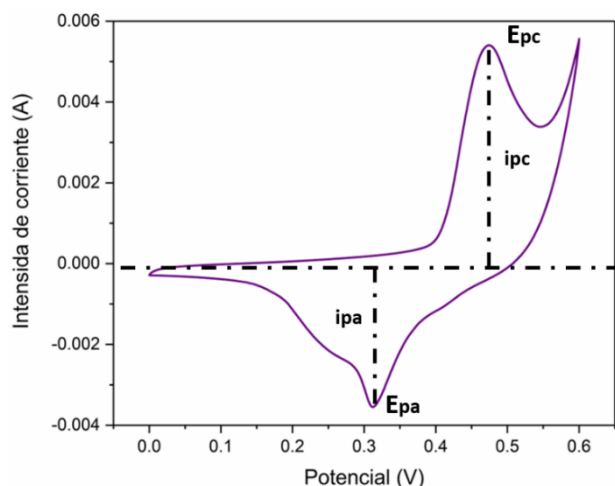


Figura 2.16. Voltamperograma característico de la presencia de procesos faradaicos en el que se observan picos correspondientes a los procesos catódicos y anódicos que se dan en la superficie del electrodo.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial a un electrodo de trabajo en sentido directo y en sentido inverso, y analizar la variación de corriente producida. En la Figura 2.16 se muestra la forma típica que presenta un voltamperograma. Las variables importantes son el potencial pico catódico (E_{pc}), el potencial pico anódico (E_{pa}), la corriente pico catódica (i_{pc}) y la corriente pico anódica (i_{pa}).

En caso de estar ante un mecanismo de doble capa eléctrica, el voltamperograma suele presentar una forma rectangular. Por otra parte, si ocurren procesos pseudocapacitivos, en el voltamperograma aparecerán picos anchos a determinados voltajes debidos a la presencia de pares redox. Cuando nos encontramos ante una reacción reversible las corrientes pico anódica y catódica son aproximadamente iguales en valor absoluto, pero de signo opuesto y la diferencia de los potenciales de pico, ΔE_p viene dada por la expresión:

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| - \frac{0.0592}{n} \quad (2.10)$$

donde n es el número de electrones que participan en la semirreacción.

Comúnmente, esta técnica es empleada para el análisis de las corrientes anódica y catódica de la especie presente en el electrodo de trabajo, así como para detectar posibles contribuciones pseudocapacitivas, pero a través del análisis del área bajo la curva de un voltamperograma se puede hacer una estimación de la capacitancia de los electrodos (C_s), parámetro esencial en el estudio de supercapacitores, empleando la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{Q}{m\Delta V} \quad (\text{F/g}) \quad (2.11)$$

donde Q representa el área bajo la curva del voltamperograma, m es la masa del material activo presente en el electrodo de trabajo y ΔV es la ventana de potencial que se ha empleado para la obtención del voltamperograma.

2.2.13.3. Cronopotenciometría

Estas medidas, conocidas también como medidas galvanostáticas, (*GCD*; *Galvanostatic Charge-Discharge*) consisten en aplicar sobre el electrodo de trabajo una intensidad de corriente (i) constante en procesos de carga y descarga y registrar la variación de voltaje (ΔV) en función del tiempo (t) [108]. El perfil carga-descarga característico de un supercondensador de doble capa eléctrica es triangular tal y como se muestra en la Figura 2.17. Sin embargo, es frecuente observar desviaciones las cuales suelen estar atribuidas a la presencia de fenómenos de óxido-reducción, y, por tanto, estar relacionadas con procesos pseudocapacitivos.

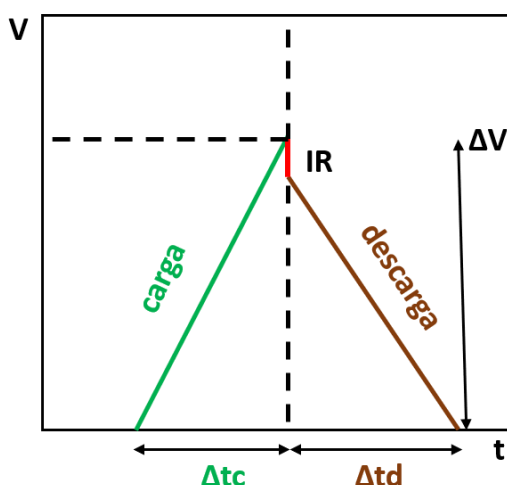


Figura 2.17. Perfil carga-descarga característico de un condensador que presenta procesos faradaicos.

Esta técnica es la más adecuada y precisa para llevar a cabo el cálculo de la capacidad específica de un supercondensador [109]. A partir de esta representación se puede calcular la capacidad específica (C_S) mediante la siguiente expresión:

$$C_S = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \quad (\text{F/g}) \quad (2.12)$$

donde i representa la corriente constante aplicada durante el proceso carga-descarga, Δt es el tiempo en la descarga, m es la masa del material activo presente en el electrodo y ΔV es la ventana de voltaje asociada con la descarga.

Además, existen otros dos parámetros esenciales para el análisis de los supercondensadores electroquímicos, como son la potencia y la densidad de energía, que pueden ser calculados mediante las siguientes expresiones:

$$P = \frac{i\Delta V}{m} \left(\frac{W}{Kg} \right) \quad (2.13)$$

$$E = \frac{Pxt}{\Delta V} \left(\frac{Wh}{Kg} \right) \quad (2.14)$$

donde i representa la intensidad de corriente constante que se ha aplicado durante los ciclos de carga-descarga, m es la masa del material activo, ΔV es la diferencia entre el voltaje al final de la carga y al final de la descarga, y t es el tiempo de descarga.

Finalmente, otro parámetro determinante a la hora de evaluar las propiedades de un supercapacitor es la eficiencia del dispositivo (ε) que también puede ser calculada mediante los ciclos galvanostáticos usando la siguiente expresión:

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \quad (2.15)$$

donde Δt_d hace referencia a el tiempo de descarga y Δt_c a el tiempo de carga.

3. Crecimiento y caracterización de NiO micro y nanoestructurado

El objetivo de este capítulo es estudiar muestras de NiO crecidas mediante tratamientos térmicos empleando como material precursor Ni metálico . Se ha estudiado el efecto de la temperatura de tratamiento en la morfología y estructura cristalina de las muestras de NiO mediante las técnicas de XRD, EBSD, FIB, SEM y espectroscopía Raman. La composición química ha sido estudiada mediante EDS mientras que la estructura electrónica ha sido estudiada mediante XPS en las instalaciones de radiación sincrotrón Elettra de Trieste (Italia). Se ha realizado un estudio de las propiedades magnéticas de las muestras mediante magnetometría SQUID y las propiedades luminiscentes han sido estudiadas mediante CL y PL. Finalmente, se ha evaluado el fundamento de las muestras de NiO para el sensado de gases.

3.1. Crecimiento de NiO micro y nanoestructurado

Para la fabricación de las muestras de NiO puro se ha empleado como material precursor polvo de Ni metálico que ha sido previamente compactado en forma de pastillas de 5 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Los tratamientos térmicos se han llevado a cabo empleando una atmósfera controlada de argón (1.6 l/min) en un rango de temperaturas comprendidas entre 800 y 1500 °C, con el objetivo de estudiar la evolución de las muestras y encontrar la ventana de

síntesis óptima de estas muestras cerámicas de NiO. El procedimiento experimental llevado a cabo ha sido descrito detalladamente en el capítulo 2.

3.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional

En este apartado se van a describir las principales características estructurales, morfológicas y composicionales de muestras cerámicas de NiO con el principal objetivo de estudiar la influencia de la temperatura y duración de los tratamientos térmicos en dichas propiedades. Para ello, se han realizado medidas de XRD, SEM, EDS, EBSD y Espectroscopía Raman.

3.2.1. Caracterización mediante XRD

Mediante la técnica de XRD se ha estudiado la estructura cristalina de las muestras sinterizadas en este capítulo en forma de pastillas. Los patrones XRD obtenidos para todas las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas pueden indexarse con la estructura cristalina cúbica característica del NiO, con grupo espacial $Fm3m$ y parámetros de red $a=b=c=4.177 \text{ \AA}$ (JCPDS 65-5745). En la Figura 3.1.a), se muestran los máximos de difracción para cada una de las temperaturas estudiadas representados en escala logarítmica, todas las muestras presentan un alto grado de cristalinidad. Sin embargo, aparecen unas débiles contribuciones centradas en 39 , 44.5 y 51.8° , marcadas en la Figura 3.1.a), correspondientes a la presencia de Ni metálico para las muestras tratadas a 1000 , 1100 y 1200°C . La Tabla 3.1 recoge los parámetros de red calculados mediante un refinamiento de Rietveld llevado a cabo con el software X'Pert HighScore Plus, observando como los parámetros de red calculados para todas las muestras tratadas se encuentran en acuerdo con los reportados previamente por diversos autores ($4.17 \text{ \AA}$) [14, 110].

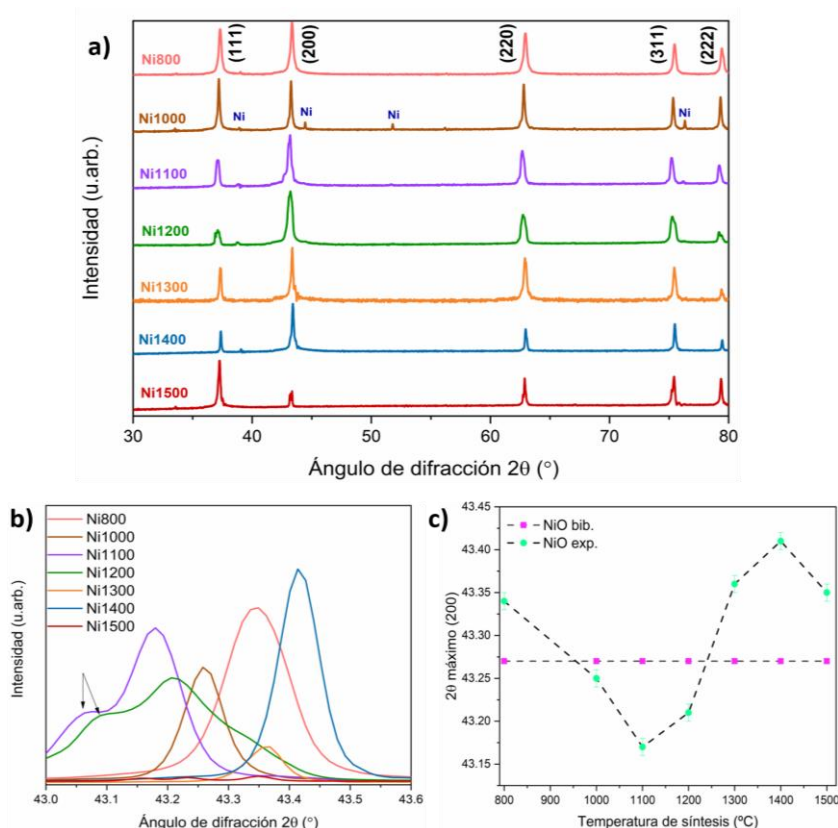


Figura 3.1. a) Patrones de XRD obtenidos para las muestras sinterizadas en este capítulo. b) Ampliación de la región correspondiente al máximo (200) donde se observa un desplazamiento variable y un desdoblamiento para las muestras Ni1100 y Ni1200. c) Evolución de la posición del máximo (200) con la temperatura de síntesis.

Además, en los difractogramas de la Figura 3.1.a) se pueden observar efectos de texturización en función de la temperatura empleada durante los tratamientos. Los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220) son los dominantes en los difractogramas de las muestras tratadas a 800 y 1000 °C. Sin embargo, para las muestras tratadas a temperaturas superiores a 1000 °C, domina el pico correspondiente al plano (200), aumentando además su intensidad relativa con el aumento de la temperatura hasta alcanzar los 1400 °C. Al aumentar la temperatura de sinterizado hasta los 1500 °C la intensidad relativa correspondiente a la reflexión (200) disminuye drásticamente, casi desapareciendo y el máximo de difracción correspondiente al plano (111) se convierte en el dominante.

Tabla 3.2. Parámetros de red experimentales, calculados mediante el refinamiento Rietveld para las muestras cerámicas de NiO.

Muestra	a=b=c (Å) _{exp.}
Ni800	4.17±0.01
Ni1000	4.18±0.01
Ni1100	4.18±0.01
Ni1200	4.18±0.01
Ni1300	4.18±0.01
Ni1400	4.18±0.01
Ni1500	4.18±0.01

En la Figura 3.1.b) está representada una ampliación del máximo de difracción correspondiente al plano (200) para las muestras tratadas a diferentes temperaturas. Aparte de la variación de la intensidad relativa correspondiente al plano (200), casi inapreciable en el caso de la muestra tratada a 1500 °C, se observa un desplazamiento significativo de este máximo a menores ángulos en las muestras tratadas a 1000, 1100 y 1200 °C, posiblemente debido a los fenómenos de deformación de la red generados durante los distintos tratamientos térmicos realizados. Sin embargo, para las muestras tratadas a 1300, 1400 y 1500 °C, se observa un comportamiento opuesto, con desplazamientos hacia mayores ángulos. Además, dichos desplazamientos, observados en todas las muestras, ocurren para todos los máximos de difracción. En la Figura 3.1.b), se puede observar como para el caso de las muestras crecidas a 1100 y 1200 °C, el máximo de difracción correspondiente al plano (200) presenta un hombro a menores ángulos, bien es cierto que este hombro también se ha observado en el máximo de difracción (220), siendo mucho más pronunciado en el plano (200), pico predominante en todos los difractogramas a excepción del correspondiente a la muestra Ni1500.

La posición del máximo de difracción correspondiente a los planos (200) se desplaza de modo continuo a menores ángulos, para las muestras sinterizadas entre 800 °C y 1100 °C, para posteriormente desplazarse a mayores ángulos, para las muestras tratadas entre 1100 °C y 1400 °C. Como resumen, en la Figura

3.1.c) se encuentra representada la posición del máximo de difracción correspondiente al plano (200) en función de la temperatura de síntesis, observando las tendencias mencionadas anteriormente, posiblemente relacionadas con tensiones de signo variable. También es reseñable que el máximo de difracción correspondiente al plano (200) para el caso de las muestras tratadas a 1300 y 1500 °C, apenas sufre variación. Además, el máximo de difracción correspondiente al plano (200) para la muestra crecida a 1400 °C, es el que se encuentra localizado a mayores ángulos en comparación con el resto de las muestras.

3.2.2. Caracterización morfológica mediante SEM

A continuación, se muestran los resultados más relevantes de la caracterización morfológica de las muestras de NiO realizada mediante microscopía SEM. Los diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo durante 10 horas han dado lugar al crecimiento de micro y nanoestructuras con morfologías y dimensiones variables. A medida que aumenta la temperatura de síntesis, se observa como el color de las pastillas evoluciona de verde a negro, lo cual puede relacionarse con un cambio en la estequiometría del NiO, tal y como ha sido reportado con anterioridad, debido al aumento de vacantes de Ni. Puesto que por debajo de los 800 °C no se observan efectos de sinterizado ni cambios interesantes en la superficie de las muestras, se van a mostrar las imágenes SEM correspondientes al rango de temperaturas entre 800 y 1500 °C, correspondiendo este rango con los difractogramas de rayos X que han sido presentados en la Figura 3.1.a).

En las muestras tratadas a 800 °C se pueden encontrar dos morfologías distintas en función de la cara de la pastilla que analicemos. En la Figura 3.2.a), que corresponde a la parte superior de la pastilla en contacto con el flujo de Ar durante el tratamiento, se puede observar que la muestra está formada por aglomerados de microgranos esféricos en la mayoría de los casos con diámetros por debajo de las 15 μm , que a su vez están formados por granos de menor tamaño. Sin embargo, analizando la parte inferior de la pastilla, no expuesta al flujo de Ar, se observa la presencia de microvarillas con longitudes comprendidas entre 5 y 10 μm y una baja relación de aspecto, tal y como se

muestra en la Figura 3.2.b). La muestra crecida a 900 °C, no mostrada aquí, presenta características muy similares a las observadas para la muestra Ni800, tanto morfológicas como estructurales, por lo que no se ha incluido en la presentación de resultados.

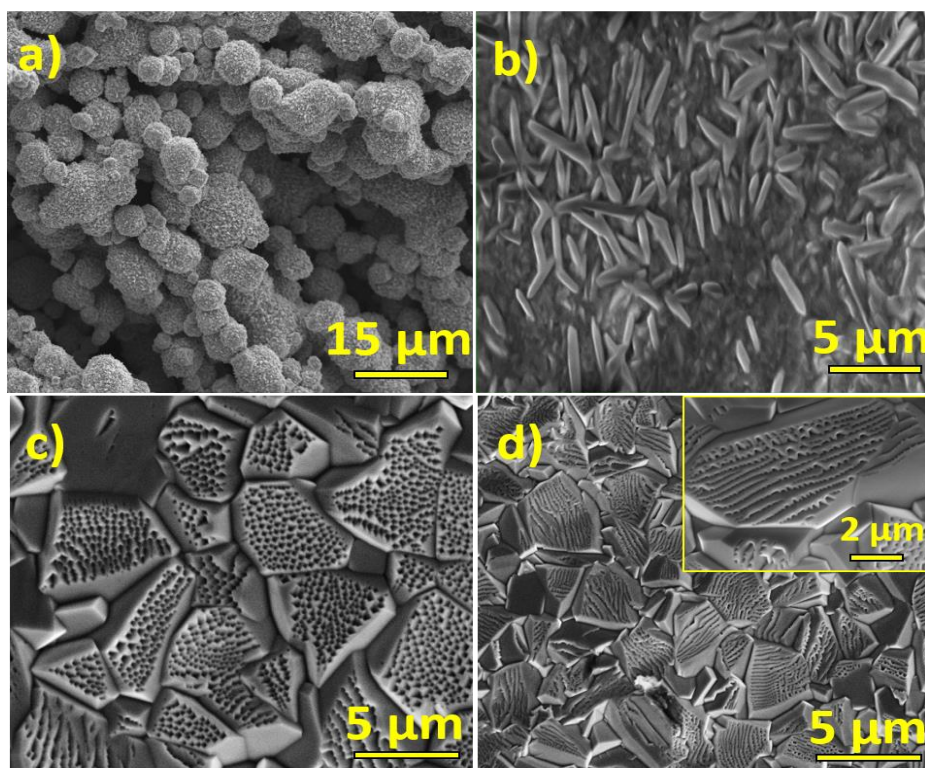


Figura 3.2. Imágenes SEM de las muestras Ni800 y Ni1000. a) Superficie de la pastilla correspondiente a la muestra Ni800. b) Parte inferior de la pastilla correspondiente a la muestra Ni800. c) Morfología observada en la superficie de la muestra Ni1000 con microcristales cubiertos por huecos ordenados. d) Microcristales con textura escalonada observados en la superficie de la muestra Ni1000.

El incremento de la temperatura hasta 1000 °C conduce al crecimiento de microcristales con dimensiones en torno a 5 μm en la cara superior de la pastilla expuesta al flujo de Ar. Como se puede observar en la Figura 3.2.c), la superficie de la mayoría de estos cristales aparece cubierta por un gran número de huecos ordenados con secciones cuadradas comprendidas entre 100 y 200 nm. Sin embargo, algunas de las caras de los microcristales exhiben una apariencia escalonada, formada por terrazas apiladas de centenas de nm de altura que van recubriendo el microcristal hasta cerrarse formando las

cavidades ordenadas, tal y como se muestra en la Figura 3.2.d) y en el detalle añadido en dicha figura. La gran cantidad de huecos ordenados en la superficie de los microcristales formados durante el tratamiento térmico les confiere a las muestras una elevada ratio superficie-volumen, lo que *a priori* implicaría una gran ventaja en la aplicación de este material en catálisis o sensado de gases.

En la muestra tratada a 1100 °C los huecos observados en la superficie de los microcristales presentan mayores dimensiones y se asemejan a pirámides invertidas con secciones rectangulares y cuadradas, tal y como se puede observar en las Figuras 3.3.a) y 3.3.b).

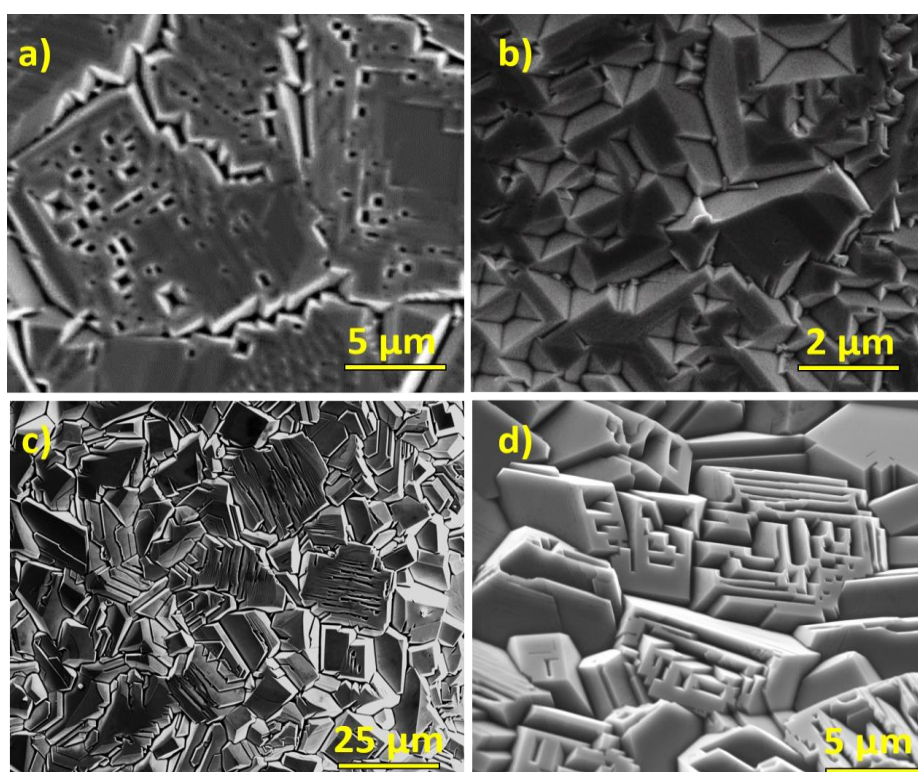


Figura 3.3. Imágenes SEM correspondientes a las muestras Ni1100 y Ni1200. a) y b) Muestran regiones de la muestra Ni1100 que presentan cavidades con secciones cuadradas y rectangulares que se asemejan a pirámides invertidas. c) Muestra microcristales de 10-20 μm de anchura correspondientes a la muestra Ni1200 y d) Muestra microcristales correspondientes a la muestra Ni1200 con apariencia laberíntica.

Estas agrupaciones de nanohuecos aparecen ordenadas siguiendo direcciones perpendiculares a lo largo de la superficie de los microcristales.

Cuando el tratamiento térmico se realiza a 1200 °C, los microcristales que forman la superficie de las pastillas muestran mayores dimensiones, en torno a las 10-20 μm , como se muestra en la Figura 3.3.c), aunque se pueden encontrar microcristales de menores dimensiones próximas a las 5 μm . En este caso, los huecos ordenados muestran mayores dimensiones que los observados a menores temperaturas y en ocasiones se observan cavidades más complejas con apariencia laberíntica, no observadas en las muestras anteriormente estudiadas, tal y como se aprecia en la Figura 3.3.d). Sin embargo, el número de microcristales con cavidades y huecos ordenados decrece en comparación con las muestras crecidas a menores temperaturas. Cabe destacar que la aparición de esta nueva morfología a partir de los 1000 °C, coincide con los cambios más drásticos observados mediante difracción de rayos X, observándose desplazamientos a menores ángulos de los máximos de difracción, así como el desdoblamiento principalmente del máximo (200) para las muestras Ni1100 y Ni1200. Todos estos cambios observados podrían estar relacionados con fenómenos de deformación en la red asociados a la morfología aquí observada. Además, para las muestras Ni1100 y Ni1200 se observaba una texturización preferencial en el plano (200), siendo ambas muestras las que presentan un mayor número de cavidades ordenadas en superficie, y un desdoblamiento observado en el máximo de difracción correspondiente a ese mismo plano mediante XRD. El aumento de la temperatura hasta los 1300 °C, conlleva la desaparición de la morfología observada hasta el momento, tal y como se puede apreciar en las Figuras 3.4.a) y b), dando lugar a microcristales de decenas de micras más grandes que las observadas previamente formados por terrazas y estructuras escalonadas.

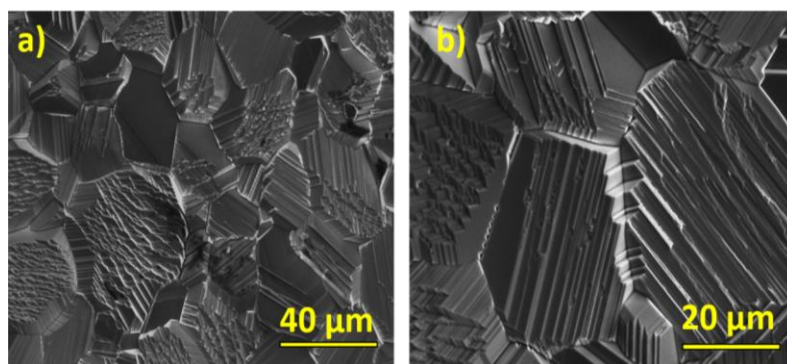


Figura 3. 4. Imágenes SEM correspondientes a la muestra Ni1300 en las que se pueden observar microcristales formados por terrazas y estructuras escalonadas.

Los tratamientos térmicos realizados a 1400 °C conducen al crecimiento de microcristales de mayor tamaño, decenas de μm , de nuevo con apariencia escalonada, tal y como se observa en la Figura 3.5.a).

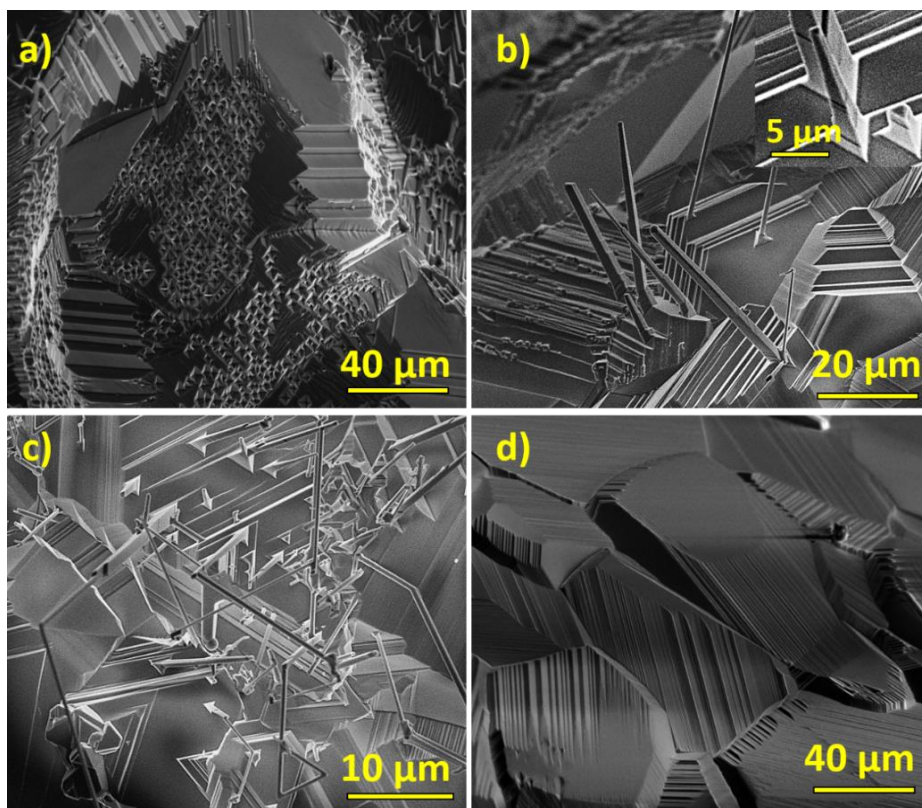


Figura 3.5. Imágenes SEM de las muestras Ni1400 y Ni1500. a), b) y c) Muestran regiones de la pastilla correspondiente a la muestra N1400 en las que se pueden observar microcristales con huecos ordenados en superficie, microcristales escalonados y microcristales sobre los que crecen microvarillas con longitudes de decenas de μm . d) Muestra una imagen SEM correspondiente a la muestra Ni1500 en la que se aprecia la reconstrucción de la superficie y la presencia de microcristales de gran tamaño y apariencia escalonada.

En algunos de estos microcristales se observan huecos de sección cuadrada ordenados, aunque en menor concentración que en las muestras fabricadas a menor temperatura. Además de los microcristales, este tratamiento térmico conduce a la aparición de microvarillas, principalmente en el borde la pastilla, como se muestra en la Figura 3.5.b). Estas microvarillas que tienen unas dimensiones en torno a las 30-40 μm de longitud y una anchura próxima a 1 μm , encontrando en algunos casos varillas con una anchura de 500 nm, presentan una base normalmente formada por terrazas apiladas triangulares, como se

observa en el recuadro de la Figura 3.5.b). En algunos casos, la dirección de crecimiento de las microvarillas cambia, formándose estructuras con forma de codo tal y como se observa en la Figura 3.5.c). En el capítulo 5 se llevará a cabo un estudio más detallado de estas microvarillas, por lo que en este capítulo nos centraremos en el análisis de las regiones sin microvarillas. Finalmente, un aumento de la temperatura hasta los 1500 °C, muestra una reconstrucción de la superficie, tal y como se puede observar en la Figura 3.5.d). En este caso, en ninguna región de la muestra analizada se han observado cavidades, huecos ordenados, ni microvarillas. Tan sólo se observan microcristales de centenas de micras mostrando apariencia escalonada.

Tanto las cavidades en la superficie de los microcristales, como las microvarillas solo se generan en el caso de emplear una atmósfera controlada de Ar durante los tratamientos. Se han reproducido los mismo tratamientos sin flujo de Ar, obteniendo muestras con superficies formadas por granos sinterizados de tamaños variables, pero sin la aparición de cavidades ordenadas ni varillas.

Con el fin de estudiar la influencia de la duración del tratamiento térmico en la morfología de los microcristales, así como de las estructuras formadas en la superficie, se han llevado a cabo tratamientos térmicos durante 5 y 15 horas, eligiendo la muestra de 1100 °C como referencia. Las imágenes SEM correspondientes a dichos tratamientos se muestran en la Figura 3.6. La superficie de ambas muestras está formada por microcristales similares con dimensiones en torno a las 5 µm. Sin embargo, en la muestra fabricada a partir de un tratamiento de menor duración, mostrada en la Figura 3.6.a), se puede observar que los huecos y cavidades característicos de la muestra crecida durante 10 horas no han terminado de formarse por completo en la superficie. Por otra parte, un incremento de la duración del tratamiento térmico hasta las 15 horas conlleva una disminución del número de huecos con sección cuadrada, apareciendo en este caso unas microcavidades de forma irregular y con mayores dimensiones, tal y como se puede observar en la Figura 3.6.b). Estas cavidades son más similares a las observadas en la muestra crecida durante 10 horas a 1200 °C (Figura 3.3. d).

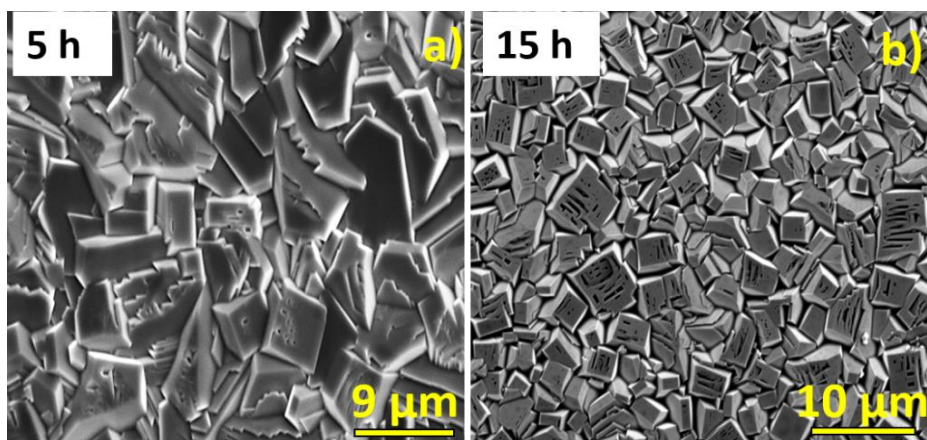


Figura 3.6. Imágenes SEM de las muestras crecidas a 1100 °C durante a) 5 horas y b) 15 horas.

3.2.3. Análisis de la composición química mediante EDS

La presencia y concentración de los elementos presentes en las diferentes muestras han sido medidas mediante el análisis cuantitativo de espectros de EDS e imágenes EDS obtenidos en un microscopio SEM. En la Figura 3.7 se muestran los espectros de EDS tenidos para las muestras crecidas a diferentes temperaturas durante 10 horas, mostrándose las líneas $K\alpha$ del oxígeno (0.525 keV) y del níquel (7.462 keV y 8.263 keV), así como la $L\alpha$ (0.855 keV) para el caso del níquel. Todos los espectros mostrados han sido normalizados respecto a la intensidad de la línea $L\alpha$ del Ni. En todos ellos se puede observar que los únicos elementos presentes son el Ni y el O no observándose la presencia de otros elementos, lo que confirma que mediante el método de crecimiento empleado no se incorporan impurezas, al menos por encima del límite de detección de la técnica. La Tabla 3.2 recoge los valores de las concentraciones atómicas promedio obtenidas para cada una de las muestras crecidas, observando que la composición obtenida se encuentra próxima a la teórica esperada para este óxido (Ni 50%, O 50 %), y encontrando en todos los casos que la concentración de Ni es mayor que la del O, hecho más notable para la muestra Ni1500, en la que se observa como los porcentajes atómicos para el Ni y el O se encuentran más alejados del teórico.

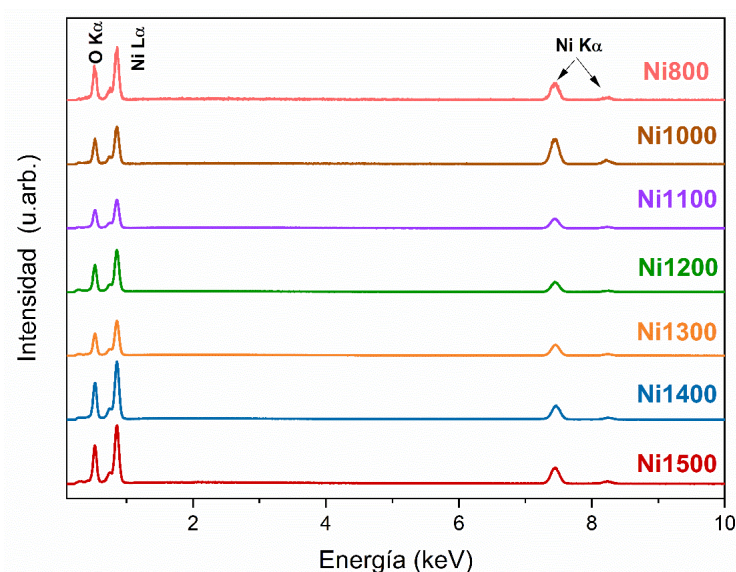


Figura 3.7. Espectros de EDS normalizados con respecto a la intensidad $L\alpha$ del Ni para las muestras crecidas entre 800 y 1500 °C

Tal y como se comentó en el apartado 2.2.3. del capítulo 2, mediante esta técnica también se pueden realizar mapas composicionales que dan información de la distribución espacial de los elementos presentes en la muestra.

Tabla 3.2. Porcentajes atómicos promedio de Ni y O para las muestras crecidas en un rango de temperaturas comprendido entre 800 y 1500 °C

Muestra	% Át. Ni	% Át. O
Ni800	54.4±2.3	45.6±1.9
Ni1000	56.2±2.5	43.7±2.1
Ni1100	52.8±2.4	47.2±1.9
Ni1200	56.4±2.6	43.6±1.9
Ni1300	58.6±2.6	41.4±1.8
Ni1400	54.2±2.3	45.7±2.1
Ni1500	66.1±2.3	33.9±1.3

Estos mapas suelen aportar una información más relevante en muestras en las que se ha introducido un dopante o que presentan un mayor número de elementos, ya que permite conocer las regiones en las que se ha incorporado

dicho dopante, o la distribución de cada uno de los elementos presentes en la muestra. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.8 un mapa composicional de la muestra crecida a 1100 °C durante 10 horas, en el que se observa que tanto el O como el Ni se encuentran distribuidos de una manera homogénea a lo largo de toda la superficie de la muestra.

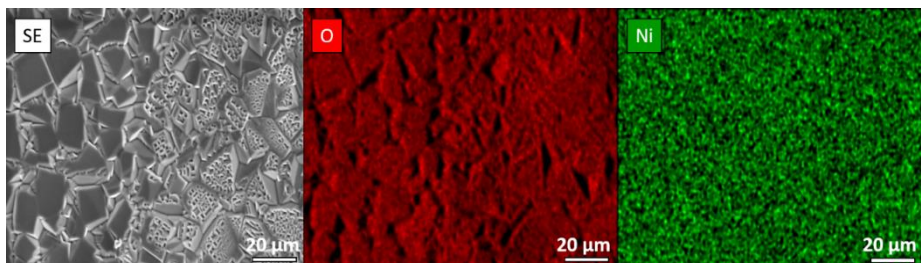


Figura 3.8. Mapa composicional realizado para la muestra Ni1100 en el que se observa las imágenes correspondientes a la señal de SE, la señal del O y la señal del Ni.

Cabe destacar, que tal y como se ha comentado en el apartado anterior, la morfología de cada una de las muestras es muy variada, pudiendo encontrar varias morfologías incluso dentro de la misma muestra. Los espectros de EDS, las cuantificaciones y los mapas composicionales, han sido medidos en distintas zonas representativas de cada una de las muestras, no observándose diferencias significativas entre unas zonas y otras.

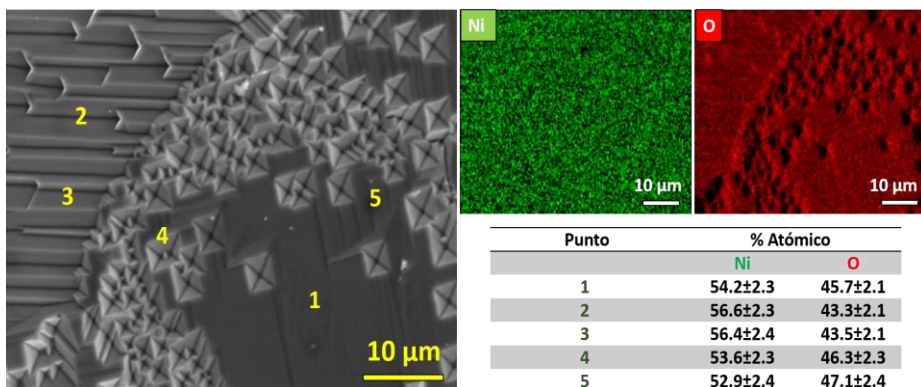


Figura 3.9. Mapa composicional correspondiente a la muestra Ni1400 en el que se han analizado regiones representativas de la muestra, mostrando además las cuantificaciones de los elementos presentes.

En la Figura 3.9. se muestra, a modo de ejemplo, distintas regiones analizadas que presentan diferentes morfologías para la muestra tratada a 1400 °C. Las pequeñas variaciones entre los porcentajes estimados de Ni y O correspondientes a los diferentes puntos indicados en la Figura 3.9.a) se encuentran dentro del intervalo de error, por lo que no son significativas.

Finalmente, con el objetivo de completar el estudio composicional de las muestras sinterizadas en este capítulo, se han llevado a cabo análisis de EDS en sección transversal de las muestras para estudiar tanto la superficie como el interior de estas. En la Figura 3.10.a) se muestra a modo de ejemplo la imagen SEM de la sección transversal de la muestra tratada a 1200 °C señalizando los distintos puntos donde se han llevado a cabo cuantificaciones, correspondiendo los puntos 1 y 2 a la región más cercana a la superficie. En la tabla de la Figura 3.10.b) se pueden observar los valores estimados tanto de Ni como de O en los distintos puntos mencionados anteriormente.

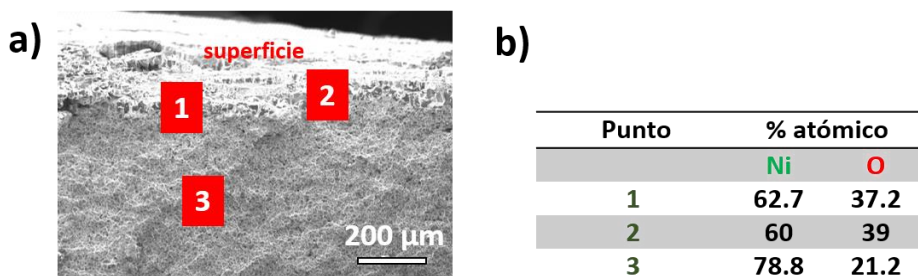


Figura 3.10. a) Imagen SEM de la muestra Ni1200 en sección transversal señalizando las regiones que han sido estudiadas. b) Cuantificaciones llevadas a cabo en las regiones señalizadas en la imagen a).

A la vista de los resultados recogidos en la Figura 3.10 se puede observar como el interior de la pastilla analizada está formada por regiones más ricas en Ni, observando esta misma tendencia para las muestras tratadas a 1000 y 1100 °C.

3.2.4. Caracterización mediante EBSD

Tal y como se describe en el capítulo 2, por medio del análisis de los patrones de Kikuchi generados por esta técnica, se pueden determinar las orientaciones cristalográficas de los planos que forman los microcristales de las muestras analizadas en este capítulo. Debido a la geometría que precisa esta técnica, la superficie de la muestra tiene que estar debidamente orientada con relación a la pantalla fosforescente del detector.

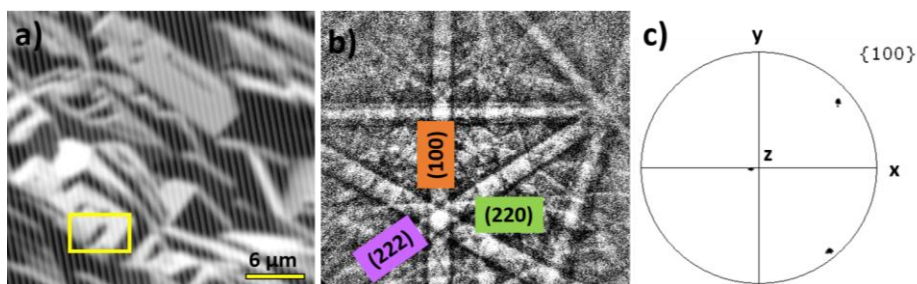


Figura 3.11. a) Imagen SEM de la región analizada correspondiente a un microcristal de la muestra Ni1200 con apariencia laberíntica. b) Líneas de Kikuchi y c) Figura polar correspondientes a las caras analizadas de los microcristales.

En la Figura 3.11.a) se muestra la imagen SEM con un recuadro amarillo señalando la zona de la muestra que ha sido analizada. En este caso, y a modo representativo, se ha analizado la muestra crecida a 1200 °C, escogiendo una zona que presenta microcavidades. En la Figura 3.11.b) se muestran los patrones de EBSD obtenidos sobre la superficie de la muestra, indexados de acuerdo con la estructura cristalina cúbica del NiO, y en la Figura 3.11.c) se muestran las figuras polares correspondientes. Los resultados de EBSD, confirman que las superficies de los microcristales que presentan cavidades corresponden a los planos {100}, estando de acuerdo con el pico predominante observado mediante difracción de rayos X que corresponde a la familia de planos (200).

3.2.5. Caracterización mediante Espectroscopía Raman

Por medio de esta técnica se ha analizado la estructura cristalina de las muestras estudiadas en este capítulo, y la influencia del tratamiento térmico empleado en los modos vibracionales del NiO. Mediante la espectroscopía Raman se estudian las interacciones de los fotones con los fonones o vibraciones de la red, las cuales pueden variar dependiendo de la longitud de onda del láser empleado. Debido a esto, se han empleado dos longitudes de onda de excitación, una en el rango UV ($\lambda=325$ nm) y otra en el rango VIS ($\lambda=633$ nm). Por otra parte, el láser VIS presenta una energía de 1.97 eV, inferior al intervalo de energías prohibidas que presenta el NiO, por lo que no debería ser absorbida, aunque se ha de tener en cuenta la posible presencia de niveles de defectos profundos que pudieran modificar este proceso.

El NiO presenta seis modos vibracionales activos correspondientes a modos ópticos, sobretonos, modos asociados a magnones y combinaciones lineales de modos de primer orden. Dentro de los modos de primer orden, las vibraciones debidas a fonones ópticos transversales (TO; *Tranverse Optical*), y longitudinales (LO; *Longitudinal Optical*) están centrados en torno a 400-440 cm^{-1} y 560 cm^{-1} , respectivamente. Los modos ópticos de segundo orden, así como la combinación de modos de primer orden se encuentran centrados en torno a 740 cm^{-1} (2TO), 925 cm^{-1} (TO+LO) y 1100 cm^{-1} (2LO). Finalmente, el modo correspondiente a la dispersión de dos magnones (2M) se encuentra centrado próximo a 1500 cm^{-1} [111, 112]. En estructuras cúbicas, como es el caso del NiO estudiado en la presente tesis doctoral, los modos de primer orden TO y LO no son activos en Raman, sin embargo, posibles distorsiones romboédricas de la red o la presencia de defectos son factores que conllevan la aparición de estos modos en el espectro Raman [112]. Además, los modos de primer orden TO y LO, pueden sufrir un desdoblamiento cuyo origen está relacionado con el orden magnético y efectos de magnetostricción, dando lugar a los modos TO' y LO' [113, 114]. En la Figura 3.12 se muestra una representación de los modos Raman de primer orden transversales y longitudinales. Para simplificar la visualización de los modos, la representación se ha llevado a cabo para la celda primitiva, que está formada por dos átomos de Ni y dos átomos de O [112].

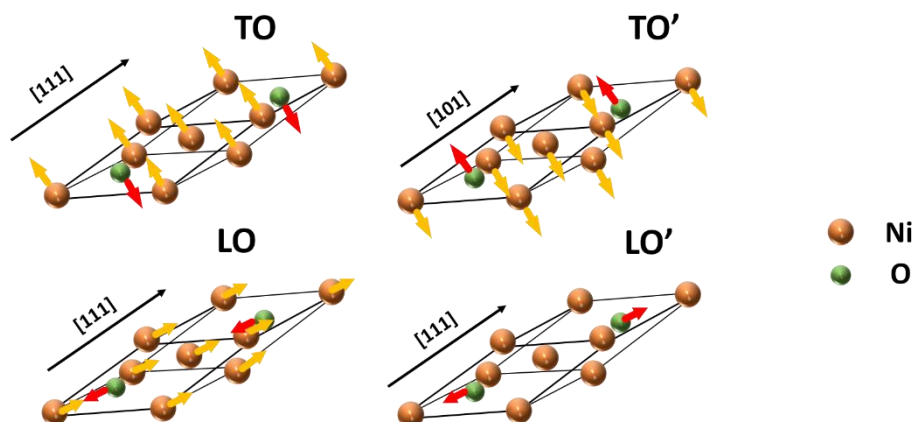


Figura 3.12. Desplazamientos de los modos vibracionales TO, TO', LO y LO' donde las flechas indican la dirección de vibración. El vector está representado a lo largo de la dirección [111] para los modos TO, LO y LO' y a lo largo de la dirección [101] para el modo TO'.

3.2.5.1. Espectros Raman VIS

Para la adquisición de los espectros Raman se ha empleado un filtro que reduce la potencia del láser en un factor de 0.25, con el fin de evitar posibles efectos térmicos. Los espectros Raman han sido tomados en distintas regiones para cada una de las muestras, teniendo en cuenta la distinta morfología, no observándose diferencias significativas entre los espectros adquiridos en las distintas zonas para una misma muestra, como se mostrará posteriormente. Por tanto, en esta sección se presentan y discuten los espectros más representativos de cada muestra. Las medidas se han realizado con un láser de He-Ne que tiene una $\lambda = 633$ nm. En la Figura 3.13.a) se muestran los espectros Raman normalizados obtenidos para las diferentes muestras estudiadas, correspondientes a regiones representativas de cada muestra sin presencia de estructuras alargadas ni cavidades.

Los espectros Raman tomados para las muestras tratadas a diferentes temperaturas, confirman la presencia de NiO con estructura cúbica en todos los casos, mostrando los modos vibracionales LO, 2TO, TO+LO, 2LO y 2M, no observándose con claridad la presencia del modo de primer orden TO. Tampoco

aparecen modos relacionados con otros compuestos basados en Ni-O. En la muestra tratada a 800 °C se puede observar que estos modos vibracionales se encuentran centrados en 525, 722, 902, 1087 y 1488 cm^{-1} respectivamente, y que la anchura de estos es mucho mayor que para el resto de las temperaturas. Se puede observar como los modos vibracionales 2LO y 2M parecen ser los predominantes en todos los espectros medidos, aunque su intensidad relativa disminuye para la muestra crecida a 1400 °C. Además, esta disminución de la intensidad relativa del modo 2M, viene acompañada de un aumento drástico de la intensidad relativa del modo LO. Aparte de los cambios observados en cuanto a la intensidad relativa de los modos, se puede observar un claro desplazamiento a mayores frecuencias del modo LO en las muestras que han sido tratadas a temperaturas por encima de 1000 °C.

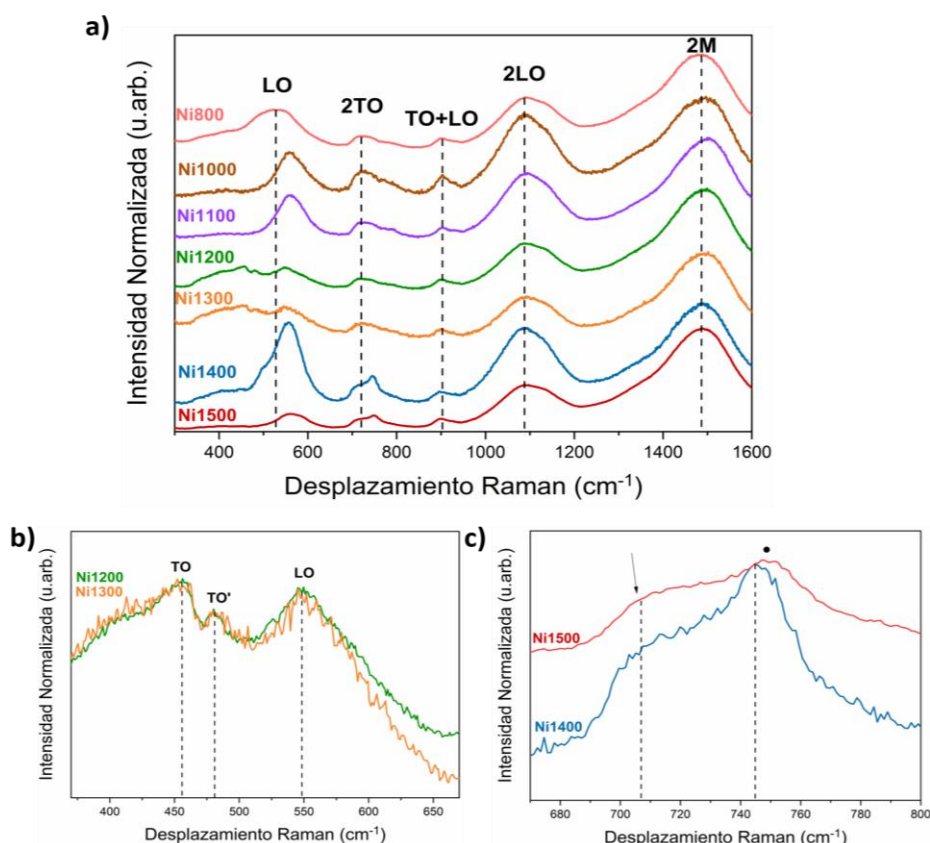


Figura 3.13. a) Espectros Raman adquiridos con el láser VIS (633 nm) para las muestras tratadas a diferentes temperaturas. b) Ampliación del espectro representado en a) para la región comprendida entre 370 y 670 cm^{-1} para las muestras Ni1200 y Ni1300. c) Ampliación del espectro representado en a) para la región comprendida entre 670 y 800 cm^{-1} para las muestras Ni1400 y Ni1500.

En la Figura 3.13.b) se ha representado la ampliación de la zona sombreada, entre 370 y 670 cm^{-1} , para las muestras tratadas a 1200 y 1300 $^{\circ}\text{C}$. En dicha ampliación, se pueden observar tres contribuciones distintas centradas en 455, 481 y 548 cm^{-1} respectivamente. La primera de ellas, centrada en 455 cm^{-1} podría atribuirse al modo de primer orden TO que, tal y como se ha comentado, sólo aparece debido a posibles distorsiones romboédricas de la red o a la presencia de defectos. La segunda contribución puede deberse al modo TO' mencionado con anterioridad debido al desdoblamiento del modo TO. Finalmente, la contribución centrada en 548 cm^{-1} es la que se atribuye al modo de primer orden LO. En la Figura 3.13.c) está representada la región comprendida entre 670 y 800 cm^{-1} para las muestras tratadas a 1400 y 1500 $^{\circ}\text{C}$. En dicha figura se pueden observar dos contribuciones, la primera de ellas aparece para ambas temperaturas como un hombro centrado en 707 cm^{-1} , señalado en el espectro con una flecha, y que se puede atribuir, al igual que en el resto de las temperaturas estudiadas, al modo 2TO. Sin embargo, la segunda contribución, señalada con un punto, parece un modo más definido centrado en 744 cm^{-1} para el caso de la muestra tratada a 1400 $^{\circ}\text{C}$ y en 748 cm^{-1} para la muestra tratada a 1500 $^{\circ}\text{C}$. Este modo no ha sido descrito con anterioridad para el NiO.

En la Tabla 3.3 se recogen las posiciones de cada uno de los modos observados en los espectros Raman de las muestras analizadas (a excepción del modo TO' tan sólo observado en las muestras Ni1200 y Ni1300), así como las posiciones reportadas en la bibliografía, indicándose el rango en el que han sido observados por diversos autores en función del láser empleado [111, 112, 115]. Si comparamos las posiciones observadas experimentalmente con los valores descritos en la bibliografía, se ve una clara diferencia de incluso 30 cm^{-1} hacia menores números de onda en algunos casos, por lo que habría que tener en cuenta la diferente energía de excitación que ha sido empleada en la adquisición de los espectros en cada uno de los trabajos de la bibliografía, así como la morfología, tamaño, defectos y tensiones presentes en las muestras analizadas en cada caso. A la vista de los resultados se puede observar que los modos más sensibles al efecto de la temperatura de tratamiento son el modo TO, que sólo se observa en las muestras tratadas a 1200 y 1300 $^{\circ}\text{C}$, y el modo 2TO que sufre un desdoblamiento similar al observado para el modo TO, para las muestras

tratadas a 1400 y 1500 °C. La diferencia de frecuencias entre el modo TO y TO' es de 25 cm⁻¹, estando este valor de acuerdo con los previamente recogidos por diversos autores [113, 116]. Finalmente, el modo LO es el que presenta mayores cambios respecto a la intensidad relativa y posición con el aumento de la temperatura de tratamiento de las muestras.

Tabla 3.3. Posiciones en número de onda para los modos Raman característicos del NiO adquiridas con el láser VIS para las muestras sinterizadas en un rango de temperaturas comprendido entre 800 y 1500 °C y valores bibliográficos empleando distintos láseres [108,109,112].

Modo (cm ⁻¹)	Ni800	Ni1000	Ni1100	Ni1200	Ni1300	Ni1400	Ni1500	Bib.(cm ⁻¹)
TO	-	-	-	455	455	-	-	350-440
LO	525	561	561	548	548	555	555	520-580
2TO	722	722	722	722	722	707	707	700-740
TO+LO	902	902	902	902	902	902	902	900-925
2LO	1087	1087	1087	1087	1087	1087	1087	1080-1140
2M	1488	1488	1488	1488	1488	1488	1488	1490-1500

Tal y como se ha comentado previamente, existe una gran variedad de morfologías dentro de una misma muestra, por ello se han adquirido espectros en distintas regiones con el fin de estudiar las posibles modificaciones de los modos vibracionales en función de la morfología analizada. En la Figura 3.14.a) se muestra a modo de ejemplo una imagen óptica tomada en un microscopio confocal para la muestra tratada a 1400 °C en la que se distinguen las tres morfologías más características de las muestras estudiadas, denominadas a partir de ahora como “zona lisa”, “agujeros” y “escalones”. En la Figura 3.14.b) se muestran los espectros Raman normalizados respecto al modo 2LO medidos en cada región mostrada en la imagen óptica, observándose que todos los modos pueden asignarse a la estructura cúbica del NiO. No se observan cambios en las posiciones de los modos vibracionales LO, 2TO, TO+LO, 2LO y 2M, centrados para todos los casos en 555, 707, 900, 1087 y 1488 cm⁻¹ respectivamente, observándose sólo cambios en la intensidad relativa de dichos modos en función de la región estudiada.

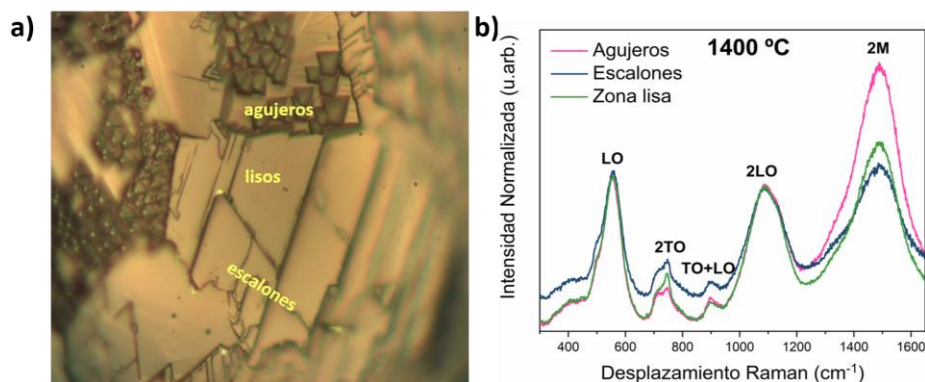


Figura 3.14. Imagen óptica adquirida en un microscopio confocal en la que se observan las distintas regiones analizadas para la muestra Ni1400. b) Espectros Raman adquiridos en las regiones señalizadas en a).

Sin embargo, tal y como se había comentado con anterioridad, la intensidad relativa del modo 2M disminuye en el caso de las zonas con “escalones” y aumenta en la región con “agujeros”, aumentando por tanto la intensidad relativa del modo LO en el primer caso. Además, para cada una de las regiones estudiadas se puede observar la presencia del pico centrado en 744 cm^{-1} cuyo origen no se conoce hasta el momento.

3.2.5.2. Espectros Raman UV

Para la adquisición de los espectros Raman que se muestran en la Figura 3.15, se ha empleado un láser de He-Cd con una $\lambda = 325\text{ nm}$. Al igual que en los espectros Raman medidos con el láser VIS, se ha empleado un filtro que reduce la potencia de salida en un factor de 0.25. En la Figura 3.15.a) se muestran los espectros Raman normalizados adquiridos para las muestras fabricadas a distintas temperaturas. En todos los casos se pueden observar los modos LO, 2TO, TO+LO y 2LO centrados en 593, 727, 905 y 1145 cm^{-1} respectivamente, correspondiendo todos a la estructura cúbica del NiO. En todos los casos el modo 2LO es el dominante. La principal característica que presentan estos espectros en relación con los espectros Raman VIS (Figura 3.13.a) es la supresión del modo 2M para todos los casos, como consecuencia del empleo del láser UV. Este hecho, ha sido descrito con anterioridad y se atribuye a

efectos de excitaciones resonantes que serán detallados en el apartado de discusión de resultados [112].

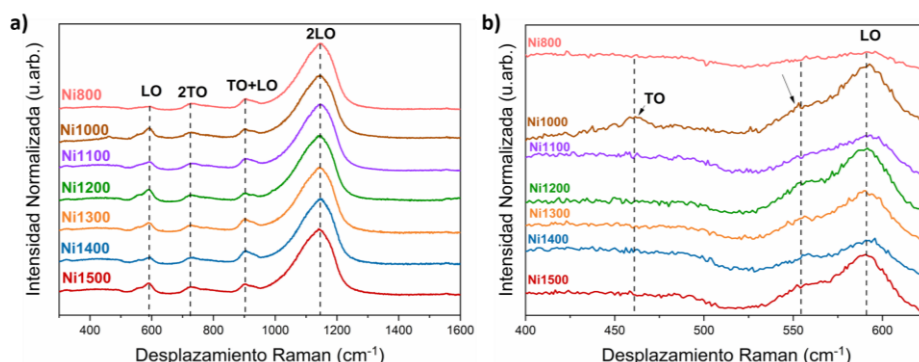


Figura 3.15. a) Espectros Raman adquiridos con el láser UV para las muestras crecidas en un rango de temperatura comprendido entre 800 y 1500 °C. b) Ampliación del espectro Raman mostrado en a) en la región comprendida entre 400 y 700 cm^{-1} .

Otra de las características de los modos mostrados en los espectros, es su baja intensidad en comparación con los modos observados empleando el láser VIS. Esto se debe a que el aumento de la absorción de luz, como consecuencia del empleo de un láser con una energía de 3.81 eV, conduce a una disminución de la profundidad de penetración y un volumen de interacción menor, lo que se traduce en la disminución de la intensidad relativa de los modos [112]. Si comparamos los desplazamientos Raman de los modos observados con el empleo del láser UV con los obtenidos con el láser VIS, se observa un claro desplazamiento de todos ellos hacia menores frecuencias, como consecuencia de la distinta energía de excitación.

La Figura 3.15.b) muestra una ampliación de la región correspondiente a los modos de primer orden comprendida entre 400 y 700 cm^{-1} , en la que se puede observar como para la muestra crecida a 1000 °C aparece una contribución débil centrada en 460 cm^{-1} que podría corresponder al modo TO. Además, aparece un hombro a la izquierda del modo LO centrado en 554 cm^{-1} para todas las muestras excepto para el caso de la muestra crecida a 800 °C. Como detallamos en la sección anterior, el modo LO, al igual que el modo TO, puede sufrir un desdoblamiento, generando un nuevo modo denominado LO'. Tal y como ha sido descrito por Aytan *et al.* [112] la diferencia de frecuencia entre los modos

LO y LO' es de 36 cm^{-1} , en nuestro caso esta diferencia de frecuencia se encuentra próxima a 39 cm^{-1} , por lo que el hombro que aparece a la izquierda del modo LO puede atribuirse al modo LO'.

En la Tabla 3.4 se recogen los número de onda de los principales modos vibracionales Raman para las muestras de NiO tratadas a diferentes temperaturas, así como los valores bibliográficos reportados mediante el empleo de un láser UV [112] con la misma energía que la empleada para la adquisición de los espectros que se han mostrado en la Figura 3.15.

Tabla 3.4. Posiciones en número de onda para los modos Raman característicos del NiO adquiridas con el láser UV para las muestras sinterizadas en este capítulo y valores bibliográficos extraídos de [109].

Modo (cm^{-1})	Ni800	Ni1000	Ni1100	Ni1200	Ni1300	Ni1400	Ni1500	Bib. (cm^{-1})
TO	-	460	-	-	-	-	-	350-410
LO	594	594	593	594	593	593	593	520-580
2TO	727	727	727	727	727	727	727	738
TO+LO	905	905	905	905	905	905	905	913
2LO	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1145	1142

Se puede observar que no existen cambios significativos en cuanto a los desplazamientos Raman en función de la temperatura de crecimiento empleada. Encontrando, sin embargo, frecuencias superiores a las bibliográficas aun empleando un láser con la misma energía, que podría estar relacionada con la presencia de defectos o dimensiones del NiO. El aspecto más relevante observado mediante el empleo del láser UV es la aparición del modo LO' centrado en 554 cm^{-1} (no incluido en la Tabla 3.4) como consecuencia del desdoblamiento del modo LO, así como la total supresión del modo 2M, hechos mencionados previamente.

3.3. Caracterización magnética

Las medidas magnéticas se han llevado a cabo empleando un magnetómetro SQUID, midiendo los ciclos de histéresis tanto a temperatura ambiente (298 K) como a 5 K. En las Figuras 3.16.a) y 3.16.b) se muestran los ciclos de histéresis obtenidos a 298 y 5 K respectivamente.

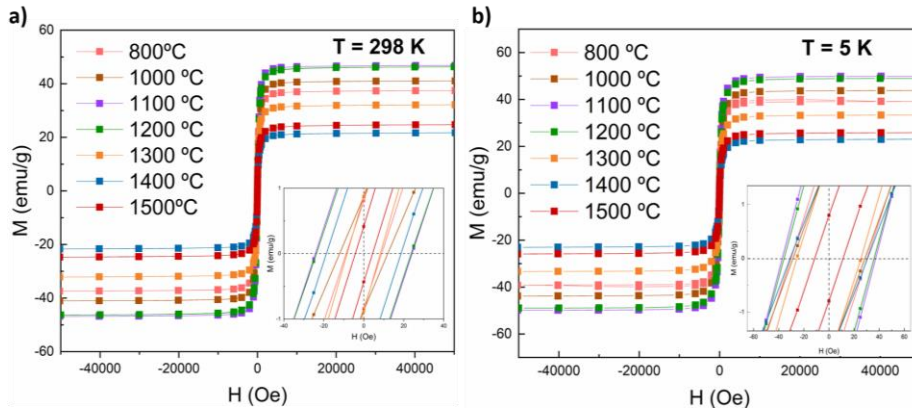


Tabla 3.5. Valores de magnetización de saturación y campo coercitivo calculados a partir de los ciclos de histéresis adquiridos a $T = 298$ K y $T = 5$ K.

La Tabla 3.5 recoge los valores de magnetización de saturación (M_s) y el campo coercitivo (H_c) obtenidos en los ciclos de histéresis medidos a temperaturas de 298 y 5 K.

Figura 3.16. Ciclos de histéresis adquiridos para las muestras fabricadas en este capítulo a temperaturas de a) 298 K y b) 5 K.

	298 K		5 K	
Muestra	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
Ni800	36	9	39	30
Ni1000	40	12	43	28
Ni1100	46	24	50	37
Ni1200	45	24	48	35
Ni1300	31	8	33	25
Ni1400	21	18	22	31
Ni1500	24	4	25	12

A la vista de los resultados obtenidos, se puede observar como a 5 K los valores tanto de coercitividad como de magnetización de saturación son ligeramente superiores a los observados en los ciclos de histéresis medidos a 298 K. Estos valores se encuentran comprendidos entre 25-50 emu/g y 12-37 Oe respectivamente para todas las muestras estudiadas a 5 K.

3.4. Caracterización electrónica mediante XPS

En este apartado, se han llevado a cabo medidas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) con el fin de analizar la influencia de la temperatura de tratamiento de las muestras de NiO en las propiedades electrónicas en superficie. Todas estas medidas han sido llevadas a cabo en la línea ESCA microscopy situada en el laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste, Italia. A continuación, se van a mostrar los espectros XPS correspondientes a los niveles Ni 3p, O 1s y la banda de valencia para las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C, siendo estas las más representativas de la serie completa de muestras analizadas en este capítulo. Los espectros han sido adquiridos en regiones representativas de la superficie de las muestras empleando una energía de 640 eV con una resolución de 200 meV. Todos los espectros han sido calibrados con respecto al pico de C 1s (285 eV) y los ajustes se han llevado a cabo empleando funciones Voigt tras eliminar el fondo con una corrección tipo Shirley.

En las Figuras 3.17. a, b y c) se muestran los espectros XPS normalizados de Ni 3p obtenidos para las muestras crecidas a 800, 1200 y 1400 °C respectivamente. Se puede observar como para los tres casos el espectro del Ni 3p está formado por una banda ancha comprendida entre 64 y 79 eV. La deconvolución de estos espectros, indica que la señal total está formada por cuatro bandas denominadas en los espectros como 1, 2, 3 y 4. Para asignar y estudiar el origen de cada una de las bandas hay que tener en cuenta dos factores, el primero de ellos es la posible presencia de Ni con diferentes estados de oxidación, en este caso Ni^{2+} y Ni^{3+} , y la segunda el desdoblamiento de los orbitales p debido al acoplamiento espín-órbita, que en el caso particular del NiO daría lugar a dos bandas correspondientes al $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$. Bien es cierto, que el nivel correspondiente al Ni 3p, presenta picos satélites próximos a 74 eV [103], que no se han tenido en cuenta en el análisis realizado aquí ya que complicaría aún más el estudio.

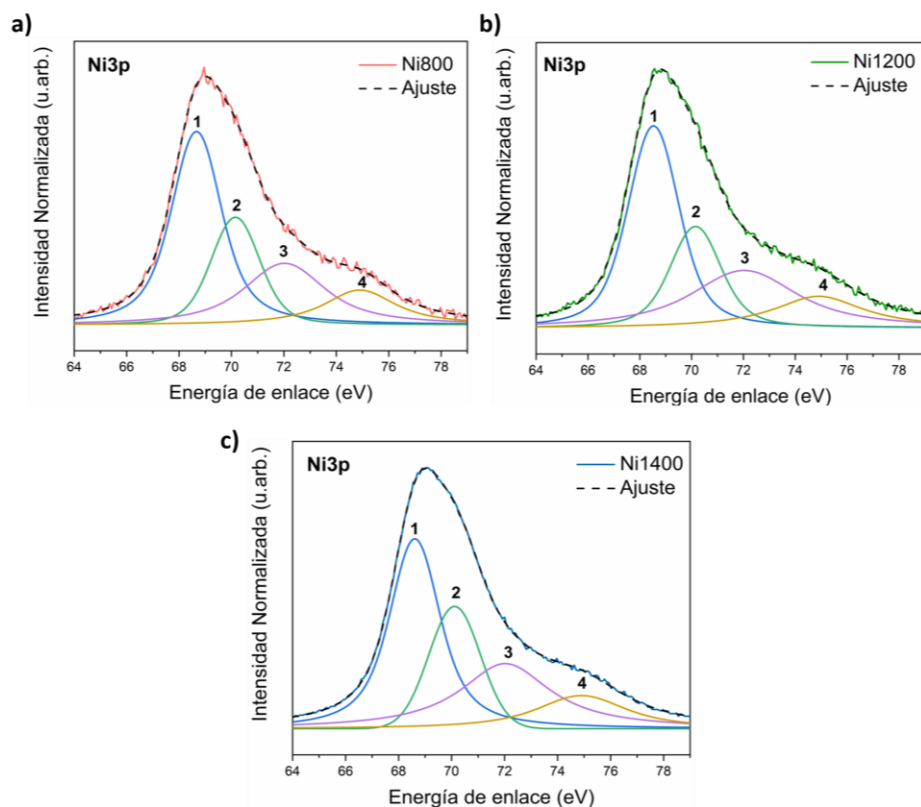


Figura 3.17. Espectros de XPS correspondientes al nivel Ni 3p con sus respectivas deconvoluciones para las muestras a) Ni800, b) Ni1200 y c) Ni1400.

En las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 se muestran los datos observados en los espectros para las muestras tratadas a 800, 1200 y 1400 °C respectivamente, recogiendo los valores de la posición, área e intensidad para las 4 bandas que forman el espectro total del nivel interno de Ni 3p de estas muestras. A la vista de los resultados recogidos en las tablas, se puede observar como cada una de las 4 bandas está centrada a la misma energía en las tres muestras analizadas. Las bandas centradas en 68.6 y 70.1 eV (denominadas en las tablas y en los espectros como bandas 1 y 2) se pueden asignar a los niveles $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ respectivamente, correspondientes al Ni^{2+} en NiO, mientras que las bandas centradas a 72.1 y 74.9 eV (denominadas en las tablas y en los espectros como bandas 3 y 4) corresponden al doblete $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ del Ni^{3+} en NiO [103]. Estas asignaciones, se pueden comprobar ya que la diferencia en la energía de

enlace teórica entre la banda correspondiente al $\text{Ni}3p_{3/2}$ y al $\text{Ni}3p_{1/2}$ se encuentra entre 1.5 y 2 eV, hecho que se cumple para todas las muestras estudiadas tanto para el caso del Ni^{2+} como para el caso del Ni^{3+} [103, 117, 118]. Además, se tiene que cumplir que la relación de intensidades relativas (RIR) tanto de las bandas 1 y 2 como de las bandas 3 y 4 sea próxima a 2, hecho que también se cumple para las tres muestras estudiadas. Aunque la contribución procedente del Ni^{2+} predomina para todas las muestras estudiadas, la presencia de Ni^{3+} en una baja concentración puede observarse para todos los casos.

Tabla 3.6. Parámetros del ajuste XPS llevado a cabo para la muestra Ni800.

Ni800			
Bandas	POSICIÓN (eV)	ÁREA (u.arb)	INTENSIDAD (u.arb.)
1	68.6	2.2	0.83
2	70.1	1.2	0.41
3	72.1	0.63	0.27
4	74.9	0.31	0.13

Tabla 3.7. Parámetros del ajuste XPS llevado a cabo para la muestra Ni1200.

Ni1200			
Bandas	POSICIÓN (eV)	ÁREA (u.arb)	INTENSIDAD (u.arb.)
1	68.5	2.6	0.78
2	70.1	1.3	0.39
3	72.1	0.69	0.23
4	74.9	0.35	0.12

Tabla 3.8. Parámetros de ajuste XPS llevado a cabo para la muestra Ni1400.

Ni1400			
Bandas	POSICIÓN (eV)	ÁREA (u.arb)	INTENSIDAD (u.arb.)
1	68.6	2.3	0.81
2	70.1	1.5	0.40
3	72.1	0.78	0.26
4	74.9	0.37	0.12

La relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ puede ser estimada mediante el análisis de los correspondientes espectros de XPS. La Tabla 3.9 recoge las RIR de las tres muestras estudiadas, así como la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$.

Tabla 3.9. Relaciones de intensidades relativas del doblete Ni $3p_{3/2}/\text{Ni } 3p_{1/2}$ para Ni^{2+} y Ni^{3+} y ratios $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ para las muestras Ni800, Ni1200 y Ni1400.

Muestra	RIR $\text{Ni}^{2+}3p_{3/2}/\text{Ni}^{2+}3p_{1/2}$	RIR $\text{Ni}^{3+}3p_{3/2}/\text{Ni}^{3+}3p_{1/2}$	Ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$
Ni800	2.01	1.97	0.28
Ni1200	2	2.1	0.26
Ni1400	1.97	2.1	0.34

Las muestras sinterizadas a 800, 1200 °C, muestran una ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ muy similar, sin embargo, la muestra sinterizada a mayor temperatura es la que presenta un mayor contenido de Ni^{3+} en superficie.

Los espectros de XPS normalizados para el nivel 1s del O para las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C, se muestran en las Figuras 3.18.a), b) y c) respectivamente. En este caso, los espectros están dominados por una banda próxima a 531 eV y otra de menor intensidad localizada a mayores energías, próxima a 533.5 eV, que disminuye su intensidad relativa en función de la

temperatura de sinterizado, siendo prácticamente despreciable en la muestra tratada a 1400 °C. La banda próxima a 531 eV corresponde a la contribución debida a O^{2-} en el NiO [103], mientras que la banda que se encuentra a mayores energías, cuya intensidad relativa varía en función de la temperatura de sinterizado llegando casi a desaparecer en la muestra tratada a 1400 °C, está asociada con la presencia de especies oxigenadas en superficie [14, 119]. Cabe destacar que la mayor disminución de la intensidad relativa de la banda asociada al oxígeno superficial se da en la muestra tratada a 1400 °C, en la cual se observaba un mayor contenido de Ni^{3+} en superficie.

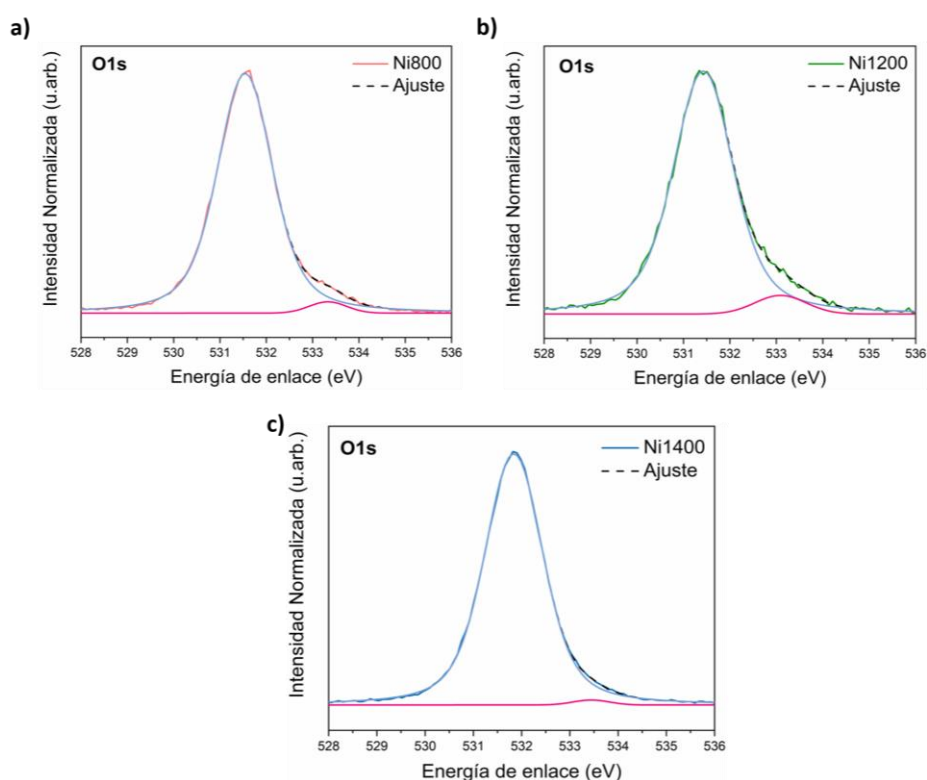


Figura 3.18. Espectros de XPS correspondientes al nivel O 1s con sus respectivas deconvoluciones para las muestras a) Ni800, b) Ni1200 y c) Ni1400.

Finalmente, los espectros correspondientes a la región de bajas energías de enlace y la banda de valencia muestran diferencias en función de la temperatura de sinterizado, tal y como se puede observar en la Figura 3.19 para las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C.

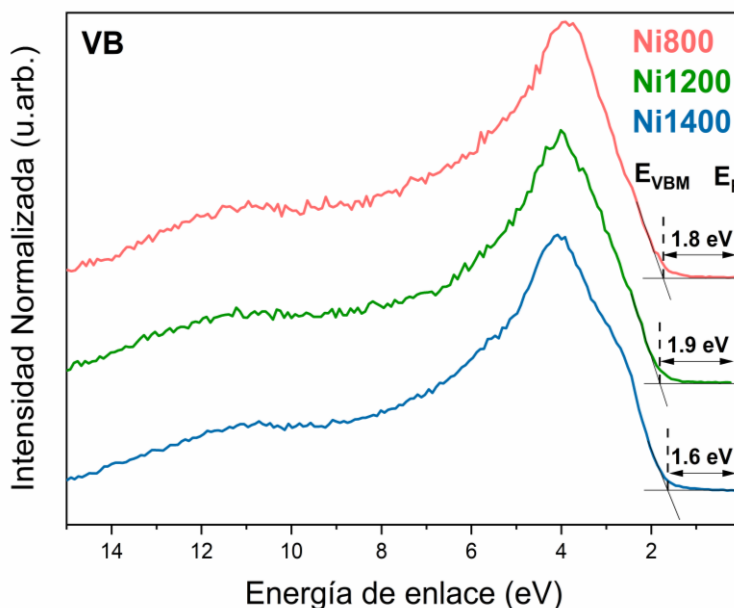


Figura 3.19. Espectros correspondientes a la banda de valencia para las muestras Ni800, Ni1200 y Ni1400 en los que se muestra la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia.

La banda de valencia para todos los casos está dominada por una contribución próxima a 4 eV, asociada con los estados O 2p [120]. Además, se observa como la banda de valencia para la muestra Ni1400 presenta una débil contribución próxima a 2 eV atribuida a estados de Ni 3d. Mediante los espectros correspondientes a la región de la banda de valencia se puede calcular la diferencia energética entre el nivel de Fermi (E_F) y el máximo de la banda de valencia (E_{VBM}). Tal y como se observa en la Figura 3.19, esta diferencia energética es de 1.8, 1.9 y 1.6 eV para las muestras tratadas a 800, 1200 y 1400 °C, respectivamente. Este comportamiento implica un mayor carácter tipo p para la muestra tratada a 1400 °C, la cual también presenta una mayor concentración de Ni^{3+} .

Una de las principales ventajas que presenta la línea ESCA microscopy, donde se han llevado a cabo estas medidas, es la posibilidad de realizar de manera simultánea espectroscopía y microscopía XPS, lo cual resulta de gran

interés para las muestras estudiadas en este Capítulo, ya que se pueden tomar espectros puntuales analizando distintas regiones que presenten diferente morfología.

A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.20.a) una imagen de XPS tomada con la señal del Ni 3p, en la que se han analizado distintas regiones para la muestra tratada a 1200 °C, mostrándose además en la Figura 3.20.b) los espectros correspondientes al Ni 3p de las distintas regiones señalizadas en la imagen.

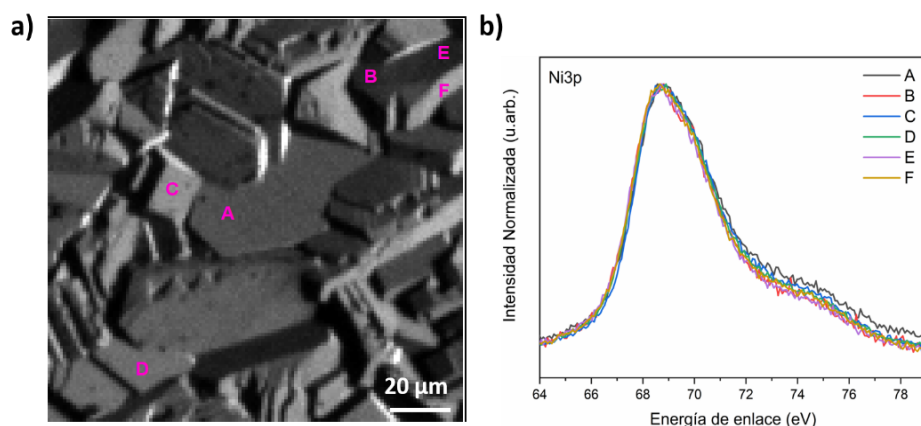


Figura 3.20. a) Imagen XPS adquirida con la señal del Ni 3p en la que se observan las distintas morfologías características de la muestra Ni1200. b) Espectros de XPS adquiridos en las distintas regiones señalizadas en la imagen a).

Se puede observar como no existen diferencias significativas entre los distintos puntos analizados, encontrando una distribución de $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ similar en toda la superficie analizada. Además, empleando la señal del Ni 3p, y seleccionando los canales de energía de las contribuciones Ni^{2+} y Ni^{3+} , se puede representar la señal correspondiente a la relación $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ tal y como se muestra a continuación.

La imagen 3.21.a) muestra la imagen de XPS empleando la señal del Ni 3p para una región analizada en la muestra tratada a 1400 °C, mientras que la imagen 3.21.b) muestra la imagen filtrada correspondiente a la señal $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$.

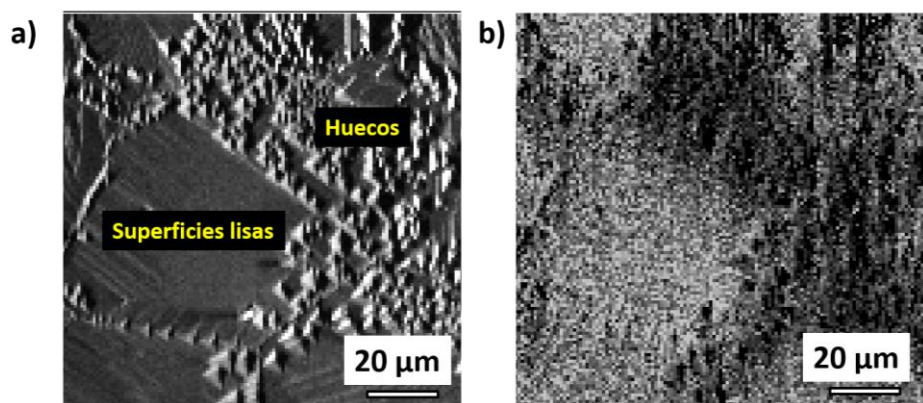


Figura 3.21. a) Imagen XPS adquirida con la señal del Ni 3p para la muestra Ni1400 en la que se observan regiones lisas y con cavidades. b) imagen de XPS filtrada correspondiente a la señal Ni^{2+}/Ni^{3+} .

En este caso, las regiones brillantes y oscuras que se observan en la Figura 3.21.b) indican una mayor o menor concentración de Ni^{2+} frente a Ni^{3+} respectivamente. Se puede apreciar como las regiones que presentan mayor concentración de huecos o *pinholes* aparecen más oscuras y por tanto implican una ligera mayor concentración de Ni^{3+} en comparación con las regiones lisas.

3.5. Estudio de las propiedades ópticas

En esta sección se van a estudiar las propiedades ópticas de las muestras de NiO crecidas a distintas temperaturas mediante dos técnicas distintas; la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia. Tal y como se explicó en el capítulo 2 en los apartados 2.2.9 y 2.2.10, la combinación de ambas técnicas experimentales puede aportar información relevante acerca de los mecanismos radiativos que presentan los óxidos semiconductores.

En las propiedades ópticas del NiO suelen jugar un papel fundamental las transiciones d-d, características de los metales de transición tales como el Ni [52, 121]. La estructura de defectos del NiO está formada normalmente por intersticiales o vacantes de níquel, así como cualquier otro defecto asociado al oxígeno, vacantes en su mayoría. Las variaciones en la temperatura de síntesis pueden modificar esta estructura de defectos y por lo tanto modificar las

propiedades físicas y químicas de este material, de ahí la necesidad de realizar un estudio detallado de las propiedades ópticas mediante el empleo de dos técnicas complementarias como son la catodoluminiscencia y la fotoluminiscencia. Cabe destacar que para la muestra sinterizada a 1500 °C no se han podido adquirir espectros de CL ni PL debido a la baja emisión luminiscente que presenta esta muestra.

3.5.1. Catodoluminiscencia

Existen pocos estudios que relacionen las propiedades luminiscentes del NiO con la estructura de defectos, siendo difícil encontrar trabajos recientes relacionados con la señal de catodoluminiscencia de este óxido semiconductor. Los espectros de catodoluminiscencia presentados en este apartado se han adquirido en un microscopio SEM trabajando con un potencial de aceleración de 18 kV, a una temperatura de 110 K. Los espectros han sido recogidos en un rango de longitudes de onda comprendido entre 250 y 900 nm.

Debido a la baja señal luminiscente que presenta el NiO, ha sido necesario realizar las medidas a 110 K, puesto que a temperatura ambiente no se observaba una señal lo suficientemente definida que permitiera estudiar las distintas contribuciones. Además, para maximizar la señal se han obtenido espectros en zonas amplias de las muestras, que contienen todas las morfologías presentes descritas previamente. Los espectros de catodoluminiscencia obtenidos a 110 K para las muestras crecidas a 800, 1000, 1100, 1200 y 1400 °C se muestran en la Figura 3.22.

En todos los espectros tanto de la Figura 3.22.a) como de la Figura 3.22.b) se puede observar una señal de catodoluminiscencia ancha y compleja que puede dividirse en tres regiones; la región IR cercano próxima a 1.5 eV, la región VIS con una banda ancha y compleja centrada en torno a 2.55 eV que presenta varias contribuciones, y la región UV que presenta una emisión ancha próxima a 4.4 eV. Tal y como se puede observar en los espectros de CL sin normalizar representados en la Figura 3.22.a), la muestra crecida a 800 °C muestra la señal de CL más débil con contribuciones en todas las regiones del

espectro, por el contrario, la muestra con una intensidad total mayor corresponde a la muestra crecida a 1000 °C.

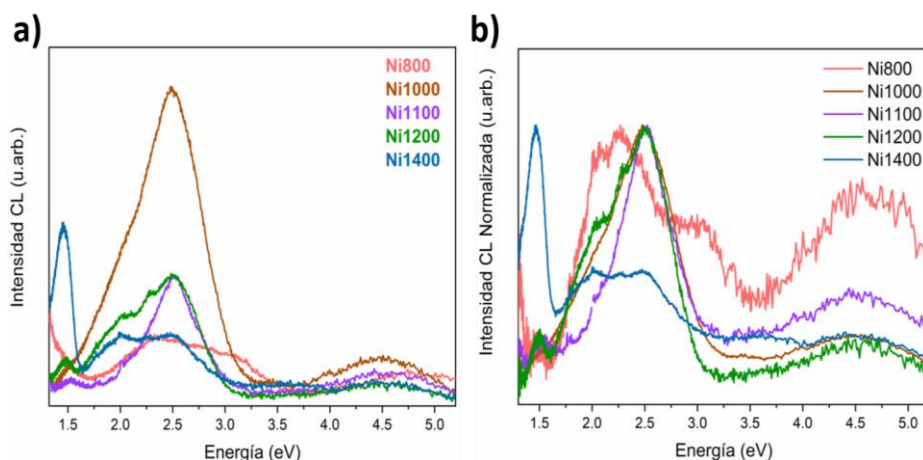


Figura 3.22. Espectros de CL adquiridos a 110 K para las muestras Ni800, Ni1000, Ni1100, Ni1200 y Ni1400 a) Sin normalizar y b) Normalizados.

Los espectros de CL normalizados representados en la Figura 3.22.b) muestran que la señal de CL para las muestras tratadas a 1000, 1100 y 1200 °C es muy similar, estando dominada por una emisión intensa centrada en torno a 2.55 eV. Sin embargo, para el caso de la muestra tratada a 1200 °C, aunque la emisión predominante es la centrada en 2.55 eV, empiezan a observarse distintas contribuciones a menores energías. La emisión correspondiente a la región del IR cercano próxima a 1.5 eV, sin embargo, es la dominante para la muestra crecida a 1400 °C, aunque esta emisión se puede observar en todos los espectros a partir de la muestra crecida a 1100 °C. La intensidad relativa de esta emisión aumenta a medida que se produce un incremento en la temperatura de crecimiento, observando su máximo en la muestra crecida a 1400 °C. Finalmente, todos los espectros a las diferentes temperaturas de síntesis muestran una emisión muy ancha centrada aproximadamente en torno a 4.4 eV localizada en la región UV, con una intensidad relativa mayor para el caso de la muestra Ni800.

En la Figura 3.23 se muestran los ajustes experimentales que se han realizado mediante el empleo de bandas Gaussianas para los espectros correspondientes a las diferentes muestras, con el fin de estudiar en detalle las distintas contribuciones que componen la señal total de CL. En general se

observa como para cada una de las muestras estudiadas el elevado número de bandas empleado para realizar un buen ajuste confirma la complejidad de la señal total. Debido a la similitud de la señal de CL para las muestras Ni1000 y Ni1100, el ajuste se ha llevado a cabo de manera representativa para la muestra Ni1000, que es la que presenta una mayor intensidad total de CL.

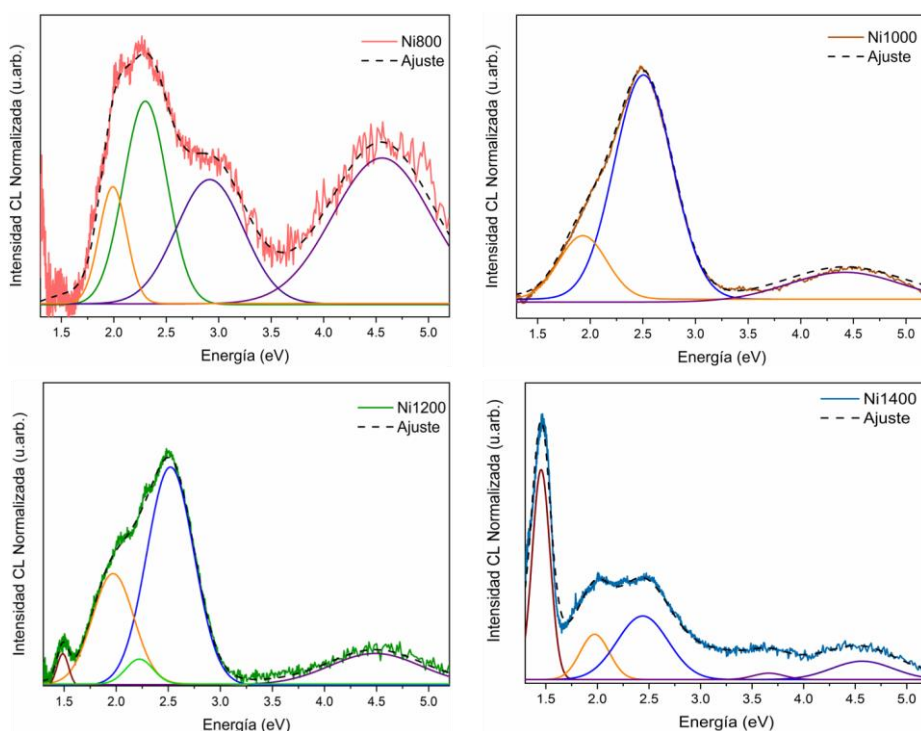


Figura 3.23. Ajustes mediante bandas gaussianas realizados para los espectros de CL adquiridos para las muestras Ni800, Ni1000, Ni1200 y Ni1400.

La Tabla 3.10 recoge las posiciones exactas en energías de cada una de las bandas, tras las deconvoluciones correspondientes, para cada una de las muestras estudiadas en este apartado. De manera general se puede observar como todas las muestras presentan emisiones luminiscentes en las tres regiones mencionadas anteriormente. La banda correspondiente a la región del IR cercano se encuentra centrada en 1.48 y 1.45 eV para las muestras Ni1200 y Ni1400 respectivamente, siendo la emisión dominante observada para la muestra Ni1400, aunque cabe destacar que se pueden apreciar también en el resto de las muestras, aunque no hayan sido incluidas en el ajuste.

Tabla 3.10. Posiciones energéticas de las bandas gaussianas en eV empleadas para los ajustes llevados a cabo en los espectros de CL.

Muestra	1	2	3	4	5	6
Ni800	-	1.97	2.29	-	2.92	4.54
Ni1000	-	1.93	-	2.51	-	4.42
Ni1200	1.48	1.97	2.24	2.52	-	4.48
Ni1400	1.45	1.95	-	2.51	-	4.55

La característica más evidente de esta banda es el incremento de su intensidad relativa con el incremento de la temperatura de sinterizado. En cuanto a la región del VIS, se pueden observar distintas contribuciones en función de la muestra analizada, observando en todos los casos una banda en común próxima a los 2 eV (banda naranja). La banda verde se encuentra centrada en 2.29 y 2.24 eV para las muestras Ni800 y Ni1200, siendo la emisión predominante para la muestra Ni800. Por otra parte, la banda azul ha sido observada en todas las muestras a excepción de la muestra Ni800 (cuyo espectro está dominado por la banda verde), estando en todos los casos centrada en 2.5 eV, y siendo la predominante para las muestras Ni1000, Ni1100 y Ni1200 tal y como se observaba en la Figura 3.22.b). Tan sólo en la muestra Ni800 se ha detectado una banda próxima a 3 eV cuya intensidad relativa es muy similar al resto de bandas observadas para esa muestra. Finalmente, todas las muestras presentan una banda ancha en la región del UV, centrada en torno a 4.4-4.5 eV cuya intensidad relativa varía en función de la muestra estudiada.

En la Figura 3.22 se observaba que el espectro obtenido para la muestra tratada a 800 °C, presenta una subida hacia la región del IR imposible de estudiar con el detector empleado en este caso ya que recoge la señal en un rango de longitudes de onda de 193 a 957 nm (1.29-6.42 eV). Por ello, para estudiar las posibles emisiones del NiO en la región del IR, se ha empleado un sistema de detección que consiste en un tubo fotomultiplicador HAMAMATSU R5509 enfriado con nitrógeno, y un monocromador Oriel equipado con una rejilla de difracción de 600 líneas por mm, que permiten estudiar la señal luminiscente en el IR cercano. En la Figura 3.24 se muestra el espectro obtenido

mediante este sistema para la muestra tratada a 800 °C en la que se pueden observar principalmente dos contribuciones en el infrarrojo centradas en 0.81 y 0.9 eV.

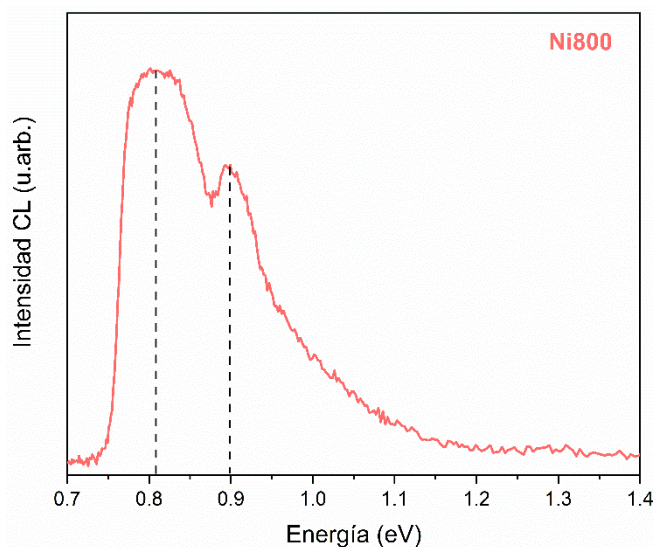


Figura 3.24. Espectro de CL adquirido para la muestra Ni800 en la región del IR.

3.5.2. Fotoluminiscencia

Para completar el estudio de las propiedades ópticas de las muestras crecidas en este capítulo se han adquirido espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente en un microscopio óptico Confocal empleando un láser UV ($\lambda = 325$ nm). Los espectros obtenidos para las muestras crecidas a 800, 1000, 1100, 1200 y 1400 °C se muestran en la Figura 3.25.

En la Figura 3.25.a) se representan los espectros de PL sin normalizar, observando como la señal luminiscente para la muestra Ni1000 es tan superior al resto de las muestras que son prácticamente inapreciables, por lo que se ha añadido una figura para el resto de las muestras en la Figura 3.25.a). Para todos los casos se puede observar como la señal está formada por una emisión ancha comprendida entre 2 y 2.75 eV, con el máximo localizado aproximadamente en

2.37 eV y otra emisión comprendida entre 2.75 y 3.25 eV. Además, en el espectro de la muestra tratada a 800 °C, se puede observar otra contribución bien definida a menores energías próxima a 2.11 eV, que aparece como un hombro débil para el resto de las muestras estudiadas. Tal y como se ha observado en el caso de la señal de CL, la muestra tratada a 800 °C es la que presenta una intensidad luminiscente menor, siendo su espectro de PL más ruidoso que el obtenido para el resto de las muestras estudiadas.

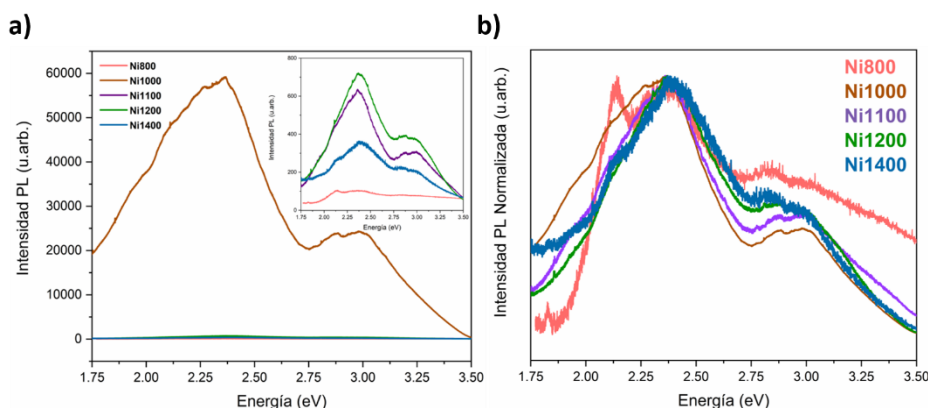


Figura 3.25. Espectros de PL adquiridos a temperatura ambiente mediante el empleo de un láser UV para las muestras tratadas a 800 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C y 1400 °C a) sin normalizar y b) normalizados.

En los espectros de PL normalizados que se muestran en la Figura 3.25.b) se observa como la emisión predominante en todas las muestras se encuentra centrada en 2.43 eV, observándose otra de menor intensidad relativa a mayores energías cercana a los 3 eV. Además, en todos los espectros se puede observar una contribución débil próxima a 2.11 eV, que parece definirse más en el caso de la muestra Ni800.

Otra de las ventajas que presenta la técnica PL es que nos permite analizar la señal del material con resolución micrométrica, pudiendo realizar espectros en zonas muy concretas de la muestra. En este caso, los espectros tomados en distintas zonas de las muestras para las muestras tratadas a 800, 1000 y 1400 °C, sólo muestran diferencias en cuanto a la intensidad relativa de las distintas emisiones comentadas anteriormente. Sin embargo, las muestras crecidas a 1100 y 1200 °C, muestran diferencias entre las distintas regiones analizadas de

cada una de ellas. En la Figura 3.26.a) se muestra una imagen óptica adquirida en un microscopio confocal, de distintas regiones analizadas para la muestra crecida a 1200 °C y en la Figura 3.26.b) los espectros de PL realizados en dichas zonas.

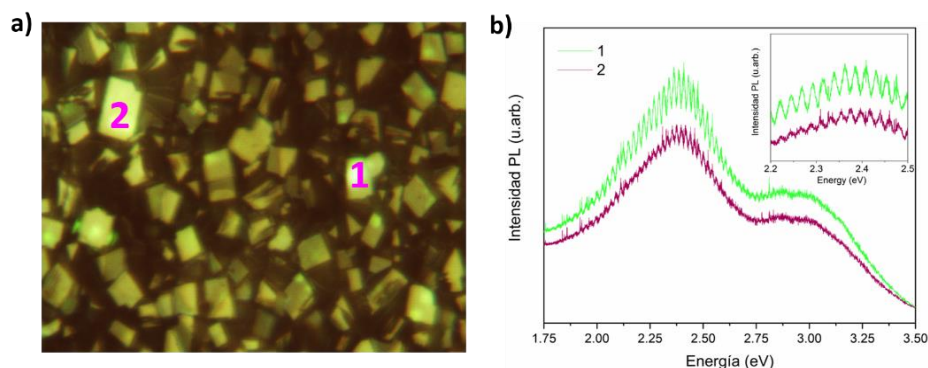


Figura 3.26. a) Imagen óptica correspondiente a la muestra Ni1200 adquirida con un microscopio óptico. b) Espectros de PL adquiridos en las regiones señalizadas en a) adquiridos con un láser UV en los que se pueden observar modulaciones entre 2 y 2.5 eV.

Tal y como se puede observar en la imagen óptica, los espectros PL se han medido en los microcristales que no presentan cavidades o escalones en su superficie, previamente definidas como “zonas lisas”. Los espectros de PL muestran una modulación periódica en las emisiones comprendidas entre 2 y 2.5 eV. Esta modulación observada siempre en superficies “lisas” para las muestras tratadas a 1100 y 1200 °C y no apreciables en las superficies con cavidades, indica la existencia de un fenómeno resonante. Los fenómenos resonantes observados, pueden ser de tipo *Fabry-Pérot* o *Whispering-Gallery Mode*, así como una combinación de ambos, dependiendo de la forma y el tamaño de las cavidades resonantes. El ajuste de dichas resonancias será discutido en el apartado de discusión de resultados.

3.6. Aplicación de las muestras de NiO en sensado de gases

En este apartado se ha estudiado la respuesta de las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C bajo un flujo de etanol trabajando a temperaturas de 28,

50 y 100 °C. El sistema experimental empleado, fue descrito en el apartado 2.2.12.

La Figura 3.27 muestra las variaciones en la resistencia de las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C al paso de etanol y/o aire durante tres ciclos continuos medidos a 28 °C.

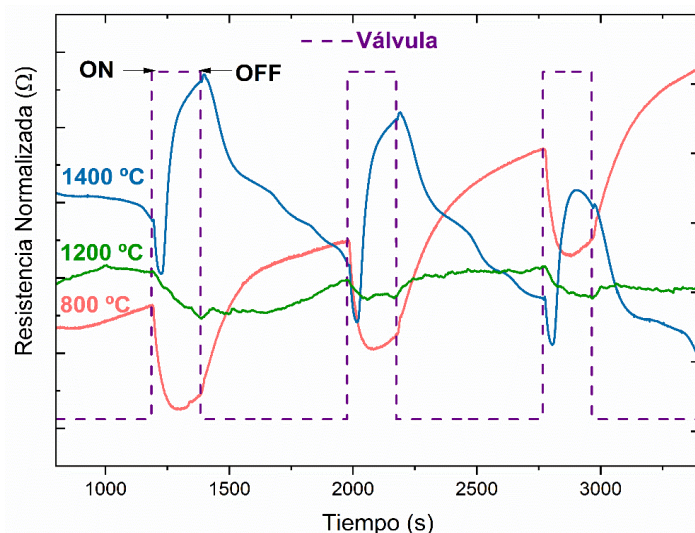


Figura 3.27. Representación del cambio de resistencia frente al tiempo con el paso de etanol para las muestras 800 °C, 1200 °C y 1400 °C medidas a 28 °C.

Las tres muestras presentan un alto grado de estabilidad tras tres ciclos de sensado, sin embargo, una de las características más significativas es la presencia de dos comportamientos opuestos en la respuesta de sensado. Por un lado, en las muestras sinterizadas a 800 y 1200 °C se produce una disminución de la resistencia con el paso de etanol, aunque cabe destacar que en el caso de la muestra sinterizada a 1200 °C la diferencia que se produce en la resistencia con el paso de etanol es prácticamente despreciable en comparación con la respuesta observada para la muestra tratada a 800 °C. Para el caso de la muestra tratada a 1400 °C, sin embargo, se puede observar que cuando se introduce la corriente de etanol se produce una débil disminución de la resistencia durante unos pocos segundos y a continuación se invierte el comportamiento, aumentando la resistencia, lo que parece indicar la existencia de al menos dos mecanismos competitivos de sensado.

Algunos de los parámetros más importantes para evaluar la respuesta de un sensor son el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. En este caso, los tiempos de respuesta para las muestras sinterizadas a 800, 1200 y 1400 °C son respectivamente 62, 74 y 84 s, mientras que los tiempos de recuperación son 93, 51 y 400 s. El comportamiento ideal para un sensor conlleva tiempos de respuesta y recuperación muy cortos, siendo también importante encontrar un equilibrio entre ambos parámetros.

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de trabajo en los mecanismos de sensado se han realizado medidas a 28, 50 y 100 °C para todas las muestras. A modo de ejemplo se muestran en la Figura 3.28 los ciclos de sensado a diferentes temperaturas de trabajo para la muestra tratada a 800 °C. Los ciclos medidos a distintas temperaturas de trabajo muestran un comportamiento similar, observándose además que un incremento en la temperatura de trabajo conlleva menores cambios de resistencia y por tanto una menor sensibilidad. En este caso, los tiempos de respuesta observados son 62, 16 y 7 s a 28, 50 y 100 °C respectivamente, mientras que los tiempos de recuperación se encuentran próximos a 93, 11 y 3 s.

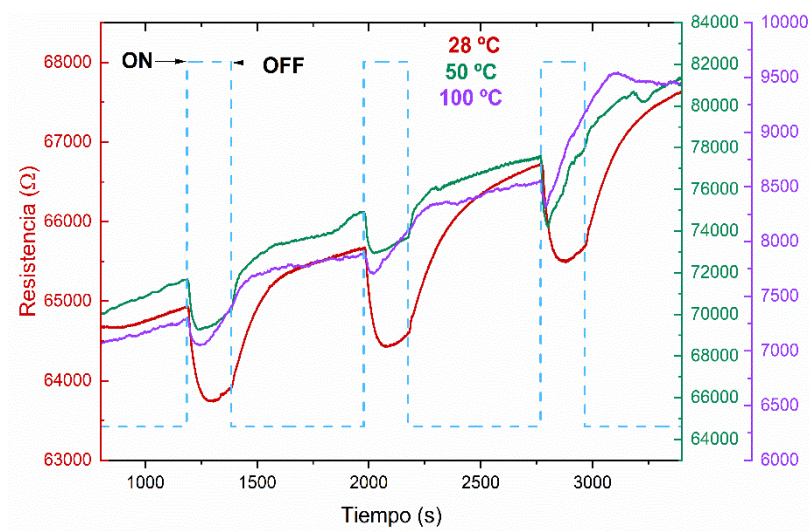


Figura 3.28. Representación del cambio de resistencia frente al tiempo con el paso de etanol para las muestras tratadas a 800 °C a una temperatura de trabajo de 28 °C, 50 °C y 100 °C

3.7. Discusión de resultados

El óxido de níquel es un semiconductor tipo p que, a diferencia de otros óxidos tipo n más comunes (como ZnO, SnO₂, TiO₂...), ha sido menos estudiado. Sin embargo, el creciente número de aplicaciones en las que se está empleando el NiO requiere de una mejora y adecuación de los mecanismos de síntesis que permita obtener nuevas estructuras con dimensiones y morfología controlados, así como una mayor comprensión de las propiedades de este material. Esto requiere de un estudio detallado de los mecanismos que regulan el tipo de crecimiento mediante tratamientos térmicos, mediados generalmente por procesos de oxidación y/o difusión. Otro aspecto de interés en este estudio se centra en aprovechar la multivalencia que los cationes de los metales de transición presentan, ya que juega un papel fundamental en los procesos físicoquímicos de interés en varias de sus aplicaciones. Por lo tanto, conocer los posibles estados de oxidación de los iones presentes, así como controlar su ratio en las muestras a través de los parámetros experimentales de la síntesis, es fundamental para poder asignar las posibles funcionalidades del material sintetizado. Por ello, la elección del método de fabricación, así como el control de los parámetros de crecimiento (temperatura, tiempo o precursores empleados, entre otros) son generalmente un factor clave a la hora de determinar las propiedades finales del material, pudiendo llegar a influir en los estados de oxidación, la estructura cristalina, la morfología o los defectos estructurales. En este sentido el método térmico elegido presenta varias ventajas. Por un lado, da lugar a muestras robustas a un coste muy moderado y escalable industrialmente, siendo sus mecanismos básicos bien conocidos. Por otro, permite controlar también el tamaño de grano en una escala amplia desde los nanómetros a los cientos de micras, y la texturización de la superficie en función de las condiciones del tratamiento.

Hoy en día, existen pocos trabajos actuales relacionados con el crecimiento de estructuras con cavidades ordenadas o estructuras alargadas para el NiO similares a las observadas en este trabajo, teniendo que remontarse a la década de los 80 para encontrar estructuras similares de NiO [122, 123]. Generalmente, los procesos de crecimiento de estas estructuras se basan en mecanismos clásicos de oxidación del Ni metálico, los cuales hoy en día aún presentan

aspectos aún por resolver, cuyo mayor entendimiento puede dar lugar a nuevas morfologías no estudiadas hasta el momento.

En este trabajo, se han obtenido una gran variedad de morfologías trabajando en un rango de temperaturas de 800 a 1500 °C, mediante tratamientos térmicos empleando un flujo controlado de argón. De este modo se evita el uso de catalizadores o de *templates*, obteniéndose materiales puros y sin presencia de impurezas, tal y como se ha demostrado mediante EDS, y con una relación estequiométrica próxima a la esperada.

Uno de los resultados más novedosos mostrados en este capítulo, es la formación de microcavidades ordenadas en las muestras tratadas a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200 °C, con morfologías no comúnmente observadas previamente para el caso del NiO. Cabe destacar, que la formación de estas microcavidades ordenadas se ve inhibida cuando los tratamientos térmicos se llevan a cabo sin un flujo controlado de Ar, hecho que se ha comprobado experimentalmente. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 3.29 una imagen SEM correspondiente a la muestra tratada a 1400 °C sin presencia de Ar.

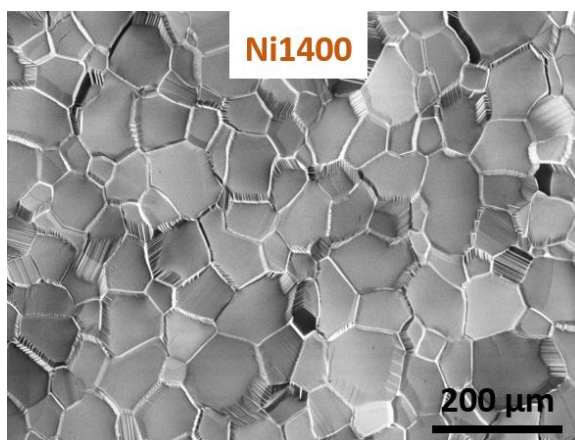


Figura 3.29. Imagen SEM correspondiente a la muestra tratada a 1400 °C sin presencia de flujo de Ar.

Se puede observar como el tratamiento realizado sin Ar a 1400 °C durante 10 h, conduce a la formación de granos sinterizados de dimensiones superiores a las 50 μm, inhibiendo la formación de microcristales con cavidades o huecos

ordenados. La presencia de una atmósfera controlada de Ar implica una menor presión parcial de oxígeno y por lo tanto mayores condiciones de sobresaturación de la atmósfera en especies de Ni, jugando un papel fundamental en la cinética de oxidación y en los procesos de crecimiento, promoviendo de esta manera la formación de las microcavidades descritas anteriormente.

Existen muchos parámetros que determinan el mecanismo de crecimiento de las muestras estudiadas en este capítulo, sin embargo, tal y como ha sido descrito por diversos autores, la difusión del Ni desempeña un papel fundamental en la formación de NiO cuando se emplea Ni metálico como precursor. En general, a temperaturas elevadas, como las empleadas en este trabajo de investigación, la difusión del oxígeno en NiO es mucho menor que la del níquel, dominando esta última los procesos de difusión iónica. Además, las energías de activación del oxígeno y níquel en la red del NiO son de 530 kJ/mol [124] y 240 kJ/mol [125] respectivamente, por lo que es de esperar que la difusión del Ni en NiO sea el mecanismo dominante. Existen diferentes caminos de difusión catiónica que deben tenerse en cuenta en los procesos de oxidación y formación de NiO, como a través de fronteras de grano, dislocaciones, o mediante difusión a través de la red del NiO. N. Halem *et al.* describieron, que también las grietas formadas por tensiones durante los procesos de oxidación pueden ser caminos de difusión dominantes a temperaturas superiores a los 1000 °C [126]. A. Kursumovic *et al.* concluyen que la difusión mediante fronteras de grano es la dominante en los procesos de oxidación cuando se trabaja a temperaturas inferiores a 1000 °C, mientras que cuando se emplean temperaturas más altas hay que tener en cuenta procesos de transporte iónico a través de la red atómica del NiO [127]. Este hecho también fue investigado con anterioridad en la década de los 80 por G. M. Raynud [122] y P. Kofstad [123] y en la década de los 70 por G. Martin *et al.* [128]. En este último trabajo, los autores estudian como la difusión por fronteras de grano predomina a bajas temperaturas y para tamaños de grano pequeños. Estos fenómenos de difusión pueden ocurrir de manera alterna en función de la temperatura del proceso, o de modo combinado a temperaturas próximas a los 1000 °C. En general, las teorías clásicas de crecimiento [129] cristalino se usan para entender los procesos de oxidación y crecimiento de óxidos metálicos

mediados por mecanismos de difusión controlados. Normalmente, la mayoría de los trabajos que se centran en el estudio de NiO crecido a partir de la oxidación de Ni metálico suelen emplear atmósferas ricas en oxígeno, dando lugar a muestras de NiO formadas por microgranos de tamaño variable o láminas delgadas [50, 130, 131]. Tal y como se ha mencionado previamente, en la década de los 80 se publicaron varios trabajos que estudiaban los mecanismos de oxidación del Ni metálico dando lugar a morfologías similares a las descritas en este trabajo en condiciones de baja presión de oxígeno y temperaturas elevadas. P. Kofstad estudió la formación de microcanales, que podrían asemejarse a las cavidades observadas en nuestro caso, y estructuras porosas de NiO formadas mediante la oxidación de Ni puro durante 24 h a una temperatura de 1000 °C y a presión atmosférica [123]. En este trabajo, el autor propone que la alta porosidad y la formación de los microcanales observados crecen a lo largo de los microgranos como resultado de procesos de deformación mediados por mecanismos de transporte iónico a través de la red y/o fronteras de grano. Además, estudian como estos procesos varían en función del grosor de la muestra, concluyendo que para muestras que presentan una deficiencia metálica, como es el caso del NiO, la deformación generada por procesos de difusión iónica es mayor en la zona superficial. Por su parte, G. M. Raynaud *et al.* observaron la formación de pequeños pozos en la superficie de algunos granos formados mediante la oxidación de metales tales como Cu o Ni a altas temperaturas [122]. En el caso concreto del Ni, estos autores estudiaron la oxidación de Ni a 1100 °C en una atmósfera húmeda o seca de oxígeno con unas condiciones de presión de 3×10^{-4} atm en ambos casos, observando diferencias significativas en cuanto a la morfología obtenida. En el primero de los casos, un tratamiento de 6 horas de la muestra, que presentaba un grosor de 24 µm, conduce a la formación de *whiskers* y placas en la superficie más externa crecidas en las intersecciones de las fronteras de grano. Sin embargo, cuando el tratamiento a 1100 °C se realiza en una atmósfera seca de oxígeno, la superficie aparece cubierta de pozos y pirámides similares a las observadas en este trabajo, observando como estos granos se facetan a lo largo de direcciones cristalográficas preferentes, dando lugar a la misma morfología a una temperatura de tratamiento de 1350 °C. Tal y como reportan estos autores, las fronteras de grano pueden actuar como fuentes de dislocaciones, y puntos preferentes de nucleación que favorezcan la formación de esta morfología tan

característica. Además, concluyen que la difusión catiónica en las fronteras de grano, seguida de una rápida difusión en la superficie es el mecanismo más probable para el crecimiento de NiO partiendo de Ni puro a temperaturas de 1100 °C e inferiores. Por el contrario, la difusión iónica a través de la red del NiO, predomina en el crecimiento de NiO a 1350 °C.

En este trabajo se ha empleado una atmósfera rica en Ar con el objetivo de alterar el crecimiento debido a las condiciones de sobresaturación generadas durante el proceso, no habiéndose reportado previamente estas condiciones en la literatura para la formación de las cavidades y pirámides observadas en las década de los 70 y 80, habiéndose estudiado además en este trabajo la evolución morfológica y estructural en función de la temperatura. Sólo en las muestras crecidas a 1000, 1100 y 1200 °C, se ha observado la formación de microcavidades ordenadas en superficie en elevada concentración, coincidiendo estas temperaturas con aquellas en las que se produce un cambio en el mecanismo de difusión [122, 123, 132]. Además, bajo las condiciones empleadas en este trabajo, a temperaturas entre 1000 – 1200 °C se favorece la difusión del Ni hacia la superficie de las pastillas, tal y como se puede comprobar mediante la difracción de rayos X para la muestra tratada a 1000 °C, donde aparecen débiles contribuciones debidas a Ni metálico en las regiones próximas a la superficie de las pastillas. La presencia de regiones ricas en Ni puede condicionar los procesos de oxidación y crecimiento cristalino en superficie, generando nuevas estructuras. A 1000 °C comienzan a observarse pequeñas oquedades en la superficie de los cristales formados durante los tratamientos. A 1100 °C estos huecos aparecen en gran concentración y con mayor tamaño, asemejándose a pirámides invertidas. Este tipo de morfologías suele asociarse a la presencia de *pinholes* en la superficie de los cristales como consecuencia de una relajación de tensiones, como ha sido descrito previamente para algunos materiales tales como In₂O₃, GaN, o GaAs [133-135] . En estos materiales, sólo en algunas ocasiones, los *pinholes* están asociados con una dislocación, o a la formación de *pipes* o dislocaciones de núcleo vacío.

Para analizar en profundidad las cavidades ordenadas que se forman en la superficie de los microcristales entre 1000 – 1200 °C, se llevaron a cabo cortes transversales de las muestras mediante FIB para la muestra tratada a 1100 °C

empleando un microscopio SEM/Ga-FIB. Estas medidas fueron realizadas en Nanores (Wroclaw, Polonia). Después de depositar platino en la superficie de la región deseada la muestra se adelgaza empleado iones de Ga^+ . En la Figura 3.30.b) se muestra una sección transversal de la región marcada con una línea discontinua en la imagen de la Figura 3.30.a).

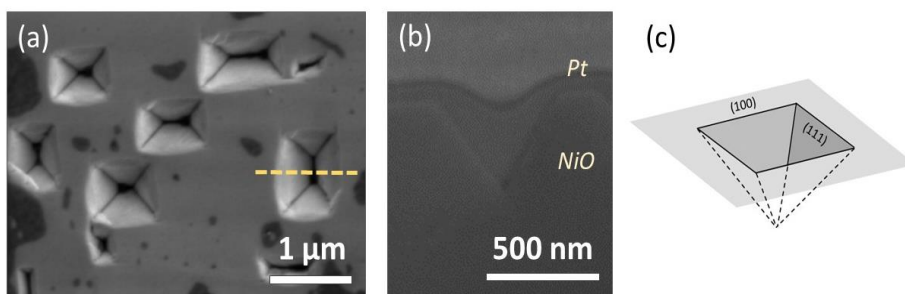


Figura 3.30. a) Imagen SEM de la superficie de la muestra Ni1100. b) Imagen SEM de la sección transversal obtenida mediante FIB. c) Esquema de la microcavidad piramidal descrita.

La corriente del haz se redujo gradualmente con el fin de lograr un control preciso del proceso y un menor daño sobre la muestra. En la Figura 3.30.b) se observa la imagen SEM de la sección transversal, observando que las cavidades exhiben una forma piramidal con caras laterales bien definidas y una profundidad comprendida entre 200 y 500 nm. A su vez, las caras laterales de la cavidad forman un ángulo de 55° con la superficie (100) del microcristal, mientras que las caras laterales de la cavidad con forma piramidal forman un ángulo próximo a 70° entre ellas. Estos valores concuerdan con los ángulos teóricos entre los planos (100) y (111) y entre los planos (111) y (-111) del NiO, que corresponden a 54.74° y 70.53° respectivamente [136]. Basándonos en los resultados del análisis de las secciones transversales de los *pinholes* mediante FIB y en los resultados de EBSD, podemos concluir que los planos de la familia {111} forman las caras laterales de las microcavidades piramidales que aparecen en la superficie (100) de los microcristales de NiO, como se indica en el esquema de la Figura 3.30.c).

Otro de los factores para tener en cuenta en la formación de microcristales que presentan cavidades ordenadas, podría estar relacionado con una

reconstrucción de la superficie debida a procesos de oxidación y difusión para minimizar la energía elástica acumulada y liberar tensiones. Este tipo de proceso de reconstrucción de la superficie presenta periodicidad y se conoce como inestabilidades de Grinfeld, propuestas independientemente por Grinfeld [137] y Srolovitz [138]. Se trata de inestabilidades morfológicas en sólidos con una cierta acumulación de tensiones, y ha venido observándose especialmente en sólidos sometidos a tratamientos térmicos como los recocidos a altas temperaturas o procesos de crecimiento de películas delgadas [139, 140].

Los resultados de modelos recientes muestran que, si las tensiones son muy altas, la difusión superficial domina este mecanismo, mientras que a menores tensiones y altas temperaturas la difusión a través del material masivo también contribuye a la evolución de la morfología de la superficie. Además, dependiendo del sentido de la tensión, de compresión o de tracción, el comportamiento de la superficie es distinto, y en general se tiende a que la tensión de compresión genere una superficie más rugosa, mientras que la tensión de tracción promueva una superficie más lisa. En el caso de las láminas delgadas depositadas sobre un sustrato este proceso da lugar al fenómeno conocido como falta de mojabilidad o *dewetting*. El comportamiento que observamos en nuestras muestras tiene, por tanto, mucho en común con los observados por Schmuki *et al.* [141, 142] estudiando el *dewetting* de metales sobre óxidos, aunque no se trate estrictamente del mismo fenómeno. En ambos casos las tensiones, la temperatura, la naturaleza y cantidad de defectos presentes, o la cristalografía del material afectan la cinética de estos procesos. Por otra parte, el ordenamiento de microcavidades se observa en el rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C, es decir a partir de 0.5 T_f del óxido de níquel, por lo que en este caso es necesaria la contribución de la difusión de níquel a través del material masivo. A su vez en muestras tratadas a partir de temperaturas mayores que 1200 °C la tensión en las muestras cambia de sentido, según se observa en los patrones de difracción de rayos X, donde el desplazamiento del máximo de difracción (200) pasa de menores a mayores ángulos. La cristalografía cúbica de la muestra no solo faceta los *pinholes* exponiendo las caras de la familia de planos {111}, sino que hace que se generen periódicamente a lo largo de las direcciones $\langle 011 \rangle$ en la superficie (100). Los defectos presentes en el material pueden promover la falta de orden

y explicar la generación de algunos de los *pinholes* ligeramente orientados en otras direcciones dentro de los mismos granos.

Otro aspecto interesante de la morfología propia de estos *pinholes*, es que al contrario que los planos (100), los planos (111) son polares, lo que implica una rápida oxidación cuando están terminados en Ni, exhibiendo por lo general una alta concentración de vacantes de Ni [143, 144]. Además, el oxígeno se empaqueta en planos (111) minimizando su energía superficial, lo que normalmente confiere a esta superficie una mayor reactividad que en el caso de los planos (100), debido a la diferente disposición de los iones de O y Ni en cada orientación. La distinta orientación de las superficies del NiO, determina la correspondiente reactividad, así como las propiedades eléctricas. Actualmente, se ha comprobado, que una orientación preferencial en los planos (111) mejoran las propiedades optoelectrónicas, la reactividad química o las propiedades catalíticas entre otras [145-147]. Estos aspectos, unidos a la elevada ratio superficie-volumen, conferiría a las superficies con microcavidades analizadas en este trabajo propiedades adecuadas para su uso en sensores de gases y catálisis.

En la formación de estas microcavidades ordenadas, también debe tenerse en cuenta que la presencia de regiones ricas en Ni, observadas experimentalmente mediante XRD y EDS, cerca de la superficie puede alterar los procesos cinéticos de difusión iónica y oxidación, aspectos que también deben considerarse en la formación de las microcavidades en las superficies (100) del NiO.

La formación de estas cavidades tan singulares en el NiO ocurre durante el tratamiento térmico de modo autoorganizado, sin implicar postratamientos. Generalmente, la nucleación heterogénea y el facetado escalonado suelen asociarse con la formación de cavidades en la superficie, similares a las observadas en este trabajo. En general, distintos aspectos cinéticos y termodinámicos deben estar involucrados en la reconstrucción superficial y en la formación de microcavidades ordenadas observadas en este trabajo, mediada por procesos de minimización de la energía superficial y la relajación de tensiones.

Hoy en día la fabricación de superficies con micro- y nanocavidades ordenadas con una morfología y dimensiones controladas sigue siendo una tarea desafiante en algunos campos tecnológicos como la energía fotovoltaica y la optoelectrónica [148, 149]. Por ejemplo, una mejora en la eficiencia de superficies anti-reflectantes, filtros ópticos y dispositivos de sensado, se promueve mediante este tipo de superficies microtexturizadas, cuya fabricación normalmente requiere de ataques químicos, técnicas asistidas mediante láser, y procesos que necesitan de varias etapas. Los fenómenos de auto-organización, como los observados en el presente trabajo, pueden evitar algunos de los inconvenientes asociados a la fabricación de este tipo de superficies además de reducir los costes, y evitar los post-tratamientos. Otra de las ventajas de estas superficies, es la posibilidad de poder ser rellenadas o recubiertas por diferentes compuestos o usadas como máscaras o *templates* a elevada temperatura con el fin de explotar su singular morfología.

En todos los casos se pueden observar efectos de texturización en los patrones de XRD en función de la temperatura empleada en los distintos tratamientos térmicos. En las muestras tratadas a 800 y 1000 °C los máximos dominantes son los correspondientes a los planos (111), (200) y (220), cuyas relaciones de intensidad están próximas a las esperadas para muestras policristalinas. Sin embargo, cuando la temperatura del tratamiento es superior a 1000 °C, correspondiendo con la formación de cavidades ordenadas en superficie, se observa una texturización a lo largo del plano (200), más pronunciada a 1400 °C. Finalmente, cuando la temperatura de tratamiento es de 1500 °C, el pico predominante es el correspondiente al plano (111). Diversos autores han descrito previamente variaciones en la orientación preferencial del NiO en función de la temperatura de los tratamientos o los parámetros empleados durante el crecimiento mediante pulverización catódica, relacionados ambos con la presión parcial de oxígeno y la energía superficial asociada [150, 151].

Además de cambios en la orientación preferente del NiO, otras dos características muy importantes se han observado en los difractogramas, los desplazamientos de los máximos de difracción y el desdoblamiento de los picos correspondientes al plano (200) y (220), siendo más pronunciado en el primero

de los casos. Los desplazamientos de los picos de difracción a menores y mayores ángulos promovidos por cambios en la temperatura de crecimiento suelen estar relacionados con fenómenos de tensión en la red [152]. Los efectos de compresión se asocian generalmente con una expansión de volumen durante procesos de oxidación, mientras que la relajación de las tensiones en la red puede alcanzarse mediante la formación de dislocaciones o defectos durante el crecimiento de cristales. Chen *et al.* describieron como la presión parcial de oxígeno empleada durante la fabricación de películas de NiO crecidas mediante pulverización catódica puede modificar la orientación preferente y la deformación en dichas películas [153]. En este caso concreto, presiones parciales de oxígeno altas pueden promover una dirección preferente correspondiente al plano (200) en vez del plano (111), así como un desplazamiento a menores ángulos del plano (200).

En cuanto al desdoblamiento pronunciado del pico (200) observado para las muestras tratadas a 1100 y 1200 °C, se ha descartado que su origen se encuentre relacionado con la línea $K\alpha_2$ del Cu, empleada durante las medidas de XRD, o con la presencia de otras fases conocidas del sistema Ni-O. Por lo tanto, un posible origen podría estar asociado con una reducción de simetría de la estructura cúbica del NiO y/o deformaciones inhomogéneas de la red. Es bien sabido que usualmente el NiO exhibe una débil distorsión romboédrica por debajo de la temperatura de Néel (573 K) [9, 12, 154] que consiste en una contracción de la red cúbica a lo largo de la dirección [111]. En este caso, la presencia del desdoblamiento observado en el plano (200) así como los desplazamientos de los máximos de difracción, efecto más predominante en las muestras en las que aparece un mayor número de micro- y nanocavidades, podría estar asociado con débiles distorsiones en la red cúbica del NiO, aunque también debería considerarse la coexistencia de dominios con diferente deformación de la red. Basándonos en simulaciones teóricas de los patrones de XRD, el desdoblamiento del pico correspondiente al plano (200) se podría asignar a una débil distorsión tetragonal, con parámetros $a=4.19$ Å y $b=c=4.18$ Å de la estructura cúbica del NiO, tal y como se puede observar en la Figura 3.31, donde se compara la medida XRD experimental con la simulada.

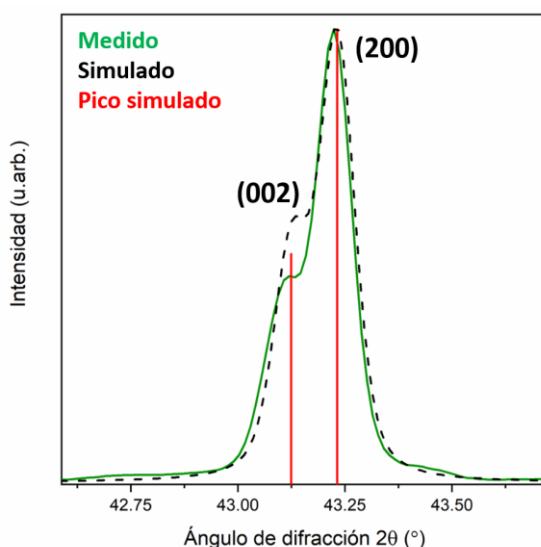


Figura 3.31. Simulación teórica realizada sobre el pico (200) suponiendo una distorsión tetragonal.

N. Pètigny *et al.* también reportaron una deformación no-homogénea durante la formación de ZrO_2 a partir de la oxidación de Zr metálico, que conduce a una tensión compresiva [155].

Cabe destacar, que factores tales como la presencia de deformaciones, distorsiones de la red o la presencia de Ni metálico en regiones próximas a la superficie, observados en este trabajo pueden afectar la funcionalidad del NiO, tanto en las propiedades físicas y químicas como en la magnetización de este material. Tal y como se ha mencionado anteriormente, el NiO se comporta como un material antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel (573 K), sin embargo, los ciclos de histéresis obtenidos en el presente trabajo de investigación para todas las muestras a 298 K y 5 K muestran un comportamiento ferromagnético. Debe tenerse en cuenta que la técnica SQUID aporta medidas correspondientes a la señal magnética de todo el volumen de la muestra. Valores de coercitividad próximos a 60 emu/g, similares a los indicados en el presente capítulo, han sido reportados con anterioridad para el Ni metálico [156], lo que pone de manifiesto que el interior de la pastilla se encuentra parcialmente formado por un núcleo rico en Ni metálico responsable de la señal ferromagnética, confirmando los resultados observados mediante el

análisis de EDS llevados a cabo para las muestras en sección transversal. Además, se puede observar como la magnetización de saturación para las muestras tratadas a mayores temperaturas son menores, lo que puede deberse a una mayor oxidación de la muestra como consecuencia del incremento de la temperatura, y por lo tanto una menor concentración de Ni metálico en el interior de la pastilla.

La presencia de defectos o deformaciones en la red también se ha podido comprobar mediante espectroscopía Raman, observando cambios drásticos en los modos vibracionales en función de la muestra estudiada. Los espectros Raman obtenidos para todas las muestras mediante el empleo de un láser VIS y un láser UV, presentan los modos vibracionales característicos del NiO con estructura cúbica, similares a aquellos comúnmente reportados para este material [111, 112, 157]. Sin embargo, pueden observarse diferencias significativas en función del láser empleado.

Los espectros Raman adquiridos con el láser VIS, muestran que los modos predominantes para las muestras estudiadas se encuentran centrados en 1087 y 1488 cm^{-1} , correspondientes a los modos 2LO y 2M respectivamente. Sin embargo, al elevar la temperatura hasta los 1400 °C, se produce una drástica reducción de la intensidad relativa del modo 2M tal y como se ha observado en la Figura 3.13.a), que conduce a un incremento de la intensidad relativa del modo LO. La presencia del modo 2M suele asociarse al carácter antiferromagnético de las muestras a temperatura ambiente, originándose a partir de dos magnones cercanos a la zona de Brillouin (BZ) que se propagan con momentos opuestos [112, 158], mientras que la supresión de dicho modo se atribuye normalmente a una reconstrucción de la superficie que conlleva una disminución de la correlación de espín antiferromagnético y/o a la disminución de la simetría local del Ni^{2+} debido a efectos de desorden [158]. La interpretación de los espectros Raman, sin embargo, no es sencilla para el caso del NiO, ya que el orden magnético puede afectar al acoplamiento espín-fonón y/o espín-red, encontrándose hoy en día discrepancias entre los estudios teóricos y los estudios experimentales de la señal Raman del NiO.

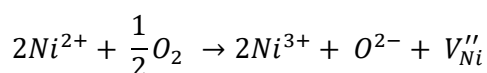
Tal y como se ha comentado previamente, la presencia de distorsiones en la red y defectos hacen posibles la aparición de los modos de primer orden TO y LO en los espectros Raman [112, 159]. En nuestro caso, estos modos son los que sufren mayores cambios en función de la temperatura de crecimiento. Tal y como ha sido descrito por X. Xu *et al.* el modo TO se puede atribuir a los modos vibracionales correspondientes a los enlaces $\text{Ni}^{3+}\text{-O}$ [160], mientras que el modo LO se encontraría asociado con el *stretching* de los enlaces $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$ [161]. Mironova *et al.* asociaron un incremento en la intensidad relativa del modo de primer orden LO a efectos de desorden en NiO nanométrico [159]. Tal y como se ha observado en la Figura 3.13.a), un incremento de la temperatura conlleva a una mayor definición de los modos Raman, debido a un incremento en el tamaño de grano, pero también conduce a la presencia de modos asimétricos y a un evidente desplazamiento a mayores frecuencias del modo LO, efectos más pronunciados en las muestras tratadas a 1200 y 1300 °C. En este trabajo de investigación se puede apreciar claramente como los modos más sensibles al efecto de la temperatura son los modos de primer orden, observando el drástico incremento de la intensidad relativa del modo LO para las muestra Ni1400, coincidiendo esta con la que presenta una mayor concentración de Ni^{3+} en su superficie, tal y como se ha observado mediante XPS, hecho que habría que tener en cuenta en los efectos observados en el modo LO. Tal y como Aytan *et.al.* concluyen previamente, la asimetría de los modos de primer orden puede deberse a la presencia de los modos TO' y LO' producidos por el desdoblamiento de los modos de primer orden, debido a efectos de acoplamiento spin-fonón [112]. El incremento en la intensidad del modo TO se puede asociar con su mayor activación en relación con una débil distorsión en la red del NiO [159]. Este hecho podría estar también relacionado con el desdoblamiento observado en el plano (200) mediante XRD, asignado a una leve distorsión tetragonal de la red del NiO. Para las muestras tratadas a 1400 y 1500 °C, se puede observar en la región comprendida entre los 700 y 800 cm^{-1} un nuevo pico estrecho y definido centrado en 744 cm^{-1} , no correspondiendo a ningún modo del NiO, cuyo origen se encuentra aún bajo estudio, ya que no ha sido descrito con anterioridad. Este modo, sin embargo, sólo ha sido observado mediante el láser VIS, por lo que podría estar relacionado con algún compuesto que no predomine en la superficie, aunque bien es cierto que

mediante XRD y EDS no se ha detectado la presencia de ningún otro elemento o impureza que pueda provocar la aparición de dicho pico.

Por el contrario, los espectros tomados con el láser UV presentan como principal característica la supresión del modo 2M. Tal y como se ha mencionado previamente, la energía de excitación del láser empleado (3.81 eV) está próxima al intervalo de energía prohibida del NiO, que suele considerarse entre 3.6 y 4.3 eV. Debe considerarse que una transición banda-banda resonante hace que aumente la absorción de luz al mismo tiempo que mejora la señal Raman del fonón que se encuentre próximo al punto Γ . El incremento de la absorción de luz conduce a una disminución de la profundidad de penetración y por lo tanto una interacción de volumen menor. A diferencia de los fonones próximos al punto Γ , el borde de la BZ para el modo 2M no resuena debido a la energía empleada con el láser UV. Como resultado, la banda 2M desaparece completamente en los espectros adquiridos con el láser UV, hecho que debe tenerse en cuenta en cualquier estudio de la señal Raman de NiO llevados a cabo con esta energía de excitación [112]. Tanto la intensidad relativa como los desplazamientos Raman para todas las muestras estudiadas no muestran diferencias significativas. Sin embargo, la ampliación de la región característica de los modos TO y LO mostrada en la Figura 3.15.b) pone de manifiesto la aparición del modo LO' como consecuencia del desdoblamiento del modo LO. Aunque su origen hoy en día no está esclarecido, existen estudios teóricos que demuestran que la diferencia de frecuencias entre el modo LO y LO' es de 36 cm^{-1} , [112] muy próximo a los 39 cm^{-1} que muestran los espectros Raman de las muestras estudiadas en este apartado.

Tal y como se ha comentado al principio de la discusión de los resultados, otro aspecto de interés en este estudio se centra en la multivalencia que los cationes de los metales de transición presentan, por lo que para determinar los posibles estados de oxidación se han realizado medidas de XPS. Cabe destacar que en el presente trabajo de investigación, y debido a las condiciones del sistema de medida de XPS, se ha llevado a cabo el análisis de la señal de XPS correspondiente al nivel Ni 3p, estando mucho más generalizado el estudio del nivel Ni 2p. Este hecho dificulta el análisis de XPS de la señal del Ni, ya que existen muy pocos estudios que reporten el estudio del nivel Ni 3p.

A la vista de los resultados obtenidos mediante XPS, se puede observar que los espectros correspondientes al Ni 3p están dominados por la contribución del Ni^{2+} , aunque en todos los casos puede encontrarse una débil contribución correspondiente al Ni^{3+} , encontrando su valor máximo para la muestra tratada a 1400 °C. Algunos autores han reportado previamente para el caso del NiO una disminución de la resistividad en función del incremento de Ni^{3+} , responsable de la conducción en el NiO [110, 162], ya que la presencia de vacantes de Ni implica que algunos iones de Ni^{2+} pueden oxidarse a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga [11, 162], siendo este el defecto más comúnmente aceptado para el NiO. La formación de vacantes de níquel puede describirse de manera general mediante la siguiente reacción:



en la que dos iones de Ni^{2+} reaccionan con oxígeno para producir una vacante de níquel (doblemente ionizada) y dos iones de Ni^{3+} . A su vez, cada Ni^{3+} actúa como donador, donando un hueco, hecho que afecta de manera directa a la conductividad del NiO.

Actualmente se sabe que el NiO estequiométrico suele presentar un color verde, sin embargo, la presencia de Ni^{3+} como consecuencia de la oxidación parcial de una pequeña cantidad de Ni^{2+} a Ni^{3+} , debido a la formación de vacantes de Ni, conlleva que el NiO presente un color gris oscuro, relacionado de manera directa con la no estequiometría del NiO tal y como ha sido estudiado anteriormente [163]. En nuestro caso, se ha observado que la muestra tratada a 800 °C presenta un color verdoso mientras que el incremento de la temperatura de sinterizado conduce a colores grisáceos casi negros, tal y como se puede observar en la Figura 3.32. Este hecho está en acuerdo con el incremento de Ni^{3+} en superficie que ha sido observado mediante XPS para la muestra tratada a 1400 °C, tal y como mostraban los valores recogidos en la Tabla 3.9.



Figura 3.32. Evolución del color observado en las pastillas con el incremento de la temperatura de sinterizado.

Al contrario de lo observado mediante XRD y EDS, mediante XPS no se ha detectado la presencia de Ni metálico en la superficie de las muestras analizadas. Teniendo en cuenta la elevada sensibilidad superficial de esta técnica, este hecho indicaría que el Ni responsable de la señal en XRD y EDS no proviene de las últimas capas de la superficie del NiO, de donde procede la señal de XPS.

Mediante el análisis de la banda de valencia, se confirma el carácter tipo p característico del NiO para las muestras analizadas en este apartado. Tal y como se ha podido observar en la Figura 3.19, el máximo de la banda de valencia se encuentra próximo al nivel de Fermi. Además, se ha comprobado como la muestra Ni1400 presente un mayor carácter tipo p, lo que podría estar relacionado con la presencia de una mayor concentración de Ni^{3+} , y por lo tanto un mayor número de vacantes de Ni. Este hecho ha sido estudiado con anterioridad por P. Dubey *et al.* [110], cuyo trabajo muestra el efecto de la estequiometría del NiO en las propiedades estructurales, térmicas y electrónicas, concluyendo que un incremento en el número de vacantes de níquel conlleva un aumento en el número de iones de Ni^{3+} , lo que se traduce en un incremento de la concentración de huecos, haciendo del NiO no estequiométrico un semiconductor tipo p.

La presencia de defectos tales como los observados en este trabajo de investigación, condicionan de manera directa las propiedades físicas y químicas y por lo tanto las posibles aplicaciones del NiO. En general, las aplicaciones de este material están centradas en su implementación en dispositivos magnéticos, electrocrómicos o supercapacitores entre otros [17-19], no siendo un material

generalmente empleado en dispositivos optoelectrónicos, de ahí la necesidad de llevar a cabo un estudio detallado de sus propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas de los óxidos semiconductores tipo n, tales como TiO_2 , SnO_2 o ZnO , llevan despertando un gran interés en las últimas décadas debido a su potencial aplicación en una amplia variedad de dispositivos optoelectrónicos [164]. Sin embargo, no suelen encontrarse muchos estudios relacionados con las propiedades ópticas de semiconductores tipo p como pueden ser el SnO , el CuO o el NiO [165]. Para poder llevar a cabo su implementación en dichos dispositivos optoelectrónicos, es necesario establecer la relación entre las propiedades luminiscentes y los defectos estructurales, ya que estos juegan un papel fundamental.

Tal y como se ha mencionado previamente, existen pocos trabajos que estudien las propiedades ópticas del NiO mediante CL [121], haciendo referencia en la mayoría de los casos a estudios realizados mediante PL, por lo que habrá que tener en cuenta las distintas condiciones de medida entre ambas técnicas como la fuente de excitación o la temperatura a la cual se han adquirido las medidas, siendo de temperatura ambiente para el caso de la PL y a 110 K para el caso de la CL. De manera general, las emisiones previamente descritas para el NiO en las regiones del VIS y del IR cercano, suelen atribuirse a transiciones intraiónicas correspondientes al Ni^{2+} , así como a transiciones relacionadas con vacantes catiónicas [121, 166, 167].

La principal característica de los espectros de CL y PL mostrados en este apartado es la influencia de la temperatura de crecimiento en las emisiones luminiscentes observadas. Se han descrito previamente comportamientos similares de la señal de CL en función de la temperatura de tratamiento para una amplia variedad de óxidos semiconductores tales como el ZnO o el SnO_2 [168, 169], entre otros. En la mayoría de los casos, estas emisiones han sido atribuidas a la variación en la concentración de defectos en la red en función de la temperatura del tratamiento.

En el caso concreto del NiO , es más complejo encontrar estudios que describan la señal luminiscente en función de la temperatura de sinterizado del

material, ya que dicho óxido de por sí no presenta una señal luminiscente muy elevada, lo cual dificulta aún más el análisis de los mecanismos radiativos responsables de la señal. En algunos trabajos se ha observado que un aumento en la intensidad luminiscente se puede asociar con la presencia de defectos relacionados con vacantes y/o intersticiales de oxígeno y/o níquel inducidos en la superficie, así como distorsiones locales no cúbicas que disminuyen la simetría del cristal [170].

En nuestro caso, este hecho ha sido probado en las muestras tratadas a 1000, 1100 y 1200 °C ya que son las que presentan una intensidad de CL y PL mayor, y a su vez las que sufrían mayores distorsiones en la red tal y como se ha comprobado mediante XRD y espectroscopía Raman. Además, las variaciones en la temperatura de sinterizado pueden provocar cambios en la presencia de defectos nativos en el NiO, como es el caso de las vacantes de Ni, que actúan como aceptores en este óxido semiconductor [170]. La oxidación parcial de Ni^{2+} a Ni^{3+} con el fin de mantener la neutralidad durante la formación de defectos, es un hecho que también tiene que ser considerado. De manera general, las emisiones observadas en el rango VIS para el NiO, suelen estar atribuidas a transiciones asociadas al Ni^{2+} o transiciones d-d y a niveles de defectos inducidos dentro del intervalo de energías prohibidas asociados a vacantes de Ni, tal y como ha sido reportado previamente por Díaz-Guerra *et al.* [121] y diversos autores [166, 167]. También la formación de vacantes de oxígeno, especialmente dadas las condiciones de baja presión de oxígeno durante la fabricación de las muestras, es un factor a tener en cuenta, ya que puede dar lugar a niveles profundos dentro del intervalo prohibido de energías tal y como se ha observado en otros óxidos semiconductores [171].

En este trabajo, se ha observado como en los espectros tanto de CL como de PL adquiridos para las muestras Ni800, Ni1000, Ni1100 y Ni1200 domina una emisión ancha centrada en el visible en torno a 2.3-2.5 eV dependiendo de la muestra analizada, que ha sido atribuida a la presencia de vacantes de níquel doblemente ionizadas [167, 172], tal y como ha sido reportado por diversos autores con anterioridad. Cabe destacar, que las muestras en las que se observa de manera predominante esta emisión (Ni1000, Ni1100 y Ni1200) coinciden con aquellas que presentaban mayor número de cavidades ordenadas sobre su

superficie. Esta emisión también se ha podido observar para la muestra Ni1400, teniendo una intensidad relativa inferior que en el resto de las muestras. Tal y como se ha mencionado previamente, es comúnmente aceptado que las vacantes de níquel son el defecto mayoritario en este óxido, pudiendo encontrar vacantes de níquel simples o doblemente ionizadas. Sin embargo, las vacantes de Ni simples, son más estables en condiciones de baja temperatura y alta presión de oxígeno. Estas condiciones son opuestas a las empleadas en este trabajo de investigación, por lo que aquí se propone que los defectos principales presentes en estas muestras son las vacantes de Ni doblemente ionizadas. Sin embargo, tal y como se ha mencionado previamente, la presencia de vacantes de oxígeno relacionadas con las emisiones predominantes en el VIS no puede ser descartada, tal y como estudiaron G. Madhu *et al.* [173].

La emisión centrada en torno a 1.49 eV, presente en todos los espectros de CL para todas las muestras estudiadas, es la que sufre una mayor variación en cuanto a su intensidad relativa en función de la temperatura de sinterizado, tal y como se muestra en la Figura 3.33 llegando a dominar el espectro de CL de la muestra tratada a 1400 °C.

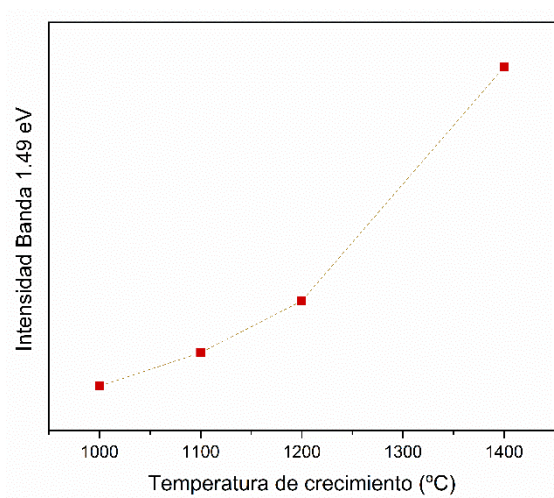


Figura 3.33. Evolución de la intensidad correspondiente a la emisión de CL en la región IR cercano en función de la temperatura de crecimiento usada durante los tratamientos.

La tendencia muestra claramente el aumento de la intensidad relativa de la banda centrada en 1.49 eV en función del incremento de la temperatura de crecimiento usada durante los tratamientos. Kuzmin *et al.* asociaron una emisión similar centrada en 1.5 eV con estados de superficie asociados a Ni^{2+} [174]. En dicho trabajo, se propone que dicha banda se debe a transiciones entre niveles de defectos localizados en el intervalo de energías prohibidas asociados a transiciones involucrando los niveles $^3\text{T}_{1g}$ (F) y $^1\text{T}_{2g}$ (D). Estos defectos están relacionados con iones de Ni^{2+} localizados cerca de iones Ni^{3+} o vacantes en NiO puro. Además, dicho trabajo, se apoya en emisiones relacionadas con defectos similares observadas en MnO, óxido que presenta una estructura y unas propiedades magnéticas muy similares a las del NiO.

También se han observado emisiones comprendidas entre 3-3.5 eV en función de la muestra estudiada, tanto en los espectros de PL como en los de CL, presentando mayor intensidad en la muestra tratada a 800 °C, cuyo origen está aún por esclarecer, ya que de manera general se atribuyen a recombinaciones excitónicas [121, 167, 175]. Finalmente, para todas las muestras estudiadas, aparece una emisión en la región UV que puede ser asociada con transiciones cercanas al borde de banda del NiO. Cabe destacar, que hoy en día el valor del intervalo de energías prohibidas del NiO sigue siendo un motivo de controversia, no habiéndose esclarecido del todo, y pudiendo encontrar en la literatura valores comprendidos entre 3.6 y 4.3 eV tal y como se detalló en el capítulo 1, lo cual dificulta más aún esclarecer el origen de las emisiones que aquí se han observado. Bien es cierto, que, basándonos en los resultados observados en esta tesis doctoral, las muestras sinterizadas en este capítulo podrían presentar un gap próximo a los 4.5 eV, correspondiendo con la emisión observada a 110 K para todas las muestras en el rango UV. Otros autores han descrito con anterioridad que las emisiones de alta energía en esta región pueden asignarse a transiciones de transferencia de carga en el intervalo de energías prohibidas, transiciones intraiónicas $3d^8$ - $3d^8$ o transferencia de carga de tipo Frank-Condon [121, 176]. Recientemente, se ha obtenido en estudios teóricos [176] una emisión próxima a 4.2 eV asociada con el intervalo de energías prohibidas como consecuencia de una transición excitónica entre estados $\text{O}(2p)$ y $\text{Ni}(3d)$, la cual podrían ser el origen de la emisión observada en las muestras estudiadas en esta tesis doctoral. Además, si bien existen

transiciones d-d que están prohibidas para el material masivo, la presencia de defectos o la reducción del tamaño pueden promover su aparición, factores que también hay que tener en cuenta para estas muestras.

Finalmente, se ha mostrado a modo de ejemplo el espectro CL en la zona del IR para la muestra tratada a 800 °C, mostrando dos principales emisiones centradas en 0.8 y 0.9 eV. Estas emisiones en el rango de energías comprendidas entre 0.7 y 0.9 eV han sido asignadas a la transición $^3T_{2g} \rightarrow ^3A_{2g}$ de iones de Ni^{2+} en coordinación octaédrica, tal y como se ha descrito previamente para MgO dopado con Ni^{2+} [177].

El aspecto más relevante, observado en los espectros de PL, además de las emisiones descritas anteriormente, es la presencia de modulaciones periódicas observadas en el rango VIS en los microcristales formados por superficies lisas de las muestras tratadas a 1100 y 1200 °C. Tal y como se ha comentado en la presentación de los resultados, los fenómenos resonantes pueden ser de tipo *Fabry-Pérot* (FP) (transversal y/o longitudinal) y/o de tipo *Whispering-Gallery Mode* (WGM) dependiendo de la forma y el tamaño de la microestructura en cuestión.

En la Figura 3.34.a) se muestra una de las cavidades que ha sido analizada en este apartado, correspondiente a la muestra Ni1200, mientras que la Figura 3.34.b) muestra un esquema de configuraciones resonantes de tipo FP (longitudinales) o WGM.

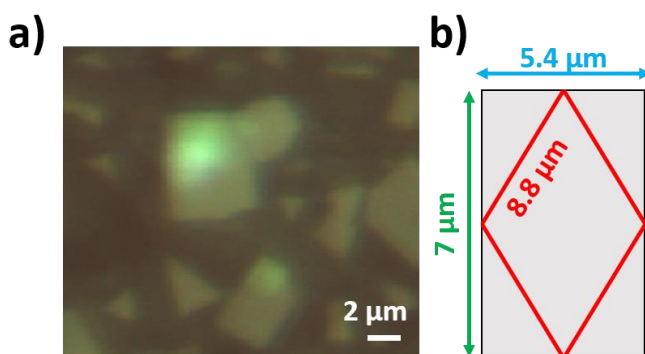


Figura 3.34. a) Imagen óptica de uno de los microcristales analizados que presenta resonancias. b) Esquema de algunas de las posibles resonancias que se pueden dar en la cavidad mostrada en a). Las flechas azules y verdes muestran resonancias FP y las rojas una resonancia tipo WGM.

Cabe destacar que la cavidad estudiada, no presenta una sección cuadrada por lo que existen diversos caminos ópticos longitudinales y transversales distintos en función de las dimensiones de cada lado. Además, se ha comprobado como para la muestra tratada a 1200 °C, la cual presentaba microcristales con apariencia lisa y cavidades con apariencia laberíntica, sólo se producen las resonancias en los microcristales con apariencia lisa. Las flechas verde y azul que se muestran en la Figura 3.34.b) muestran el camino óptico de una resonancia FP entre las caras de la microcavidad. La flecha verde señala el lado más largo de la cavidad, lo que supondría un camino óptico de 14 µm, mientras que la flecha azul señala el lado más corto de la cavidad, lo que implicaría un camino óptico de 10.8 µm. En el caso de encontrarnos ante una resonancia del tipo WGM, el camino óptico esperado sería de 35.2 µm tal y como señalizan las flechas marcadas en rojo señalizadas en la Figura 3.34.b).

Las resonancias del primer tipo se producen entre dos caras opuestas y para que se produzcan se tiene que alcanzar la condición de resonancia que ocurre cuando el producto entre el camino óptico (L_{FP}) y el índice de refracción (n) es un número entero (N) de veces la longitud de onda (λ) de la luz confinada en la cavidad resonante siguiendo la Ecuación 3.1:

$$n \cdot L_{FP} = N\lambda \quad (3.1)$$

de esta manera, la separación entre modos ($\Delta\lambda$) en el espectro de PL viene dada por la ecuación 3.2:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{L_{FP} n_g} \quad (3.2)$$

donde n_g es el índice de refracción de grupo del medio, habiendo tomado un valor de 2.18 [178] para el caso del NiO.

Tras realizar el ajuste a los máximos observados en el espectro de PL de la Figura 3.26 se observó que los modos resonantes se ajustaban a una resonancia óptica de tipo FP. En la Figura 3.35.a) se muestra el ajuste para una resonancia de tipo FP longitudinal, observando como del ajuste de la ecuación 3.2 se obtiene un camino óptico teórico de 14.2 ± 2.7 µm. Dicho valor, se encuentra

muy próximo al valor geométrico experimental esperado para una resonancia longitudinal a lo largo del lado más largo de la microcavidad tal y como se mostraba en el esquema de la Figura 3.34.b), siendo este de 14 μm . Tras realizar el ajuste de λ frente a $1/N$ (Figura 3.35.b), habiendo calculado el valor de N para cada máximo empleando la ecuación 3.1, se obtiene un valor del índice de refracción experimental de $n_e = 2.3 \pm 0.2$, acorde con los valores observados por otros autores [178].

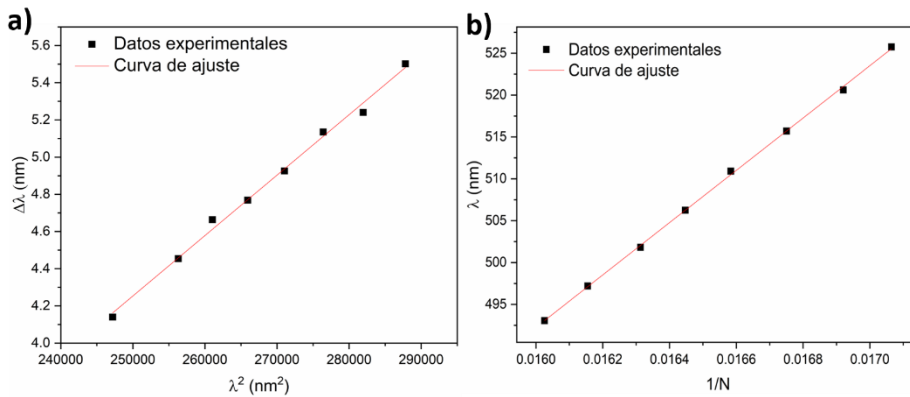


Figura 3.35. a) Ajuste lineal de $\Delta\lambda$ frente a λ^2 para obtener el camino óptico teórico y b) Ajuste lineal de λ frente a $1/N$ para obtener el índice de refracción experimental.

Debido a la amplia variedad de microcristales de la muestra sinterizada a 1200 $^{\circ}\text{C}$ que presentan resonancias, este estudio se ha llevado en distintas regiones de la muestra observando que en la mayoría de los casos se ajustan a una resonancia tipo FP. Sin embargo, para realizar un análisis más detallado habría que tener en cuenta todos los posibles caminos ópticos, así como una combinación de resonancias FP y WGM.

Existen otros parámetros fundamentales en el estudio de los resonadores ópticos como son el factor de fineza (F) y el factor de calidad (Q) de la cavidad resonante. La fineza está relacionada con la reflectividad de las paredes de la cavidad, dando información de la magnitud de las pérdidas de energía a través de los bordes sin tener en cuenta procesos de absorción o dispersión. El factor de fineza F se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$F = \frac{\Delta\lambda}{FWMH}$$

donde $\Delta\lambda$ es la separación que existe entre dos modos consecutivos y FWHM en las anchura a media altura del modo.

Por otra parte, el factor de calidad, Q , es una magnitud adimensional que representa la relación entre la energía almacenada y la disipada en cada periodo óptico. Para valores elevados de Q , se puede emplear la siguiente expresión para su cálculo:

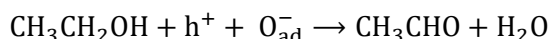
$$Q \approx \frac{\lambda}{FWHM}$$

En nuestro caso, los valores de F y Q calculados para la cavidad resonante estudiada en este apartado son de 1.8 y 207.3 respectivamente.

Cabe destacar que existen otros óxidos semiconductores tales como el ZnO, el Ga₂O₃ o el In₂O₃ [179-181] en los que se ha estudiado su comportamiento como resonadores ópticos, no habiéndose encontrado este tipo de comportamientos para el NiO. En el caso de nanohilos de Ga₂O₃ se han reportado valores de F y Q próximos a 2.7 y 1300 respectivamente [179], considerándose dicho material como un prometedor candidato para el almacenamiento de energía fotónica. Por su parte, el estudio de microvarillas de In₂O₃ muestra valores de F y Q próximos a 3.8 y 350 [180]. En nuestro caso, se ha obtenido un valor de 1.8 para el factor de fineza y de 207 para el factor de calidad, no pudiéndose comparar con valores previamente reportados para este material. Si bien es cierto, que estos valores se encuentran aún algo alejados de los reportados previamente para otros óxidos semiconductores, este hecho pone de manifiesto que el NiO también puede ser un material adecuado para aplicaciones optoelectrónicas, tales como sensores basados en variaciones en las resonancias ópticas, abriendo así el campo de aplicación de este material, además de las aplicaciones tradicionales basadas en dispositivos electrocrómicos, supercapacitores o detección de gases entre otros.

Finalmente, se han llevado a cabo pruebas de detección de etanol para las muestras tratadas a 800, 1200 y 1400 °C a diferentes temperaturas de trabajo.

Tal y como se observaba en la Figura 3.28 y en la presentación de los resultados, las muestras tratadas a 800 °C y 1200 °C muestran una disminución de la resistencia tras la exposición al etanol, mientras que la muestra tratada a 1400 °C presenta un comportamiento más complejo con una rápida caída de la resistencia inicial, seguida de un drástico aumento al cabo de unos segundos. Cabe destacar que la menor sensibilidad de la muestra sinterizada a 1200 °C podría ser debido a la mayor conductividad aparente (próxima a 4 órdenes de magnitud en comparación con las otras dos muestras). Este hecho, también fue observado para el caso de la muestra sinterizada a 1100 °C, no mostrada aquí, pudiendo estar relacionado con que dichas muestras presentan un núcleo rico en Ni así como Ni en regiones próximas a la superficie, tal y como se demostró mediante el análisis de XRD y EDS llevado a cabo en sección transversal, como consecuencia de una oxidación incompleta. La presencia de Ni en regiones próximas a la superficie podría generar caminos de menor resistividad. De manera general, el etanol, puede ser considerado un agente reductor que tiende a donar electrones producidos mediante la descomposición química que tiene lugar en la superficie del sensor, siguiendo la siguiente reacción [182]:



El etanol a su vez puede generar también CO₂, lo que conlleva la liberación de más electrones en la superficie del sensor. En el caso de los materiales tipo p, como el caso del NiO, esta reacción debería conducir a un aumento de la resistencia, similar al observado para la muestra Ni1400 tal y como ha sido descrito previamente por diversos autores [183, 184]. Sin embargo, las muestras tratadas a 800 °C y 1200 °C muestran un comportamiento opuesto a lo esperado para un semiconductor tipo p, aunque cabe destacar que para la muestra tratada a 1400 °C también se puede observar una caída anómala inicial, lo que daría como resultado una respuesta de tipo n en lugar de tipo p. Existen estudios que han demostrado una inversión de la respuesta tipo p a tipo n o viceversa, refiriéndose en este caso al tipo de respuesta del analito y no al tipo de conductividad del material (electrones o huecos) . Los mecanismos que se encuentran detrás de este fenómeno son complejos, además tienden a ser característicos de cada sistema sensor-analito, no encontrando en ninguno de los casos una teoría general que describa dichos procesos. Por ejemplo, S. K.

Ganapathi *et al.* observaron una respuesta anómala del NiO con el paso de H₂S, debida principalmente a una reacción parcial del H₂S con NiO en la que se forma NiS [185]. Por otra parte, D. Zhang *et al.* estudiaron la respuesta de nanohilos de In₂O₃ bajo un flujo de NH₃, observando como la respuesta era diferente dependiendo de la posición de Fermi en relación con el nivel de neutralidad de carga del NH₃ adsorbido, observando cambios de conductividad en direcciones opuestas en función de la concentración de dopante en In₂O₃ [186]. Otros autores estudiaron un cambio de respuesta de Fe₂O₃ con el paso de NO₂ dependiendo de la concentración de NO₂ y de la temperatura de trabajo, atribuyendo este cambio de respuesta a la existencia de dos procesos competitivos: por un lado, la competencia entre las especies NO_2^- y $2O^-$ por ocupar los sitios de adsorción y por otro la reacción química entre dichas especies para formar NO y O₂ gaseoso [187]. Sin embargo, en nuestro caso, no se ha observado previamente un comportamiento anómalo para el par NiO-etanol. Tal y como se observaba en la Figura 3.29, la sensibilidad de la muestra tratada a 800 °C disminuye al aumentar la temperatura de trabajo, observando que a una temperatura de trabajo de 100 °C, el comportamiento anómalo empieza a revertirse mostrando un aumento de la resistencia poco después de la introducción del etanol, similar a la respuesta observada para la muestra crecida a 1400 °C. También se han llevado a cabo pruebas con una concentración de etanol menor (no mostradas aquí), observando una respuesta más baja, pero sin cambios adicionales en la curva. Estos resultados sugieren la presencia de dos mecanismos competitivos con una influencia opuesta en la sensibilidad de la muestra: uno dominante a altas temperaturas de trabajo, que conduce a un comportamiento tipo n, y otro más relevante a bajas temperaturas de trabajo que conduce a un comportamiento anómalo tipo p. Para facilitar el estudio de estos procesos, se muestra en la Figura 3.36 un esquema que recoge los mecanismos aquí descritos. El primer mecanismo (Figura 3.36.a)), puede atribuirse a la descomposición química del etanol, que se ve respaldada por una mejora a altas temperaturas de trabajo, que generalmente favorece este tipo de reacciones químicas, tal y como ha sido descrito previamente. El segundo de ellos no está claro por el momento, sin embargo, es el mecanismo predominante a una temperatura de trabajo de 28 °C para la muestra tratada a 1400 °C y a una temperatura de trabajo de 100 °C para la muestra tratada a 800 °C, indicando una dinámica más rápida del segundo mecanismo en comparación con el

primero, lo que podría estar relacionado con procesos de fisisorción y quimisorción de etanol en la superficie del NiO, tal y como se muestra en el segundo esquema de la Figura 3.35.

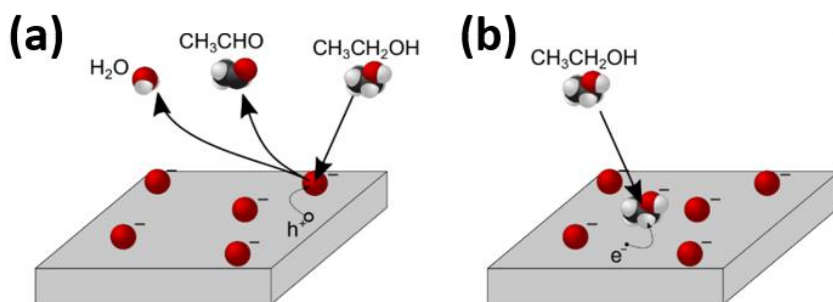


Figura 3.36. a) Mecanismo de sensado característico de semiconductores tipo p en el que se produce la descomposición de etanol en acetaldehído y agua, generando la aniquilación de un hueco. b) Proceso de fisisorción de una molécula de etanol y la consiguiente captura de un electrón, lo que conduce a una disminución de la resistencia.

Dependiendo de la posición de neutralidad de carga (CNL) de las moléculas de etanol adsorbido en relación con el nivel de Fermi del NiO, se produciría una transferencia de electrones desde o hacia las moléculas de etanol tal y como se encuentra esquematizado en la Figura 3.37.

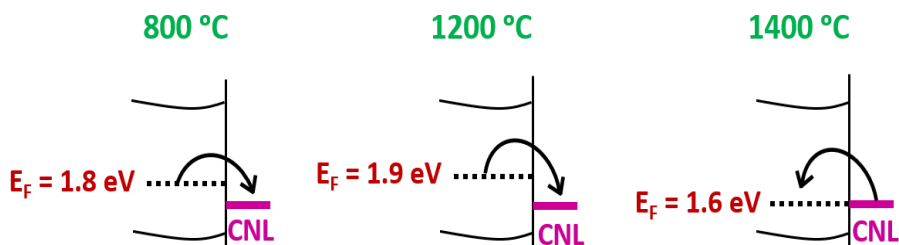


Figura 3.37. La línea punteada denota el nivel de Fermi (E_F), la línea sólida morada representa el nivel de neutralidad de carga de etanol (CNL). Si el nivel de Fermi de NiO se encuentra por encima de la CNL del etanol se producirá una transferencia de electrones desde la superficie de la muestra a la molécula de etanol adsorbida. Las flechas representan la transferencia de electrones entre el nivel de Fermi y el CNL.

Tal y como se ha observado mediante los resultados de XPS, la muestra tratada a 1400 °C presenta un nivel de Fermi más bajo en relación con el máximo de la banda de valencia, siendo por lo tanto menos probable que se produzca una transferencia de electrones desde el NiO a las moléculas de etanol, en comparación con las muestras crecidas a 800 y 1200 °C. Si suponemos que la posición de neutralidad de carga del etanol se encuentra por debajo del nivel de Fermi del NiO, el proceso de fisi-quimisorción daría como resultado la captura de electrones en la superficie y una mejora de la conductividad del NiO. Para el caso de las muestras sinterizadas a 800 °C y 1200 °C, se observa un nivel de Fermi mayor, lo que facilita la transferencia de electrones a las moléculas de etanol, dominando este proceso frente a la descomposición del etanol. Para la muestra crecida a 1400 °C, un nivel de Fermi más bajo conlleva la disminución de la transferencia de electrones, siendo en este caso el mecanismo dominante la reacción química del etanol. Sin embargo, debido a una dinámica más rápida del proceso de adsorción, se observa una disminución inicial de la resistencia para la muestra de 1400 °C, seguida de un aumento más lento de la resistencia, en el que la descomposición química del etanol predomina frente a la transferencia de electrones. De manera similar, a temperaturas de trabajo mayores, la combinación de una descomposición química de etanol mejorada y una reducción del tiempo medio de residencia de las moléculas adsorbidas, cambia el comportamiento de la muestra tratada a 800 °C. El hecho de que este comportamiento no haya sido observado previamente, podría estar relacionado con las temperaturas de trabajo empleadas en otros estudios de sensado, próximas de manera general a los 200 °C.

Por otra parte, los tiempos de respuesta y recuperación observados en este trabajo son sorprendentemente bajos en comparación con los valores observados previamente por otros autores [182, 183, 186], especialmente trabajando a temperaturas de trabajo cercanas a temperatura ambiente, lo que confirma el potencial de sensado de las muestras analizadas en este trabajo. Estos tiempos, son incluso más bajos para la muestra crecida a 800 °C, lo que probablemente pueda estar relacionado con el mecanismo de captura de electrones procedentes del etanol ya que tal y como se ha mencionado previamente, los procesos de adsorción/desorción son más rápidos que las

reacciones químicas que usualmente se generan en los mecanismos de detección.

De manera general, se ha demostrado en este trabajo que se pueden obtener prometedores resultados en cuanto a la respuesta de detección de etanol y los tiempos de recuperación, trabajando a temperatura ambiente en el caso del NiO, siempre y cuando la captura de electrones sea el mecanismo dominante. Este hecho abre la puerta para la fabricación de nuevos dispositivos de sensores con menor consumo de energía.

3.8. Conclusiones

- Mediante la presencia de un flujo controlado de Ar, se han obtenido muestras de NiO en un rango de temperaturas entre 800 y 1500 °C partiendo de Ni metálico, con una amplia variedad de morfologías.
- Las muestras tratadas en un rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C muestran cavidades ordenadas en superficie preferentemente en las superficies (100) del NiO, cuyo posible origen está relacionado con la minimización de la energía superficial como consecuencia de una reconstrucción de la superficie, formación de agujeros asociados con dislocaciones o la liberación de tensiones acumuladas durante el crecimiento de estos cristales. Además, las caras laterales de las microcavidades piramidales están formadas por la familia de planos {111}.
- Todas las muestras sinterizadas en este capítulo presentan una estructura cúbica característica del NiO, tal y como se ha comprobado mediante XRD, EBSD y espectroscopía Raman. Sin embargo, las medidas de XRD muestran un desplazamiento de los máximos de difracción, así como un ensanchamiento y desdoblamiento de algunos de los picos, debido posiblemente a una leve distorsión tetragonal de la red del NiO, así como a tensiones generadas durante el tratamiento térmico y posterior enfriamiento.
- Las medidas de XPS muestran un ratio variable de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ en superficie en función de la muestra analizada, confirmando además como las regiones con un mayor número de cavidades ordenadas

implican una ligera mayor concentración de Ni^{3+} . Además, la muestra sinterizada a 1400 °C es la que presenta un mayor carácter tipo p.

- El estudio de las propiedades ópticas revela emisiones luminiscentes para el NiO desde la región del IR cercano hasta la región UV. De manera general los espectros están dominados por la emisión próxima a 2-2.5 eV, a excepción de la muestra crecida a 1400 °C, en la que predomina la emisión próxima a 1.5 eV.
- Las resonancias observadas en algunos de los espectros de PL adquiridos para la muestra tratada a 1200 °C, confirman como las cavidades con apariencia lisa pueden actuar como resonadores ópticos, obteniendo valores de factor de calidad próximos a 207. Este hecho pone de manifiesto la gran aplicabilidad del NiO, no sólo en las aplicaciones comúnmente estudiadas como los dispositivos electrocrómicos o la detección de gases sino abriendo su campo de aplicación a su implementación en dispositivos optoelectrónicos, campo aún bajo estudio en el caso del NiO.
- Se ha observado que el NiO es un material prometedor para su implementación en detectores de gases obteniendo buenos tiempos de respuesta y recuperación en comparación con los observados en otros trabajos. Además, en función de la temperatura de sinterizado del material se puede modular la respuesta del sistema, dependiendo de la transferencia de electrones que se produzca entre el par sensor-analito.

4. Incorporación de Sn en NiO y generación de patrones superficiales complejos

El objetivo de este capítulo es investigar la incorporación de Sn en el óxido de níquel, así como su efecto en la morfología y propiedades fisicoquímicas de muestras de NiO. Las muestras se han fabricado mediante un método térmico análogo al empleado en el capítulo 3. En este caso, además de parámetros como la temperatura y duración del tratamiento, también se ha modificado el tipo de precursor de Sn empleado (SnO_2 o Sn metálico), así como la relación Ni/Sn en la muestra precursora. De este modo se podrá evaluar el efecto del precursor empleado en el proceso de dopado. En la Tabla 2.2 del capítulo 2 se detallan todas las muestras fabricadas, si bien en este capítulo nos centraremos fundamentalmente en el bloque de muestras más representativas fabricadas a 1400 °C, que se detallan a continuación en la Tabla 4.1.

La caracterización morfológica, estructural y composicional de las muestras crecidas en este capítulo se ha llevado a cabo mediante XRD, SEM, EBSD, EDS y espectroscopía Raman. También se han realizado medidas de XPS con el fin de conocer los posibles estados de oxidación de los elementos presentes en las muestras. Estas medidas han sido llevadas a cabo en el laboratorio de radiación sincrotrón Elettra de Trieste, Italia, en la línea ESCA-microscopy. La caracterización luminiscente se ha llevado a cabo mediante técnicas de CL y PL. Finalmente, y al igual que en capítulo anterior, se han realizado pruebas de sensado, con el fin de estudiar la influencia de Sn en los posibles mecanismos que gobiernan estos procesos.

Tabla 4.1 Resumen de las condiciones experimentales empleadas en el crecimiento y nomenclatura de las muestras que se van a estudiar en el capítulo 4.

Precursor	Relación Ni/Sn (%peso)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Nomenclatura
Ni:SnO ₂	9:1	1400	10	NiSnO ₂ 9:1_10h
Ni:SnO ₂	9:1	1400	15	NiSnO ₂ 9:1_15h
Ni:SnO ₂	1:1	1400	10	NiSnO ₂ 1:1_10h
Ni:Sn	9:1	1400	10	NiSn9:1_10h

4.1. Crecimiento de micro- y nanoestructuras de NiO dopadas con Sn

Para la fabricación de las micro- y nanoestructuras de NiO dopadas con Sn se ha empleado como precursor una mezcla controlada de Ni metálico y SnO₂ o Sn metálico. La mezcla de los polvos precursores en la relación estequiométrica deseada se ha realizado en un molino de bolas de ágata. La pastilla obtenida tras la compactación del material precursor se introduce en un horno tipo Mufla y se llevan a cabo los distintos tratamientos térmicos señalados en la Tabla 4.1, bajo un flujo de Ar controlado de 1.6 l/min, como se detalla en el Capítulo 2. Se realizaron tratamientos térmicos en un rango de temperaturas comprendido entre 800 y 1500 °C, si bien los resultados más interesantes, que se describirán en este capítulo, corresponden a los tratamientos llevados a cabo a 1400 °C. A modo de referencia se han utilizado las muestras de NiO sin dopar fabricadas a 1400 °C partiendo de Ni metálico (anteriormente descritas en el capítulo 3).

4.2. Caracterización estructural, morfológica y composicional

En este apartado se van a estudiar las principales características estructurales, morfológicas y composicionales de las muestras investigadas en

este capítulo mediante XRD, espectroscopía Raman, EDS y SEM. El objetivo principal es estudiar los posibles cambios morfológicos y estructurales que pueda inducir la presencia de Sn/SnO₂ en la mezcla precursora y la posible incorporación de Sn en la red del NiO.

4.2.1. Caracterización mediante XRD

La Figura 4.1.a) muestra los difractogramas adquiridos para las cuatro muestras principales estudiadas en este capítulo (indicadas en la Tabla 4.1) así como el difractograma de la muestra pura de NiO crecida a 1400 °C, que servirá de referencia.

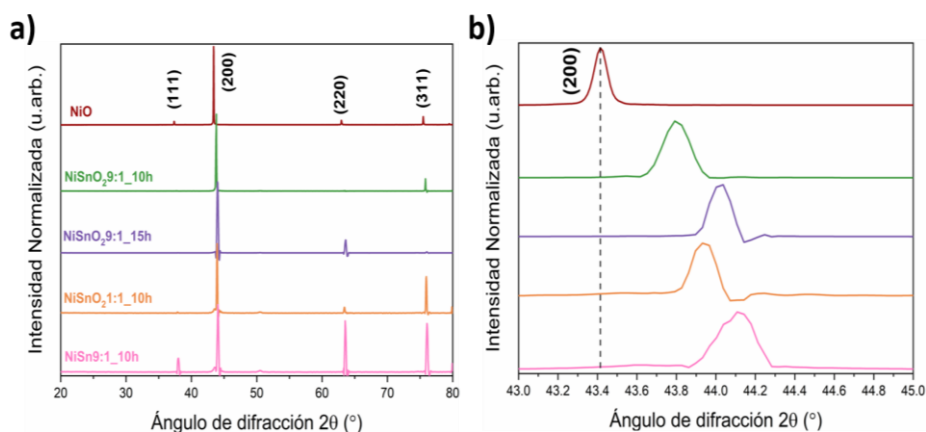


Figura 4.1. a) Patrones de XRD obtenidos para las muestras investigadas en este capítulo. b) Ampliación del máximo (200) en el que se observa un desplazamiento a mayores ángulos en las muestras que contienen Sn.

Todos los picos presentes en los difractogramas mostrados en la Figura 4.1.a) pueden indexarse con la estructura cristalina del NiO, no observando picos correspondientes a los precursores o a la formación de otros óxidos o compuestos ternarios basados en Ni-Sn. Cabe destacar que no se han observado máximos de difracción asociados a la presencia de SnO₂ o compuestos basados en Sn ni siquiera en el caso de la muestra NiSnO₂1:1_10h, siendo esta la que se fabricó con un mayor porcentaje inicial de SnO₂. El tipo de precursor de Sn empleado, así como la composición de la muestra precursora y el tipo de

tratamiento térmico provocan variaciones en los difractogramas de las muestras analizadas. Si comparamos el difractograma de la muestra pura de NiO con el de la muestra NiOSnO₂9:1_10h, se observa un leve incremento en la intensidad relativa de la difracción asociada al plano (200), así como la desaparición casi total de los máximos correspondientes a los planos (111) y (220) en el caso de la muestra con estaño. Por el contrario, el máximo correspondiente al plano (200) sigue siendo el predominante en la muestra NiOSnO₂9:1_15h, y al contrario que lo observado en la muestra tratada durante 10 horas, la intensidad relativa del máximo (220) aumenta. Un incremento en la concentración de SnO₂ en la mezcla inicial conduce a una mayor intensidad relativa del plano (311) tal y como se puede observar en el difractograma correspondiente a la muestra NiOSnO₂1:1_10h. Finalmente, un cambio en el precursor de Sn empleado conlleva un incremento en la intensidad relativa de los máximos de difracción (111), (220) y (311), tal y como se puede observar para la muestra NiOSn9:1_10h.

Además de los cambios observados en la intensidad relativa de los máximos de difracción, la utilización de Sn o SnO₂ también conduce a un desplazamiento de todos los máximos de difracción hacia mayores ángulos en comparación con la muestra de referencia, tal y como se puede observar en la Figura 4.1.b), en la que se muestra una ampliación para el máximo correspondiente al plano (200). Estos desplazamientos, en torno a 0.6° en promedio, son más pronunciados en las muestras NiOSnO₂9:1_15h y NiOSn9:1_10h, observando además como los máximos de difracción se ensanchan en las muestras que contienen Sn. Sin embargo, este desplazamiento no puede ser directamente relacionado con una contracción de la red como consecuencia de la sustitución del Ni²⁺ por el Sn⁴⁺, debido a que ambos cationes tienen similar radio iónico en torno a 0.69 Å [188], como se discutirá más adelante.

4.2.2. Caracterización morfológica mediante SEM

Después de los tratamientos térmicos realizados a 1400 °C se han obtenido una gran variedad de morfologías en función del tipo de precursor y la concentración de la mezcla precursora.

En la Figura 4.2 se muestran las imágenes SEM más representativas adquiridas para la muestra NiSnO_2 9:1_10h en la que se pueden apreciar variaciones significativas en la morfología como consecuencia de la adición de una pequeña cantidad de SnO_2 en la mezcla precursora.

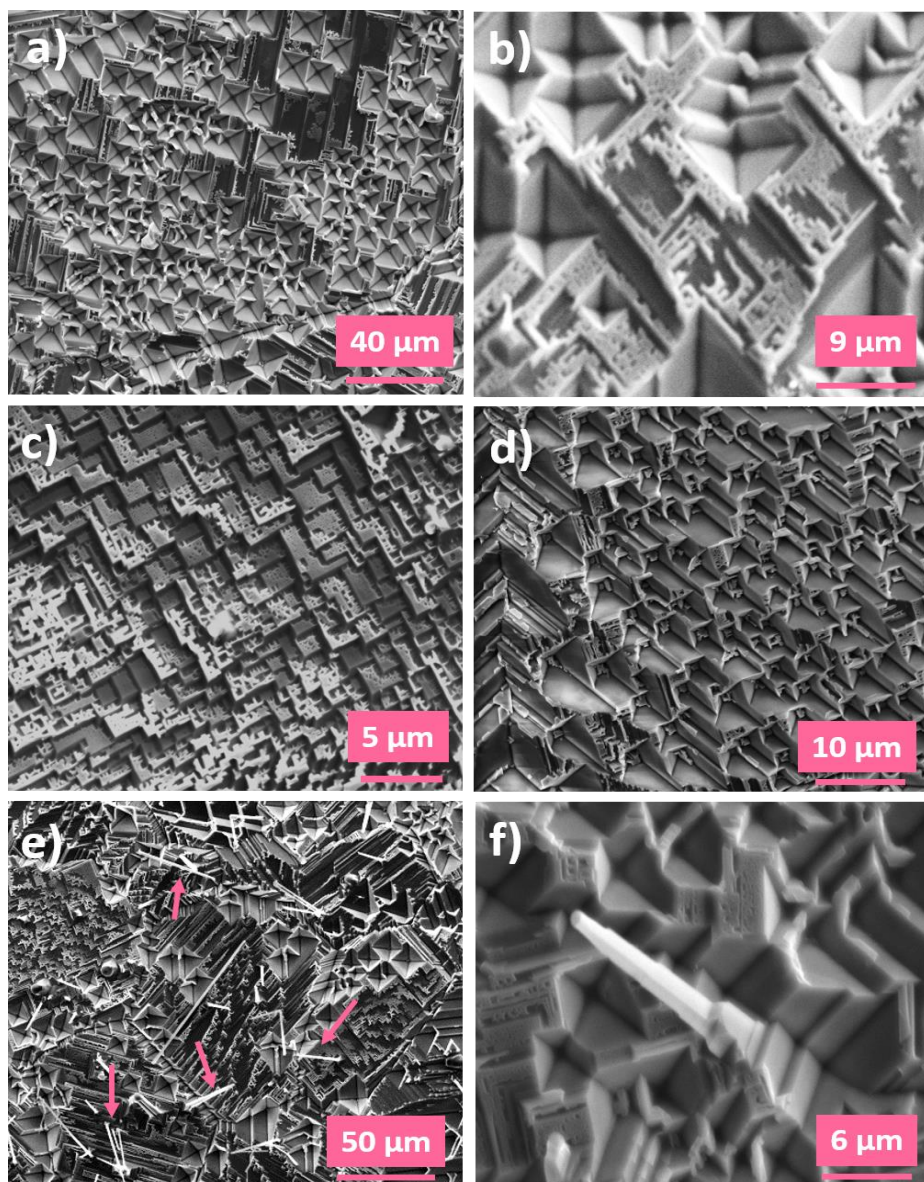


Figura 4.2. Imágenes SEM correspondientes a la muestra NiSnO_2 9:1_10h en las que se pueden observar las morfologías más características de la muestra, formadas por a) Cavidades ordenadas, b) y c) Islas porosas formadas por crecimientos bidimensionales, d) Redes tridimensionales formadas por estructuras tubulares y e) y f) Microvarillas.

La muestra de NiO puro se caracterizaba por presentar una morfología formada por microcristales de decenas de μm , algunos de ellos mostraban una superficie escalonada y otros, aunque en menor concentración, huecos de sección cuadrada ordenados, tal y como se ha discutido en el capítulo 3 y se observaba en la Figura 3.5. En este caso, también se aprecian microcavidades ordenadas en la superficie de los microcristales, tal y como se observa en la Figura 4.2.a), si bien en menor concentración que en la muestra de NiO de referencia. Además, la adición de SnO_2 en la mezcla inicial conduce a la formación de superficies texturizadas con geometrías complejas como se observa en la Figura 4.2.b). Estas nanoestructuras geométricas escalonadas, tienen una apariencia dendrítica o reticular y cubren grandes regiones de los microgranos texturizados observados en la superficie de la muestra. Cabe reseñar que estas singulares micro- y nanoestructuras no se generan en caso de no emplear un flujo controlado de argón durante el tratamiento térmico. La Figura 4.2.c) muestra un detalle de la superficie texturizada mencionada previamente donde se pueden observar patrones escalonados y geométricos. En ella se pueden apreciar terrazas geométricas con superficies nanoporosas, donde crecen ramificaciones ortogonales que conducen a un crecimiento de carácter bidimensional. Las ramificaciones ortogonales observadas, presentan longitudes variables dependiendo de la región analizada, de entre 200 y 900 nm, y encontrando en promedio espesores próximos a los 500 nm. Estas nanoestructuras con apariencia dendrítica usualmente empiezan a nuclear en los bordes de las terrazas y crecen lateralmente siguiendo direcciones ortogonales, lo que conduce a la formación de microislas porosas. Estas superficies tan características, cuya aparición se ve favorecida por la presencia de SnO_2 en el precursor, exhiben una alta relación superficie-volumen, demostrando gran potencial en aplicaciones basadas en catálisis, o sensores. Además, estas superficies con estructuras geométricas pueden emplearse como plantillas de crecimiento utilizables a temperaturas elevadas.

Aparte de la morfología de carácter bidimensional observada en estas muestras, la incorporación de SnO_2 también da lugar a la formación de estructuras escalonadas que se agrupan entre ellas formando redes tridimensionales formadas por estructuras tubulares de sección cuadrada, tal y como se puede observar en la Figura 4.2.d). El diámetro de estas secciones cuadradas observadas es de entre 2 y 3 μm en todos los casos. Además, en la

superficie de la muestra se observa la presencia de microhilos y microvarillas tal y como se señala con flechas en la Figura 4.2.e). La Figura 4.2.f) muestra en detalle una de las microvarillas crecidas a lo largo de toda la superficie de la pastilla, mostrando que algunas de estas crecen a partir de las estructuras escalonadas previamente mostradas. El análisis en detalle de este tipo de estructuras alargadas se realizará en el capítulo 5.

Con el fin de investigar la evolución de la morfología superficial de las muestras se ha realizado un tratamiento térmico durante 15 horas dejando el resto de los parámetros experimentales fijos (precursores, relación estequiométrica y temperatura). La Figura 4.3 muestra las imágenes SEM adquiridas para la muestra NiSnO_2 9:1_15h.

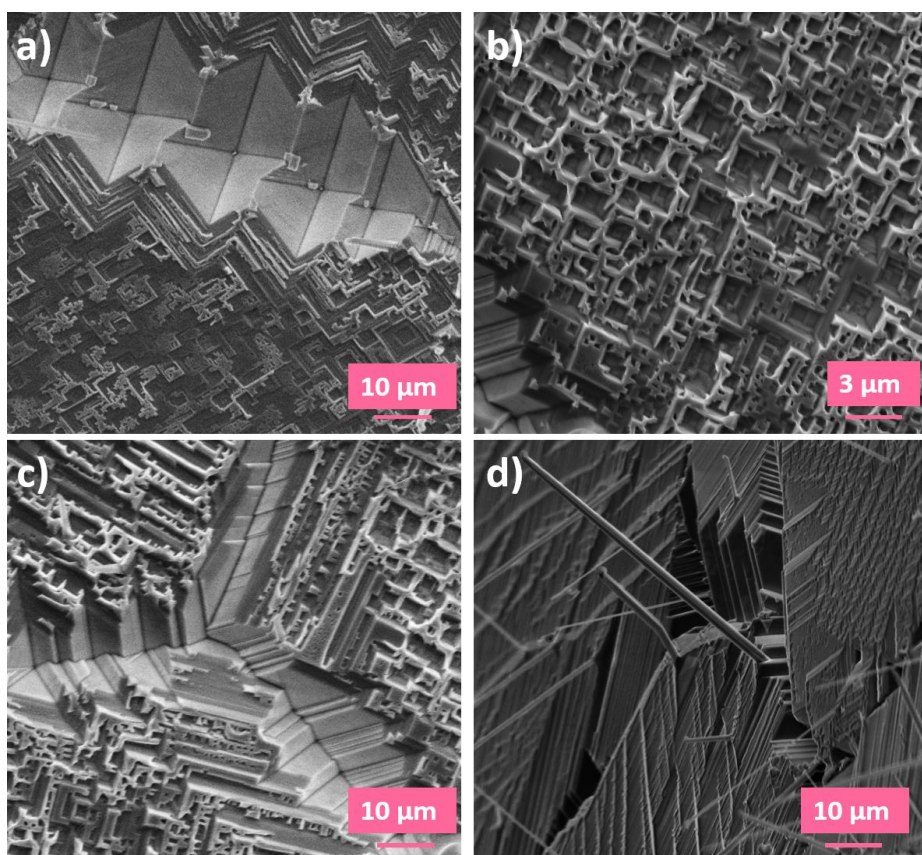


Figura 4.3. Imágenes SEM de la muestra NiSnO_2 9:1_15h. a) crecimiento bidimensional observado tras 15 horas de tratamiento. b) y c) Crecimiento vertical que conduce a la formación de una red tridimensional. d) Crecimiento de estructuras alargadas con dimensiones variables.

La Figura 4.3.a) muestra regiones de la superficie de la muestra NiSnO_2 9:1_15h, en las que se observa el crecimiento de carácter bidimensional observado para la muestra tratada a 10 horas, sin embargo, en otras regiones de la superficie se puede observar como este crecimiento empieza a desarrollarse verticalmente. Tal y como se aprecia en las Figuras 4.3.b) y c), un incremento de la duración del tratamiento conduce a la formación de estructuras reticulares formadas por ramificaciones ortogonales similares a las observadas en la muestra anterior, pero de mayor grosor. En este caso, se promueve en crecimiento vertical formándose una retícula tridimensional, como evolución del crecimiento bidimensional observado en la muestra NiSnO_2 9:1_10h. Además, se incrementa el número de regiones de la superficie de la muestra en las que aparecen estas estructuras reticulares, en comparación con la muestra tratada durante 10 horas. Las ramificaciones laterales de estas nano- y microestructuras geométricas alcanzan las centenas de nanómetros, encontrando longitudes comprendidas entre 600 nm y 2 μm . Además, al igual que ocurría en la muestra con 10 horas de tratamiento, la incorporación de SnO_2 en la mezcla precursora conduce a la aparición de una alta concentración de microhilos en algunas regiones de la pastilla, tal y como se puede observar en la Figura 4.3.d). En este caso estas estructuras alargadas presentan en promedio una longitud mayor, próxima a las 40 μm y un diámetro menor próximo a los 300 nm, en comparación con los hilos observados en la Figura 4.2.f) para la muestra NiSnO_2 9:1:10h.

Tal y como se comentó en la introducción de este capítulo, otro de los parámetros experimentales que se pueden variar a la hora de llevar a cabo los distintos tratamientos térmicos es la ratio entre los dos precursores empleados. La Figura 4.4 muestran las imágenes SEM más representativas de la muestra NiSnO_2 1:1_10h en la que se ha empleado una ratio en porcentaje en peso de 1:1, incrementando de este modo la concentración de SnO_2 en la mezcla precursora. Un incremento en la concentración de SnO_2 en la mezcla precursora conduce a la desaparición prácticamente total de las estructuras reticulares observadas en los casos anteriores. En este caso las superficies de los microgranos muestran dimensiones de decenas de micras con una apariencia prácticamente lisa, tal y como se muestra en la imagen SEM de la Figura 4.4.a).

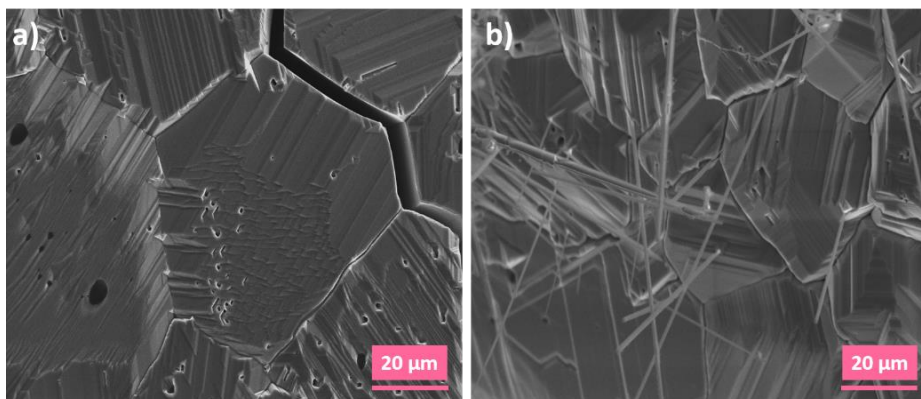


Figura 4.4. Imágenes SEM correspondientes a la muestra $\text{NiSnO}_2 1:1_{10\text{h}}$ en las que la formación de los patrones bidimensionales se ve inhibida conduciendo a la formación de a) Microcristales con apariencia lisa y b) Microhilos de longitudes superiores a las $40\text{ }\mu\text{m}$.

Sin embargo, la formación de microhilos en la superficie de los microgranos no se ve inhibida, aunque la concentración de estos es inferior a la observada en los casos anteriores, tal y como se observa en la Figura 4.4.b), presentando en promedio longitudes mayores que los microhilos crecidos con menor porcentaje de Sn, (Figura 4.3 d)).

Finalmente, con el fin de estudiar la influencia del precursor de Sn empleado, se ha partido de una mezcla inicial de Ni metálico y Sn metálico, en vez de SnO_2 . En este caso se ha seleccionado una relación Ni/Sn 9:1 y la mezcla se ha tratado a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 horas, pudiendo de esta manera comparar los resultados obtenidos con la muestra $\text{NiSnO}_2 9:1_{10\text{h}}$. La Figura 4.5 muestra las imágenes SEM para la muestra $\text{NiSn} 9:1_{10\text{h}}$. La incorporación de Sn metálico en la mezcla precursora conduce a la formación de microgranos con dimensiones próximas a $30\text{-}100\text{ }\mu\text{m}$ con una morfología muy variada, tal y como se puede observar en la Figura 4.5.a). En este caso, la formación de las estructuras bidimensionales ramificadas observadas en la muestra que contenía SnO_2 en la mezcla precursora, también se ve inhibida. La mayoría de los microgranos se caracterizan por presentar una apariencia escalonada tal y como se puede observar en la Figura 4.5.b). Además, en alguno de los microgranos se observan cavidades de sección cuadrada similares a las observadas previamente en la muestra $\text{NiSnO}_2 9:1_{10\text{h}}$, con diámetros próximos a las $3\text{ }\mu\text{m}$ y apariencia escalonada, siendo la concentración y dimensiones de estas

inferiores a lo observado para la muestras que contenían SnO_2 en la mezcla precursora, tal y como se observa en la Figura 4.5.c). Por otra parte, la adición de Sn metálico favorece la formación de microhilos y microvarillas ordenadas (Figura 4.5.d)), con diferentes morfologías, que crecen en mayor concentración que en los casos anteriores.

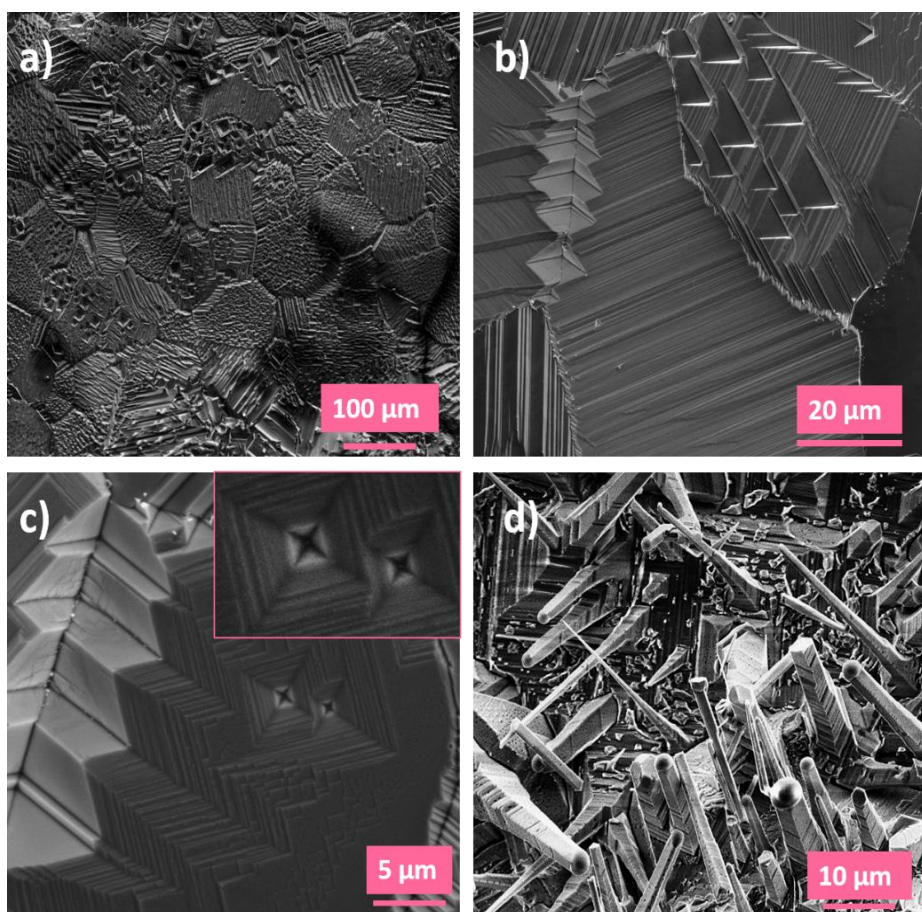


Figura 4.5. Imágenes SEM correspondientes a la muestra NiSn9:1_10h en las que se pueden observar a) una visión general de la superficie de la muestra, b) microcristales con apariencia escalonada, c) cavidades con sección cuadrada y d) estructuras alargadas con una amplia variedad de morfologías y dimensiones.

Debido a la gran variedad morfológica presente en las distintas muestras estudiadas en este apartado, la caracterización que se va a llevar a cabo en los

próximos apartados se centrará en las regiones que no tienen estructuras alargadas. Dichas estructuras serán objeto de estudio en el capítulo 5.

4.2.3. Análisis de la composición química mediante EDS

El estudio composicional y la cuantificación de los elementos presentes para cada una de las muestras investigadas en este capítulo se ha realizado mediante la obtención y análisis de espectros de EDS. En la Figura 4.6.a) se muestran los espectros EDS adquiridos para cada una de las muestras mostradas anteriormente, mientras que en la Figura 4.6.b) se muestra una ampliación de la región correspondiente a las líneas $L\alpha$ del Sn.

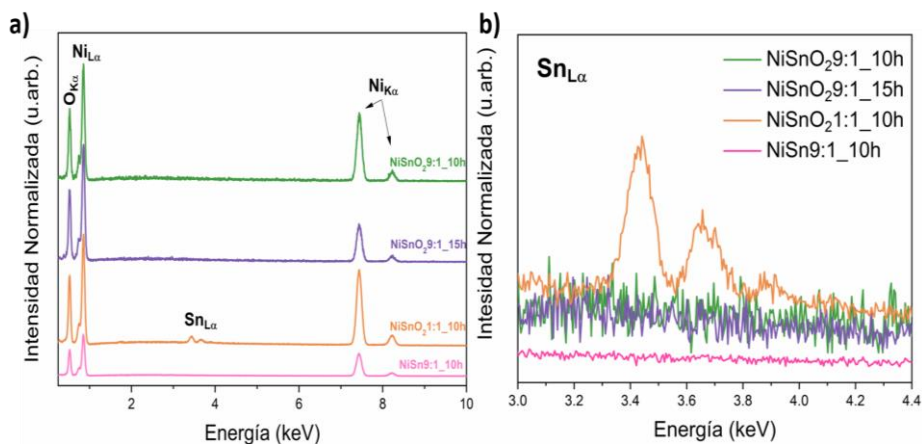


Figura 4.6. a) Espectros de EDS de las muestras investigadas en este capítulo b) ampliación de la región correspondiente a las líneas $L\alpha$ características del Sn.

Todos los espectros normalizados muestran las líneas características del O y del Ni centradas en 0.52 keV ($O_{K\alpha}$), 0.85 keV ($Ni_{L\alpha}$), 7.46 keV y 8.26 keV ($Ni_{K\alpha}$) respectivamente, como se indica en la Figura 4.6.a). La principal característica que presentan los espectros es la ausencia de las líneas correspondientes al Sn. Tan solo en la muestra $NiSnO_2 1:1_{10h}$, con mayor contenido de SnO_2 en la mezcla precursora, se aprecia una débil señal correspondiente al Sn (Figura 4.6.b)). Ningún otro elemento diferente a los mencionados anteriormente aparece en los espectros, confirmando la ausencia de impurezas, dentro de la resolución de la técnica. La Tabla 4.2 recoge la

cuantificación promedio en porcentaje atómico obtenida a partir del análisis de los espectros de EDS de los elementos presentes en cada una de las muestras.

Tabla 4.2. Porcentajes atómicos obtenidos mediante el análisis de los espectros de EDS.

Muestra	% Atómico		
	Ni	O	Sn
NiSnO ₂ 9:1_10h	52.4±2.6	47.5±2.5	-
NiSnO ₂ 9:1_15h	59.7±2.7	40.2±2.1	-
NiSnO ₂ 1:1_10h	58.1±2.2	40.3±1.7	1.8±0.15
NiSn9:1_10h	56.8±2.4	43.1±2.1	-

En todos los casos la composición obtenida se encuentra próxima a la teórica esperada para este óxido (50 % at. Ni, 50 % at. O), mostrando siempre un porcentaje de Ni mayor que de O. A pesar del elevado contenido de SnO₂ empleado en la mezcla precursora de la muestra NiSnO₂1:1_10h, la cuantificación correspondiente al espectro de EDS refleja una pequeña concentración de Sn inferior al 2 % at.

Tal y como se ha observado en las imágenes SEM mostradas en el apartado anterior, existe una amplia variedad de morfologías incluso dentro de una misma muestra, por lo que se han realizado espectros EDS, cuantificaciones y mapas composicionales en distintas regiones representativas de cada una de las muestras, no observándose diferencias significativas entre unas zonas y otras. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 4.7.a) distintas regiones analizadas para la muestra NiSn9:1_10h. La Figura 4.7.b) muestra el mapa composicional mientras que la Figura 4.7.c) muestra las cuantificaciones realizadas en las distintas regiones señalizadas en la Figura 4.7.a). En este caso, se han investigado tres regiones características de esta muestra, señalizadas en la imagen SEM, denominadas como 1, 2 y 3 y que corresponden respectivamente a regiones lisas, escalonadas y a la frontera entre dos microgranos. Las cuantificaciones en cada uno de los puntos muestran que no existen diferencias significativas en los porcentajes atómicos del O y Ni, no observándose para esta muestra la presencia de Sn en ninguna de las regiones analizadas.

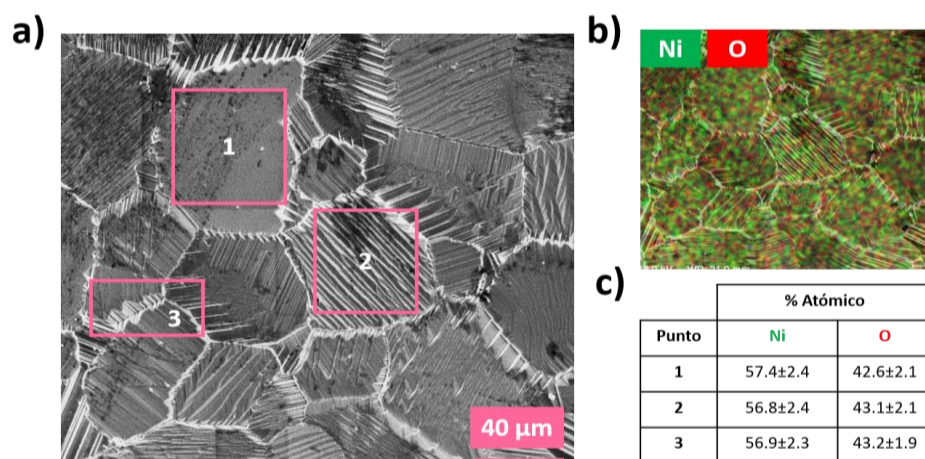


Figura 4.7. a) Imagen SEM de la muestra NiSn9:1_10h señalizando las distintas regiones analizadas. b) Mapa composicional correspondiente a la imagen a). c) Cuantificaciones llevadas a cabo en las distintas regiones señalizadas en a).

Además, el mapa composicional confirma que el O y el Ni se encuentran distribuidos de manera homogénea a lo largo de toda la región investigada. Este estudio se ha llevado a cabo en diferentes regiones de dimensiones similares para todas las muestras con el fin de realizar un estudio comparable, observando el mismo comportamiento en todos los casos.

En el caso de las muestras analizadas en este capítulo, solo se ha podido detectar Sn en la muestra que contiene mayor porcentaje de Sn en la mezcla precursora. En el resto de las muestras no se ha detectado estaño, por encima del límite de detección de la técnica. La Figura 4.8.a) muestra el mapa composicional de la muestra NiSnO₂1:1_10h, con su correspondiente espectro EDS, incluido en la Figura 4.8.b). En este caso se puede observar como el Sn, marcado en la imagen con color azul, tiende a acumularse en las fronteras entre los microgranos tal y como se observa en el mapa composicional, no incorporándose de una manera homogénea a lo largo de la superficie de la muestra, y encontrando valores atómicos comprendidos entre el 0.96 y 1.82 % de Sn.

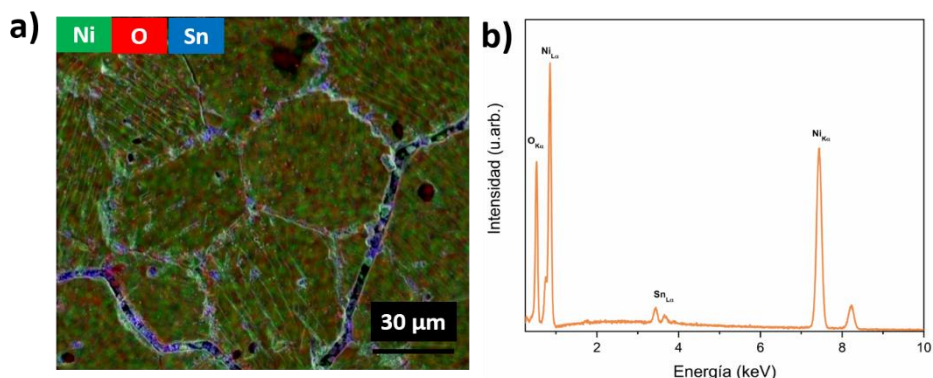


Figura 4.8. a) Mapa composicional correspondiente a la muestra NiSnO₂₁:1_10h en el que se observan zonas ricas en Sn. b) Espectro de EDS correspondiente a la región analizada en a).

Tal y como se ha comentado previamente, los análisis composicionales llevados a cabo para todas las muestras revelan la ausencia de Sn, a excepción de la muestra que contiene mayor porcentaje de SnO₂ en la mezcla precursora. Una de las hipótesis que se han barajado, es que el Sn se encuentre en el interior de la pastilla, por lo que se han realizado análisis composicionales de secciones transversales de las pastillas, encontrándose que la muestra presenta una capa exterior o corteza de unas 140 micras de espesor en promedio, separada de la zona más interna que denominaremos núcleo. La Figura 4.9.a) muestra el análisis composicional realizado para la muestra NiSnO₂₉:1_15h, mostrando además los correspondientes espectros de EDS, (Figura 4.9.b)) así como las cuantificaciones (Figura 4.9.c)), en regiones de la corteza y en el núcleo de la pastilla. En la imagen de SEM mostrada en la Figura 4.9.a) se puede apreciar una clara diferencia en la apariencia de las zonas de la corteza y núcleo. En la región correspondiente a la zona denominada como corteza, se puede observar una concentración muy pequeña de Sn, no llegándose a detectar en los espectros mostrados en la Figura 4.9.b), por tanto, la relación Ni/O es similar a la observada en los casos anteriores (57/42). Sin embargo, tal y como se puede apreciar en el mapa composicional y en los espectros de EDS, la mayor parte del Sn se queda en el interior de la pastilla, variando el porcentaje atómico de entre 2.5 y 5.5 % atómico en función de la región analizada, tal y como se puede observar en la cuantificación llevada a cabo en los puntos 2 y 3. Estos resultados

indican la presencia de una región rica en Ni, que corresponde a la corteza, y una región rica en Sn que corresponde al interior de la pastilla.

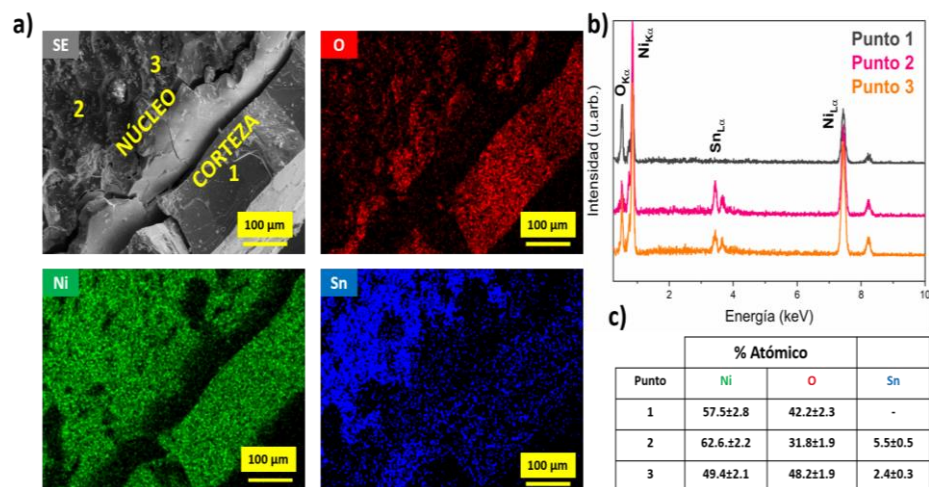


Figura 4.9. a) Mapa composicional para la muestra $\text{NiSnO}_{2.9:1\_15\text{h}}$ en sección transversal. b) Espectros de EDS adquiridos en las regiones señalizadas en a). c) Cuantificaciones obtenidas mediante el análisis de los espectros de EDS mostrados en b).

4.2.4. Caracterización mediante Espectroscopía Raman

En este apartado se ha estudiado la posible influencia del Sn/ SnO_2 empleado en la mezcla precursora en los modos vibracionales del NiO, los cuales pueden variar en función de la longitud de onda del láser empleado. Por ello, y al igual que en el capítulo 3, se han empleado dos láseres distintos, uno VIS ($\lambda = 633$ nm) y otro UV ($\lambda = 325$ nm), analizando los resultados por separado. Con el fin de evitar posibles efectos térmicos producidos por el láser, se ha empleado en todas las medidas un filtro neutro que reduce la potencia de salida del láser en un factor de 0.25. Debido a la amplia variedad de morfologías presentes en cada una de las muestras, se han adquirido espectros Raman en distintas regiones de cada una de las muestras analizadas, a excepción de los microhilos, que tal y como se comentó previamente, serán analizadas de manera independiente en el capítulo 5.

El NiO presenta seis modos vibracionales activos en Raman denominados como TO ($400\text{-}440\text{ cm}^{-1}$), LO (560 cm^{-1}), 2TO (740 cm^{-1}), TO+LO (925 cm^{-1}),

2LO (1100 cm^{-1}) y 2M (1500 cm^{-1}) [111, 112, 115], como se indicó y describió en el capítulo anterior.

4.2.4.1. Espectros Raman VIS

La Figura 4.10 muestra los espectros Raman adquiridos para todas las muestras empleando el láser VIS ($\lambda = 633\text{ nm}$). Se ha incluido, además, el espectro de referencia correspondiente a la muestra de NiO tratada a 1400 °C durante 10 horas. Los espectros representados en la Figura 4.10.a) han sido adquiridos en regiones de las diferentes muestras que presentan una morfología similar y apariencia “lisa”. En todos ellos, los modos Raman se pueden identificar con los correspondientes al NiO con estructura cúbica.

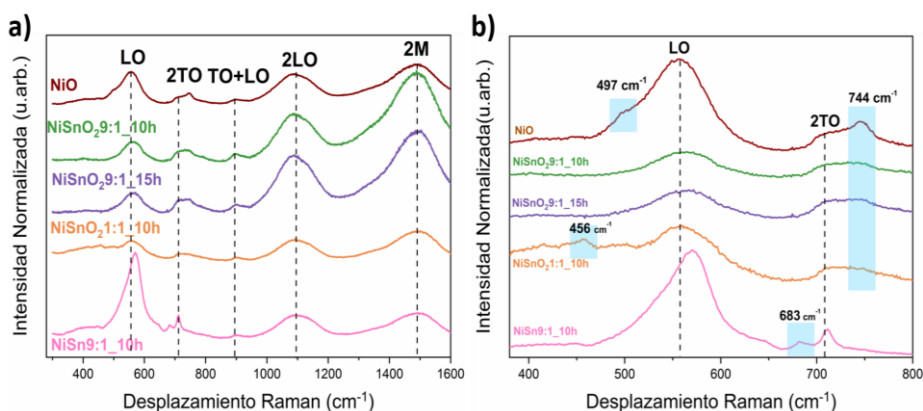


Figura 4.10. a) Espectros Raman adquiridos con el láser VIS. b) Ampliación de la región entre 400 y 800 cm^{-1} en la que se observan distintas contribuciones de menor intensidad relativa.

Los modos Raman TO, LO, 2TO, TO+LO, 2LO y 2M se encuentran próximos a 456 , 560 , 707 , 902 , 1087 y 1488 cm^{-1} respectivamente, valores similares a los recogidos previamente para este óxido. Sin embargo, se aprecian diferencias en cuanto a las posiciones, la intensidad relativa y la forma de los modos Raman entre las distintas muestras investigadas, así como, respecto a la muestra sin dopar. La Tabla 4.3 recoge los desplazamientos Raman observados para cada una de las muestras investigadas en este apartado. Además, se han incluido valores bibliográficos para estos modos estudiados por diversos autores mediante el empleo de distintos láseres [111, 112, 115].

Tabla 4.3. Desplazamientos Raman observados para todas las muestras investigadas en este capítulo y valores bibliográficos recogidos en [108,109,112].

Modo (cm ⁻¹)	NiO	NiSnO ₂ 9:1_10h	NiSnO ₂ 9:1_15h	NiSnO ₂ 1:1_10h	NiSn9:1_10h	Bib. (cm ⁻¹)
TO	-	-	-	456	-	350-440
LO	555	564	564	564	571	520-580
2TO	707	710	710	710	711	700-740
TO+LO	902	900	900	900	900	900-925
2LO	1087	1088	1088	1088	1088	1080-1140
2M	1488	1489	1489	1489	1489	1490-1500

De manera general, la incorporación de SnO₂ en la mezcla precursora conduce a una mayor intensidad relativa del modo 2M, así como una disminución en la intensidad relativa del modo LO, en comparación con el espectro de la muestra de referencia. La incorporación de Sn metálico en la mezcla inicial conlleva un aumento drástico de la intensidad relativa correspondiente al modo de primer orden LO, siendo éste el modo predominante en el espectro Raman. Esta muestra también mostraba una texturización diferente al resto, como se observó en el correspondiente difractograma (Figura 4.1. a)). Otro de los efectos más destacables que produce el empleo de Sn metálico en los precursores, es el desplazamiento a mayores frecuencias que sufre el modo LO, tal y como se puede apreciar para la muestra NiSn9:1_10h. Cabe destacar que, aunque se ha observado un desplazamiento hacia mayores ángulos mediante XRD en todas las muestras dopadas, la muestra NiSn9:1_10h era la que sufría un desplazamiento mayor.

La Figura 4.10.b) muestra una ampliación de la región comprendida entre 400 y 800 cm⁻¹, donde además de los modos LO y 2TO se pueden observar contribuciones centradas en torno a 456, 497, 683 y 744 cm⁻¹ de menor intensidad relativa cuyo origen será discutido a continuación. Para todas las muestras, se puede observar una asimetría en los modos LO y 2TO. Tal y como Aytan *et al.* han reportado para el caso de NiO, la asimetría de los modos de primer orden puede deberse a la presencia de los modos TO' y LO', producidos por el desdoblamiento de los modos de primer orden, debido a efectos de acoplamiento spin-fonón [112]. Para el caso de la muestra NiO de referencia, este efecto es más notable, pudiéndose distinguir un hombro a la izquierda del modo LO próximo a 497 cm⁻¹, que podría atribuirse a la presencia del modo LO'. En el caso del modo de primer orden TO, se observa una débil contribución próxima a 456 cm⁻¹ para la muestra NiSnO₂1:1_10h, coincidiendo

con la muestra que contiene un mayor porcentaje de SnO_2 . En la región de mayores frecuencias, se han observado dos contribuciones distintas cercanas al modo 2TO.

La primera de ellas se encuentra centrada en 683 cm^{-1} y sólo se observa para la muestra $\text{NiSn9:1}_{10\text{h}}$, mientras que la segunda de ellas, próxima a 744 cm^{-1} aparece como un hombro en las muestras que contienen SnO_2 , mientras que en la muestra de referencia aparece como un pico más definido, no observándose en este caso en la muestra que contiene Sn metálico en la mezcla precursora. Además, este pico próximo a 744 cm^{-1} , también se había observado en el espectro correspondiente a la muestra Ni1500 , mostrado en el capítulo 3. Estos modos vibracionales observados en la región próxima a 700 cm^{-1} , no pueden asignarse de manera directa a los modos Raman activos correspondientes al NiO , SnO o SnO_2 , por lo que su posible origen podría estar relacionado con la aparición de modos Raman inactivos como consecuencia de una relajación de las reglas de selección. Este hecho ha sido descrito para otros óxidos semiconductores como el SnO_2 [189, 190].

Tal y como se ha observado en las imágenes SEM, existe una gran variedad de morfologías incluso dentro de la misma muestra, por lo que se han adquirido espectros en distintas regiones con el fin de estudiar la influencia de la morfología en los modos vibracionales, no observándose diferencias muy significativas. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 4.11.a) una imagen óptica tomada en un microscopio confocal para la muestra $\text{NiSnO}_2\text{9:1}_{15\text{h}}$, en la que se pueden distinguir dos morfologías distintas, nombradas como “frontera” y “3D”, con sus correspondientes espectros Raman normalizados con respecto al modo 2M mostrados en la Figura 4.11.b). Aunque no se observe en la imagen óptica, se ha añadido el espectro correspondiente a la región denominada como “lisa” para poder compararla con el resto de las morfologías.

Todos los modos pueden asignarse a la estructura cúbica del NiO , no observando desplazamientos en los modos vibracionales en función de la región analizada. Sin embargo, se pueden observar ligeros cambios en cuanto a la intensidad relativa de los modos, siendo la región correspondiente a la frontera

entre dos granos (“frontera”) la que presenta una mayor intensidad relativa en los modos vibracionales LO y 2LO.

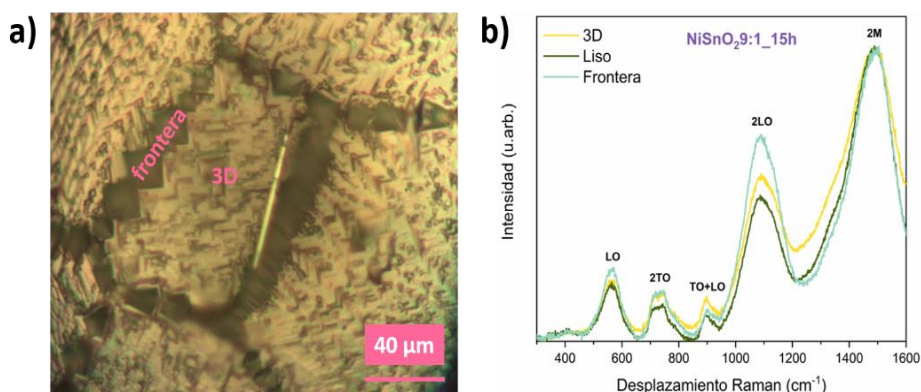


Figura 4.11. a) Imagen óptica adquirida en un microscopio confocal señalizando las morfologías más representativas de la muestra $\text{NiSnO}_2 9:1_{15h}$ y b) Espectros Raman adquiridos con el láser VIS en las regiones señalizadas en a).

4.2.4.2. Espectros Raman UV

Los espectros representados en la Figura 4.12 han sido adquiridos mediante el empleo de un láser de He-Cd ($\lambda = 325 \text{ nm}$). Los espectros han sido adquiridos en regiones similares entre las diferentes muestras y empleando el mismo filtro neutro mencionado anteriormente.

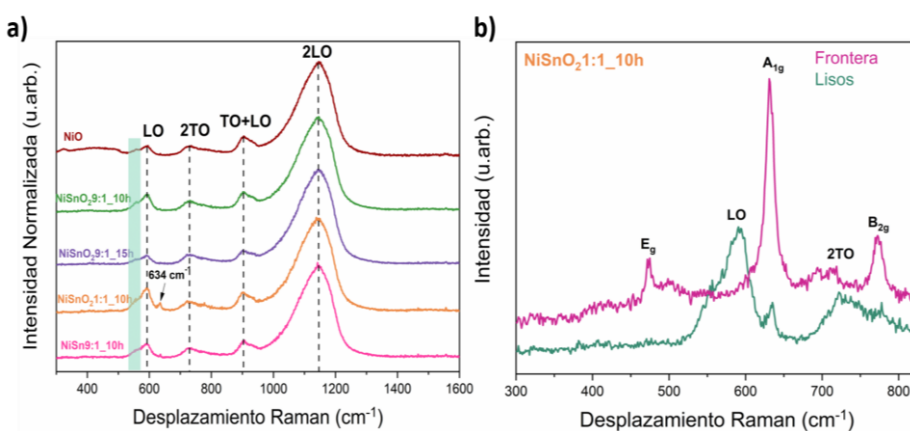


Figura 4.12. a) Espectros Raman adquiridos tanto para la muestra de referencia como para las muestras con Sn adquiridos con un láser UV. b) Espectros Raman adquiridos en distintas regiones de la muestra $\text{NiSnO}_2 1:1_{10h}$.

En general, todos los máximos señalizados en los espectros mostrados en la Figura 4.12.a) corresponden a la estructura cúbica del NiO. En este caso, los modos Raman LO, 2TO, TO+LO y 2LO se encuentran próximos a 592, 729, 903 y 1144 cm^{-1} respectivamente para todas las muestras investigadas, tal y como se recoge en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Desplazamientos Raman observados para las muestras investigadas en este capítulo y valores bibliográficos recogidos en [108,109,112].

Modo (cm^{-1})	NiO	NiSnO ₂ 9:1_10h	NiSnO ₂ 9:1_15h	NiSnO ₂ 1:1_10h	NiSn9:1_10h	Bib. (cm^{-1})
LO	592	592	592	592	592	520-580
2TO	729	729	729	729	729	738
TO+LO	903	903	903	903	903	913
2LO	1144	1144	1144	1144	1144	1142

Tal y como se discutió en el análisis Raman de las muestras investigadas en el capítulo 3, la principal característica que presentan estos espectros es la total supresión del modo 2M como consecuencia del empleo del láser UV [112]. Además, al igual que ocurría en las muestras puras de NiO tratadas a diferentes temperaturas, el empleo del láser UV conduce a la aparición de los modos Raman a mayores frecuencias que las observadas en los espectros adquiridos con el láser VIS debido a la diferente energía de excitación empleada.

En este caso, el modo predominante para todas las muestras estudiadas es el 2LO, no observando diferencias significativas en cuanto a las posiciones o a la intensidad relativa de los modos entre las diferentes muestras. Además, en este caso, en ninguna de las muestras se ha podido observar la presencia del modo TO, posiblemente debido a la disminución de la intensidad relativa de los modos a bajas frecuencias como consecuencia del empleo del láser UV. Sin embargo, sí que ha sido posible observar en todos los espectros, un hombro próximo a 555 cm^{-1} , señalizado en la Figura 4.12.a) con un recuadro azul, que puede atribuirse al modo LO' debido al desdoblamiento del modo LO [112, 114]. Tan solo en el espectro correspondiente a la muestra NiOSnO₂1:1_10h se observa un pico centrado en 634 cm^{-1} , marcado con una flecha, que no puede ser asignado a ningún modo del NiO. En la Figura 4.12.b) se muestran dos espectros Raman adquiridos en distintas regiones para la muestra NiOSnO₂1:1_10h, en un rango comprendido entre 300 y 800 cm^{-1} . El espectro correspondiente a zonas “lisas” es el mismo que se muestra en la Figura 4.12.a),

pudiéndose observar con mayor claridad el pico centrado en 634 cm^{-1} . Por el contrario, el espectro denominado como “frontera” ha sido adquirido en las regiones entre granos donde una pequeña cantidad de Sn había sido detectada mediante EDS. Para este último caso, se pueden observar tres modos centrados en 473 , 635 y 772 cm^{-1} que corresponden respectivamente a los modos E_g , A_{1g} y B_{2g} característicos del SnO_2 con estructura rutilo [190, 191]. Por lo tanto, el pico observado en 634 cm^{-1} , presente sólo en la muestra que contiene mayor porcentaje de Sn, puede asignarse al modo A_{1g} del SnO_2 .

4.3. Caracterización electrónica mediante XPS

En este apartado se van a mostrar los resultados más relevantes de la caracterización llevada a cabo mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS). Con el fin de analizar la influencia del precursor empleado y estudiar en profundidad la señal de XPS en función de la región estudiada, estas medidas se han realizado con resolución espacial para las muestras NiSnO_2 9:1_10h y NiSn 9:1_10h, adquiriendo espectros en regiones representativas e incluyendo también en las correspondientes figuras el espectro de referencia de la muestra NiO pura crecida a $1400\text{ }^\circ\text{C}$, que ya ha sido estudiada en el capítulo 3. En todos los casos se ha estudiado la señal XPS correspondiente a los niveles Ni 3p, O 1s, Sn 3d y la banda de valencia, empleando en la adquisición de los espectros una energía de 640 eV con una resolución espectral de 200 meV .

En primer lugar, se van a mostrar los espectros de XPS correspondientes a la muestra NiSnO_2 9:10h, seguidos por los espectros de XPS de la muestra NiSn 9:1_10h. Con el fin de estudiar no solo la influencia del precursor en la señal de XPS, sino también la de la morfología en superficie, se han analizado dos regiones representativas de cada una de las muestras que se han denominado punto A y punto B. Para ambas muestras, el punto A corresponde a regiones con superficies lisas, mientras que el punto B representa las regiones formadas por pirámides invertidas en el caso de la muestra NiSnO_2 9:1_10h o cavidades en el caso de la muestra NiSn 9:1_10h.

La Figura 4.13.a) muestra la imagen de XPS adquirida con la señal del Ni 3p para la muestra NiSnO_2 9:1_10h donde se indican las regiones descritas

previamente. Las Figuras 4.13.b), c), d) y e) muestran respectivamente los espectros de XPS correspondientes a los niveles Ni 3p, O 1s, Sn 3d y la banda de valencia para los puntos A y B, regiones lisas y con pirámides respectivamente.

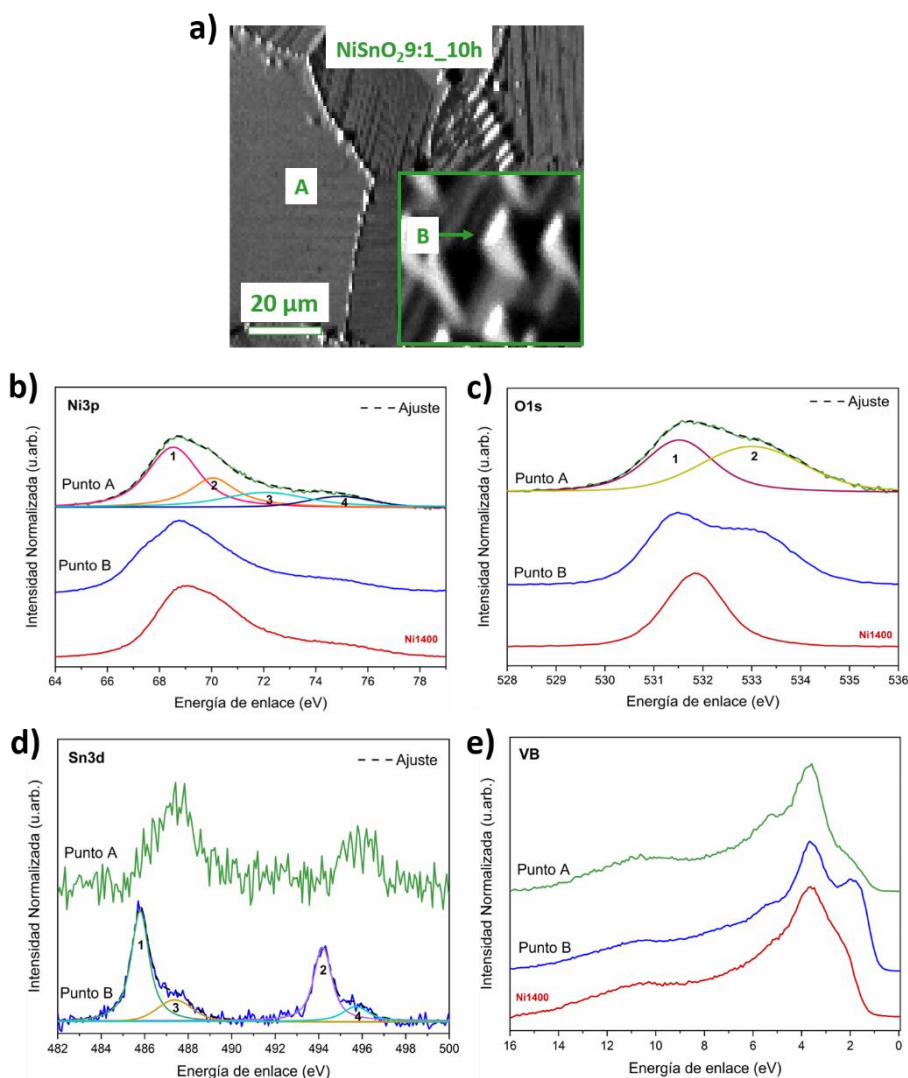


Figura 4.13. a) Imagen de XPS correspondiente a la muestra $\text{NiSnO}_2 9:1_{10h}$ adquirida con la señal del Ni 3p en la que se señalizan las distintas regiones en las que se han adquiridos los espectros de XPS correspondientes a b) Nivel del Ni 3p, c) Nivel del O 1s, d) Nivel del Sn 3d y e) Banda de valencia.

De manera análoga, en la Figura 4.14.a) se muestra la imagen adquirida con la señal del Ni 3p para la muestra NiSn9:1_10h mostrando las regiones con distintas morfologías que han sido analizadas. Los espectros correspondientes a los niveles Ni 3p, O 1s, Sn 3d y la banda de valencia se muestran en las Figuras 4.14.b), c), d) y e) respectivamente.

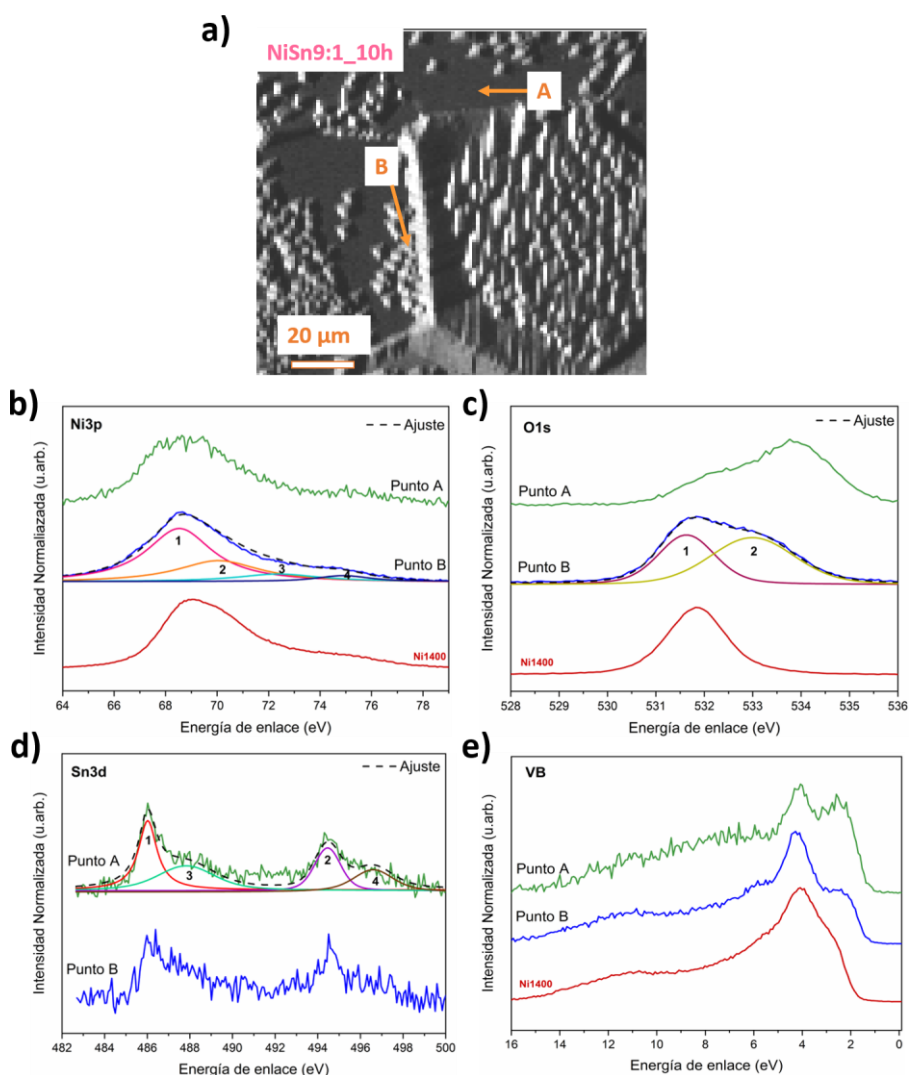


Figura 4.14. a) Imagen de XPS correspondiente a la muestra NiSn9:1_10h adquirida con la señal del Ni 3p en la que se señalizan las distintas regiones en las que se han adquiridos los espectros de XPS correspondientes a b) Nivel del Ni 3p, c) Nivel del O 1s, d) Nivel del Sn 3d y e) Banda de valencia.

Los espectros del Ni 3p que se muestran en las Figuras 4.13.b) y 4.14.b) para las distintas regiones analizadas de cada una de las muestras están formados por una banda ancha comprendida entre 64 y 79 eV. Todos los espectros presentan una forma similar, encontrando solo variaciones en la intensidad relativa de la señal XPS. La deconvolución realizada para todos los espectros, muestra que la señal de XPS está formada por cuatro bandas señalizadas en los espectros como 1, 2, 3 y 4. Tal y como se describió en el análisis de la señal de XPS de las muestras analizadas en el capítulo 3, las bandas 1 y 2 centradas alrededor de 68.6 y 70.2 eV respectivamente, se asignan a los niveles $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$, correspondientes al Ni^{2+} . Las bandas 3 y 4 por su parte centradas en torno a 72.3 y 74.9 eV respectivamente, se asignan al doblete $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ del Ni^{3+} [103, 117, 118], observando como estas tienen una intensidad relativa menor en las dos regiones analizadas para la muestra $\text{NiSn}9:1_{10}\text{h}$. Los espectros confirman la presencia de Ni^{3+} en todos los casos, mostrando diferentes ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ tanto en función de la muestra analizada como en función de la región, que serán discutidos más adelante.

Las Figuras 4.13.c) y 4.14.c) muestran los niveles correspondientes al O 1s para las muestras $\text{NiSnO}_2 9:1_{10}\text{h}$ y $\text{NiSn}9:1_{10}\text{h}$ respectivamente. En ambas figuras se ha incluido el espectro del O 1s correspondiente a la muestra de referencia Ni1400, observando que, en este caso, el espectro está dominado por una única banda centrada en 531.7 eV. Sin embargo, en el caso de las muestras en las que se ha introducido Sn o SnO_2 en la mezcla precursora, se puede observar como el espectro de XPS está formado por una banda ancha asimétrica comprendida entre 528 y 536 eV. La deconvolución llevada a cabo en los espectros mostrados en la Figura 4.13.c) para la muestra $\text{NiOSnO}_2 9:1_{10}\text{h}$ (Punto A y B), muestra que la señal total está formada por dos bandas denominadas en los espectros como banda 1 y 2 centradas respectivamente a 531.5 y 533.2 eV. La deconvolución del espectro adquirido en el punto B (no mostrada aquí), muestra contribuciones similares centradas en este caso en 531.4 y 533 eV, mostrando intensidades relativas similares a las observadas en el punto A.

Sin embargo, en los espectros del O 1s para la muestra $\text{NiSn}9:1_{10}\text{h}$, mostrados en la Figura 4.14.c), se pueden observar diferencias significativas en función de la región estudiada. Ambos puntos, presentan dos contribuciones

centradas alrededor de 532.2 y 533.8 eV, siendo la primera de ellas la predominante en el caso del punto B, y la segunda la predominante en el punto A.

En todos los casos, la contribución de menor energía se encuentra relacionada con el O^{2-} en el NiO, mientras que la contribución de mayor energía comúnmente se asocia a la presencia de especies de oxígeno en la superficie [14, 103]. El incremento de la intensidad relativa en la contribución de mayor energía observado en las muestras que contienen Sn o SnO_2 en la mezcla precursora, en comparación con la muestra de referencia, pone de manifiesto que la incorporación de Sn promueve el incremento de la concentración de las especies de oxígeno en superficie, probablemente relacionado con el desequilibrio de cargas producido por la presencia de cationes con distintos estados de oxidación.

Tal y como se ha observado en el apartado correspondiente al análisis composicional mediante EDS, las medidas en sección transversal revelan que la mayor parte del Sn se queda en el interior de la pastilla, no siendo posible detectarlo en superficie para las muestras $NiSnO_2$ 9:1_10h y $NiSn$ 9:1_10h. Sin embargo, debido a la alta sensibilidad superficial que presenta la señal de XPS, ha sido posible detectar Sn en las dos muestras estudiadas, observando además diferencias significativas en función de la región analizada. Cabe destacar que el análisis de la señal correspondiente al nivel del Sn 3d no es trivial, ya que existe la posibilidad de que el Sn se encuentre en distintos estados de oxidación, y que además pueda incorporarse en distintos entornos de coordinación.

Las Figuras 4.13.d) y 4.14.d) muestran los espectros correspondientes para las muestras $NiSnO_2$ 9:1_10h y $NiSn$ 9:1_10h en las distintas regiones analizadas para el nivel Sn 3d. A la vista de los espectros se puede observar que la señal del Sn 3d es bastante débil, debido a la baja concentración de este en superficie. Sin embargo, en algunos puntos, ha sido posible realizar un ajuste que permita estudiar los posibles estados de oxidación del Sn. Además, mediante el análisis de los distintos espectros de XPS adquiridos, se ha podido llevar a cabo una estimación de la concentración de Sn, encontrando como en función de la región analizada podemos encontrarnos con valores de Sn/Ni comprendidos entre 0.2 y 3.6.

Los espectros correspondientes al nivel Sn 3d para la muestra NiSnO₂9:1_10h (Figura 4.13.d)) están formados por dos picos principales, pudiendo encontrar variaciones significativas en función de la región analizada. En el punto A los picos principales se encuentran próximos a 488 y 496 eV, mientras que en el punto B, las dos contribuciones principales se encuentran próximas a 486 y 494 eV. En ambos puntos, este doblete corresponde al desdoblamiento que sufren los orbitales d debido al acoplamiento espín-órbita, correspondiendo el pico de menor energía al Sn3d_{5/2} y el de mayor energía al Sn3d_{3/2} [192]. Debido al incremento de la señal para el Sn 3d observado para el punto B, se ha realizado un ajuste de los picos presentes, observando que la señal total de XPS está formada por un total de cuatro bandas señalizadas en el espectro como 1, 2, 3 y 4. Cada una de estas bandas está centrada en 485.7 eV (banda 1), 494.1 eV (banda 2), 487.3 eV (banda 3) y 495.7 eV (banda 4), siendo la diferencia energética entre la banda 1 y 2, y 3 y 4 de 8.4 eV, la esperada para los niveles d del Sn [103, 192, 193]. Las contribuciones centradas en 485.7 y 484.3 eV para el Sn3d_{5/2} pueden asignarse a la presencia de Sn²⁺ y Sn⁴⁺ respectivamente [103, 193], siendo predominante la presencia de Sn²⁺ en la región correspondiente al punto A. Sin embargo, si nos fijamos en el espectro correspondiente al punto B, aunque la señal es más débil en comparación con el punto A, se puede apreciar una sola contribución para el Sn3d_{5/2}, centrada en torno a 486 eV, la cual puede asociarse al Sn⁴⁺. Hay que recordar que la morfología correspondiente al punto A y B, es completamente diferente, observándose de este modo como en las superficies lisas (punto A) el Sn se incorpora mayoritariamente como Sn⁴⁺ mientras que en las pirámides (punto B) el Sn se incorpora en ambos estados de oxidación (2+ y 4+), siendo predominante la presencia de Sn²⁺.

En la Figura 4.14.d) se encuentran representados los espectros correspondientes a los puntos A y B para la muestra NiSn9:1_10h. En este caso, no se aprecian diferencias significativas entre las distintas regiones analizadas, habiendo realizado el ajuste en el punto B debido a una mayor intensidad de la señal. El ajuste realizado, pone de manifiesto que la señal total está formada por cuatro bandas denominadas como 1, 2, 3 y 4, similares a las observadas para la muestra previamente analizada. Estas bandas se encuentran centradas en 486 eV (banda 1), 494.4 eV (banda 2), 487.8 eV (banda 3) y 496.6 eV (banda 4), confirmando una vez más que la diferencia energética entre la banda 1 y 2

es de 8.4 eV. Las contribuciones centradas en 486 y 487.8 eV para el $\text{Sn}3d_{5/2}$ pueden asignarse de nuevo a la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} respectivamente, siendo predominante la presencia de Sn^{2+} en las dos regiones analizadas.

Cabe destacar que en las regiones en las que se ha podido realizar un análisis de la señal de Sn 3d, la diferencia energética entre el Sn^{2+} y el Sn^{4+} es superior a la teórica, siendo esta de 0.7 eV cuando nos encontramos en SnO_2 puro [103, 192] y de 2 eV en nuestro caso. Este hecho pone de manifiesto la posibilidad mencionada anteriormente de que el Sn pueda incorporarse en distintos entornos de coordinación en función del estado de oxidación, lo que conlleva una diferencia energética entre ambos estados de oxidación superior a la esperada.

Finalmente, se ha estudiado la región correspondiente a la banda de valencia en ambas muestras, incluyendo el espectro de la muestra de referencia Ni1400, mostrándose las distintas regiones analizadas en las Figuras 4.13.e) y 4.14.e). Comparando todos los espectros, se pueden observar diferencias significativas en función del precursor de Sn empleado, principalmente en la zona de bajas energías. Todos los espectros presentan dos contribuciones principales próximas a 2 y 4 eV, atribuidas respectivamente a los estados Ni 3d y O 2p [120]. Sin embargo, en las regiones analizadas que presentan una mayor concentración de Sn^{2+} (punto B de la muestra NiSnO_2 9:1_10h y puntos A y B de la muestra NiSn 9:1_10h) se puede observar un claro incremento en la intensidad de la contribución próxima a 2 eV.

Mediante el análisis llevado a cabo en todos los espectros, y los correspondientes ajustes, se han podido estimar ratios de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$. La Tabla 4.5 recoge dichos valores, así como la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia, mostrando diferencias significativas en función del precursor empleado y de la región estudiada. Cabe destacar, que en el caso del Sn 3d no ha sido posible realizar ajustes en todas las regiones debido a la débil señal de los espectros, por lo que la relación $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ no se ha podido estimar, indicando en la Tabla 4.5 tan solo los estados de oxidación presentes.

Tabla 4.5. Ratios obtenidos mediante el análisis de los espectros de XPS para los distintos estados de oxidación en los que se encuentran el Ni y el Sn, mostrando también el cálculo de la diferencia energética entre el máximo de la banda de valencia y el nivel de Fermi.

Muestra		Ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$	Ratio $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$E_F - E_{\text{VBM}}$
Ni1400		0.34	-	1.6
NiSnO₂9:1_10h	Punto A	0.39	Sn^{4+}	1.6
	Punto B	0.24	0.24	0.8
NiSn9:1_10h	Punto A	0.19	0.79	1.3
	Punto B	0.14	$\text{Sn}^{2+} > \text{Sn}^{4+}$	1.4

A la vista de los resultados se puede observar como en general, los puntos que contienen mayor concentración de Sn^{2+} , coinciden con aquellos que tienen menor concentración de Ni^{3+} , hecho más claro en la muestra NiSnO₂9:1_10h. Además, para esas mismas regiones, se puede observar como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia es menor, lo que indica un mayor carácter tipo p.

4.4. Estudio de las propiedades ópticas

Una vez estudiadas las propiedades ópticas de las muestras cerámicas de NiO crecidas a diferentes temperaturas que se mostraron en el capítulo 3, el objetivo de este apartado es estudiar la influencia del Sn en la señal de catodoluminiscencia y fotoluminiscencia del NiO. Para ello se han realizado medidas tanto de CL como de PL, ya que como se comentó en el anterior capítulo, la combinación de ambas técnicas experimentales puede aportar información relevante acerca de los mecanismos radiativos que presentan este tipo de óxidos semiconductores.

4.4.1. Catodoluminiscencia

Los espectros de catodoluminiscencia presentados en este apartado se han adquirido en un microscopio SEM utilizando un potencial de aceleración de 18

kV. Tal y como ocurría en el capítulo 3, la señal de CL para el NiO es de muy baja intensidad a temperatura ambiente, por lo que el espectro de la muestra de referencia Ni1400 ha sido adquirido a 110 K. Sin embargo, la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, conduce a un incremento de la intensidad de la señal de CL, pudiendo adquirir los espectros de las muestras dopadas a temperatura ambiente.

La Figura 4.15 muestra los espectros de CL obtenidos para las cuatro muestras investigadas en este capítulo, mostrando en la Figura 4.15.a) los espectros sin normalizar y en la Figura 4.15.b) los espectros normalizados.

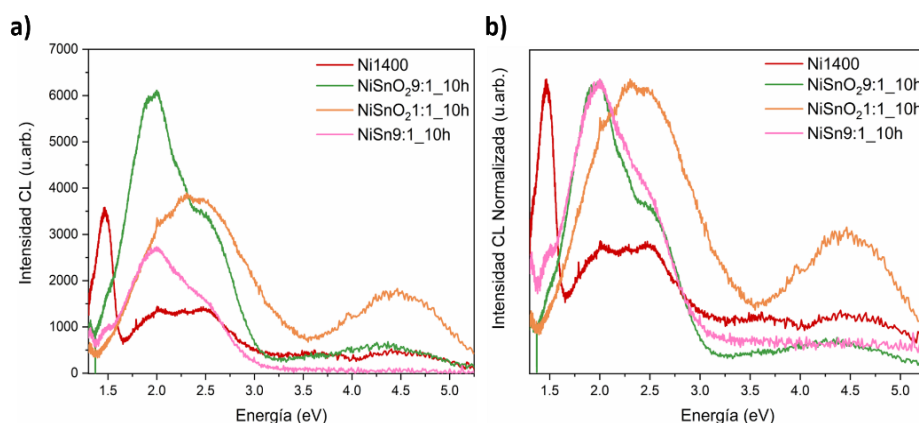


Figura 4.15. Espectros de CL adquiridos para la muestra de referencia y las muestras dopadas a) sin normalizar y b) normalizados.

En todos los espectros se puede observar una señal de CL ancha y compleja que se extiende desde el IR cercano hasta el UV. Tal y como ha sido discutido en el capítulo 3, el espectro de CL para la muestra de referencia Ni1400 presenta una banda dominante en el IR cercano (1.5 eV), y otras de menor intensidad en la región VIS (2-2.5 eV) y UV (4.5 eV). Por otro lado, la adición de una pequeña cantidad de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora conduce a un drástico incremento de la intensidad de las emisiones en el rango VIS en los espectros tal y como se puede observar en la Figura 4.15.a) De manera general, las muestras NiSnO₂ 9:1_10h y NiSn9:1_10h presentan un espectro de CL muy similar, tal y como se puede observar en la Figura 4.15.b) con contribuciones de menor o mayor intensidad en todas las regiones del espectro. En ambos casos

se puede observar que los espectros están dominados por una emisión estrecha próxima a 2 eV, más intensa en la muestra NiSnO_2 9:1_10h, una contribución débil en el rango IR cercano próxima a 1.5 eV, algo más intensa en la muestra NiSn 9:1_10h y otra próxima a 2.5 eV dominante en la muestra NiSnO_2 1:1_10h. Además, en la región UV se puede observar una contribución débil y ancha, centrada en torno a 4.4 eV, que presenta una mayor intensidad para la muestra NiSnO_2 1:1_10h. Una mayor cantidad de SnO_2 en la mezcla precursora (NiSnO_2 1:1_10h) conduce a un ensanchamiento (relacionado con la adquisición de los espectros a temperatura ambiente), de la emisión en el VIS, así como a un aumento en la intensidad de la región UV, tal y como se muestra en el espectro de la muestra NiSnO_2 1:1_10h representado en la Figura 4.15.a).

La Figura 4.16 muestra los ajustes realizados mediante el empleo de bandas Gaussianas para las diferentes muestras investigadas en este capítulo.

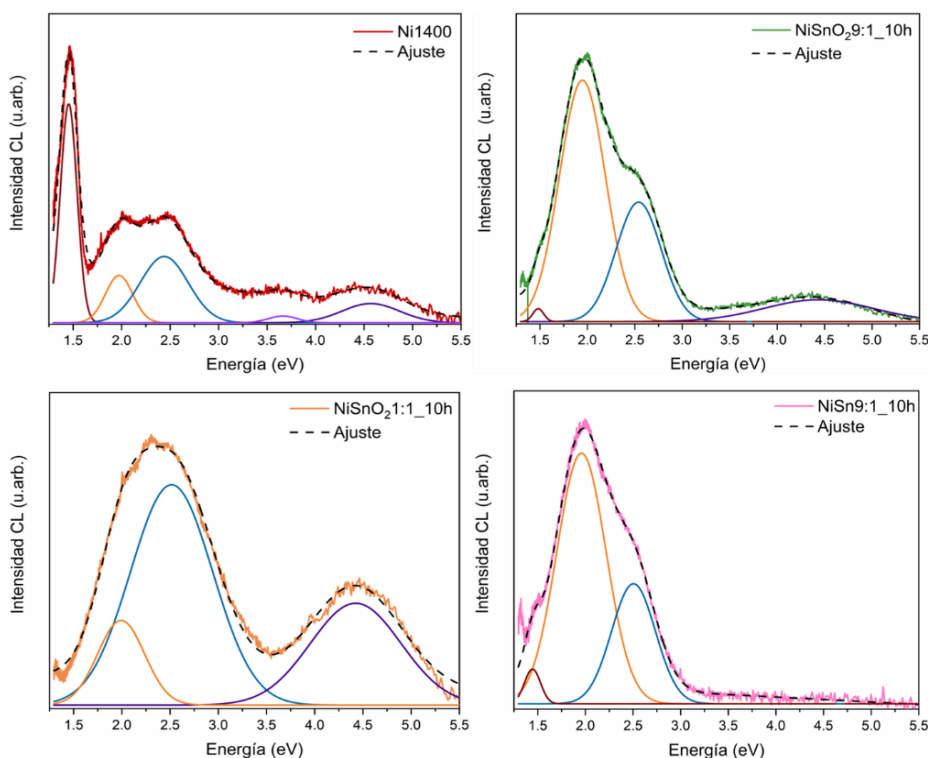


Figura 4.16. Ajustes experimentales realizados mediante el empleo de Gaussianas para las muestras Ni1400 , NiSnO_2 9:1_10h, NiSnO_2 1:1_10h y NiSn 9:1_10h.

En todos los espectros ha sido necesario emplear distintas bandas para realizar un buen ajuste correspondiendo una de ellas a la región del IR cercana a 1.5 eV, dos a la región VIS próximas a 2 y 2.5 eV y una a la región UV, en torno a 4.3 eV.

Para facilitar el estudio de la señal de CL, la Tabla 4.6 recoge las posiciones exactas en energía de cada una de las bandas que se han empleado en las deconvoluciones de los espectros de cada una de las muestras estudiadas.

Tabla 4.6. Posiciones energéticas (eV) obtenidas para las distintas muestras tras el ajuste experimental realizado.

Muestra	1	2	3	4
Ni1400	1.45	1.97	2.43	4.56
NiSnO ₂ 9:1_10h	1.48	1.94	2.54	4.43
NiSnO ₂ 1:1_10h	-	1.99	2.51	4.42
NiSn9:1_10h	1.44	1.95	2.51	-

A la vista de los espectros ajustados observados en la Figura 4.16 y las posiciones de las bandas recogidas en la Tabla 4.6, se puede observar como las cuatro muestras estudiadas presentan de manera general las mismas bandas. En el caso de la muestra de referencia Ni1400, ha sido necesario añadir una banda de muy baja intensidad relativa centrada en 3.66 eV, para tener un ajuste adecuado. Muchas de estas bandas han sido observadas y descritas en el capítulo 3. En el apartado de discusión de resultados, se estudiará en más detalle cómo la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora puede afectar a la señal luminiscente en vista de las emisiones aquí observadas.

4.4.2. Fotoluminiscencia

Para completar el estudio de las propiedades ópticas de las muestras de NiO dopadas con Sn, así como la posible influencia del dopante en la señal luminiscente, se han adquirido espectros de fotoluminiscencia a temperatura

ambiente. Los espectros que se muestran en la Figura 4.17 han sido adquiridos en un microscopio óptico confocal empleando un láser UV con una $\lambda=325$ nm.

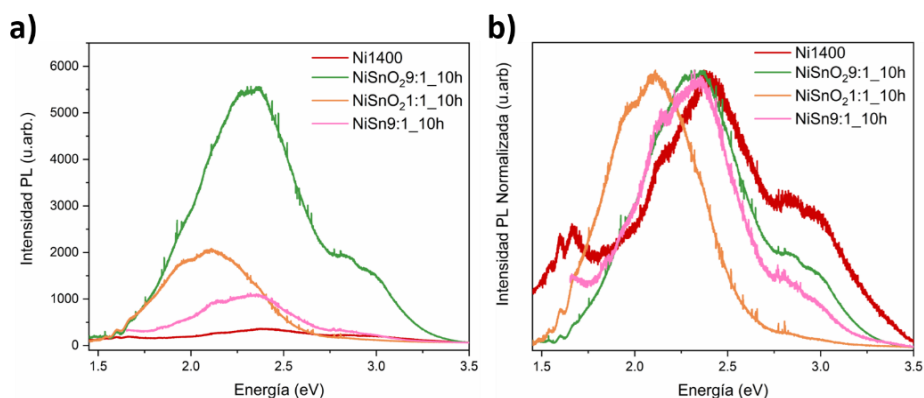


Figura 4.17. Espectros de PL adquiridos con un láser UV a) sin normalizar y b) normalizados.

Al igual que en el caso de la señal de CL, los espectros se han representado sin normalizar (Figura 4.17.a)) y normalizados (Figura 4.17.b)) con el fin de estudiar la influencia del Sn en la intensidad luminiscente. En todos los casos se puede observar una señal luminiscente ancha y compleja comprendida entre 1.5 y 3.5 eV, observando características similares, en cuanto a las emisiones luminiscentes y a la intensidad de estas, que en los espectros de CL mostrados previamente. Esto pone de manifiesto de nuevo como la incorporación de una pequeña cantidad de Sn mejora la señal luminiscente, en un factor incluso de 250 tal y como se observa para el espectro de PL correspondiente a la muestra NiSnO₂9:1_10h. Los espectros correspondientes a las muestras Ni1400, NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h están dominados por una emisión próxima a los 2.4 eV mientras que el espectro correspondiente a la muestra NiSnO₂1:1_10h está dominado por una emisión centrada en 2.1 eV, siendo esta la que muestra mayores diferencias entre las muestras, tal y como ocurriría en los espectros de CL. Además, a excepción de la muestra que contiene mayor cantidad de SnO₂ en la mezcla precursora, se puede observar una banda ancha comprendida entre 2.75 y 3.5 eV para el resto de los casos.

De manera general, se puede observar como los espectros de PL no aportan una información adicional a los espectros descritos previamente de CL, además

la energía de excitación empleada se encuentra por debajo del gap del NiO estudiado en este trabajo de investigación, por lo que no se pueden llegar a observar todas las emisiones posibles de este material, siendo más adecuado el estudio mediante la señal de CL para la discusión de la señal luminiscente de estos materiales, ya que aporta mayor información. Bien es cierto que en los espectros de PL se pueden observar contribuciones para las muestras que tienen una relación Ni/Sn de 9:1 próximas a 3 eV, no observadas previamente en la señal de CL. La discusión del posible origen de estas emisiones será llevada a cabo más adelante. Cabe destacar, que al contrario que ocurría con el caso de las muestras cerámicas de NiO, no se ha observado la presencia de modulaciones en la señal de PL en ninguna de las muestras que contienen Sn, lo cual podría estar relacionado con la diferente morfología observada por la incorporación de Sn.

4.5. Aplicación de las muestras NiO:Sn en sensado de gases

A continuación, se va a estudiar la respuesta de las muestras Ni1400 y NiOSnO₂9:1_10, bajo un flujo de etanol trabajando a temperatura ambiente. De este modo se podrá analizar la posible influencia del dopado con Sn en el sensado del NiO. El sistema experimental empleado, es el mismo que se ha mostrado en el capítulo 2.

La Figura 4.18 muestra la variación de la resistencia en función del tiempo para las muestras Ni1400 y NiOSnO₂9:1_10h, al paso de etanol y/o aire durante tres ciclos continuos medidos a 28 °C. En el caso de la muestra NiSn9:1_10h, ha sido imposible realizar los ciclos de sensado debido a su alta resistividad. Ambas muestras presentan un alto grado de estabilidad tras tres ciclos de sensado, observando un comportamiento similar en términos de cambio de resistencia, para ambos casos. Sin embargo, tal y como se comentó en el capítulo 3 para el caso de la muestra Ni1400, al introducir la corriente de etanol, se produce una débil disminución de la resistencia durante unos segundos y a continuación se invierte el comportamiento, aumentando la resistencia.

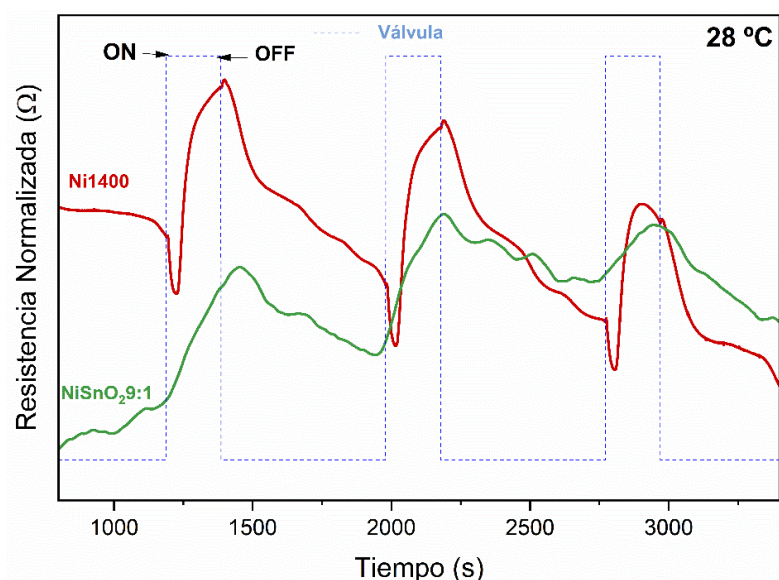


Figura 4.18. Representación de la resistencia en función del tiempo tras tres ciclos en los que se hace pasar una corriente de etanol sobre la superficie de la muestra.

En los tres ciclos de sensado representados en la Figura 4.18, se puede observar además cómo varía la estabilidad de cada una de las muestras investigadas en función del ciclo. En el primero de ellos se puede observar que en el momento en el que se abre la válvula y empieza a pasar la corriente de etanol, se produce un cambio en la resistencia para ambas muestras. Sin embargo, cuando esta corriente de etanol deja de pasar, se puede observar como la resistencia sigue subiendo para el caso de la muestra dopada, demostrando una inestabilidad inicial que se acaba compensando a partir del segundo ciclo. En el caso de la muestra de referencia Ni1400, se puede observar el comportamiento opuesto, ya que los primeros dos ciclos son estables, mostrando un incremento de la resistencia con el paso de etanol, y una disminución cuando este deja de pasar, pero a partir del tercer ciclo, se observa que la resistencia comienza a bajar antes de que cese el paso de etanol.

Algunos de los parámetros que determinan la eficiencia de un sensor son el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación. Para el caso de la muestra Ni1400 nos encontramos ante tiempos de respuesta y de recuperación de 204 s y 461 s respectivamente. En el caso de la muestra dopada NiSnO₂9:1_10h, el

tiempo de respuesta es de 200 s mientras que el tiempo de recuperación es de 560 s. Hay que tener en cuenta, que estos parámetros, son estimados a partir de las gráficas representadas en la Figura 4.18 para el primer ciclo, y que sólo pretenden dar una idea del orden en el que se encuentran los parámetros más relevantes de los sensores, cambiando estos en función del número de ciclos analizado.

4.6. Discusión de resultados

Tal y como se comentó en el capítulo 3, expandir el campo de aplicación del NiO más allá de los ya conocidos, requiere de nuevas rutas de síntesis que permitan obtener y explotar morfologías más complejas para este material. No solo el método de fabricación empleado, así como los parámetros relacionados con el mismo tales como temperatura, tiempo o precursores empleados, pueden modificar las propiedades fisicoquímicas. La incorporación de dopantes también puede conducir a una modificación en la estequiometría del NiO variando la presencia de defectos y modificando así su comportamiento eléctrico y óptico, promoviendo de esta manera la opción de nuevas funcionalidades. Existen diversos metales con diferentes estados de oxidación que pueden ser empleados como dopantes, tales como In^{3+} , Al^{3+} , Nb^{5+} , Sn^{4+} o Li^{+} [53, 194]. Estos elementos se incorporan de manera general en forma sustitucional, lo que conduce a una variación en la concentración de vacantes de Ni y la presencia de Ni^{3+} en el NiO, afectando a propiedades tales como la conductividad y provocando en algunas ocasiones una mejora en propiedades catalíticas o de sensado [15, 55].

En concreto, la incorporación de Sn por ejemplo, provoca en general una mejora en la conductividad del NiO así como en la respuesta al sensado de gases [21, 22, 195] tal y como ha sido reportado por diversos autores. Por ejemplo, Guochen *et al.* sintetizaron nanoesferas híbridas de NiO-SnO₂ mediante un método hidrotermal, observando como la respuesta de este al sensado de formaldehído es 5 veces superior que la de los materiales puros [196]. Esta mejora en propiedades de sensado, es atribuida por los autores a la formación de una unión p-n entre el NiO y el SnO₂. Se han recogido similares estudios con anterioridad para estos materiales, mostrando siempre como las propiedades de los materiales NiO-SnO₂ se ven mejoradas en comparación con los materiales puros, frente al sensado de gases tales como formaldehído [20],

xileno [22] o CO [197] ,entre otros. Bien es cierto que actualmente no se conocen a ciencia cierta los mecanismos de respuesta del NiO y cómo afecta la incorporación de Sn. El campo de aplicación de sensado ha sido el más ampliamente estudiado para estos materiales, pudiendo encontrar también aplicaciones en electrónica o en fotocátalisis tal y como se ha descrito en la introducción.

De manera general, existen diversos estudios en los que se dopa el NiO con Sn^{4+} , que suele ser el estado de oxidación más común, sin embargo, también hay que considerar la incorporación de Sn^{2+} , o una mezcla de estados de oxidación, los cuales pueden afectar a la estructura de defectos y al comportamiento óptico y eléctrico de este tipo de materiales [198, 199].

El incremento en el número de aplicaciones del NiO en diversos dispositivos, requiere de una mejora y adecuación de los mecanismos de síntesis. En este caso, mediante el control de los parámetros asociados al método vapor-sólido empleado en la fabricación de las muestras, tales como la temperatura, duración y la incorporación de dopantes, se ha conseguido favorecer la fabricación muestras con superficies texturizadas con dimensiones y morfologías controlables y muy variadas, cuyo estudio puede mejorar la comprensión de los procesos de crecimiento de NiO y su aplicabilidad.

De hecho, la consecución de muestras de NiO con superficies que muestran micro y nanopatrones de carácter bi- o tridimensional, como los obtenidos en esta tesis, aportan novedad al no haber sido descritos anteriormente para este material, a nuestro entender. En la literatura científica actual se encuentran, sin embargo, muchos ejemplos de micro y nanopatrones obtenidos para materiales como el TiO_2 . N. T. Nguyen *et al.* estudiaron la formación de nanopartículas porosas de Au [200] o Pt-Co [201] sobre nanotubos de TiO_2 mediante procesos de *dewetting* o *dealloying*. En estos casos se recurren a técnicas de anodización electroquímica, pulverización catódica, o bien a postratamientos superficiales con láser o litografía. En nuestro caso los patrones sobre la superficie se obtienen por auto-organización in-situ, como se describirá más adelante, lo que conlleva ventajas en cuanto a la disminución de la complejidad de los procesos y el coste de la producción de este tipo de superficies, ya que, de manera general, se suelen emplear metales nobles en este proceso lo cual encarece considerablemente el coste de producción. Lei Ji *et al.* estudiaron procesos de

dewetting en un cocatalizador de Pt formado en matrices de nanotubos de TiO_2 , observando como este material conducía a una mejora en la producción fotocatalítica de H_2 [141]. De manera general, el estudio de la formación de superficies con geometrías complejas generadas por procesos de auto-organización, similares a las observadas en este trabajo, podría ampliar el conocimiento de los procesos de crecimiento cristalino del NiO, así como permitir nuevas funcionalidades.

En general se han empleado diversos métodos de síntesis para fabricar NiO dopado con Sn en forma de nanopartículas con forma esférica [202], microesferas o microcubos [20], entre otros. Sin embargo, las morfologías observadas en este trabajo no han sido descritas previamente para el caso del NiO dopado con Sn. Además de la morfología tan característica observada en las muestras investigadas en este capítulo, también se ha comprobado la gran influencia del dopante en las propiedades estructurales, luminiscentes o de sensado del NiO. Aspectos tan importantes como la influencia del Sn en los modos Raman, o en las propiedades luminiscentes, siguen suponiendo un motivo de controversia para el caso del NiO, por lo que aún se requiere profundizar en su estudio.

En primer lugar, se discutirán los procesos de formación de los patrones superficiales incidiendo en el papel del flujo de Ar, y de la incorporación de estaño. El método de fabricación seguido ha permitido obtener muestras de NiO, como han confirmado los resultados de difracción de rayos X. La presencia de un flujo continuo y controlado de Ar durante los tratamientos térmicos realizados para el crecimiento de las muestras crecidas en este capítulo ha permitido obtener micro- y nanotexturas no descritas previamente para el caso del NiO, pudiendo modificar además la morfología de estas debido a la incorporación de Sn. La presencia de Ar conduce a una disminución de la presión de oxígeno y por lo tanto a una mejora en las condiciones de sobresaturación de la atmósfera en especies de Ni durante el tratamiento térmico, lo que favorece la formación de los patrones superficiales mostrados en este capítulo.

En este trabajo, se ha comprobado experimentalmente que este tipo de crecimiento de estructuras ordenadas en la superficie de las muestras se ve, de hecho, inhibido sin la presencia de un flujo continuo de Ar, tal y como se

muestra en las imágenes SEM de la Figura 4.19, donde se aprecia la apariencia de la superficie de muestras con los mismos precursores que las caracterizadas en este capítulo, pero fabricadas sin emplear un flujo de Ar. En los tres casos se puede observar que la superficie de las pastillas está formada por microgranos de decenas de micras, con apariencia lisa, no mostrando morfologías reticulares y ordenadas como las descritas previamente.

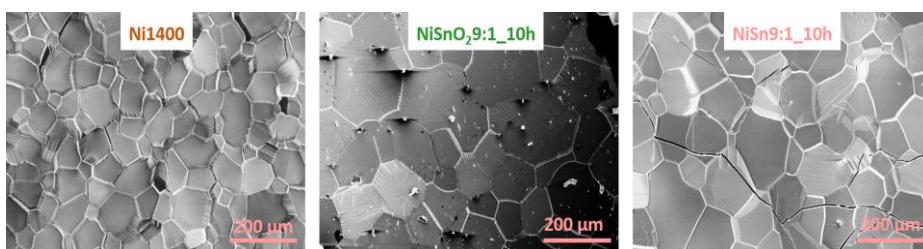


Figura 4.19. Imágenes SEM adquiridas para las muestras Ni1400, NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h crecidas a 1400 °C durante 10 horas sin presencia de Ar.

Además, la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, también juega un papel fundamental en la formación de esta morfología superficial tan característica, ya que la presencia de Sn durante los procesos de crecimiento puede alterar la cinética del crecimiento en superficie debido a la diferencia de los coeficientes de difusión del Ni y el Sn [125, 203, 204]. La presencia de Sn puede favorecer la aparición de puntos de nucleación en la superficie y generar caminos de difusión preferentes, así como promover mecanismos de oxidación mediante la disminución de las barreras de activación de estos procesos.

De manera general, en los últimos años se han estudiado diferentes vías para fabricar nanoestructuras huecas o porosas, basándose la mayoría de ellas en ataques químicos, efecto Kirkendall, o mediante el empleo de plantillas de crecimiento [205]. Normalmente la formación de este tipo de patrones en superficie y la evolución de la microestructura suele explicarse de acuerdo con las teorías clásicas de crecimiento de cristales, donde juegan un papel primordial los procesos de difusión iónica [128, 129]. En el caso de las muestras NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h, la cinética de los procesos de oxidación, así como los mecanismos de difusión controlada, basados en la teoría de Wagner [129], deberían ser factores para tener en cuenta en la formación de las estructuras reticulares observadas en la superficie de las muestras. El

crecimiento de una película de óxido sobre un metal mediante procesos de oxidación está gobernado por la teoría de Wagner en la que la velocidad de oxidación está controlada por el transporte iónico a través de la película de óxido, habiéndose demostrado que en el caso del óxido de níquel la cinética de oxidación está controlada por la difusión de los cationes de Ni^{2+} a través del NiO desde la interfase metal/óxido hasta la interfase óxido/gas [129, 130].

Sin embargo, tan solo para la muestra que contiene mayor porcentaje de SnO_2 en la mezcla precursora, NiSnO_2 1:1_10h, ha sido posible confirmar la presencia de Sn mediante EDS, teniendo en cuenta el límite de detección de la técnica. En el resto de las muestras, tan solo ha podido detectarse Sn mediante XPS. Bien es cierto que los análisis de EDS en sección transversal llevados a cabo, confirman la segregación de la mayor parte del Sn que contenía la mezcla precursora hacia el interior de la pastilla. También hay que tener en cuenta la diferencia entre los puntos de fusión tanto del Ni y del Sn, siendo de 1455 °C y 320 °C respectivamente, como del NiO y el SnO_2 siendo en este caso de 1955 °C y 1630 °C respectivamente. Debido a las condiciones experimentales empleadas en este trabajo (1400 °C), nos encontramos muy cerca de la temperatura de fusión del Ni, y a temperaturas muy superiores a la del Sn, por lo que este último podría evaporarse parcialmente durante el crecimiento. La presencia de una superficie rica en Ni y una región interna con mayor concentración de Sn o SnO_2 , confirmada mediante XRD y EDS, puede ser explicada, como hemos comentado anteriormente, teniendo en cuenta la diferencia en los coeficientes de difusión iónica. En el caso del NiO, el coeficiente de difusión del oxígeno en NiO es mucho más bajo que el coeficiente de difusión del níquel [124, 125], siendo esta diferencia aún mayor al elevar la temperatura. Por lo tanto, a altas temperaturas como las empleadas en este trabajo (1400 °C), podemos considerar solo la difusión del Ni en los procesos de oxidación y crecimiento. Además, la difusión catiónica del Ni en NiO puede suceder mediante diversos caminos en función de la temperatura, como han descrito diversos estudios que analizan los procesos de oxidación del Ni metálico que dan lugar a la formación del NiO, indicados en el capítulo 3. A 1400 °C la difusión del Ni en NiO viene gobernada por procesos de difusión a través de la red cristalina, normalmente mediante vacantes de Ni, en lugar de los procesos de difusión a través de las fronteras de grano que dominan a temperaturas menores [126, 206]. Además, existen otros factores que pueden

alterar los mecanismos de crecimiento, tales como la reactividad de los cationes. En el caso del Ni y el Sn, su reactividad es bastante similar, sin embargo, la estabilidad de los correspondientes óxidos (NiO , SnO_2) y sus velocidades de crecimiento son diferentes [204]. Puesto que la difusión del Ni en el NiO ocurre de manera más rápida que la del Sn en el SnO_2 , el crecimiento del NiO se ve favorecido en la superficie durante el proceso de oxidación. En este trabajo, el rápido crecimiento del NiO en la superficie de las muestras, en comparación con el lento crecimiento del SnO_2 , daría lugar a la presencia de una región rica en NiO en la superficie de las pastillas, permaneciendo de este modo el SnO_2 de manera preferente en el interior. Diversos autores han estudiado la segregación de óxidos secundarios hacia el interior durante la oxidación del Ni en aleaciones tales como Ni-Cr y Ni-Al lo que estaría de acuerdo con los resultados observados en este trabajo [50, 126]. En ocasiones los procesos de segregación dan lugar, durante el enfriamiento de la muestra, a la separación de la región superior respecto del núcleo de la muestra, de forma similar a lo observado en nuestras muestras. En la Figura 4.20 se muestra a modo de ejemplo, un esquema que representa la posible segregación de los óxidos en nuestras muestras a una temperatura de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, como consecuencia de una difusión más rápida del Ni en el NiO que del Sn en el SnO_2 .

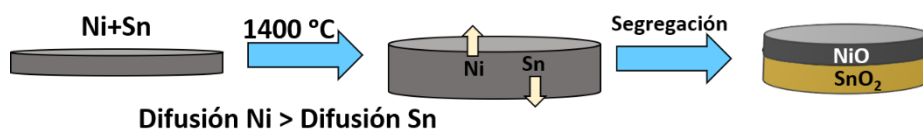


Figura 4.20. Esquema representativo de los procesos de difusión que tienen lugar en la pastilla durante el tratamiento térmico realizado, con la consiguiente segregación de los óxidos formados.

Otra de las morfologías más características observadas en la muestra $\text{NiSnO}_2\text{:}9\text{:}1_{10\text{h}}$, es la formación de islas dendríticas que acaban coalesciendo dando lugar a terrazas escalonadas con superficies nanoporosas, tal y como se puede observar en la Figura 4.2.d). La formación de superficies nanoporosas o con apariencia dendrítica, similares a las observadas en este trabajo, suele ser característica en procesos de retroceso de mojado o *dewetting* en los cuales se incluyen procesos de auto-organización y crecimiento bidimensional si los

componentes se encuentran en las condiciones óptimas. En general, el proceso de *dewetting* en estado sólido suele dar lugar a la formación espontánea de huecos y agujeros en zonas con una alta concentración de defectos, mediada por el flujo de material en superficie [201, 207], siendo los agujeros, bordes, impurezas y límites de grano elementos clave para que se produzca la iniciación de este proceso en el cual la fuerza impulsora o motriz de manera general es la minimización de la energía superficial. Se podrían aplicar conceptos similares para los crecimientos observados en alguna de las muestras aquí estudiadas.

Además, diversos factores tales como la presencia de impurezas o defectos puntuales, también deberían considerarse en este caso, ya que pueden alterar la difusividad de las especies iónicas y la velocidad de oxidación de estas, siendo estos algunos de los parámetros que gobiernan la formación de superficies auto-organizadas. Algunos autores como N. Halem *et al.* estudiaron como la velocidad de oxidación se ve mejorada en el caso del NiO dopado con Al, basado en una difusión catiónica mejorada [126]. En el caso de W. H. Blades *et al.* estudiaron como la presencia de una concentración de Cr inhomogénea puede alterar la oxidación del Ni, conduciendo a un confinamiento de los átomos de Ni en terrazas individuales de NiO, donde nuevos óxidos pueden nuclear dando lugar a islas bidimensionales de NiO [208].

La incorporación de Sn y su influencia en las propiedades del NiO se han estudiado mediante el análisis de los resultados obtenidos con diversas técnicas complementarias, como discutiremos a continuación. En general, la mayoría de los trabajos centrados en NiO dopados con diferentes elementos tales como Li^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} o W^{5+} consideran que el dopante suele ocupar la posición del Ni^{2+} en la red del NiO, antes que rellenar las vacantes de Ni [53, 209]. Por lo tanto, en este trabajo se ha considerado la sustitución de Ni por Sn, debido además a que los metales Ni^{2+} y Sn^{4+} presentan similar radio iónico en torno a 0.69 Å [188]. Además, la presencia de Sn en distintos estados de oxidación puede alterar la ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, por balance de carga, de acuerdo con los resultados de XPS.

Dicha incorporación de Sn, confirmada mediante XPS, y la formación de defectos relacionados con esta, pueden alterar la energía superficial y la cinética de crecimiento de los diferentes planos del NiO, dando lugar a los crecimientos ordenados y las singulares estructuras reticulares observadas en la superficie de

las muestras dopadas. W. Jang *et al.*, estudiaron como la disminución de la concentración de defectos puntuales, y por lo tanto un aumento de la composición estequiométrica del NiO, conduce a un cambio en la orientación preferente de películas delgadas de NiO de (111) a (200) [162]. Este hecho confirmaría que, para el caso de las muestras investigadas en este capítulo, la densidad de defectos sería mayor para el caso de la muestra NiSn9:1_10h, en cuya superficie aparece una elevada concentración de estructuras alargadas ordenadas una baja concentración de estructuras reticulares. Diversos autores han estudiado como la orientación preferente en películas delgadas de NiO está principalmente gobernada por una minimización de la energía superficial. H. Ryu *et al.*, estudiaron como la orientación (111) reduce la energía superficial cuando películas delgadas de NiO crecen en una atmósfera rica en oxígeno, mientras que la orientación (200) se ve favorecida en ambientes deficientes en oxígeno [210]. En este último caso, nos encontramos ante condiciones experimentales similares a las empleados en este trabajo, observando la misma orientación preferente en todas las muestras aquí estudiadas, tal y como se observaba en los patrones de difracción de rayos X. Además, aunque los difractogramas no muestran la presencia de ningún máximo que corresponda a la presencia de Sn o SnO₂, ni siquiera para la muestra que contiene mayor cantidad de SnO₂ en la mezcla precursora, el desplazamiento a mayores ángulos observado en todos los máximos de difracción de las muestras dopadas en comparación con el difractograma de la muestra de referencia confirma variaciones en la red del NiO y/o tensiones debidas posiblemente a la incorporación de Sn. Este desplazamiento, que llega a ser próximo a 0.6° para el caso de la muestra que contiene Sn metálico en la mezcla precursora, no puede relacionarse de manera directa con una contracción de la red debido a la incorporación de Sn⁴⁺ de manera sustitucional, ya que los cationes Ni²⁺ y Sn⁴⁺, tienen similar radio iónico (0.69 Å). Sin embargo, diversos autores han observado como la incorporación de Sn⁴⁺ en la red de NiO de manera sustitucional, puede dar lugar a una contracción o expansión de la red, [202, 211] debido en ambos casos a la sustitución de Ni²⁺ por Sn⁴⁺ y a los posibles defectos generados en la red. En las muestras investigadas en este capítulo, se ha observado como todas las muestras presentan un desplazamiento a mayores ángulos, lo que estaría relacionado con una contracción de la red, sin embargo, en nuestro caso habría que tener en cuenta diversos factores en la interpretación

del desplazamiento a mayores ángulos observados en los difractogramas, como la incorporación de Sn en diferentes estados de oxidación o la variación en la concentración de vacantes de oxígeno o níquel como consecuencia del dopado para mantener el balance de carga. La sustitución de Ni^{2+} por Sn^{4+} puede ser compensada mediante la generación de dos electrones (compensación electrónica) o mediante la formación de vacantes de níquel (compensación iónica) [22]. En nuestro caso, la mayor presencia de vacantes catiónicas, confirmado por las emisiones luminiscentes observadas mediante CL en la región del VIS, podría explicar la contracción de la red observada mediante difracción de rayos X. Además, la sustitución de Ni^{2+} por Sn^{4+} , conlleva un incremento de Ni^{3+} , como han demostrado los resultados de XPS, pudiendo inducir de esta manera ligeras distorsiones en la red, debido a que el radio iónico del Ni^{3+} (0.56 Å) es inferior al del Ni^{2+} (0.69 Å) [188].

Tal y como se ha podido observar en la presentación de resultados, sólo mediante XPS ha sido posible detectar la presencia de Sn para ambas muestras en superficie, pudiendo analizar además la incorporación de este en distintas regiones de las muestras mediante medidas de XPS con resolución espacial. Una de las principales ventajas de esta técnica es la combinación de microscopía y espectroscopía, pudiendo realizar un análisis detallado en distintas regiones de la muestra con resolución submicrométrica con el fin de estudiar la incorporación de Sn.

Tanto para la muestra NiSnO_2 9:1_10h como para la muestra NiSn 9:1_10h, se ha podido comprobar la presencia de Sn con estados de oxidación que pueden asociarse al +2 y +4, encontrando diferencias significativas en función de la región estudiada. Sin embargo, también debe considerarse que el Sn puede incorporarse no solo como dopante en la red del NiO, sino también en entornos localmente similares al SnO o al SnO_2 , hecho que podría explicar la diferencia energética observada entre los distintos estados de oxidación del Sn, superiores a las esperadas para el SnO_2 puro. En el caso de la muestra NiSnO_2 9:1_10h, se puede observar cómo en función de la región analizada, predomina el Sn con un estado de oxidación u otro. La presencia de Sn^{4+} , se ve favorecida en la muestra que contiene SnO_2 en la mezcla precursora, lo cual tiene sentido puesto que el catión ya se encuentra en ese estado de oxidación en el precursor. Sin embargo, en la región denominada como “pirámides” se puede observar como

el Sn^{2+} predomina frente al Sn^{4+} . Para la muestra NiSn9:1_10h, se puede observar el mismo comportamiento en las dos regiones analizadas, mostrando que el uso de Sn metálico en la mezcla precursora favorece la presencia de Sn^{2+} , pudiendo observar, aun así, aunque en menor concentración, en comparación con la muestra NiSnO₂9:1_10h, la presencia de Sn^{4+} .

Relacionando los ratios $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ con los ratios $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ recogidos en la Tabla 4.5, se puede observar como los puntos que contienen mayor concentración de Sn^{2+} , coinciden en su mayoría con aquellos que tienen menor concentración de Ni^{3+} . La sustitución de Ni^{2+} por Sn^{4+} , conduce a un desequilibrio de cargas que suele ser compensado mediante la formación de Ni^{3+} . Sin embargo, cabría esperar que la sustitución de Ni^{2+} por Sn^{2+} , no provocara el mismo efecto, ya que ambos cationes son isovalentes. Debido a esto, en nuestro caso podemos confirmar como la sustitución de Ni^{2+} por Sn^{4+} conduce a un incremento en la concentración de Ni^{3+} provocada por la formación de vacantes de Ni. Estas vacantes de Ni a su vez, favorecen que el Ni^{2+} se oxide a Ni^{3+} para mantener la neutralidad de carga.

Además, también se ha podido estudiar la influencia de los estados de oxidación tanto del Ni como del Sn en la señal obtenida en distintas regiones representativas de las muestras. De manera general se pueden observar dos características destacables. La primera de ellas es que las superficies denominadas como “lisas” para las dos muestras que contienen Sn, coinciden con las regiones que presentan un mayor ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. La segunda de ellas es que se puede confirmar que en promedio, la muestra NiSn9:1_10h presenta una menor concentración de Ni^{3+} (y una mayor concentración de Ni^{2+}) en comparación con la muestra NiSnO₂9:1_10h,

Finalmente, se ha estudiado la banda de valencia de las tres muestras investigadas mediante XPS. Las principales diferencias, se pueden observar en la región de bajas energías, en la que se distingue una clara contribución próxima a 2 eV, relacionada con los estados Ni 3d. Bien es cierto, que la intensidad de esta contribución aumenta drásticamente en los espectros correspondientes a las regiones que presentan una mayor concentración de Sn^{2+} , y, por lo tanto, una menor concentración de Ni^{3+} . Algunos autores, han observado una banda próxima a 2.8 eV, atribuida al SnO [192, 212]. En nuestro caso, el incremento en la intensidad relativa observado para esta contribución

podría aumentar debido a la presencia de entornos locales de SnO asociados a una mayor concentración de Sn^{2+} que ha sido confirmada en la mayoría de las regiones investigadas mediante XPS. Además, en la Tabla 4.5 se recogen los valores para la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia, observando que esta diferencia es inferior de manera general en las regiones que presentan una mayor concentración de Sn^{2+} , lo que implicaría un mayor carácter tipo p. Tanto el SnO como el SnO_2 son dos óxidos semiconductores ampliamente estudiados, que presentan carácter tipo p y tipo n respectivamente. El mayor carácter tipo p observado en nuestro caso para las muestras que presentan regiones con una mayor concentración de Sn^{2+} , podría estar relacionado con la diferencia en la concentración de portadores (huecos) como consecuencia de la incorporación de Sn con distintos estados de oxidación.

Otro de los aspectos aún bajo estudio del NiO, es la elucidación y comprensión del origen de sus modos vibracionales. Los espectros Raman para todas las muestras investigadas en este capítulo, están dominados por los modos característicos del NiO, confirmando los resultados observados mediante XRD y EDS. En los espectros Raman mostrados en este capítulo, adquiridos tanto con el láser VIS como con el UV, se pueden observar los seis modos característicos del NiO, encontrando diferencias significativas en función de la mezcla precursora. En los espectros adquiridos con el láser VIS, se puede observar como el hecho más notable que produce la incorporación de SnO_2 en la mezcla precursora es un incremento de la intensidad relativa del modo 2M, mientras que la incorporación de Sn metálico conduce a un incremento de la intensidad relativa del modo de primer orden LO, disminuyendo drásticamente la intensidad relativa del modo 2M. Algunos autores asocian una disminución del modo 2M con una reconstrucción de la superficie que conlleva una disminución de la correlación de espín antiferromagnético y/o a la disminución de la simetría local del Ni^{2+} debido a efectos de desorden en la red [158]. En nuestro caso, estos factores serían más predominantes para la muestra NiSn9:1_10h, que muestra unos morfologías en superficie más intrincadas debido a la elevada concentración de estructuras alargadas. Normalmente, una disminución del modo 2M viene acompañado de un incremento en la intensidad relativa del modo LO, tal y como se puede observar en el espectro correspondiente a la muestra NiSn9:1_10h. Como se discutió en el capítulo 3,

en general los modos de primer orden TO y LO solo aparecen debido a la presencia de distorsiones en la red y defectos [112, 116]. Por lo tanto, un incremento en la intensidad relativa del modo LO como el observado en este trabajo, podría estar relacionado con la presencia de defectos tales como vacantes de Ni . Cabe destacar, que en trabajos previos en los que se estudia la influencia de la incorporación de Sn en los modos vibracionales mediante espectroscopía Raman, no se han observado diferencias significativas en cuanto a la intensidad relativa de los modos vibracionales debidas al dopado con Sn [21]. Por el contrario, sí se ha observado como dicha incorporación conlleva un desplazamiento del modo LO hacia mayores frecuencias, similar al observado en nuestro caso para la muestra NiSn9:1_10h respecto a la muestra de referencia Ni1400. Además, la muestra NiSn9:1_10h también presenta un mayor desplazamiento del máximo de difracción del plano (200) hacia mayores ángulos, previamente confirmado mediante XRD. Z. Wang *et al.* observaron un desplazamiento similar del modo LO hacia mayores frecuencias en macroporos ordenados de NiO dopado con Sn, atribuyendo dicho desplazamiento a la sustitución de Ni^{2+} por cationes de mayor estado de oxidación, Sn^{4+} en este caso, indicando una fuerte interacción entre el NiO y el Sn [21]. Este desplazamiento, podría apoyar la contracción de la red observada mediante XRD, así como la sustitución de Ni^{2+} por cationes de mayor estado de oxidación, si bien es cierto que en nuestro caso habría que tener en cuenta la presencia de Sn con distintos estados de oxidación, hecho más pronunciado en la muestra NiSn9:1_10h, tal y como confirmaban los análisis de XPS. Este mismo desplazamiento del modo LO a mayores frecuencias, ha sido observado previamente en las muestras investigadas en el capítulo 3, poniendo de manifiesto que el modo de primer orden LO, es el más sensible tanto a la variación de temperatura de crecimiento como al dopado con Sn. Además, en las ampliaciones de los espectros Raman mostrados en la Figura 4.10.b), se pueden observar distintas contribuciones de menor intensidad en función de la muestra investigada. Tal y como se discutió en el capítulo anterior, los modos TO y LO pueden sufrir un desdoblamiento, generando respectivamente los modos TO' y LO' asociados a efectos de acoplamiento spin-fonón [112]. Este hecho puede ser confirmado si nos fijamos en la asimetría del modo LO en los espectros mostrados en la Figura 4.10.a). Sin embargo, para la muestra Ni1400, se puede observar con mayor claridad un hombro a menos frecuencias del modo

LO, próximo a 497 cm^{-1} , pudiéndose asignar por la diferencia energética con el modo LO, al modo LO', tal y como fue discutido en el capítulo 3. La segunda contribución observada tan solo para la muestra NiSnO₂1:1_10h, está próxima a 456 cm^{-1} , y aunque su intensidad relativa es muy débil se puede asignar al modo TO.

En el rango de mayores frecuencias, podemos encontrarnos con otras dos contribuciones no observadas previamente para el NiO. La primera de ellas, centrada en 683 cm^{-1} , aparece como un pico bien definido, y solo se observa en la muestra NiSn9:1_10h. Este pico, no puede ser atribuido a ningún modo activo en Raman del NiO o el SnO₂, por lo que su origen podría deberse a la activación de modos Raman silenciosos o modos activos en IR en estos óxidos como consecuencia de una relajación de las reglas de selección promovida por la presencia de regiones con un alto grado de desorden [189]. La presencia del pico próximo a 683 cm^{-1} , ha sido reportada con anterioridad para el SnO₂ puro, estando relacionada con la activación del modo A_{2u} LO del SnO₂, activo en IR [191]. Tal y como se ha comentado previamente, los modos TO y LO sólo aparecen debido a la presencia de distorsiones en la red o defectos, por lo que, una posibilidad sería que la incorporación de Sn podría generar defectos estructurales que expliquen la aparición del modo A_{2u} LO del SnO₂, frente a los modos activos en Raman, así como la contracción de la red observada mediante XRD. Además, este modo sólo aparece para la muestra NiSn9:1_10h, muestra en la cual la intensidad relativa del modo LO aumentaba drásticamente, lo cual está directamente relacionado con la presencia de defectos tales como vacantes de Ni, lo que estaría de acuerdo con los ratios Ni³⁺/Ni²⁺ estimados mediante el análisis de XPS. Finalmente, la contribución próxima a 744 cm^{-1} , aparece más o menos definida en todos los espectros a excepción del correspondiente a la muestra NiSn9:1_10h, no pudiendo atribuir su origen a ninguno de los modos activos o inactivos Raman del NiO o SnO₂, pero sí pudiendo descartar un origen relacionado con la presencia de Sn en las muestras, ya que dicha contribución fue observada en el capítulo 3 (Figura 3.13.c) para las muestras Ni1400 y Ni1500.

Por el contrario, la principal consecuencia del empleo del láser UV, es la total supresión del modo 2M como consecuencia de la energía empleada [112] tal y como fue detallado en el capítulo 3. Los espectros mostrados en la Figura

4.12.a) muestran características muy similares, observando en todos los casos, la clara asimetría del modo LO, debido a la presencia del modo LO' coincidiendo además la diferencia energética entre el modo LO y LO' con la reportada mediante estudios teóricos. Tan sólo en la muestra NiSnO₂1:1_10h se ha podido comprobar la presencia de una leve contribución correspondiente al modo A_{1g} del SnO₂ [191], confirmando los resultados observados mediante EDS.

Tal y como se discutió en el capítulo 3, el origen de las emisiones luminiscentes del NiO, sigue siendo un tema bajo estudio. Si bien existen algunos trabajos que describen la fotoluminiscencia del NiO, apenas pueden encontrarse trabajos sobre la luminiscencia del NiO dopado con Sn y menos aún centrados en el estudio de la señal de catodoluminiscencia, como se describe en el presente trabajo. Por el contrario, la señal luminiscente del SnO₂ ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, teniendo un origen claro de las emisiones que componen la señal [171]. El espectro de CL del SnO₂ suele estar formado por una emisión ancha en el rango visible compuesta por tres bandas distintas conocidas como banda naranja, banda verde y banda azul. La primera de ellas, centrada en 1.94 eV y la segunda centrada en 2.25 eV, están asociadas a vacantes de oxígeno, mientras que la última, centrada en 2.58 eV, está asociada con defectos superficiales [46, 171].

De manera general, los espectros del CL y PL para las muestras de NiO investigadas en este capítulo están dominados por una emisión ancha y compleja en la región del VIS. La característica más notable observada con la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, es el incremento en la intensidad relativa de la emisión en la región del VIS centrada en torno a 2-2.5 eV, principalmente para la muestra NiSnO₂9:1_10h. Diversos autores han estudiado previamente el incremento de la intensidad luminiscente en muestras dopadas de NiO, lo cual está de acuerdo con lo observado en nuestro caso [54, 194]. Debido a la baja intensidad luminiscente característica del NiO, en los últimos años se han llevado a cabo distintos estudios para mejorar la luminiscencia de este material mediante la incorporación de dopantes. Por ejemplo, K. N. Patel *et al*, estudiaron la influencia del dopado de Fe en el NiO, observando como las intensidades de las emisiones luminiscentes comprendidas entre 2.5 y 3 eV son mayores para una composición de Fe de

0.06 molar, atribuyéndolo a una mayor densidad de defectos generados en el NiO con la incorporación de Fe [213]. Estos mismos autores observaron un comportamiento similar en nanocristales de NiO dopado con Cu [214]. Los estudios realizados por A. Loukil *et al.* muestran como las intensidades de PL son mayores para el NiO tras la incorporación de K, dependiendo dicha señal de la concentración de dopante y a su vez de los defectos inducidos en la red del NiO tales como vacantes de oxígeno, vacantes de níquel o intersticiales de níquel [54].

En el presente trabajo, la emisión en la región del IR cercano, centrada en torno a 1.5 eV, domina en la muestra de referencia Ni1400, pudiéndose observar, aunque con una intensidad relativa menor, en los espectros de CL del resto de muestras que contienen Sn, a excepción de la muestra NiSnO₂1:1_10h. Tal y como se discutió en el capítulo 3, Kuzmin *et al.* asociaron una emisión similar centrada en 1.5 eV con estados de superficie asociados a Ni²⁺ [174]. En dicho trabajo, se propone que el origen de dicha banda se debe a niveles de defectos localizados en el gap entre niveles ³T_{1g} (F) y ¹T_{2g} (D). Estos defectos están asociados a iones de Ni²⁺ localizados cerca de iones Ni³⁺ o vacantes en NiO puro. La reorganización de la superficie observada en las muestras de NiO dopadas con Sn, podría disminuir la concentración de este tipo de defectos asociados con la emisión próxima a 1.5 eV, ya que tal y como se ha comprobado mediante XPS, las muestras dopadas con Sn presentan una menor concentración de Ni³⁺, al menos en superficie. Bien es cierto que los volúmenes de generación de ambas señales son muy distintos, y que mediante XPS se ha podido detectar la presencia de Ni³⁺ haciendo referencia a la superficie de las muestras, sin embargo, otros hechos experimentales tales como el color gris metálico de las pastillas ponen de manifiesto el carácter no estequiométrico de las muestras, relacionadas con la presencia de Ni³⁺ tal y como ha sido descrito con anterioridad [163], por lo que una disminución de la concentración de Ni³⁺ podría estar relacionada, con una intensidad relativa menor de la emisión próxima a 1.5 eV.

En cuanto a las emisiones observadas en el rango VIS, próximas a 2 y 2.5 eV, se pueden encontrar en la literatura diferentes orígenes, aunque tal y como se discutió en el capítulo 3, en este trabajo se atribuye las emisiones en el rango VIS a vacantes catiónicas doblemente ionizadas, siendo este el defecto

mayoritario comúnmente aceptado para el NiO en el caso de trabajar a temperaturas elevadas similares a las empleadas en este trabajo [50]. Sin embargo, cabe destacar que otros autores tales como Z. Zhang *et al.*, estudiaron una emisión próxima a 1.84 eV en películas delgadas de NiO, similar a la observada en el espectro de PL correspondiente a la muestra NiSnO₂1:1_10h, relacionada con vacantes de oxígeno [215]. De manera general, los espectros de las muestras que contienen Sn o SnO₂ en una proporción 9:1 (Ni/Sn), están dominados por una emisión estrecha próxima a 2 eV, observada también en los espectros de PL para todas las muestras.

La muestra NiSnO₂9:1_10h presenta una mayor señal luminiscente centrada en 1.94 eV, siendo esta la muestra con la superficie formada por un mayor número de patrones geométricos organizados. Este hecho probablemente pueda deberse a la presencia de un mayor número de vacantes catiónicas y aniónicas, asociadas a niveles y transiciones radiativas en el rango visible. La mayor intensidad de la banda próxima a 2 eV, predominante en las muestras NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h, también podría estar relacionada con la presencia de estados de oxidación mixtos de Sn en superficie, pudiendo implicar una mayor deficiencia de Ni. Bien es cierto que tal y como se ha comentado previamente, el SnO₂ presenta una emisión centrada en 1.94 eV, asociada a vacantes de oxígeno, sin embargo, tan sólo en la muestra NiSnO₂1:1_10h se ha podido detectar mediante espectroscopía Raman una pequeña contribución del SnO₂, siendo imposible atribuir de manera directa alguna de estas emisiones en el rango visible a la presencia de SnO₂. Otra de las emisiones observadas en los espectros de PL, se encuentra próxima a 3 eV, teniendo una intensidad relativa mayor en la muestra NiSnO₂9:1_10h (comparando los espectros de PL correspondientes a las muestras dopadas), cuyo origen está aún por esclarecer, pero estando asociado de manera general a recombinaciones excitónicas de diversos tipos, tal y como fue discutido en el capítulo 3. En el caso de las muestras dopadas se observa un comportamiento similar ya que la intensidad relativa de dicha banda es mayor en la muestra NiSnO₂9:1_10h que en la muestra NiSn1:1_10h, siendo la primera de ellas la que presentaba en promedio una mayor concentración de Ni³⁺ al menos en superficie, tal y como se ha discutido previamente mediante el análisis de XPS. Sin embargo, tal y como se ha mencionado en diversas ocasiones, esta técnica tiene una elevada sensibilidad superficial, al contrario que la señal de CL por

lo que habría que tener en cuenta la contribución de distintos orígenes similares a los mencionados previamente, en la señal total de CL, estando todos ellos directamente relacionados con transiciones asociadas al Ni^{2+} [121]. El origen de la emisión observada en los espectros de CL en el rango de altas energías, próxima a 4.4 eV, ha sido discutida en el capítulo 3, estando de manera general relacionada con transiciones de transferencia de carga, o transiciones intraiónicas d-d [121, 175, 176].

Finalmente, y al igual que se mostró en el capítulo 3, se ha realizado una prueba de concepto, empleando estas muestras como sensores de gases. Tal y como se observó en la presentación de los resultados, se ha evaluado la respuesta de la muestra NiSnO_2 9:1_10h a la presencia de etanol en comparación con la respuesta de la muestra de referencia Ni1400 que ya fue discutida en el capítulo 3. La respuesta de la muestra NiSnO_2 9:1 a la presencia de etanol da lugar a la detección de una resistencia levemente menor en comparación con la muestra de referencia sinterizada a 1400 °C. Teniendo en cuenta que el NiO es un semiconductor tipo p, la adsorción de diferentes especies de oxígeno en su superficie cuando la corriente de aire se introduce en la cámara, da lugar a que el oxígeno adsorbido acepte electrones del NiO generando por tanto una inyección de huecos en el óxido, produciendo de esta manera un incremento de su conductividad. Este mecanismo, comúnmente estudiado en óxidos tipo p [16, 183], se basa en la formación de una capa con una elevada concentración de huecos en la superficie del material. Sin embargo, cuando se inyecta etanol, el oxígeno adsorbido puede reaccionar con el gas, conduciendo a una liberación de electrones que vuelven al NiO y por lo tanto una disminución en el número de huecos, lo que se traduce en un incremento de la resistencia comportamiento observado en las muestras investigadas en este capítulo. La sensibilidad de la muestra NiSnO_2 9:1_10h es similar a la del NiO de referencia después de tres ciclos y demuestra cierta estabilidad, al contrario que el NiO de referencia. En este caso, la muestra de NiO dopada, muestra una superficie formada por microislas porosas y patrones geométricos ordenados que implicarían una relación superficie/volumen muy elevada, lo que debería incrementar la reactividad de esta superficie. Además, tal y como ha sido estudiado en las últimas décadas, la incorporación de Sn conduce de manera general a una mejora en las propiedades de sensado [21, 22]. Estos mecanismos que

conlleven un cambio de resistencia tras el paso de etanol se producen mediante reacciones químicas en la superficie. En las muestras estudiadas en este capítulo, se ha comprobado mediante EDS y XPS como la concentración de Sn en superficie es muy pequeña, afectando por lo tanto a los mecanismos de respuesta, y no observando por lo tanto una mejora tan destacable con la incorporación de Sn como las observadas por diversos autores. Sin embargo, la similitud observada en los ciclos de sensado con respecto a la muestra de referencia, podría explicarse teniendo en cuenta una baja concentración de huecos en la capa superficial durante la adsorción de oxígeno. Una de las posibles razones para este comportamiento podría atribuirse a una mayor concentración de especies de oxígeno adsorbidas en superficie y grupos hidroxilo, presentes en la superficie antes del paso de la corriente de aire, tal y como ha sido confirmado mediante XPS. Esta mayor concentración de especies oxigenadas en la superficie podría obstaculizar la adsorción de nuevos grupos de oxígeno, dificultando de esta manera la reacción con el paso de etanol. La presencia de Sn con diferentes estados de oxidación, confirmada mediante XPS para la muestra NiSnO_2 9:1_10h, así como la elevada concentración de estructuras alargadas sobre la superficie de esta muestra también son factores que pueden alterar las reacciones químicas que se producen en la superficie y por lo tanto los mecanismos de detección. Otro aspecto que destacar de las pruebas de sensado aquí mostradas, es que de manera general estas medidas se realizan a temperaturas de trabajo comprendidas entre 50 y 400 °C . Sin embargo, en el presente trabajo de investigación, se ha observado una alta sensibilidad, en términos de cambio de resistencia, tanto para la muestra NiO como para la muestra NiSnO_2 9:1_10h, trabajando a 28 °C. Las medidas de sensado realizadas en este trabajo de investigación, muestran un estudio preliminar, siendo necesario una mayor comprensión de la influencia de los estados de oxidación mixtos observados para el NiO dopado con Sn, así como la elevada influencia que tiene la morfología observada en superficie, en los mecanismos de detección de gases.

4.7 Conclusiones

- La presencia de un flujo continuo y controlado de Ar, así como de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, juega un papel fundamental en la formación de las superficies texturizadas observadas para las muestras NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1:10h, así como en el crecimiento de microvarillas.
- De manera general, se ha comprobado mediante XPS como el Sn se incorpora de manera no homogénea tanto en términos de concentración como de estado de oxidación, en la superficie de las muestras investigadas en este capítulo, contrariamente a lo observado previamente en otros trabajos e influenciando de manera directa a la morfología tan característica observada en la superficie de las pastillas.
- La presencia de Sn o SnO₂ afecta de manera directa a sus propiedades estructurales y ópticas. Tal y como se ha observado mediante XRD y espectroscopía Raman, la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora conduce a desplazamientos de los máximos, atribuidos a una contracción de la red, tensiones y/o a la formación de defectos.
- La señal luminiscente del NiO puede modularse desde el IR cercano al UV, seleccionando el material precursor y controlando los parámetros del tratamiento térmico. La incorporación de Sn provoca un aumento de la señal luminiscente, lo que podría extender la aplicabilidad del NiO a dispositivos luminiscentes y optoelectrónicos, campos en los que el uso de NiO todavía no está explotado.
- Superficies con patrones organizados, y superficies autoorganizadas, se pueden fabricar a medida, mediante la selección y control de los parámetros experimentales adecuados.
- Las pruebas realizadas de sensado, ponen de manifiesto una elevada estabilidad de la muestra NiSnO₂9:1_10h transcurridos tres ciclos, en comparación con la muestra de referencia sinterizada a 1400 °C. Sin embargo, hacen falta más esfuerzos que permitan estudiar en más detalle la influencia de la morfología o la presencia de Sn con diferentes estados de oxidación, en las reacciones químicas que se dan en superficie.

5. Caracterización de microestructuras alargadas de NiO dopadas con Sn

El objetivo de este capítulo es caracterizar de manera individual y detallada las microestructuras alargadas de NiO dopadas con Sn crecidas sobre la superficie de algunas de las pastillas estudiadas en el capítulo 4. Estas microvarillas han sido separadas de las muestras y depositadas en sustratos de Si (100) para su posterior estudio, evitando así posibles contribuciones a la señal analizada proveniente de la superficie de la pastilla. La caracterización estructural, morfológica y composicional se ha llevado a cabo mediante espectroscopía Raman, EBSD, SEM y EDS. La caracterización electrónica y el estudio de los posibles estados de oxidación de los elementos presentes en las estructuras se ha llevado a cabo mediante medidas de XPS realizadas en el laboratorio de radiación sincrotrón Elettra de Trieste, Italia, en la línea ESCA microscopy. Finalmente, la caracterización de las propiedades ópticas se ha llevado a cabo mediante PL.

5.1. Crecimiento de microestructuras alargadas de NiO dopadas con Sn

Tal y como se ha podido observar en el capítulo 4, el crecimiento de estas microestructuras alargadas se ve favorecido por la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora. Además, también se ha comprobado que la presencia de un flujo controlado de Ar durante los tratamientos térmicos juega un papel

fundamental en la formación de este tipo de estructuras. En este capítulo se estudiarán las microvarillas crecidas en la superficie de las pastillas NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h tratadas a 1400 °C y se compararán con las microvarillas crecidas sobre la muestra Ni1400 que no contiene Sn en la mezcla precursora. La descripción de los tratamientos térmicos, así como las propiedades fundamentales de dichas muestras sobre las que crecen las microvarillas se describieron en el capítulo 4. Cabe destacar, que aquí sólo se muestran las microestructuras crecidas en las muestras tratadas a 1400 °C y con una relación en peso de Ni/Sn 9:1, ya que sólo con estas condiciones experimentales se favorece el crecimiento de una gran concentración de microestructuras alargadas en superficie. Tal y como se observó en el capítulo 4, la incorporación de SnO₂ en una mayor proporción (1:1) inhibe de manera drástica el crecimiento de microhilos y microvarillas.

5.2. Caracterización morfológica, composicional, estructural y luminiscente

5.2.1. Caracterización morfológica mediante SEM

Tal y como se discutió en el capítulo 3, a 1400 °C en el NiO se empiezan a formar estructuras alargadas en forma de microvarillas, si bien en una concentración muy reducida y únicamente en algunos de los bordes de la pastilla. La Figura 5.1 muestra las imágenes SEM de algunas de las estructuras alargadas de la muestra Ni1400, en cuya síntesis no se utiliza estaño como precursor. En la Figura 5.1.a) se observan distintas microvarillas con longitudes comprendidas entre 20 y 40 µm y diámetros próximos a 1 µm. Estas estructuras, se forman sobre terrazas escalonadas de la pastilla como se puede observar en la imagen, creciendo en todos los casos a partir de una base triangular o cuadrada.

En determinadas regiones de la pastilla, se puede observar como estas estructuras crecen formando codos tal y como se puede observar en la Figura 5.1.b). Ocasionalmente, algunas de las microestructuras se unen a otras formando estructuras más complejas, como por el ejemplo la que se encuentra señalizada en la Figura 5.1.c). En la Figura 5.1.d) se puede observar otra región de la pastilla en la que todas las estructuras crecen a partir de una base triangular

escalonada. La mayoría de las microvarillas presentan caras laterales bien facetadas que presentan escalones dado que disminuye su sección desde la base hasta el ápice de la microestructura (fenómeno conocido como *tapering*), como se aprecia en las imágenes de la Figura 5.1, así como una sección cuadrangular o triangular.

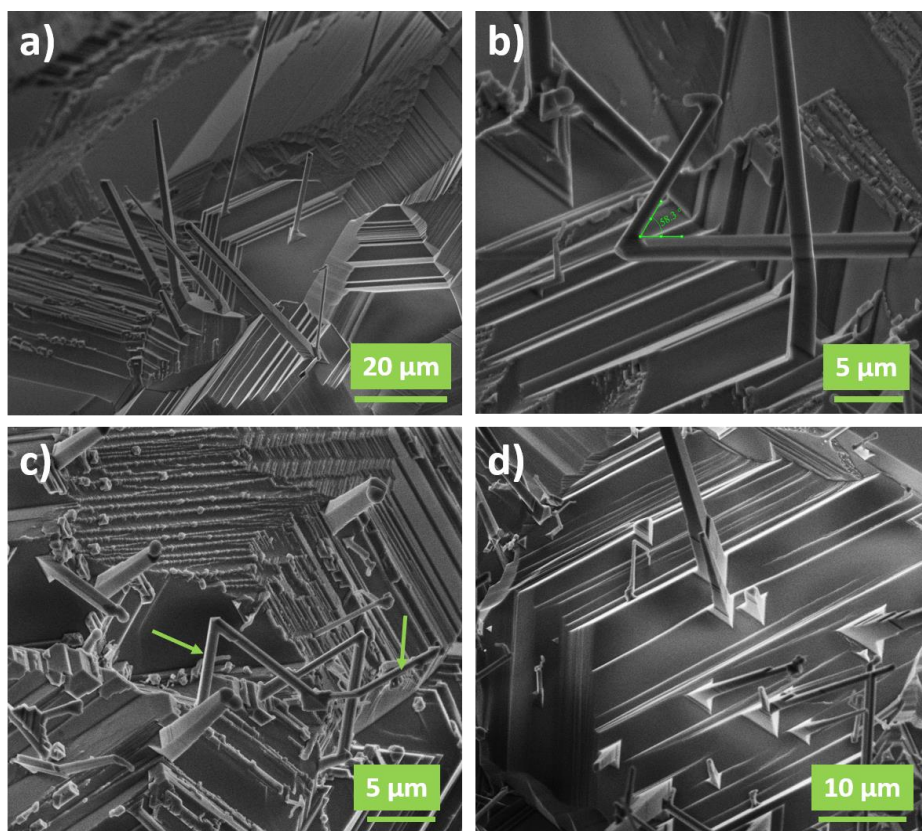


Figura 5.1. Imágenes SEM de la superficie de la muestra Ni1400 en las que se observan a) Microvarillas con longitudes entre 20-40 μm , b) Estructuras que crecen formando codos, c) Microvarillas que se unen formando estructuras más complejas y d) Estructuras que crecen a partir de una base triangular escalonada.

Estas estructuras, serán analizadas sobre la propia superficie de la pastilla, ya que en este caso no ha sido posible aislarlas en sustratos de silicio. Por lo tanto hay que tener en cuenta que la señal no procederá únicamente de la estructura de manera individual.

La incorporación de SnO_2 o Sn en la mezcla precursora, conduce a un drástico incremento en el número de microestructuras alargadas en la superficie de las pastillas. La Figura 5.2 muestra las imágenes SEM de la muestra NiSnO_2 9:1_10h.

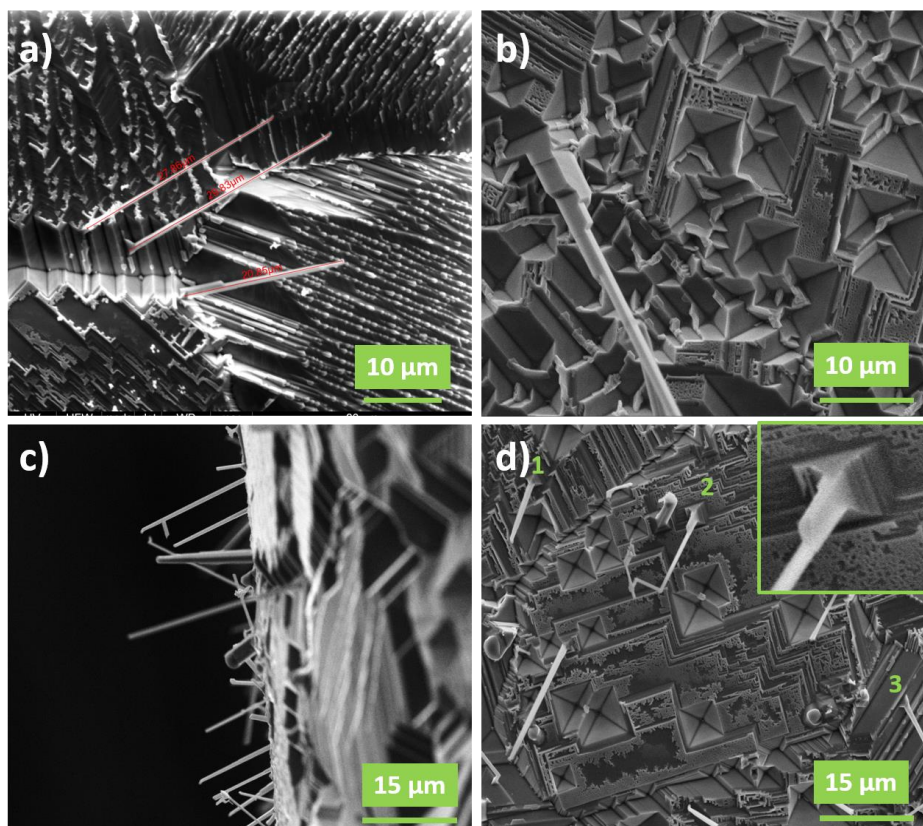


Figura 5.2. Imágenes SEM de la superficie de la muestra NiSnO_2 9:1_10h en las que se pueden observar a) Microhilos con longitudes próximas a las 30 μm crecidos en la superficie de la pastilla, b) Microvarilla crecida sobre una región que presenta cavidades ordenadas, c) microhilos y microvarillas crecidas en el borde de la superficie y d) Microvarillas crecidas sobre distintas regiones de la superficie, mostrando en detalle una de la microvarilla marcada como 2 crecida sobre una base cuadrada.

De manera general se puede observar como en la pastilla correspondiente a la muestra NiSnO_2 9:1_10h, las microvarillas crecen en mayor concentración que en la muestra Ni1400 y cubren toda la superficie de la pastilla, no apareciendo preferentemente en los bordes como ocurría en la muestra Ni1400. En la Figura 5.2.a) se pueden observar varias microvarillas con longitudes

comprendidas entre 20 y 30 μm que crecen en la frontera entre dos microgranos. En la Figura 5.2.b) se muestra otra región de la pastilla en la que se observa una estructura alargada que parece crecer a partir de una de las regiones que presentan cavidades con sección cuadrada, observándose además como la base presenta una apariencia escalonada cuyo diámetro se va estrechando a lo largo de la estructura. Estas estructuras crecen en mayor número en el borde exterior de la pastilla tal y como se observa en la Figura 5.2.c), presentando longitudes y diámetro variables y caras laterales lisas a esta escala de observación. La Figura 5.2.d) muestra como muchas de estas estructuras crecen en regiones próximas a zonas de la superficie de la pastilla con cavidades con secciones cuadradas o texturización superficial descritas en el capítulo anterior. Además, las microvarillas que crecen en estas regiones suelen presentar orientaciones similares, como se aprecia en la Figura 5.2.d). Las microvarillas señalizadas en la imagen de la Figura 5.2.d) como 1 y 2, crecen sobre una base cuadrada escalonada en superficies que presentan patrones autoorganizados, tal y como se observa en el detalle mostrado en dicha figura.

Tal y como se observa en la Figura 5.3, la incorporación de Sn en la mezcla precursora conduce a una mayor concentración de microestructuras alargadas en la superficie de la pastilla NiSn9:1_10h en comparación con la muestra NiSnO₂9:1_10h, en la que el precursor es óxido de estaño. En las Figuras 5.3.a) y b) se pueden observar diversas microestructuras con variadas morfologías y tamaños en las que se puede apreciar la alta concentración de estas en cualquier región de la muestra estudiada. Estas microestructuras, aparte de crecer en elevada concentración, parecen crecer de manera ordenada y con morfologías variadas, siendo la más predominante aquella que crece a partir de una base cuadrada o rectangular, y presentan una estructura escalonada, tal y como se puede observar en la Figura 5.3.a). En general la mayoría de estas microvarillas presentan secciones decrecientes desde la base al ápice, si bien en ocasiones también se aprecian microestructuras de sección uniforme, normalmente cuadrangular o rectangular. Algunas de estas microvarillas también presentan una esfera en su extremo, como se aprecia en la Figura 5.3.a). La Figura 5.3.c) muestra una región de la pastilla analizada en la que se pueden observar microvarillas crecidas a partir de una base cuadrada en la mayoría de los casos, disminuyendo su diámetro hasta alcanzar un extremo afilado de diámetro submicrométrico. En el caso de la Figura 5.3.d) se puede observar otra

estructura de aproximadamente 20 μm de longitud crecida sobre una base cuadrada, cuyo extremo acaba de la misma forma.

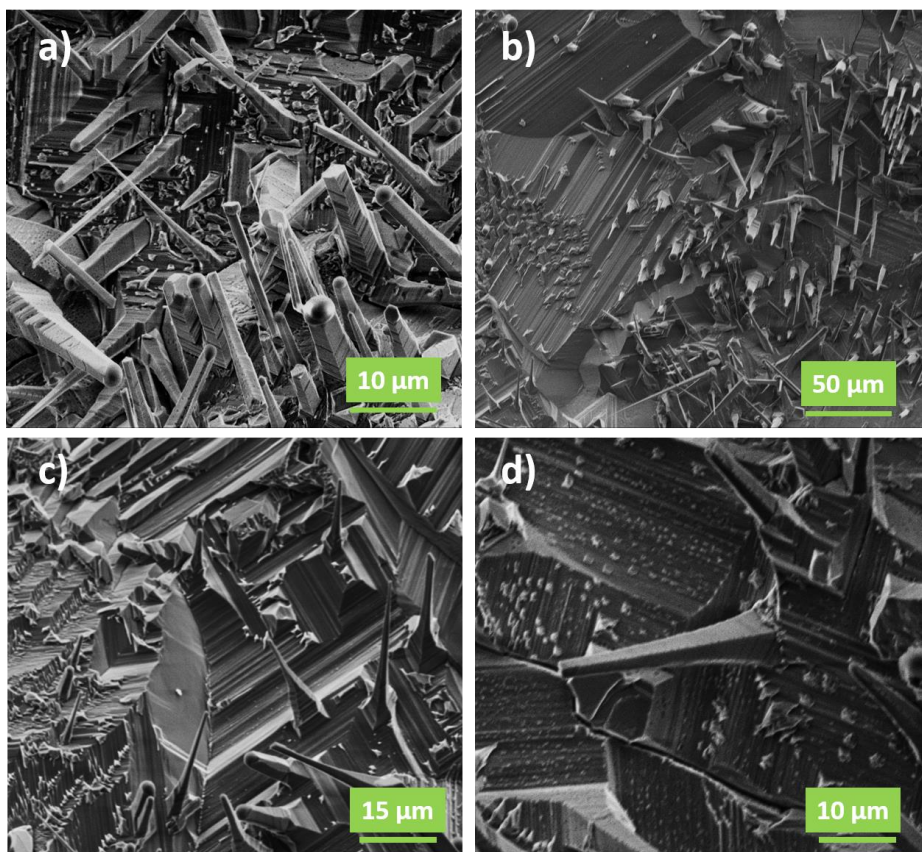


Figura 5.3. Imágenes SEM de la superficie de la muestra NiSn9:1_10h en las que se observan a) diferentes microestructuras con tamaño y morfología variable, b) Estructuras crecidas de manera ordenada sobre una de las regiones estudiadas, c) Microestructuras crecidas sobre una base cuadrada y d) Detalle de una de las microestructuras que se pueden observar en c).

Aunque se ha observado que 1400 $^{\circ}\text{C}$ es la temperatura óptima para la que crecen un mayor número de estructuras alargadas, también se realizaron pruebas empleando temperaturas de 800 $^{\circ}\text{C}$ para la muestra que contenía SnO_2 en la pastilla inicial. La Figura 5.4.a) y b) muestran como la disminución de la temperatura conduce a la formación de una maraña de hilos de menor diámetro y mayor longitud que los observados previamente, pero en regiones muy

concretas de la superficie de la pastilla, no siendo la morfología representativa de toda la superficie, y mostrándolo aquí tan sólo a modo de ejemplo.

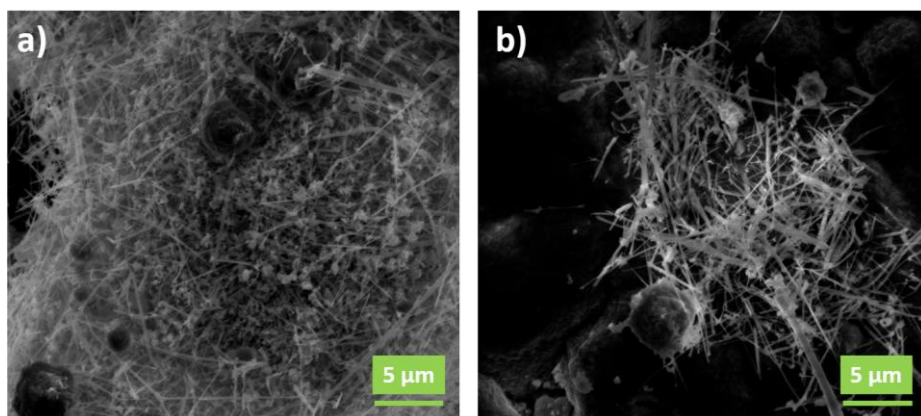


Figura 5.4. Imágenes SEM para la muestra con una relación en peso Ni/Sn de 9:1 tratada a 800 °C durante 10 horas en las que se observa el crecimiento de una maraña de hilos en regiones muy concretas de la superficie de la pastilla.

5.2.2. Análisis de la composición química mediante EDS

5.2.2.1 Microvarillas procedentes de la muestra NiSnO₂9:1_10h

A modo de ejemplo en la Figura 5.5 se muestra el estudio composicional llevado a cabo para una de las microvarillas que ha sido aislada en un sustrato de Si. En las imágenes presentadas en la región superior de la Figura 5.5 se observa la imagen SE y los mapas composicionales para el Ni, O, y Sn correspondientes a la microvarilla investigada. En la imagen SEM se puede observar una microvarilla de una longitud próxima a 10 µm, con una terminación en forma de esfera similar a la observada en las imágenes SEM mostradas previamente. Los mapas composicionales realizados a lo largo de la microestructura muestran una distribución homogénea tanto de Ni como de O. Cabe destacar, que, para detectar la presencia de Sn en la estructura, han sido necesarios tiempos de adquisición superiores a 1 hora, poniendo de manifiesto la baja concentración de este en la microvarilla. Por otra parte, los mapas composicionales no esclarecen la composición de la esfera observada en el extremo de la microvarilla, pudiendo observar tan sólo que no parece ser rica en Ni.

Además del Si, procedente del sustrato, no se ha detectado la presencia de otros elementos, al menos por encima del límite de detección de la técnica. El espectro de EDS que se muestra en la parte inferior de la Figura 5.5, adquirido a lo largo de la microvarilla, confirma la presencia de las líneas correspondientes al $O_{K\alpha}$, $Ni_{L\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $Sn_{L\alpha}$ y $Ni_{K\alpha}$

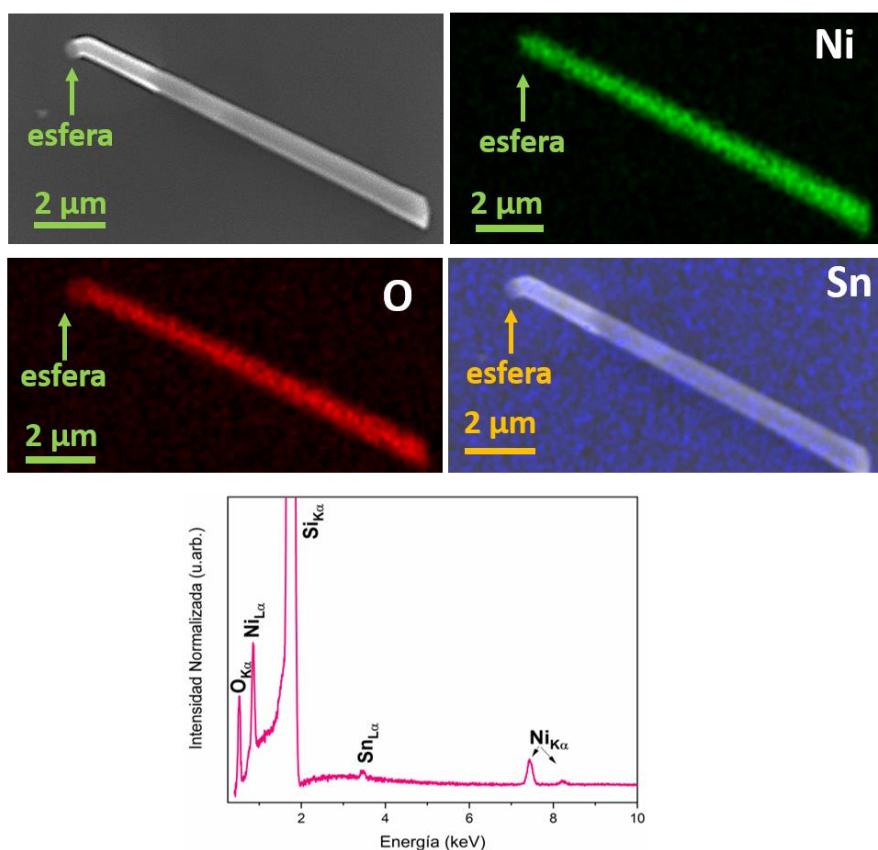


Figura 5.5. Estudio composicional llevado a cabo sobre la imagen de SE, para los elementos Ni, O, y Sn y correspondiente espectro de EDS promediado a lo largo de la microvarilla.

Aunque tanto el espectro de EDS como el mapa composicional para el Sn parecen indicar la incorporación de este a lo largo de la estructura, el ruido proveniente del sustrato dificulta en gran medida su análisis, por lo que son necesarias otras técnicas que permitan confirmar la presencia de Sn, tal y como se discutirá en detalle más adelante.

5.2.2.2 Microhilos procedentes de la muestra NiSn9:1_10h

A modo de ejemplo en la Figura 5.6 se muestra el estudio composicional llevado a cabo para dos estructuras provenientes de la muestra NiSn9:1_10h aisladas en un sustrato de Si. Las dos microestructuras en este caso crecen a partir de una misma base de mayores dimensiones tal y como se puede observar en la imagen de SE mostrada en la Figura 5.6. Estas estructuras muestran longitudes superiores a las microvarillas mostradas anteriormente (próximas a 30 μm) y diámetros inferiores. Tal y como mostraban las imágenes SEM de esta muestra, algunas de las microestructuras presentaban una forma esférica en el extremo de la estructura. Sin embargo, las estructuras analizadas en este caso, no se corresponden con aquellas que presentan esa especie de “gota”.

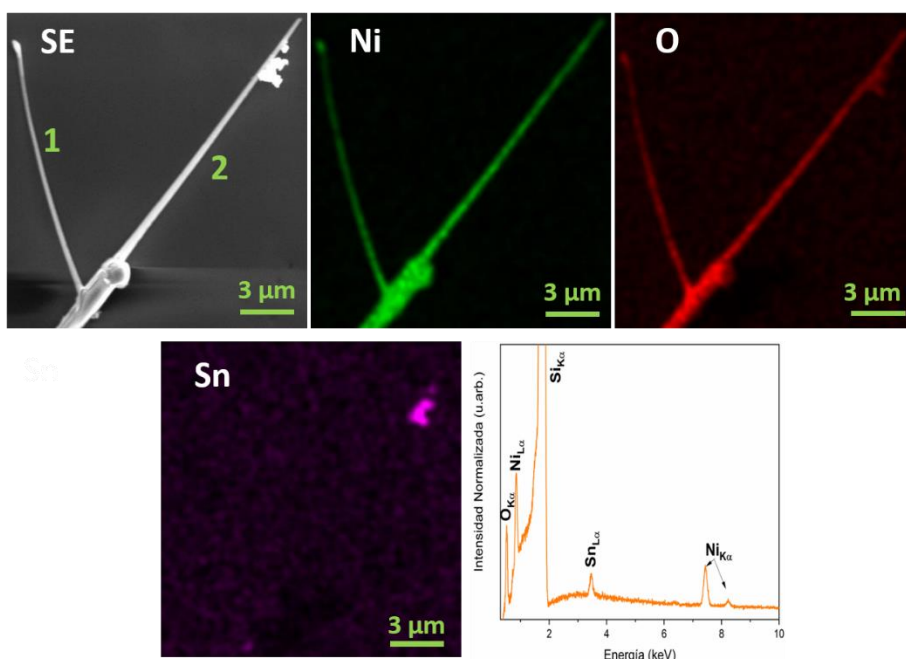


Figura 5.6. Análisis composicional llevado a cabo sobre la imagen de SE para los elementos Ni, O, y Sn y espectro de EDS promediado a lo largo de las estructuras.

Tal y como se puede observar en la imagen de SE, el microhilo denominado como 1 presenta un diámetro constante a lo largo de toda la estructura hasta el extremo superior, ensanchándose ligeramente al final del hilo. En el caso del microhilo denominado como 2, se puede observar como el diámetro va disminuyendo desde la base de la estructura hasta el final, acabando en un

extremo afilado. Además, se puede observar como en la parte superior de esta estructura aparecen unas micropartículas adheridas, no observadas en las imágenes SEM adquiridas antes de separar las estructuras de las pastillas. Los análisis composicionales confirman una distribución homogénea de Ni y O a lo largo de ambas estructuras, no habiéndose detectado Sn a lo largo de la estructura, teniendo en cuenta el límite de detección de la técnica y el tiempo de adquisición de los mapas composicionales y de los espectros. Se ha comprobado además como las micropartículas adheridas sobre la superficie de la estructura denominada como 2 están formadas principalmente por Sn y O. Tal y como se ha comentado previamente, estas micropartículas no han sido observadas con anterioridad en los microhilos, por lo que probablemente provengan de material de las primeras capas de la pastilla que ha sido arrastrado al arrancar las estructuras para depositarlas en los sustratos de Si, por lo que, de aquí en adelante, no se tendrán en cuenta para el análisis. El espectro de EDS muestra tan sólo las líneas características del $O_{K\alpha}$, $Ni_{L\alpha}$, $Si_{K\alpha}$ (proveniente del sustrato), $Ni_{K\alpha}$ y $Sn_{L\alpha}$ (proveniente tan sólo de las micropartículas observadas en el microhilo 2).

5.2.3. Caracterización de microvarillas y microhilos mediante espectroscopía Raman y fotoluminiscencia

Una vez descritas las principales morfologías de las microestructuras alargadas crecidas en la superficie de las pastillas $NiSnO_2$ 9:1_10h y $NiSn$ 9:1_10h, y llevado a cabo el análisis composicional, el siguiente paso es realizar su caracterización estructural. Los difractogramas de rayos X de estas muestras, así como el análisis de la señal Raman en regiones sin microvarillas mostrados en el capítulo 4 (Figuras 4.1 y 4.12) para las dos muestras investigadas en este apartado confirmaban la presencia de NiO con estructura cúbica, no mostrando modos correspondientes a otros óxidos de Ni o Sn, ni restos de los precursores empleados.

5.2.3.1. Microvarillas procedentes de la muestra $NiSnO_2$ 9:1_10h

La Figura 5.7.a) muestra las imágenes ópticas adquiridas en un microscopio confocal de dos microvarillas a modo de ejemplo, procedentes de la pastilla

correspondiente a la muestra NiSnO₂9:1_10h aisladas en un sustrato de Si (100), que van a ser analizadas en este apartado.

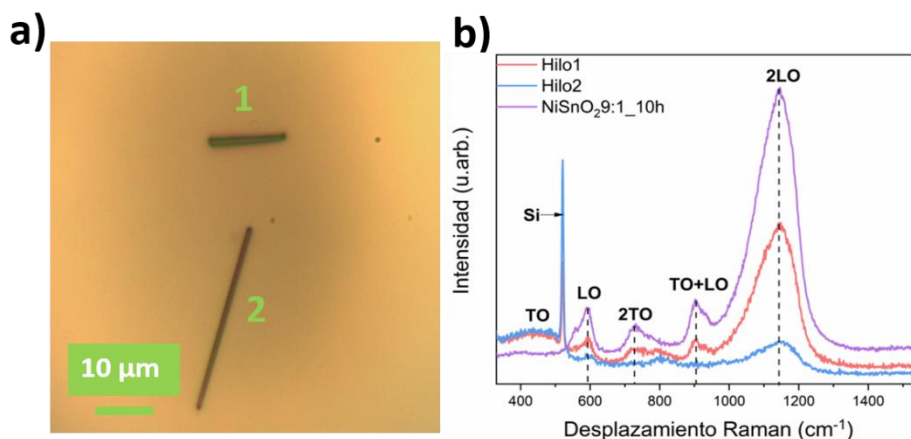


Figura 5.7. a) Imagen óptica adquirida en un microscopio confocal de las estructuras alargadas que van a ser estudiadas en este apartado. b) Espectros Raman adquiridos con un láser de 325 nm sobre las microvarillas mostradas en a).

Se puede observar cómo las microvarillas mostradas en la imagen óptica presentan una morfología similar con las caras aparentemente lisas, variando tan solo la longitud y grosor de estos.

La Figura 5.7.b) muestra los espectros Raman de las dos estructuras mostradas en a), añadiendo además a modo de referencia el espectro obtenido en una región de la superficie de la pastilla NiSnO₂9:1_10h sin microvarillas analizado en el capítulo 4. Dichos espectros han sido adquiridos con el láser UV ($\lambda=325$ nm) empleando un filtro que reduce la potencia de salida del láser en un factor de 0.25. Cabe destacar que se han adquirido espectros Raman en distintas regiones de las microvarillas, no observando diferencias significativas en la señal Raman en función de la zona analizada. En los espectros aparece un pico intenso en torno a 520 cm^{-1} proveniente del sustrato de Si.

En todos los espectros Raman se puede confirmar la presencia de picos asociados al NiO con estructura cúbica, poniendo de manifiesto la buena cristalinidad de las estructuras. No se han observado diferencias significativas en los modos vibracionales en función de la microestructura analizada, a

excepción de la intensidad de la señal Raman. Para todas las microvarillas, los modos Raman TO, LO, 2TO, TO+LO y 2LO se encuentran centrados en 438, 594, 728, 902 y 1144 cm^{-1} , posiciones similares a las observadas en el capítulo 4 en la superficie de la muestra de referencia. La supresión del modo 2M para todos los casos, se debe al empleo del láser UV, tal y como fue discutido en el capítulo 3. Se puede observar como el espectro Raman correspondiente a la microvarilla 2 presenta menor intensidad que el correspondiente a la microvarilla 1, no llegando casi a observar la presencia de los modos 2TO y TO+LO. Este hecho puede deberse a que esta estructura tiene un grosor muy inferior al de la microvarilla 1. En ninguna de las estructuras analizadas se han observado modos vibracionales correspondientes al SnO_2 o compuestos basados en Sn, probablemente debido a la baja concentración de este tal y como ha sido confirmado mediante EDS.

- **Guiado de luz y luminiscencia**

Mediante el empleo del láser VIS, se ha podido comprobar como algunas de estas estructuras presentan propiedades de guiado de una luz monocromática externa. En la Figura 5.8 se observan distintas estructuras que se comportan como guías de luz empleando un láser rojo de $\lambda=633 \text{ nm}$. La luz guiada del láser se observa como un punto brillante en el extremo opuesto al del punto de excitación.

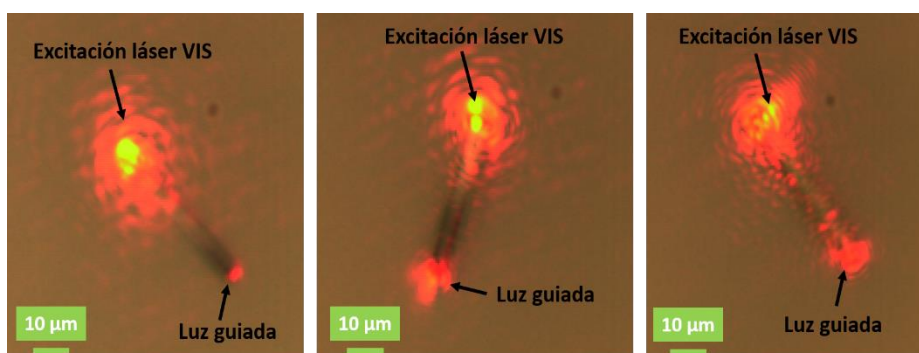


Figura 5.8. Guiado de luz VIS (633 nm) en distintas microvarillas excitando en un extremo y guiando la luz hasta el otro extremo.

Cabe destacar que estas estructuras tienen una característica en común, ya que el guiado de luz sólo se produce en aquellas microvarillas cuyo grosor es muy pequeño, como es el caso de las aquí mostradas. Además, en general apenas se observan pérdidas a lo largo de la superficie, poniendo de manifiesto el alto grado de cristalinidad de las estructuras analizadas.

Con el fin de estudiar las propiedades luminiscentes de las estructuras aisladas sobre sustratos de Si (100), se intentaron llevar a cabo medidas de PL, observando en ambas estructuras una señal muy débil correspondiente casi en su totalidad a la señal del sustrato. Tan sólo en la región de energías próxima a los 3 eV se observa una pequeña contribución del NiO, no mostrada aquí, similar a la observada en las muestras investigadas en el capítulo 4. Esta baja señal de luminiscencia observada en las estructuras puede deberse principalmente, a las bajas dimensiones de las microvarillas. Tampoco se observaron en este caso resonancias en la señal de PL.

5.2.3.2. Microhilos procedentes de la muestra NiSn9:1_10h

La Figura 5.9.a) muestra la imagen óptica adquirida en un microscopio confocal de los dos microhilos procedentes de la muestra NiSn9:1_10h analizados mediante EDS previamente.

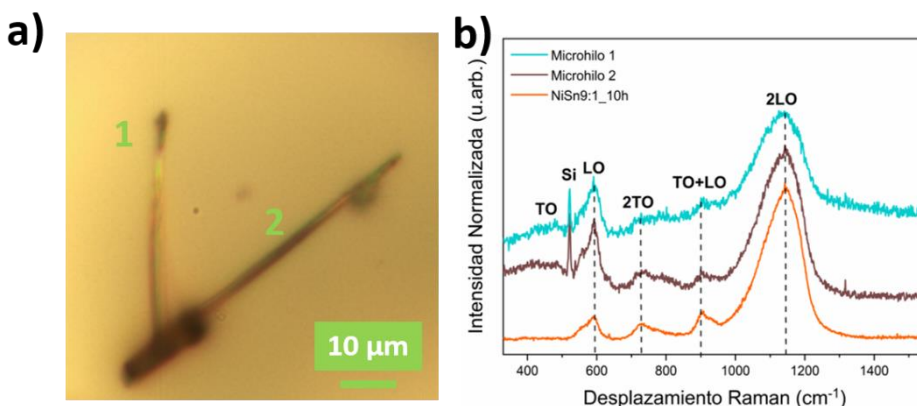


Figura 5.9. a) Imagen óptica adquirida en un microscopio confocal de las estructuras alargadas que van a ser estudiadas en este apartado. b) Espectros Raman adquiridos con un láser de 325 nm sobre las microvarillas mostradas en a).

La Figura 5.9.b) muestra los espectros Raman de los dos microhilos mostradas en a), añadiendo además a modo de referencia el espectro obtenido en una región de la superficie de la pastilla NiSn9:1_10h sin estructuras alargadas, estudiada en el capítulo 4. Dichos espectros han sido adquiridos con el láser UV ($\lambda=325$ nm) empleando un filtro que reduce la potencia de salida del láser en un factor de 0.25.

La presencia de los modos TO, LO, 2TO, TO+LO y 2LO centrados respectivamente en 439, 593, 727, 902 y 1144 cm^{-1} en los espectros Raman mostrados en la Figura 5.9.b) confirma la estructura cúbica característica del NiO. Estas posiciones se encuentran en buen acuerdo con las observadas en la muestra de referencia NiSn9:1_10h, no observando desplazamientos o cambios significativos en los microhilos. Se han realizado espectros Raman en distintas regiones de cada una de las estructuras, no observando diferencias significativas. En el caso del microhilo denominado como 2, se ha hecho de manera adicional un espectro en la región de las micropartículas adheridas (no mostrado aquí) con el fin de confirmar la presencia de una región rica en Sn. Este espectro muestra los modos característicos del SnO_2 con estructura rutilo centrados en 634 y 775 cm^{-1} correspondientes respectivamente a los modos A_{1g} y B_{2g} .

Para las estructuras mostradas en este apartado, también se han llevado a cabo medidas de PL en un microscopio confocal empleando un láser UV ($\lambda=325$ nm), mostrando en la Figura 5.10 los espectros normalizados correspondientes al microhilo 1 a modo de ejemplo, y añadiendo el espectro de referencia de la superficie de la muestra NiSn9:1_10h, con el fin de estudiar las posibles diferencias en la señal luminiscente del microhilo respecto a la superficie de la muestra en la que crece.

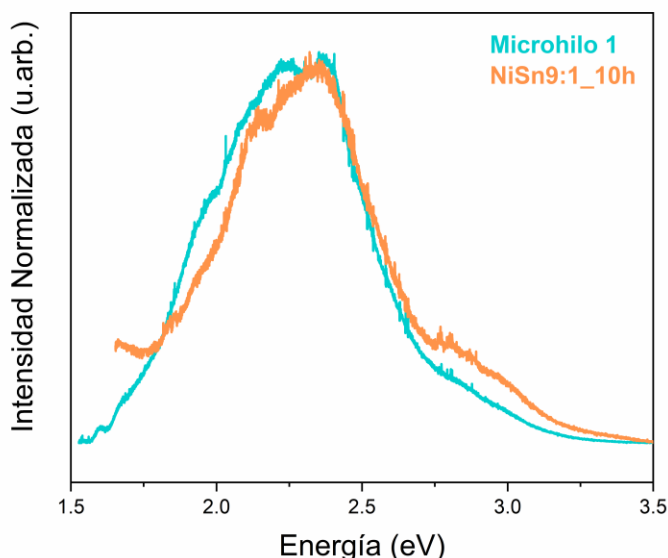


Figura 5.10. Espectros de PL adquiridos sobre una región de la superficie de la muestra NiSn9:1_10h que no presenta estructuras alargadas y sobre uno de los microhilos aislados en un sustrato de Si.

Al igual que ocurría con la muestra de referencia, estudiada en el capítulo 4, el espectro de PL correspondiente al microhilo 1 muestra una emisión ancha y compleja en la región del VIS entre 2 y 2.5 eV, encontrando distintas contribuciones dentro de ese rango, además de otra a mayores energías cercana a 3 eV. De manera general, no se observan diferencias significativas en la señal luminiscente entre el espectro correspondiente a uno de los hilos, y el espectro empleado de referencia correspondiente a la muestra NiSn9:1_10h, observando un ligero aumento de la intensidad relativa de la emisión próxima a 2 eV y una ligera disminución de la intensidad relativa de la emisión próxima a 2.8 eV para el espectro correspondiente al microhilo 1. En este caso, no se observan modulaciones en los espectros de PL, ni fenómenos de guiado de luz.

5.2.4. Caracterización mediante EBSD

Con el fin de estudiar la estructura cristalina de los microhilos depositados sobre Si observados en este capítulo, se han realizado mediciones de EBSD. Cabe destacar que tal y como se describió en el capítulo 2, las medidas de EBSD requieren de una buena orientación de las estructuras de acuerdo con la geometría de la técnica por lo que en este apartado sólo se han podido analizar las estructuras crecidas sobre la superficie de la muestra NiSnO₂9:1_10h, al presentar la superficie de las microvarillas de la muestra NiSn9:1_10h superficies escalonadas más irregulares que dificultan el análisis mediante esta técnica.

A modo de ejemplo se muestran los resultados de las medidas de EBSD obtenidas para la microvarilla 1 (Figura 5.11) de la muestra NiSnO₂9:1_10h. Aunque la señal del patrón de líneas de Kikuchi mostrado en la Figura 5.11 a) es muy débil, se puede indexar según la estructura cúbica del NiO, concluyendo que la cara analizada de la microvarilla corresponde con el plano (100) del NiO. Esta medida concuerda con los patrones de XRD adquiridos sobre la muestra NiSnO₂9:1_10h en el capítulo 4, donde domina la señal correspondiente a los planos (200). La Figura 5.11.b) muestra la figura polar correspondiente, confirmando que la cara de la estructura estudiada corresponde al plano (100).

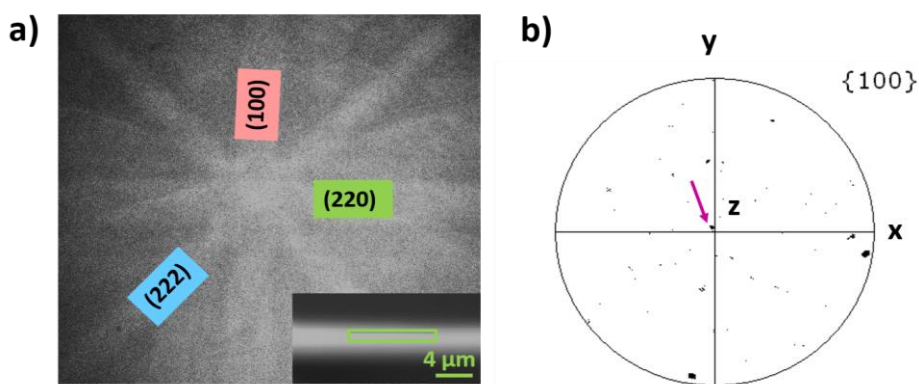


Figura 5.11. a) Patrón de Kikuchi y b) Figura polar correspondiente a las caras laterales (100) para una de las microvarillas de NiO dopada con Sn.

Estas medidas se repitieron a lo largo de la región de la microvarilla señalizada que se muestra en el detalle de la Figura 5.11.a), obteniendo sobre toda la superficie patrones de difracción idénticos, pudiendo concluir que la cara laterales expuesta de las estructuras de NiO pertenece a la familia de planos {100}. Cabe destacar que se han medido mediante EBSD otras microestructuras correspondientes a esta muestra mostrando en algunas regiones la orientación (111).

5.3. Caracterización electrónica

En este apartado se van a mostrar los resultados de XPS de las microestructuras alargadas individuales colocadas sobre sustratos de Si, investigadas en este capítulo. Las medidas han sido realizadas en la línea ESCA microscopy situada en el laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste, Italia, pudiendo combinar de manera simultánea espectroscopía y microscopía XPS, lo cual resulta imprescindible para la adquisición de espectros de las estructuras de manera individual.

5.3.1. Microvarillas procedentes de la muestra NiSnO₂9:1_10h

En este apartado se va a llevar a cabo la caracterización electrónica de las microvarillas caracterizadas hasta el momento denominadas como 1 y 2. La Figura 5.12 muestra los espectros XPS correspondientes al Ni 3p, O 1s, Sn 3d y la banda de valencia para cada una de las estructuras analizadas en este apartado. La Figura 5.12.a) muestra una imagen de XPS adquirida con la señal del Ni3p para las varillas investigadas en este apartado, señalizando además las regiones de cada una de las estructuras donde se han adquirido los correspondientes espectros de XPS. El punto denominado como A corresponde a la región central en la microvarilla 1, mientras que el punto B corresponde a la esfera que ha sido observada previamente en las imágenes de SEM tal y como se muestra en el detalle de la Figura 5.12.a). En la microvarilla 2, la región analizada se marca con una flecha en la Figura 5.12.a).

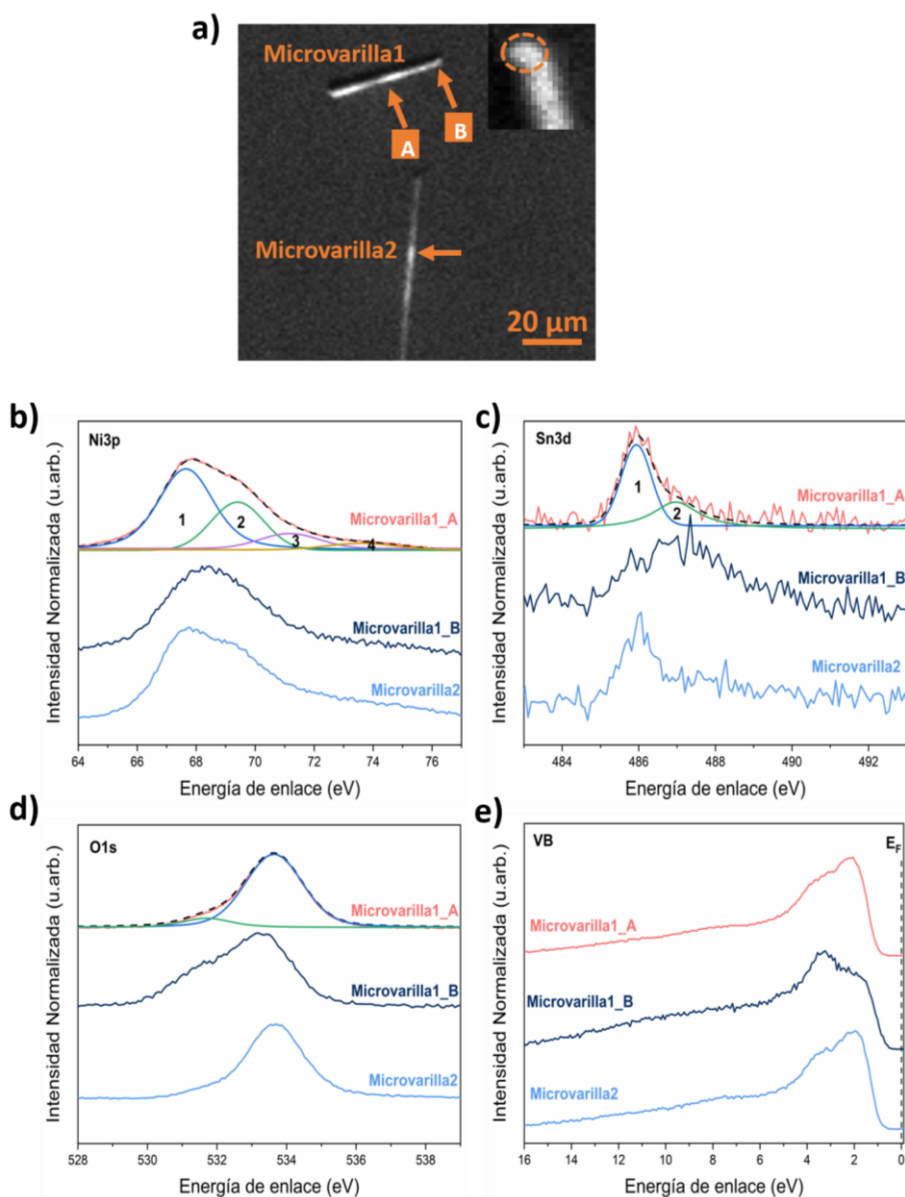


Figura 5.12. a) Imagen XPS de las microvarillas analizadas en este apartado y espectros XPS correspondientes a los niveles b) Ni 3p, c) Sn 3d, d) O 1s y e) banda de valencia.

En la Figura 5.12.b) se muestran los espectros correspondientes al Ni 3p en las distintas estructuras investigadas. En todos los casos se puede observar que la señal de XPS está formada por una banda ancha comprendida entre 65 y 78 eV, estando la señal total formada por 4 bandas distintas tal y como se puede apreciar en el espectro denominado como “Microvarilla1_A”, siendo aplicable

al resto de espectros mostrados. Las bandas 1 y 2 próximas a 68 y 70 eV respectivamente se asignan a los niveles $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ correspondientes al Ni^{2+} , mientras que las bandas denominadas como 3 y 4 centradas en torno a 72 y 74 eV respectivamente, se asignan al doblete $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ del Ni^{3+} [103, 117], tal y como ha sido discutido en los capítulos previos. Todos los espectros confirman la presencia de Ni en estados de oxidación +2 y +3 siendo el predominante en todos los casos el Ni^{2+} .

Se ha podido detectar la presencia de Sn en las dos estructuras investigadas tal y como se puede observar en la Figura 5.14.c), confirmando los resultados observados mediante EDS. En esta Figura se muestran los espectros correspondientes al nivel 3d del Sn en cada uno de los hilos estudiados en este apartado, observando como la señal de XPS es bastante ruidosa probablemente debido a la poca concentración de dopante en la superficie de las estructuras. En el caso de la señal de XPS correspondiente al espectro denominado como “Microvarilla1_A” se ha podido realizar un ajuste, observando como la señal total está formada por dos contribuciones próximas a 486 y 487 eV que pueden asignarse respectivamente a la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} [103, 192]. El mismo comportamiento puede observarse también para el caso del espectro correspondiente a la “Microvarilla2”. Sin embargo, el espectro correspondiente a la microvarilla 1 adquirido en el extremo de este (“Microvarilla1_B”), parece indicar una mayor presencia de Sn^{4+} , coincidiendo esta región con aquella en la que se apreciaba una bola esférica en el extremo de la estructura, tal y como se observa en la Figura 5.12.a).

Los espectros correspondientes al O 1s, se encuentran representados en la Figura 5.12.d). En este caso se puede observar como todos los espectros están formados por dos contribuciones, la primera de ellas próxima a 532 eV, y la segunda de ellas a mayor energía, próxima a 534 eV. La contribución de menor energía corresponde a los aniones O^{2-} en el NiO [14, 103] aunque habría que tener en cuenta posibles enlaces Ni-Sn-O, mientras que la contribución de mayor energía está asociada con la presencia de grupos oxigenados en superficie [14, 192]. En todos los espectros se puede observar como la contribución de mayor energía es la predominante mientras que la intensidad relativa de la contribución de menores energías es muy débil en el caso de los espectros denominados como “Microvarilla1_A” y “Microvarilla2”

apreciándose con mayor claridad en el espectro denominado como “Microvarilla1_B”, con una mayor presencia de Sn^{4+} .

Finalmente, se ha estudiado la región correspondiente a la banda de valencia en las 3 regiones señalizadas en la Figura 5.12.a). Si comparamos los espectros representados en la Figura 5.12.e) se pueden observar dos contribuciones claras en todos los casos próximas a 2 y a 4 eV, que se atribuyen de manera general a los estados Ni 3d y O 2p [120]. Mientras que la banda de valencia correspondiente a los espectros denominados como “Microvarilla1_A” y “Microvarilla2” está dominada por la contribución próxima a 2 eV, en el caso del espectro “Microvarilla1_B” predomina la contribución próxima a 4 eV. Además, se ha podido estimar para todos los casos la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia, siendo en todos los casos inferior a 1 eV, lo que confirma el carácter tipo p del NiO.

5.3.2. Microhilos procedentes de la muestra NiSn9::1_10h

En este caso tan sólo se ha analizado la estructura denominada en la Figura 5.6 como microhilo 2, adquiriendo espectros en la región central de la estructura (sin micropartículas), y en las micropartículas observadas en el extremo, con el fin de usar la señal del Sn 3d como referencia. La Figura 5.13.a) muestra la imagen de XPS adquirida con la señal del Ni 3p para la estructura analizada, señalizando las dos regiones que han sido estudiadas.

Tal y como se puede observar en la imagen de XPS, el punto A corresponde con una región central de la estructura en la que no aparece ninguna partícula adherida a la superficie mientras que el punto B, corresponde a una de las partículas que habían sido previamente observadas adheridas sobre la superficie de algunas estructuras. Esta diferencia en cuanto a la región de la superficie analizada conlleva diferencias significativas en los espectros adquiridos para los niveles Ni 3p, Sn 3d, O 1s y en la banda de valencia, tal y como se puede observar en las Figuras 5.13.b), c), d) y e) respectivamente. El espectro correspondiente al Ni 3p, mostrado en la Figura 5.13.b) para el punto A muestra dos contribuciones próximas a 68 y 70 eV, pudiéndose atribuir a los niveles $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ correspondientes al Ni^{2+} , apenas apreciándose en este caso la presencia de Ni^{3+} . Sin embargo, el espectro correspondiente al punto B para el

nivel Ni 3p, muestra una señal muy débil, poniendo de manifiesto que en la partícula adherida a la superficie la concentración de Ni es muy baja, acorde con los resultados observados mediante EDS.

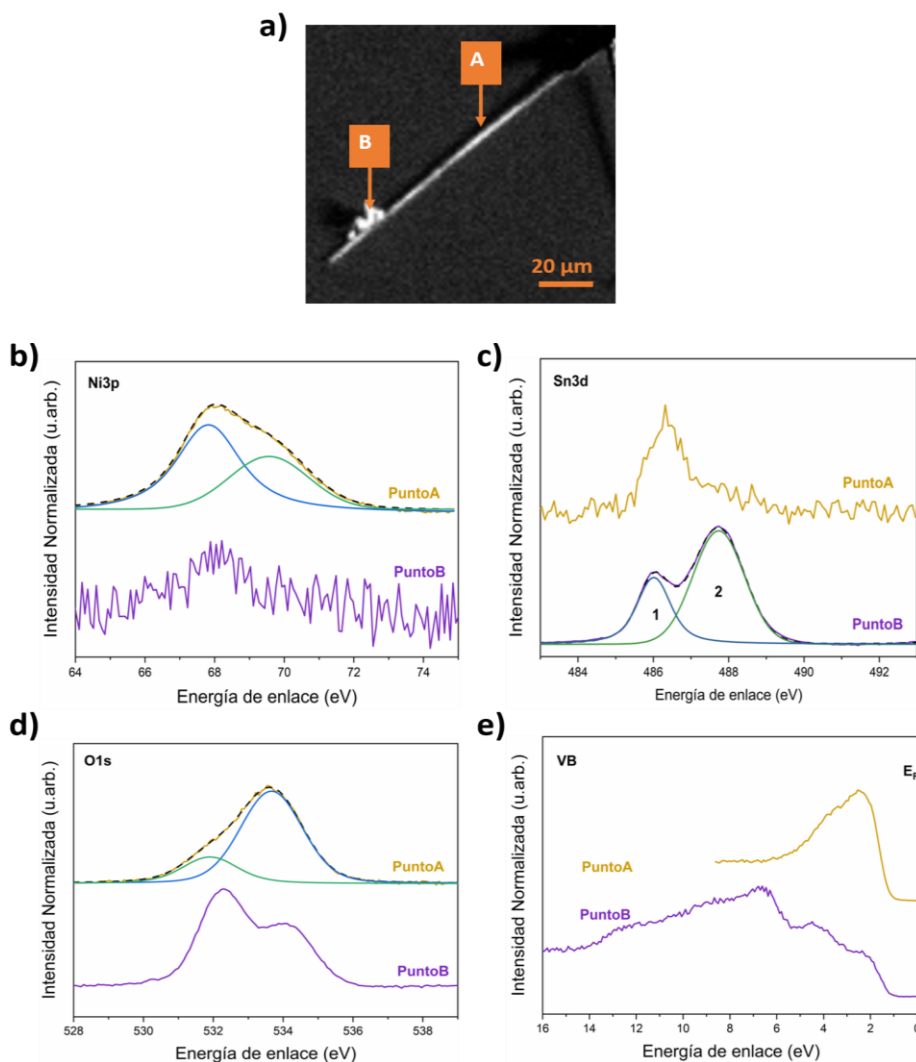


Figura 5.13. Imagen XPS del microhilo analizado en este apartado y espectros XPS correspondientes a los niveles b) Ni 3p, c) Sn 3d, d) O 1s y e) banda de valencia.

La Figura 5.13.c) muestra los espectros correspondientes al nivel Sn 3d en las dos regiones del microhilo analizado. En el punto A, se puede observar como la señal del Sn 3d es muy débil, probablemente debido a la baja concentración de Sn en esa región de la estructura analizada, no habiéndose

detectado previamente mediante EDS. En dicho espectro se observa una contribución predominante próxima a 486 eV que comparándolo con el espectro adquirido en el punto B, tomado como referencia, se puede atribuir a la presencia de Sn^{2+} , no pudiéndose descartar aun así una pequeña contribución de Sn^{4+} . Sin embargo, en el espectro correspondiente al punto B, aparecen dos bandas bien definidas con una separación energética próxima a 2 eV que pueden atribuirse a la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} , siendo este último el estado de oxidación predominante. Al igual que se ha observado en el análisis de XPS llevado a cabo en los capítulos anteriores, esta diferencia energética entre los dos estados de oxidación del Sn es superior a la esperada. Este hecho podría deberse a la presencia de Sn en distintos entornos de coordinación en las regiones analizadas.

Los espectros correspondientes al O 1s, se encuentran representados en la Figura 5.13.d). En este caso se puede observar como los dos espectros están formados por dos contribuciones, la primera de ellas próxima a 532 eV, y la segunda de ellas a mayor energía, próxima a 534 eV. La contribución de menor energía corresponde a los aniones O^{2-} en el NiO y posibles enlaces Ni-Sn-O, tal y como se ha comentado previamente, mientras que la contribución de mayor energía está asociada con la presencia de grupos oxigenados en superficie. En el caso del espectro adquirido en el punto B, región correspondiente a las micropartículas adheridas en el extremo del microhilo, la contribución de menores energías correspondería a los aniones O^{2-} en el SnO_2 [192, 193]. La intensidad relativa de las dos contribuciones observadas en los espectros del O 1s, sin embargo, es diferente en las dos regiones estudiadas, predominando la de mayor energía en el espectro correspondiente al punto A y la de menor energía en el espectro correspondiente al punto B.

Por último, se ha estudiado la región correspondiente a la banda de valencia en las 2 regiones estudiadas para esta estructura. Si comparamos los espectros representados en la Figura 5.13.e) se pueden observar dos contribuciones claras próximas a 2 y a 4 eV en ambos espectros, que se atribuyen de manera general a los estados Ni 3d y O 2p [120], observándose además en el caso del espectro correspondiente al punto B una contribución adicional próxima a 6 eV característica del SnO_2 [212, 216]. Además, se ha podido estimar para ambos casos la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda

de valencia, encontrándose próxima a 1 eV en el caso de la banda de valencia adquirida en el punto A y próxima a 1.2 eV en el caso de la banda de valencia adquirida en el punto B. Bien es cierto que esta diferencia energética en el caso del punto B, debería ser mayor ya que está formado principalmente por SnO₂, indicando por lo tanto que parte de la señal medida proviene también del microhilo de NiO.

5.4. Discusión de resultados

El NiO es un material que ha sido fundamentalmente estudiado en forma de nanopartículas, películas delgadas o cerámicas [35, 51, 162], encontrándose pocos trabajos relacionados con el crecimiento de micro o nanoestructuras alargadas en forma de fibras, varillas, hilos o tubos, que en la mayoría de los casos han sido crecidos mediante diversos métodos tales como pulverización catódica, *electrospinning*, sol-gel o mediante el empleo de plantillas de crecimiento o depósito en fase de vapor [43, 44]. Por ejemplo, W. Wang *et al.* sintetizaron nanovarillas cristalinas de NiO mediante descomposición térmica partiendo de un cloruro de níquel [217]. Por su parte Q. Yang *et al.*, sintetizaron nanohilos de NiO empleando un método de sol-gel, en el que la presencia de ácido cítrico juega un papel fundamental en el crecimiento de los hilos, actuando como agente quelante [218]. J. Xu *et al.*, estudiaron las propiedades electroquímicas de nanotubos de NiO, sintetizados mediante métodos de anodización empleando un sustrato de óxido de aluminio [219].

La principal ventaja que presenta este tipo de micro- y nanoestructuras alargadas es que, debido a su reducido tamaño, pueden ser implementadas con facilidad en microdispositivos optoelectrónicos basados en NiO. Tal y como se ha podido observar en la presentación de resultados del capítulo 4, la incorporación de un dopante, en este caso Sn, puede modificar desde la morfología hasta las propiedades físicas del NiO, promoviendo además cambios en la concentración de defectos que suele ser un factor clave en las propiedades que definen la aplicación de estos materiales en dispositivos optoelectrónicos.

En el presente capítulo se ha demostrado que una pequeña concentración de Sn o SnO_2 en la muestra precursora promueve el crecimiento de microestructuras alargadas de NiO. En este proceso, también juega un papel primordial el flujo de Ar empleado durante los tratamientos, sin el cual no crecen estas estructuras. Estas estructuras solo crecen mediante tratamientos térmicos llevados a cabo a 1400 °C, temperatura próxima al punto de fusión del Ni, que se encuentra en 1455 °C, lo que podría acelerar el proceso de crecimiento de las microestructuras. Además, tal y como diversos autores han estudiado previamente, 1400 °C es la temperatura óptima a la que crecen estructuras puras de SnO_2 con una amplia variedad de morfologías [46, 220], lo que podría estar relacionado con una mayor concentración de microestructuras alargadas en las muestras que tienen Sn, en comparación con las muestras de NiO sin dopar.

De manera general, el crecimiento de estructuras unidimensionales de óxidos semiconductores mediante métodos de evaporación térmica suele relacionarse con procesos conocidos como VS (Vapor-Sólido), VLS (Vapor-líquido-Sólido) o SLS (Solución-Líquido-Sólido) [221, 222]. El mecanismo de los procesos VS se basa en que, al aumentar la temperatura en el interior del horno en presencia de un flujo continuo de gas, se favorece la formación de una atmósfera sobresaturada sobre la superficie de la pastilla precursora. Este gas favorece además el arrastre de material evaporado de la pastilla precursora, promoviendo también su condensación y depósito en otras regiones de la propia pastilla que actúa simultáneamente como fuente de material y sustrato. La presencia de centros de nucleación en regiones de la superficie de la pastilla favorecerá la condensación del material para dar lugar al crecimiento de micro- y nanoestructuras alargadas en la superficie de la pastilla. Además, la principal ventaja de este método de crecimiento es la ausencia de catalizador, ya que los propios precursores actúan como fuente y sustrato, evitando de esta manera la incorporación de impurezas en las estructuras así crecidas. La Figura 5.14 muestra un esquema representativo del proceso VS.

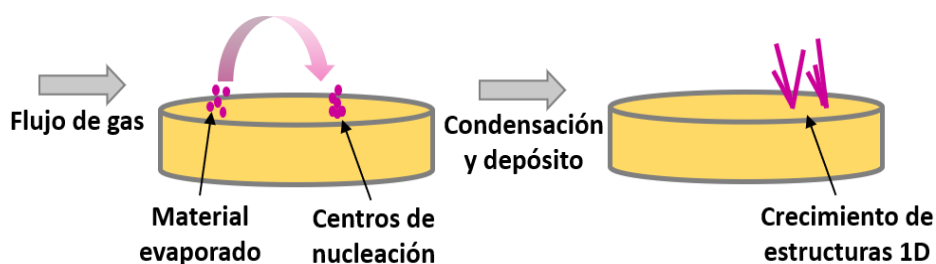


Figura 5.14. Esquema del proceso VS.

Además del método VS, también son conocidos los mecanismos VLS (vapor-líquido-sólido), y SLS (solución-líquido-sólido). El método VLS se basa en el crecimiento de estructuras unidimensionales mediante el empleo de catalizadores. Estos catalizadores, normalmente metálicos, se introducen de manera intencionada, siendo un material distinto a los elementos que forman la estructura final, observando siempre la presencia del catalizador en forma de una “gota” en el extremo de la estructura alargada similar a la que se ha observado en algunas de las estructuras crecidas en este apartado. La Figura 5.15 muestra un esquema de las diferentes etapas del proceso VLS.

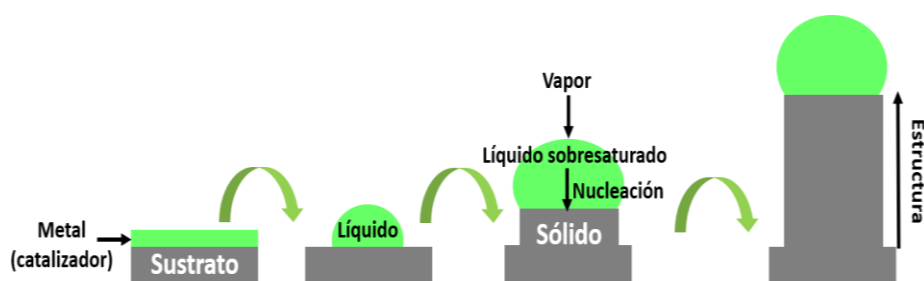


Figura 5.15. Esquema del proceso VLS en el que se introduce un catalizador (normalmente metálico) que favorece la formación de estructuras unidimensionales sobre la superficie del sustrato.

De manera general, los catalizadores empleados en este proceso son metales nobles tales como Au, Pt o Pd [221]. Al elevar la temperatura, este metal se funde, formando una gota sobre la superficie del sustrato. La presencia de un flujo de gas continuo favorece la formación de una atmósfera sobresaturada en la interfase sólido-líquido. Los átomos del material que conforma el sustrato

difunden a través de la fase líquida, condensando hasta formar la estructura alargada. Mediante este proceso, se puede controlar la concentración y el diámetro de la estructura unidimensional mediante el control del tamaño de la partícula metálica depositada en el sustrato.

A la vista de los resultados, el proceso que se propone en este trabajo de investigación para explicar el crecimiento de algunas microvarillas se basa en un proceso VS auto-catalítico debido a la presencia de Sn y a la presencia de Ar tal y como se esquematiza en la Figura 5.16.

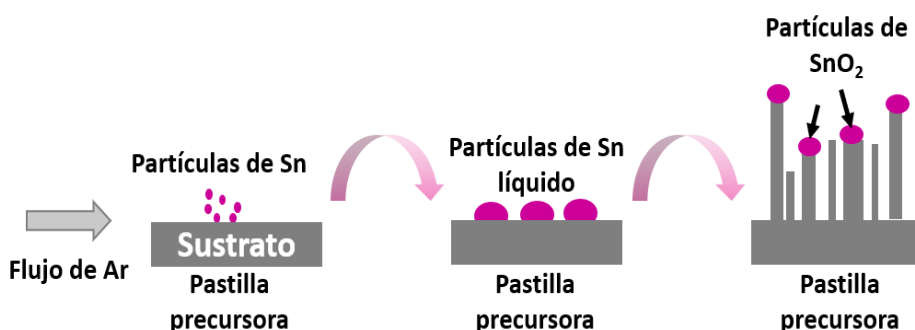


Figura 5.16. Esquema del proceso VS auto-catalítico responsable del crecimiento de las estructuras unidimensionales observadas sobre la superficie de las pastillas.

Además, de manera simultánea, también sucede el crecimiento de otras microvarillas mediante un método VS, tal y como se ha comprobado en las estructuras crecidas a 1400 °C, que no contienen Sn en la mezcla precursora.

La presencia tanto de una atmósfera controlada de Ar como de Sn en la mezcla precursora juegan un papel fundamental en el crecimiento de estas estructuras. Al aumentar la temperatura, el Sn se funde, y los átomos de Ni de la superficie de la pastilla, difunden a través de la interfase sólido-líquido. La condensación de estos átomos acaba dando lugar al crecimiento de estas estructuras, en cuyo extremo aparece una “gota” formada principalmente por SnO₂ tal y como confirmaban los resultados de XPS para las microvarillas de la muestra NiSnO₂9:1_10h. Aunque no se han investigado las estructuras de la muestra NiSn9:1_10h que presentaban esta “gota” en el extremo de manera

individual, cabría esperar que sucediera el mismo tipo de proceso, teniendo en cuenta también el crecimiento de otras estructuras mediante un proceso VS.

Sin embargo, tal y como se podía observar en las imágenes de SEM adquiridas sobre distintas microestructuras, no todas presentaban esa terminación en forma de “gota”, observándose tan solo en las estructuras que presentan mayor diámetro. Esto puede deberse a que el material que actúa como catalizador se agote. Este hecho, además, favorece la formación de alguna de las microestructuras observadas en este trabajo, en las que el diámetro disminuye desde la base hasta el extremo opuesto, acabando en una punta afilada, proceso conocido como *tapering* [223].

Independientemente de que las estructuras crezcan mediante un proceso VS auto-catalítico o un proceso VS simple, la incorporación de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora afecta de manera directa tanto a la morfología de las estructuras alargadas como a sus propiedades. De manera general la incorporación de SnO₂ en la mezcla precursora conduce al crecimiento de estructuras con longitudes entre 20 y 40 μm en la mayor parte de la superficie de la pastilla. Estas estructuras presentan diámetros variables, creciendo en la mayoría de los casos sobre una base con sección cuadrada. Algunas varillas mantienen la base cuadrada hasta el extremo superior, mientras que otras finalizan en una “gota”, tal y como se ha mencionado previamente. Además, también se han encontrado estructuras en las que se observan fenómenos de *tapering* disminuyendo su diámetro desde la base hasta el extremo. Por otra parte, la incorporación de Sn en la mezcla precursora conduce a la formación de estructuras alargadas en mayor concentración con respecto a la muestra que contiene SnO₂. La mayoría de ellas presentan una sección cuadrada tal y como se puede observar en la Figura 5.3.a), observando morfologías similares a las mencionadas previamente.

En el capítulo 3 se estudió mediante EBSD como las superficies expuestas de la muestra Ni1200 correspondían a la familia (100), coincidiendo esta con la dirección preferente observada en rayos X. Sin embargo, tal y como se comentó en la presentación de los resultados de EBSD de las estructuras alargadas, algunas de las caras expuestas de las estructuras analizadas, coincidían con el plano (111), por lo que también habría que considerar estos planos en la formación de estructuras alargadas. Hay que recordar, que en el

capítulo 3 también se estudiaron las cavidades de la muestra Ni1100 mediante FIB, observando que las caras laterales de las cavidades piramidales formaban un ángulo entre ellas de 70° , coincidiendo con los ángulos teóricos entre los planos (111) y (-111) del NiO.

Tal y como se ha confirmado mediante EBSD, la cara expuesta de las microvarillas corresponde mayoritariamente al plano (100) habiéndose observado también en algunos casos caras correspondientes al plano (111). Sin embargo, en el caso del NiO, los mecanismos y direcciones de crecimiento de estructuras alargadas no han sido estudiados en profundidad. Además, en sistemas cúbicos como el NiO no existe un hábito cristalino que explique la anisotropía de crecimiento, debiendo tener en cuenta otros procesos que minimicen la energía superficial dando lugar a una dirección de crecimiento preferente, ya que existe una relación entre dicha energía y la evolución morfológica de las estructuras que se forman. Según el modelo de Wulff sólo se desarrollarán las caras de las estructuras termodinámicamente favorables [224].

Sin embargo, se han estudiado mecanismos de crecimiento similares en una gran variedad de óxidos semiconductores. Algunos autores atribuyen el crecimiento de estructuras alargadas de otros óxidos semiconductores tales como ZnO a la aparición de defectos extensos tales como dislocaciones. S.A. Morin *et al.* estudiaron los mecanismos de crecimiento que dan lugar a la obtención de nanohilos de ZnO [225]. Para ello emplearon un sustrato formado por una película delgada de GaN rica en defectos (dislocaciones helicoidales en superficie), favoreciendo de este modo la formación de nanohilos de ZnO sobre su superficie. Por su parte, D. Maestre *et al.* estudiaron la influencia de las dislocaciones en el crecimiento de estructuras alargadas de In_2O_3 [205]. En este caso, el análisis llevado a cabo mediante HRTEM revela una estructura compleja de defectos que consiste en la presencia de precipitados, dislocaciones o voids que se extienden a lo largo del eje de crecimiento. Otro ejemplo de este tipo de crecimientos se puede encontrar en el SnO_2 , donde las direcciones de crecimiento más favorables desde un punto energético son las [101] y la [001], [72].

En nuestro caso no tenemos evidencias de un crecimiento basado en dislocaciones. Además, debido a la diversa morfología que conlleva la

incorporación de SnO_2 o Sn en la mezcla precursora habría que considerar diversos aspectos cinéticos y termodinámicos que permitan elucidar los mecanismos de crecimiento que conducen a la formación de estas estructuras.

De manera general, la incorporación de SnO_2 o Sn en la mezcla precursora conduce a la formación de un gran número de estructuras alargadas con una sección predominantemente cuadrada. En el caso de las estructuras alargadas observadas en la muestra de NiO que no contiene Sn en la mezcla precursora, parecen predominar las que tienen una base triangular. En algunos casos, las terrazas observadas en las imágenes de SEM funcionan como sustratos por lo que su orientación condicionaría la dirección de crecimiento y las caras laterales de cada estructura. De este modo, cabría esperar que las terrazas con orientaciones (111) darían lugar a bases triangulares y direcciones de crecimiento previsiblemente [111]. Por otra parte, las terrazas con orientaciones (100) favorecerían las direcciones de crecimiento [100]. En nuestro caso, la mayoría de las estructuras analizadas están formadas por superficies laterales de la familia (100) tal y como confirman los resultados obtenidos mediante XRD y EBSD.

Aunque hoy en día no existen trabajos en los que se estudie la formación de estructuras unidimensionales alargadas similares a las observadas en este trabajo para el caso del NiO, sí que se pueden encontrar estudios sobre la formación de estructuras unidimensionales. C. Xu *et al.* [226], estudiaron la formación de nanohilos de NiO sintetizados mediante un método químico por vía húmeda, observando como estas estructuras que presentan una forma cónica en los extremos, crecen a lo largo de la dirección [111]. Por su parte, Z. P. Wei *et al.* [43], emplearon en su trabajo sustratos de Ni *foil* para crecer nanohilos de NiO, observando mediante HRTEM que las estructuras crecen a lo largo de la dirección [200]. Ambos resultados sugieren que las direcciones de crecimiento energéticamente favorables para el NiO son la [100] y la [111], direcciones similares a las propuestas en este trabajo.

Los espectros Raman adquiridos en todas las estructuras confirmaban también la presencia de NiO con estructura cúbica, mostrando los modos TO, LO, 2TO, LO+TO y 2LO característicos de este óxido que han sido estudiados en los capítulos 3 y 4, indicando además de una buena calidad cristalina, que no existen diferencias significativas respecto a los espectros Raman adquiridos

sobre superficies de la pastilla sin estructuras alargadas. Tan sólo en la estructura en las que se podían observar partículas adheridas en la superficie de los hilos, correspondientes a la muestra NiSn9:1_10h, se han detectado modos vibracionales correspondientes a la presencia de SnO₂, resultados que han sido además confirmados mediante el análisis composicional llevado a cabo mediante EDS y el análisis llevado a cabo de las estructuras mediante XPS.

Tal y como se ha mencionado previamente, el proceso de dopado en estructuras unidimensionales resulta de gran relevancia en las aplicaciones de estas en dispositivos optoelectrónicos. El dopado de Sn en NiO ha sido estudiado fundamentalmente en películas delgadas, nanopartículas o estructuras *core-shell* [22, 61], siendo prácticamente inexistente los trabajos relacionados con el dopado de Sn en micro- y nanoestructuras alargadas de NiO, como se describió en el capítulo 4. De manera general, la incorporación de Sn en el NiO suele conllevar un incremento de la conductividad eléctrica, lo que refleja de manera directa una mejora en algunas de sus aplicaciones. Aunque en nuestro caso no ha sido posible encontrar trabajos relacionados con el dopado de Sn en estructuras alargadas de NiO, se han encontrado trabajos en los que se emplean otra amplia variedad de dopantes. Por ejemplo, K. Matsubara *et al.* [227], fabricaron nanohilos de NiO dopados con Li mediante *electrospinning*, observando como estas estructuras exhiben carácter tipo p, con una mejora en la conductividad eléctrica asociada a la incorporación de Li. Por su parte, C. Feng *et al.* [228], estudiaron la mejora en la detección de xileno en nanotubos de NiO dopados con W, crecidos también por *electrospinning*. Este mismo autor, publica en otro trabajo un estudio similar, empleando esta vez nanotubos de NiO dopados con Cr [229].

Al igual que ocurría en el capítulo 4, mediante XPS ha sido posible detectar la presencia de Sn. Además, gracias a la combinación de la microscopía y la espectroscopía de XPS de manera simultánea, se ha podido estudiar el estado de oxidación en el que se incorpora el dopante y su distribución a lo largo de las estructuras. De manera general, los resultados más relevantes en cuanto a la estructura electrónica de las estructuras los podemos encontrar en los espectros correspondientes a los niveles Sn 3d y en la banda de valencia.

Para las dos estructuras analizadas en este capítulo correspondientes a las muestras NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h se ha podido confirmar la presencia

de Sn en la superficie, poniendo de manifiesto, además, que este catión se incorpora de manera predominante como Sn^{2+} en las microvarillas. Además, también se puede apreciar en todos los casos una débil contribución correspondiente al Sn^{4+} . Si cogemos de referencia la microvarilla denominada como 1 procedente de la muestra $\text{NiSnO}_2\text{:1\_10h}$ y comparamos los dos puntos investigados dentro de la misma estructura, observamos que en la base de la estructura predomina el Sn^{2+} , mientras que en el extremo de esta predomina el Sn^{4+} , coincidiendo esta con la región en la que la estructura presentaba una partícula esférica similar a las observadas en los procesos de VLS. Otra de las características más destacables observada en el espectro correspondiente al Sn 3d, es la separación energética existente entre el Sn^{2+} y el Sn^{4+} , mayor a 1.5 eV en las estructuras investigadas en este capítulo, y similares a las observadas en el capítulo 4 en el análisis de las pastillas de $\text{NiSnO}_2\text{:1\_10h}$ y NiSn9:1_10h . Cabe destacar, que la diferencia energética teórica entre ambos estados de oxidación se encuentra próxima a 0.7 eV para el caso del SnO_2 puro [192], por lo que en nuestro caso habría que considerar la posibilidad de que el Sn pueda estar incorporado en las estructuras en diversos entornos químicos, como dopante en la red del NiO o en entornos más parecidos al SnO o al SnO_2 en la superficie de las microestructuras.

En cuanto al estudio llevado a cabo para la banda de valencia también se han podido observar algunas características importantes, sobre todo en la región de menores energías. De manera general, se observa que en las estructuras en las que predomina el Sn^{2+} , la contribución predominante en la banda de valencia es la próxima a 2 eV, hecho que también se había observado en las muestras investigadas en el capítulo 4. Una contribución similar está relacionada con los orbitales 5s del Sn en superficies reducidas de SnO_2 , con características similares al son, como ha sido previamente observado por M. Herrera *et al.* en microplacas de SnO_2 dopadas con Mn [230], pudiendo por tanto estar relacionado con la presencia de Sn^{2+} en nuestras microestructuras.

Finalmente, el estudio llevado a cabo de luminiscencia no mostraba diferencias significativas para el caso de los microhilos procedentes de la muestra NiSn9:1_10h , en comparación con las emisiones observadas para las regiones de la pastilla que no mostraban estructuras alargadas, cuyo origen fue discutido en el capítulo 4. Por el contrario, las microvarillas procedentes de la

muestra NiSnO₂9:1_10h, presentaban una señal luminiscente muy inferior a la muestra de referencia estudiada en el capítulo 4.

Sin embargo, se ha podido comprobar mediante el empleo del láser VIS que las microvarillas de la muestra NiSnO₂9:1_10h actúan como guías de luz, no observándose pérdidas destacables a lo largo de las estructuras. El hecho de que sólo las estructuras provenientes de esta muestra actúen como guías de luz, puede deberse a la homogeneidad tanto en tamaño como en morfología que presentan estas estructuras en comparación con los microhilos procedentes de la muestra NiSn9:1_10h. Este comportamiento ha sido previamente observado en otros óxidos semiconductores, por ejemplo, J.Bartolomé *et al.*, observaron un comportamiento similar al observado en este trabajo en microvarillas de In₂O₃ [231]. M. García-Tecedor *et al.* estudiaron el comportamiento como guías de luz en microestructuras de SnO₂ dopadas con Cr empleando tanto un láser rojo ($\lambda=325$ nm) como un láser verde ($\lambda=532$ nm) [232]. Este guiado de luz también puede deberse a la propia luminiscencia a lo largo de las microestructuras al ser excitadas con un láser UV, tal y como discutieron en su trabajo I. López *et al.* para Ga₂O₃ dopado con Cr en la que la luz guiada está relacionada con la transiciones intraiónicas características del Cr³⁺ [179]. Sin embargo, no se ha encontrado ningún trabajo en el que se observe este comportamiento para el caso del NiO, siendo por lo tanto un resultado novedoso y poniendo de manifiesto la gran aplicabilidad de este material por ejemplo en dispositivos optoelectrónicos, explotando de esta manera, la implementación de este material en nuevos campos de aplicación, más allá de los ya ampliamente estudiados.

5.5. Conclusiones

- La presencia de un flujo continuo y controlado de Ar, así como la presencia de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, juega un papel fundamental en el crecimiento de microvarillas y microhilos con sección predominantemente cuadrada.
- De manera general, estas estructuras crecen mediante una combinación de procesos VS y VS auto-catalíticos gobernados por la presencia de Sn en la superficie. Además, se ha comprobado que la cara expuesta de

las microvarillas corresponde mayoritariamente a los planos (100) tal y como se ha demostrado mediante EBSD.

- Los análisis llevados a cabo mediante XPS confirman la presencia de Sn con estado de oxidación variable, predominando en la mayoría de los casos, el catión Sn^{2+} .
- Cabe destacar que, en este caso, el precursor empleado afecta en las propiedades ópticas de las microestructuras alargadas de un modo más significativo que en el caso de las muestras cerámicas estudiadas en el capítulo 4. Se ha observado, que al contrario que ocurría para la muestra cerámica NiSnO_2 9:1_10h, la emisión luminiscente para las estructuras crecidas sobre la superficie de esa muestra disminuye drásticamente.
- La principal novedad de este capítulo reside fundamentalmente en dos aspectos. El primero de ellos está relacionado con la amplia variedad morfológica observada en las dos muestras estudiadas que contienen Sn, no encontrando trabajos científicos que describan estructuras similares. El segundo de ellos, y con un gran impacto en el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos, se debe a la posible aplicación de estas estructuras como guías de luz. Este hecho, permite abrir el campo de aplicación de NiO más allá de los ya ampliamente estudiados.

6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal

En el presente capítulo se van a investigar nanoestructuras de NiO sintetizadas mediante un método hidrotermal, así como la influencia de la incorporación de Sn en distintas concentraciones, lo cual será de gran ayuda para la interpretación de los resultados obtenidos en el capítulo 7, en el que se estudia la aplicación de dichas nanoestructuras como electrodos para su implementación en supercapacitores. Además, y a modo de referencia, se han sintetizado también nanoestructuras de SnO₂. Con el fin de realizar un análisis profundo y detallado de las nanoestructuras de NiO, (NiOX) crecidas en este capítulo, se comenzará por una descripción inicial de las medidas correspondientes a las muestras de los hidróxidos de níquel, (NiHTX) obtenidos directamente tras la síntesis hidrotermal. A continuación, se describirán los resultados correspondientes a las muestras de NiO obtenidas tras los tratamientos térmicos llevados a cabo en los hidróxidos precursores. Una correcta caracterización morfológica, estructural y electrónica de los hidróxidos es esencial para la posterior caracterización de las nanoestructuras de NiO tanto en estado puro como dopadas con Sn

Las caracterización morfológica, estructural y composicional ha sido llevada a cabo mediante XRD, SEM, TEM, HRTEM, EDS y espectroscopía Raman,

mientras que la caracterización magnética de las nanoestructuras de NiO:Sn se ha llevado a cabo mediante un magnetómetro SQUID. Las propiedades texturales han sido estudiadas mediante isothermas de adsorción BET. La estructura electrónica de las nanoestructuras ha sido estudiada mediante XPS y XAS llevadas a cabo en el laboratorio de radiación sincrotrón Elettra de Trieste, Italia, en la línea BACH. Finalmente, las propiedades luminiscentes de los óxidos han sido estudiadas mediante CL y PL.

6.1. Síntesis de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn

Mediante el empleo de un método de química suave basado en un proceso hidrotermal seguido de un tratamiento térmico, se han sintetizado nanoestructuras puras tanto de NiO como de SnO₂ y nanoestructuras de NiO dopadas con Sn. Se han utilizado concentraciones nominales de Sn de 3, 6, 10, 15 y 30% atómico. La principal ventaja de este método de síntesis frente a otros de química suave es el empleo de temperaturas y tiempos de síntesis muy bajos, lo que reduce el coste del proceso de fabricación [92], consiguiendo además un control preciso sobre la fase cristalina, el tamaño y la composición. La obtención de los materiales se ha llevado a cabo siguiendo el procedimiento experimental detallado en el capítulo 2. Los polvos precursores obtenidos mediante la síntesis fueron caracterizados mediante XRD, EDS, espectroscopía Raman, TEM y XPS y posteriormente sometidos a un tratamiento térmico de 250 °C durante 2 horas en el caso de las muestras sin dopar, y de 450 °C durante 2 horas en el caso de las muestras dopadas con Sn.

6.2. Caracterización estructural, morfológica, y composicional de los hidróxidos precursores (NiHT)

6.2.1. Caracterización mediante XRD

Para estudiar la estructura cristalina de los hidróxidos, así como la posible influencia del Sn, se ha empleado la difracción de Rayos X. En la Figura 6.1 se

muestran los difractogramas obtenidos tras el proceso hidrotermal de 60 °C durante 8 horas para el caso de la muestra sin dopar y 120 °C durante 12 horas para las muestras dopadas con Sn. La forma e intensidad de los máximos de difracción ponen de manifiesto el buen carácter cristalino, así como el carácter nanométrico, de las muestras analizadas en este apartado, mostrando además un ensanchamiento de estos a medida que se incrementa el contenido de Sn, lo cual está directamente relacionado con una disminución del tamaño de partícula.

Para todos los casos se puede observar como la fase predominante (marcada en negro) se puede indexar de acuerdo con la estructura cristalina hexagonal característica del β -Ni(OH)₂ con grupo espacial *P-3m1* y parámetros de red $a=b= 3.126 \text{ \AA}$ y $c= 4.605 \text{ \AA}$ [233]. Sin embargo, la única muestra que presenta un difractograma monofásico es la que no contiene Sn, observándose que a medida que se incrementa la cantidad del dopante en las muestras comienzan a aparecer máximos de difracción centrados en 11.6, 22.9, 26.6 y 34.86 °, respectivamente, correspondientes a otras fases secundarias que se describen a continuación. La primera de ellas, indexada en la Figura 6.1 con índices (003) y (006), aparece en todas las muestras que contienen Sn, aumentando su intensidad relativa a medida que aumenta el contenido en Sn. Estos máximos de difracción pueden ser indexados con el mineral denominado Jamborita, o lo que es lo mismo, α -Ni(OH)₂, que cristaliza en un sistema hexagonal, con grupo espacial *R-3m* y presenta unos parámetros de red $a=b= 3.07 \text{ \AA}$ y $c=23.2 \text{ \AA}$ [234]. La composición de la Jamborita puede describirse como un oxihidróxido de níquel, en el que el catión se encuentra presente en forma de Ni²⁺ y Ni³⁺. La presencia de Sn en los hidróxidos precursores, por lo tanto, favorece la aparición de máximos de difracción correspondientes al α -hidróxido, encontrando para todas las muestras que contienen Sn una mezcla de los polimorfos α y β .

La segunda fase secundaria que se observa en torno a 26.6° en los difractogramas de las muestras NiHT15 y NiHT30 con mayor contenido de Sn, la intensidad de cuyos máximos de difracción (110) aumenta también en función del aumento de dopante, puede indexarse con la estructura tipo rutilo

del SnO₂. Este óxido semiconductor tiene una estructura tetragonal, con grupo espacial *P42/mnm* y parámetros de red $a=b=4.74$ Å y $c=3.18$ Å [69].

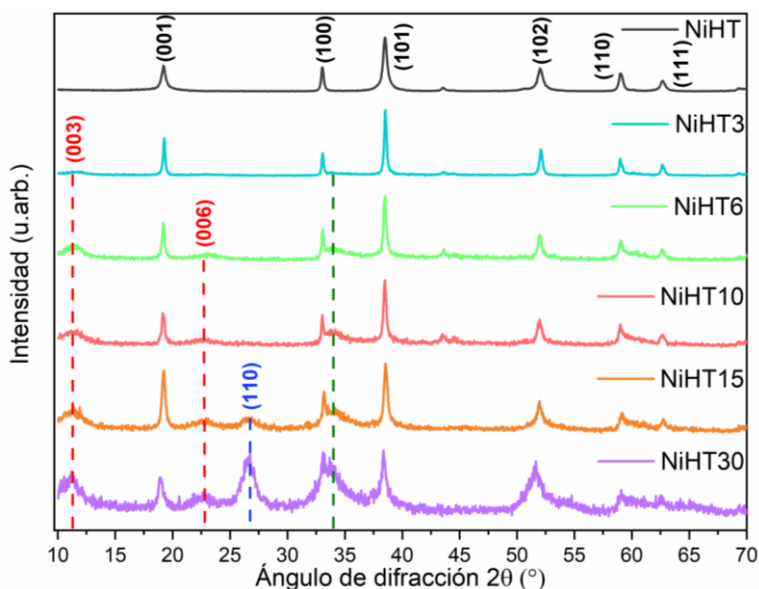


Figura 6.1. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para los hidróxidos con composición NiHTX tras la síntesis hidrotermal.

Por último, los máximos de difracción observados alrededor de 34° señalados con línea verde discontinua en la Figura 6.1, que aparecen para todas las muestras que contienen Sn, aumentando su intensidad relativa con el incremento en la cantidad de dopante, podría asignarse a una pequeña contribución de Sn metálico. Cabe destacar que la identificación de este máximo no es trivial, debido a la proximidad del plano (101) correspondiente al Sn metálico (34.86°) con el plano (101) del SnO₂ (33.9°), por lo que han sido necesarias diversas pruebas que permitan indexar con claridad el máximo de difracción observado próximo a 34°, tal y como se describe a continuación.

Para estudiar la estabilidad de la fase Jamborita, así como su evolución y la del máximo de difracción centrado en torno a 34.8°, posiblemente correspondiente al Sn metálico, se han realizado diferentes tratamientos térmicos incrementando el valor de la temperatura. La Figura 6.2 muestra como ejemplo los difractogramas correspondientes a la muestra NiHT6, después de

haber sido tratada a 250, 350 y 450 °C durante 2 horas. Además, también se ha añadido el difractograma obtenido tras la síntesis hidrotermal (NiHT6) a modo de comparación.

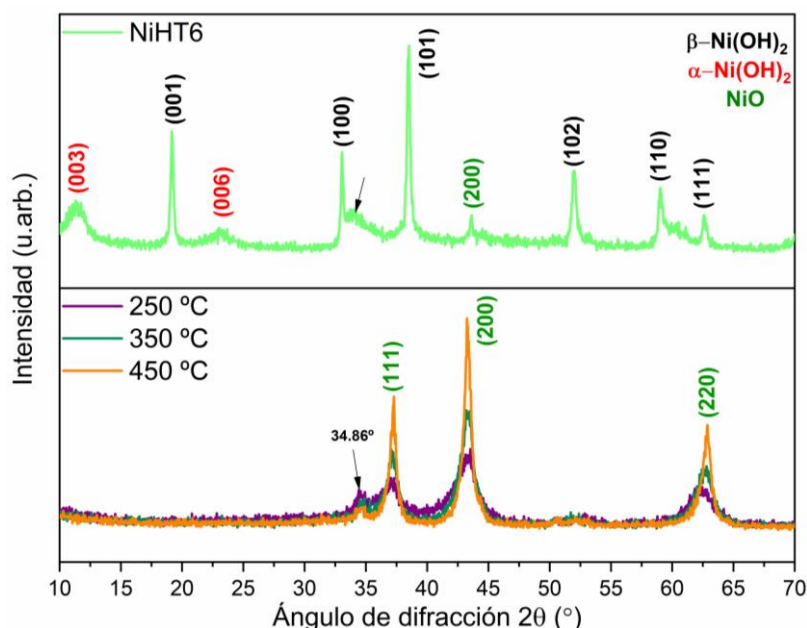


Figura 6.2. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la muestra NiHT6 tras la síntesis hidrotermal, y tras realizar distintos tratamientos térmicos a 250 °C, 350 °C y 450 °C.

Tras someter a las muestras a un tratamiento térmico de 250 °C durante 2 horas, se observa cómo se produce la completa transformación de fase del β-Ni(OH)₂ con estructura hexagonal para dar lugar a NiO con estructura cúbica, tal y como se describirá en el próximo apartado. Los máximos de difracción correspondientes a la Jamborita observados en el difractograma correspondiente a la muestra tras la síntesis hidrotermal, desaparecen tras el tratamiento térmico de 250 °C, lo que pone de manifiesto que esta fase es únicamente estable a bajas temperaturas, debido a que su estructura es similar a la de un hidróxido hidratado. Además, se puede observar como el incremento de la temperatura conlleva un aumento de la intensidad relativa de los máximos de difracción correspondientes al NiO, consecuencia de un incremento de la cristalinidad. Sin embargo, el máximo de difracción centrado en 34.86°, disminuye su intensidad relativa a medida que se incrementa la temperatura.

Este hecho nos aporta una información muy relevante a la hora de poder indexar ese máximo de difracción, ya que de tratarse de un pico correspondiente al SnO_2 , su intensidad relativa aumentaría con el incremento de la temperatura, debido a un aumento de la cristalinidad tal y como ocurre con los máximos de difracción correspondientes al NiO. Por lo tanto, el máximo centrado a 34.86° , puede ser asignado al plano (101) del Sn metálico [235], pudiéndose relacionar la disminución en la intensidad relativa del máximo, con la progresiva oxidación del Sn como consecuencia del incremento de la temperatura. Además, para confirmar la presencia de Sn metálico, y corroborar que esto ocurre para todas las muestras, se ha tratado la muestra NiHT10 a 450°C como en el caso anterior, y a 650°C , temperatura a la cual nos aseguramos de la formación del SnO_2 tal y como ha sido estudiado con anterioridad. La Figura 6.3 muestra los difractogramas correspondientes a la muestra NiHT10 tratada a 450°C y 650°C , observándose la transformación del máximo correspondiente al plano (101) del Sn metálico al (101) del SnO_2 con estructura tipo rutilo al aumentar la temperatura del tratamiento, lo que también provoca que el resto de los máximos asociados al SnO_2 aparezcan más intensos y definidos debido al aumento del tamaño de dominio cristalino.

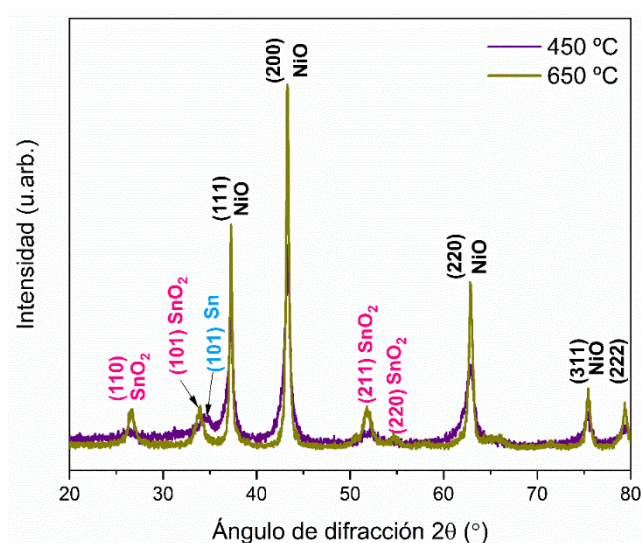


Figura 6.3. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para la muestra NiHT10 tras tratamientos térmicos a 450°C y 650°C .

A partir de la anchura a media altura (FWHM) y la posición 2θ de los máximos de difracción observados en los difractogramas mostrados en la Figura 6.1 se puede conocer el tamaño promedio de los cristales aplicando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 2.3). Los tamaños promedio calculados para los hidróxidos NiHT se encuentran recogidos en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Tamaños promedio calculados para los hidróxidos NiHT empleando la Ecuación de Scherrer.

Muestra	D _{NiO} (nm)
NiHT	23.9
NiHT3	37.7
NiHT6	24.1
NiHT10	23.7
NiHT15	20.8
NiHT30	20.1

A la vista de los resultados, se puede observar que la incorporación de Sn conduce inicialmente a un incremento en el tamaño de partícula si comparamos los tamaños obtenidos para las muestras NiHT y NiHT3. Sin embargo, a partir de la muestra NiHT3 se observa una clara disminución del tamaño con el incremento de Sn, tal y como reflejaba el ensanchamiento de los máximos de difracción mostrados en los difractogramas. Estas dos tendencias, pueden ser explicadas teniendo en cuenta la temperatura empleada en la síntesis hidrotermal tanto para el hidróxido puro como para los dopados siendo de 60 y 120 °C respectivamente. Inicialmente se observa un incremento en el tamaño de partícula entre la muestra NiHT y NiHT3 como consecuencia de una mayor temperatura de cristalización, mientras que a partir de la muestra NiHT3, el aumento en la concentración de Sn da lugar a una disminución del tamaño de partícula.

6.2.2. Análisis de la composición química mediante EDS

El estudio composicional, en especial el análisis de la presencia de Sn, así como la cuantificación para cada una de las muestras investigadas en este capítulo se ha llevado a cabo mediante la obtención y análisis de espectros de EDS. La Figura 6.4.a) muestra los espectros EDS adquiridos para las muestras de la serie NiHT. Todos los espectros han sido normalizados respecto a la intensidad de la línea K_{α} del O. En dichos espectros se pueden observar las líneas correspondientes al O, Ni y Sn centradas en 0.525, 0.855 ($Ni_{L\alpha}$), 7.7471 ($Ni_{K\alpha}$) y 3.444 keV respectivamente.

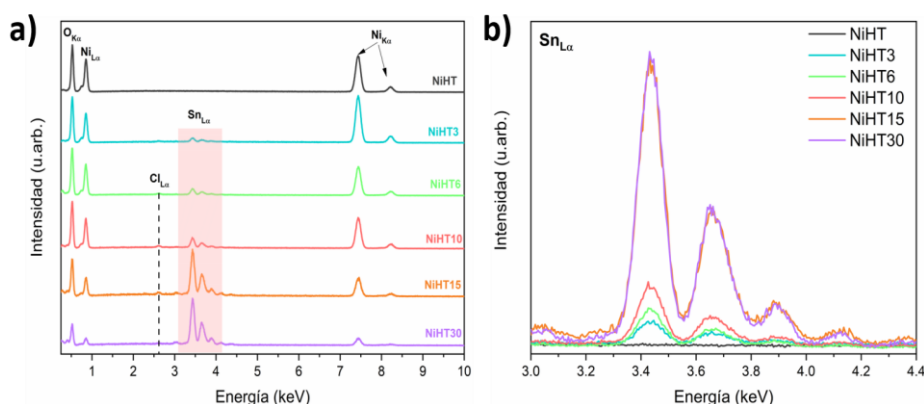


Figura 6.4. a) Espectros de EDS adquiridos para las muestras correspondientes a la serie NiHT. b) Ampliación de la región correspondiente a las líneas $Sn_{L\alpha}$.

En los espectros de EDS mostrados en la Figura 6.4.a), se puede observar tan solo la presencia de O, Ni y Sn, mostrando una pequeña contribución de Cl, menor al 1% en todos los casos, a partir de la muestra que presenta un porcentaje de Sn nominal del 6% atómico. Este pequeño porcentaje de Cl procede del precursor empleado en la síntesis, no observando ninguna contribución adicional procedente de impurezas que se hayan podido incorporar durante la síntesis hidrotermal. En la Figura 6.4.b) se muestra una ampliación correspondiente a la región donde aparecen las líneas características del $Sn_{L\alpha}$ en la que se puede observar el aumento de la intensidad relativa con el incremento de Sn. Sin embargo, apenas se pueden observar diferencias en cuanto a la intensidad relativa entre las muestras NiHT15 y NiHT30. Para conocer la distribución espacial de los elementos presentes en las muestras se

6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal

han realizado mapas composicionales para todas las muestras, mostrando a modo de ejemplo en la Figura 6.5 el análisis correspondiente a la muestra NiHT30.

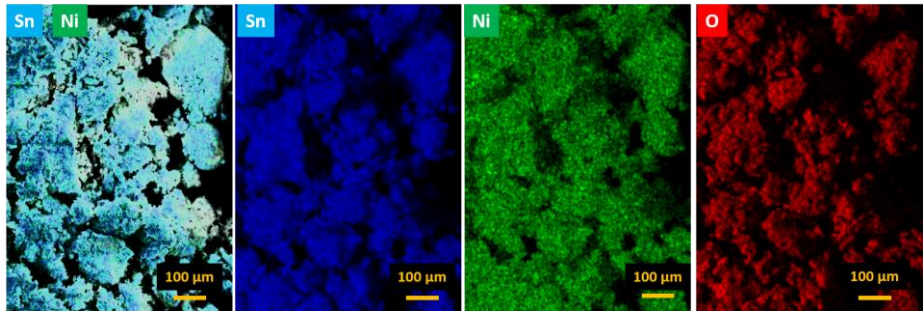


Figura 6.5. Mapa composicional adquirido para la muestra NiHT30 en el que se observa una distribución homogénea de los elementos presentes.

El mapa composicional muestra que el Sn se incorpora de manera homogénea en la región estudiada y de manera muy reproducible a lo largo de toda la superficie de la muestra. Esta homogeneidad en la distribución del dopante ha sido observada en todos los hidróxidos de la serie NiHT. A partir de los espectros de EDS, se puede realizar la cuantificación de los elementos presentes en las muestras. La Tabla 6.2 recoge los porcentajes atómicos experimentales obtenidos para cada una de las muestras investigadas en este capítulo. Este estudio se ha llevado a cabo en distintas regiones de dimensiones similares para todas las muestras para obtener resultados promedio comparables.

Tabla 6.2. Porcentajes atómicos obtenidos mediante el análisis de los espectros de EDS para el Ni, O y Sn.

Muestra	% Atómico		
	Ni	O	Sn
NiHT	53.1±2.2	46.9±2.1	-
NiHT3	56.6±2.1	41.3±1.8	1.9±0.1
NiHT6	43.6±1.9	52.8±2.6	3.4±0.3
NiHT10	38.8±1.7	56.3±2.9	5.8±0.4
NiHT15	14.4±0.8	74.3±3.1	11.2±1.3
NiHT30	7.4±0.4	77.5±3.3	15.1±1.7

6.2.3. Caracterización morfológica mediante SEM y TEM

En las Figuras 6.6.a) y b) se muestran micrografías obtenidas mediante SEM para los hidróxidos NiHT y NiHT10 respectivamente. Sin embargo, los efectos de carga observados como consecuencia de la baja conductividad eléctrica de las muestras dificultan el análisis mediante SEM, no pudiéndose apreciar con mucha claridad la morfología de las muestras, que parecen estar formadas por aglomerados de partículas esféricas de tamaño muy pequeño.

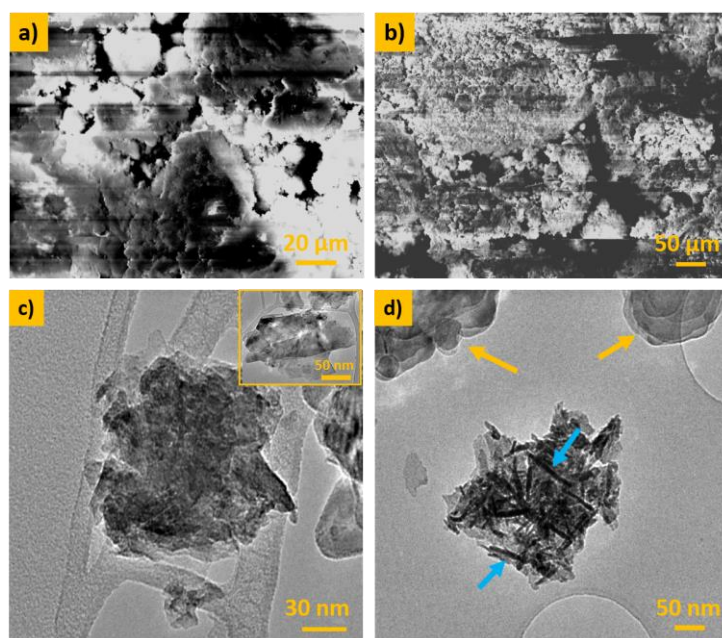


Figura 6.6. Imágenes SEM para las muestras a) NiHT y b) NiHT10 en las que se observan aglomerados de partículas esféricas. Imágenes TEM para las muestras c) NiHT y d) NiHT10 en las que se observa como la incorporación de Sn conduce a la formación de nanobarras tal y como se encuentra señalado en la imagen d) con flechas azules.

Debido a la dificultad observada en la adquisición de imágenes mediante SEM, ha sido necesario realizar imágenes TEM que confirmen la morfología de las muestras. En las Figuras 6.6.c) y d) se muestran las imágenes TEM correspondientes a las muestras NiHT y NiHT10 respectivamente. En el primero de los casos se puede observar como la muestra que no contiene Sn está formada por aglomerados de partículas esféricas de un tamaño nanométrico, acorde con lo observado mediante difracción de rayos X. Cabe

destacar que en otras regiones de la muestra también se han observado placas de muy poco grosor tal y como se muestra en el detalle de a Figura 6.6.c). La incorporación de Sn, sin embargo, conduce a la aparición de estructuras nanométricas alargadas con forma de barra y longitudes de decenas de nm, tal y como se ha señalado con flechas azules en la Figura 6.6.d). Además de esta nueva morfología, no observada previamente en la muestra sin dopar, también se pueden observar nanopartículas esféricas tal y como se señalizan en la Figura 6.6.d) con flechas amarillas.

6.2.4. Caracterización mediante Espectroscopía Raman

La caracterización mediante espectroscopía Raman se ha realizado teniendo en cuenta la posible influencia de la energía de excitación en los modos vibracionales, por lo que se han empleado dos láseres distintos con diferentes energías. Para evitar los posibles efectos térmicos producidos por el empleo del láser, y puesto que las nanoestructuras son más sensibles a daños provocados por la temperatura, se ha empleado un filtro que reduce la potencia de salida del láser en un factor 1/10. En este apartado se han estudiado las muestras correspondientes a los hidróxidos obtenidos tras la síntesis hidrotermal. En todos los casos, los espectros Raman han sido tomados en distintas regiones de las muestras no mostrando diferencias significativas entre las distintas zonas analizadas.

6.2.4.1 Espectro Raman VIS

La Figura 6.7 muestra los espectros Raman obtenidos para el polvo precursor obtenido tras la síntesis hidrotermal, tanto para la muestra pura como para las que contienen Sn, adquiridos con un láser VIS. En ellos se puede observar una clara influencia del contenido de Sn en los modos vibracionales a medida que aumenta la concentración de este, cambiando de forma drástica los espectros adquiridos.

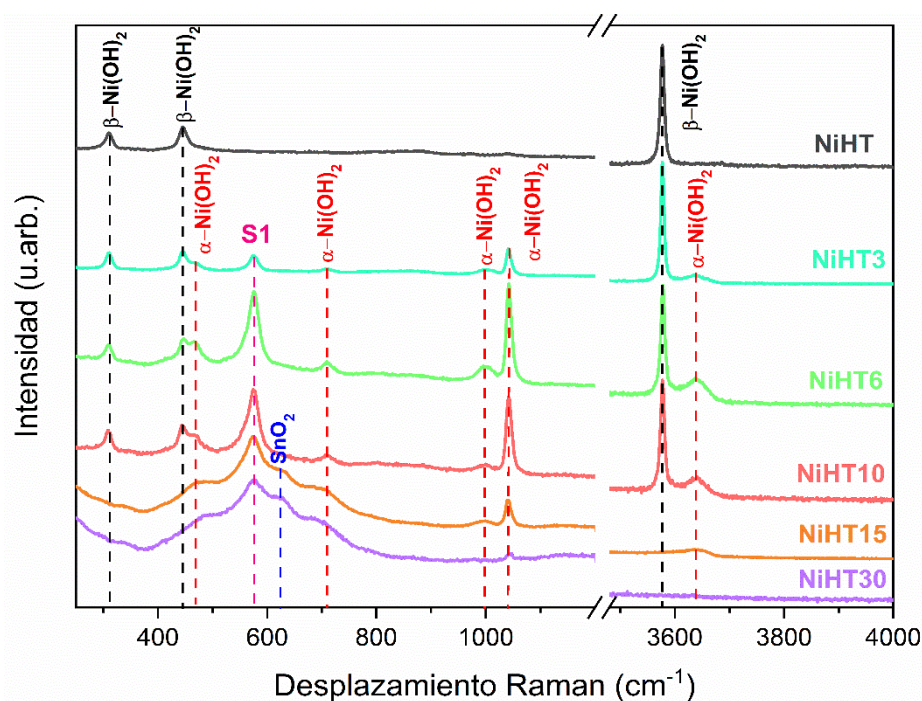


Figura 6.7. Espectros Raman adquiridos mediante el empleo de un láser VIS para las muestras de la serie NiHTX.

Los espectros han sido divididos en dos regiones distintas, una de bajas frecuencias comprendida entre 250 y 1200 cm^{-1} y otra de altas frecuencias comprendida entre 3300 y 4000 cm^{-1} . El espectro correspondiente a la muestra NiHT, la cual no contiene Sn, muestra 3 modos vibracionales centrados en 312, 445 y 3577 cm^{-1} respectivamente, pudiéndose asignar todos ellos a la estructura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [236]. Estos modos vibracionales se observan hasta la muestra NiHT10. Sin embargo, la incorporación de Sn provoca la aparición de nuevos modos asociados con distintas fases, las cuales se encuentran señalizadas en los espectros correspondientes de la Figura 6.7. En todas las muestras que contienen Sn, excepto en la muestra NiHT30, se pueden observar 5 máximos que se encuentran señalizados en rojo, centrados en 463, 703, 994, 1040 y 3638 cm^{-1} , coincidiendo todos ellos con los valores reportados para la estructura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ [237], que coexisten en mayor o menor medida con los correspondientes a la estructura $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, confirmando los resultados observados mediante difracción de Rayos X. La intensidad relativa de los

modos vibracionales correspondientes a ambas estructuras del hidróxido de níquel disminuye con el incremento de Sn, llegando casi a desaparecer en las muestras NiHT15 y NiHT30, tal y como se observa para el modo centrado en 3638 cm^{-1} de la muestra NiHT30. Además, en estas dos muestras, se produce la transformación total de la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ a la fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Sin embargo, aunque mediante difracción de Rayos X se podía apreciar la desaparición de algún máximo de difracción correspondiente a la fase $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, no se ha llegado a detectar la completa transformación de fase aquí observada. Otra de las características de los espectros que sólo se observa en las muestras que contienen Sn, es la aparición de un modo centrado en 576 cm^{-1} , señalado en rosa en todos los espectros, que se ha denominado S1. Este modo, cuya intensidad relativa aumenta a medida que crece el contenido en Sn, no puede atribuirse a ninguna estructura de Ni(OH)_2 , por lo que su origen debe estar relacionado con la presencia de Sn. Diversos autores han asociado este modo a la presencia de SnO_2 desordenado o no estequiométrico [190] o la formación de un óxido de estaño hidratado amorfo [191]. Finalmente, las muestras NiHT15 y NiHT30 presentan una débil contribución señalizada en azul en la Figura 6.7 y centrada en 624 cm^{-1} , la cual puede asignarse al modo A_{1g} del SnO_2 [191]. En los difractogramas correspondientes a estas muestras (Figura 6.1) también se observaba la segregación de SnO_2 . Este modo A_{1g} se asocia a una elongación-compresión del enlace Sn-O perpendicular al eje c en el que los aniones de O son los que se mueven respecto a los cationes Sn en la red del SnO_2 .

6.2.4.2 Espectro Raman UV

En la Figura 6.8 se muestran los espectros Raman de los hidróxidos correspondientes tanto a la muestra pura como a las que contienen Sn, adquiridos con un láser UV observándose de nuevo claras diferencias con la incorporación del dopante.

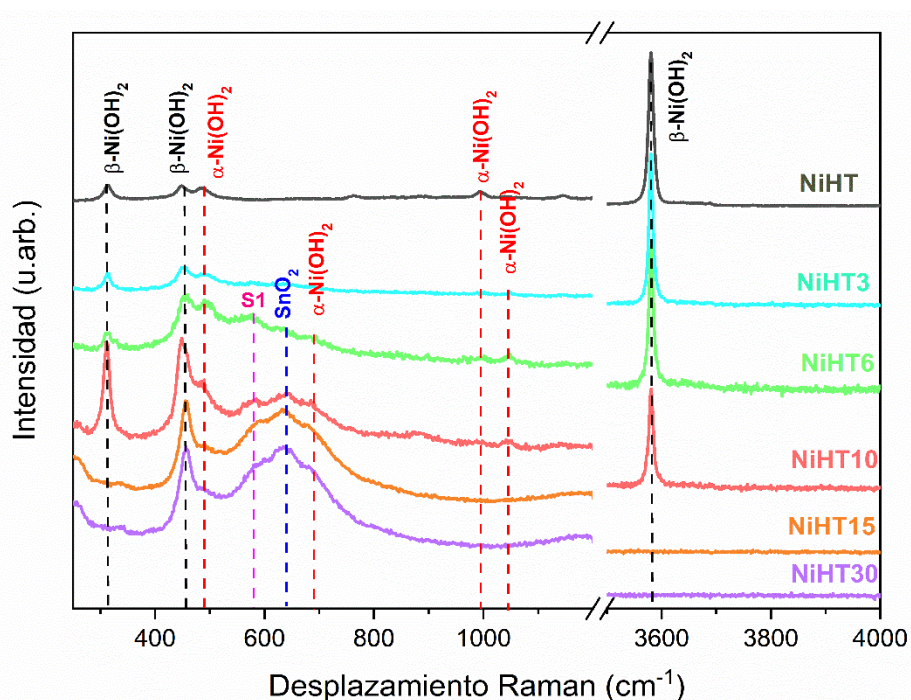


Figura 6.8. Espectros Raman adquiridos mediante el empleo de un láser UV para las muestras de la serie NiHTX.

Los máximos vibracionales observados en los espectros representados en la Figura 6.8 coinciden con los observados mediante el empleo del láser VIS, sin embargo, la diferencia en la energía empleada conlleva algunas diferencias en la señal Raman. Una de las diferencias más significativas, es el cambio en la intensidad relativa de algunos modos, como consecuencia del empleo de un láser diferente. Por ejemplo, se puede observar un incremento de la intensidad relativa de los principales modos correspondientes a la fase β -Ni(OH)₂ entre las muestras NiHT y NiHT10, mientras que la intensidad del modo centrado en 312 cm⁻¹, disminuye drásticamente casi llegando a desaparecer para las muestras NiHT15 y NiHT30, igual que ocurre con el modo centrado en 3577 cm⁻¹. En el caso del hidróxido de referencia NiHT se puede observar cómo mediante el empleo del láser UV se hacen apreciables débiles contribuciones correspondientes a la fase α -Ni(OH)₂ siendo aun así la fase predominante la correspondiente al hidróxido β -Ni(OH)₂. De nuevo, la incorporación de Sn provoca la aparición de una débil contribución correspondiente al modo denominado anteriormente como S1, y que puede atribuirse a la presencia de

SnO₂ desordenado o no estequiométrico tal y como se ha mencionado previamente. Sin embargo, en este caso, la intensidad relativa de este modo vibracional es muy débil en comparación a la observada en los espectros adquiridos con el láser VIS. En la muestra NiHT6 se puede observar una débil señal en torno a 630 cm⁻¹ cuya intensidad relativa aumenta a medida que se incorpora más Sn, que puede atribuirse a la presencia de SnO₂. Además, en las muestras NiHT15 y NiHT30, se puede observar como la elevada cantidad de Sn, provoca la desaparición total del modo próximo a 3600 cm⁻¹, predominante en el resto de las muestras y que puede asignarse a la fase β-Ni(OH)₂. Cabe destacar que los máximos correspondientes a la fase α-Ni(OH)₂ sufren variaciones significativas en su posición en comparación con los observados en los espectros VIS, lo cual se debe a los diferentes láseres empleados como fuente de excitación.

6.3. Caracterización estructural, morfológica y composicional de los óxidos obtenidos (NiOX)

Una vez caracterizados los hidróxidos precursores, el siguiente paso es llevar a cabo la caracterización de los óxidos obtenidos tras someter a los hidróxidos a diferentes tratamientos térmicos. En este apartado se va a llevar a cabo el estudio estructural de las nanoestructuras mediante XRD, HRTEM y espectroscopía Raman. La caracterización morfológica se llevará a cabo mediante técnicas de microscopía electrónica (SEM y TEM) y el análisis composicional se realizará mediante EDS.

6.3.1. Caracterización mediante XRD

En la Figura 6.9 se muestran los difractogramas obtenidos tras someter a cada una de las muestras obtenidas de la síntesis hidrotermal (Figura 6.1) a un tratamiento térmico posterior de 450 °C durante 2 horas, para el caso de las muestras dopadas, y 250 °C durante 2 horas para la muestra de NiO puro. La diferencia en los tratamientos térmicos empleados se debe a la distinta temperatura a la que se forman los óxidos finales, siendo necesaria una temperatura superior para estabilizar el SnO₂. Además, se incluye el difractograma del SnO₂ puro como referencia. Tras estos tratamientos térmicos,

no quedan restos de los hidróxidos de níquel obteniéndose fundamentalmente NiO con estructura cúbica. En este caso se puede observar como los difractogramas de las muestras NiO y NiO₃, presentan un carácter monofásico, en el que todos los máximos de difracción presentes pueden indexarse de acuerdo con la estructura cúbica del NiO (señalizado en línea negra discontinua). Las muestras NiO₆ y NiO₁₀ siguen presentando una contribución muy débil en torno a 34.8 ° correspondiente principalmente a la presencia de Sn metálico, ya que tal y como se ha mencionado previamente (Figura 6.3) a 450 °C no se produce la completa transformación de Sn a SnO₂. Además, en el caso de la muestra NiO₁₀ comienzan a aparecer contribuciones débiles en torno a 27° y 52° correspondientes al SnO₂, lo que podría indicar que el límite de solubilidad de Sn en la red del NiO se encuentra en un valor intermedio entre las concentraciones nominales del 6 % y el 10%. Sin embargo, en las muestras NiO₁₅ y NiO₃₀, donde la concentración de Sn es mucho más elevada que en los casos anteriores, se produce una clara segregación de SnO₂, pudiéndose distinguir fácilmente los máximos de difracción de las dos fases.

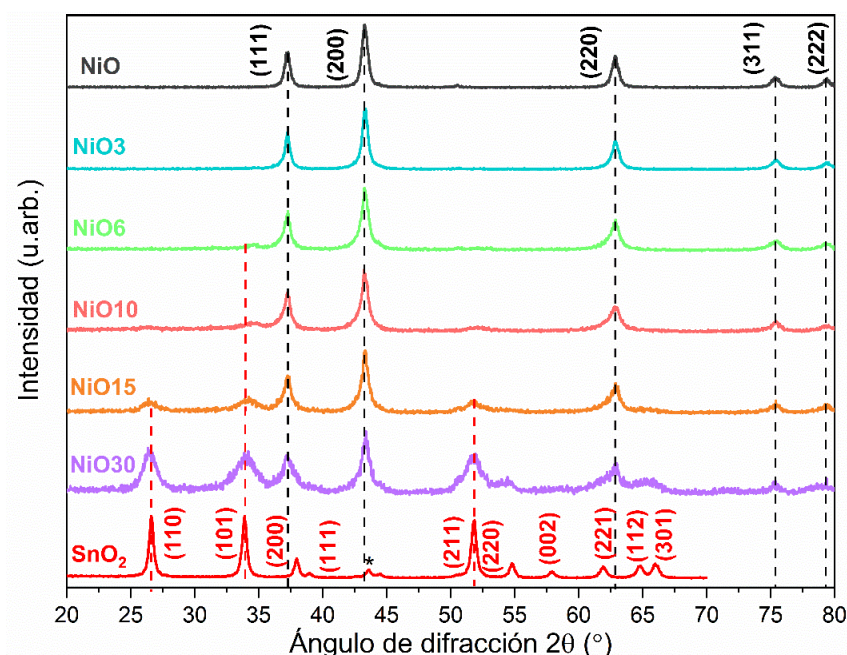


Figura 6.9. Patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras NiOX tras los distintos tratamientos térmicos realizados sobre los hidróxidos.

Además, en el difractograma correspondiente a la muestra NiO30, se puede observar como la intensidad relativa de los máximos correspondientes al NiO y el SnO₂ presentan una intensidad relativa similar. Todas las muestras presentan una buena cristalinidad tal y como pone de manifiesto la forma e intensidad de todos los máximos de difracción, observándose también el carácter nanométrico de las mismas, el cual aumenta a medida que se incrementa el contenido en Sn, tal y como se observa a partir del ensanchamiento de los máximos de difracción. Además, no se observan desplazamientos significativos de los máximos de difracción de las muestras dopadas con respecto a la muestra pura.

En la Tabla 6.3 se recogen los parámetros de red estimados a partir de los resultados de difracción de rayos X para las nanoestructuras tanto en estado puro como dopadas con Sn.

Tabla 6.3. Parámetros de red experimentales calculados a partir del refinamiento de los rayos X.

Muestra	NiO	SnO ₂	
Parámetros Å	a=b=c	a=b	c
NiO	4.178	-	-
NiO3	4.181	-	-
NiO6	4.180	-	-
NiO10	4.183	-	-
NiO15	4.181	4.768	3.168
NiO30	4.167	4.759	3.173

En el caso de las muestras NiO15 y NiO30, donde se distinguen perfectamente los máximos de difracción correspondientes al SnO₂, también se han calculado los parámetros de red experimentales para la estructura tipo rutilo del SnO₂. A la vista de los resultados se puede observar que los parámetros reticulares calculados para la muestra NiO están en acuerdo con los valores bibliográficos estudiados previamente para esta estructura (4.1771 Å, JCPDS 65-5745). Sin embargo, la incorporación de Sn provoca un ligero aumento en

los parámetros de alrededor de 0.01 Å para todos los casos hasta la muestra NiO30, en la que los parámetros reticulares disminuyen ligeramente. Para el caso de las muestras NiO15 y NiO30 también se han calculado los parámetros de red correspondientes a la estructura tetragonal del SnO₂, observando en este caso que los parámetros a y b son ligeramente superiores a los bibliográficos y el parámetro c ligeramente inferior ($a=b= 4.7382$ Å y $c= 3.1871$ Å) [69]. Cabe destacar que la cantidad de Sn incorporada en estas muestras es bastante elevada, llegando a observarse la segregación del SnO₂ en las muestras donde el contenido de Sn es superior al 10% nominal, por lo que la diferencia de parámetros reticulares observados puede deberse a la acomodación de la red como consecuencia de dicha incorporación.

Además, a partir de la anchura a media altura (FWHM) y la posición 2θ de cada máximo de difracción se puede conocer el tamaño promedio de los cristales que componen las nanoestructuras aplicando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 2.3).

Tabla 6.4. Tamaños promedio calculados para las muestras NiOX empleando la Ecuación de Scherrer.

Muestra	D _{NiO} (nm)	D _{SnO₂} (nm)
NiO	10.6	-
NiO3	7.9	-
NiO6	7.3	-
NiO10	6.9	-
NiO15	6.8	4.5
NiO30	5.7	4.9

Las dimensiones de las nanoestructuras para la muestra sin dopar y con diferente contenido en Sn se recogen en la Tabla 6.4. Al igual que en el caso de los parámetros reticulares, se han calculado los tamaños promedio tanto para el NiO como para el SnO₂ en el caso de las muestras NiO15 y NiO30, donde coexisten ambas fases cristalinas. Tal y como se puede observar, la incorporación de Sn provoca una disminución en el tamaño promedio de los dominios cristalinos en las nanoestructuras tal y como se indicaba el

ensanchamiento de los máximos de difracción mostrados en los difractogramas. Cabe destacar que los tamaños de partícula calculados mediante la ecuación de Scherrer reflejan un tamaño promedio, ya que para realizar el cálculo se han empleado todos los máximos de difracción tanto para el NiO como para el SnO₂. Además, las muestras que contienen Sn fueron tratadas a 450 °C durante 2 horas mientras que en el caso de las nanoestructuras puras el tratamiento térmico realizado fue de 250 °C durante 2 horas, poniendo de manifiesto que incluso la diferencia de temperatura empleada en el tratamiento térmico de la muestra pura frente a las dopadas no conlleva un incremento de tamaño como consecuencia de una mayor temperatura de cristalización.

6.3.2. Análisis de la composición química mediante EDS

El estudio composicional, en especial de la presencia de Sn, así como su cuantificación para cada una de las muestras analizadas en este capítulo se ha realizado mediante la obtención y análisis de espectros de EDS. En la Figura 6.10.a) se muestran los espectros EDS obtenidos tanto para la muestra sin dopar (NiO), como para las dopadas con distintas concentraciones de Sn (NiOX). Todos los espectros han sido normalizados respecto a la intensidad de la línea L α del Ni.

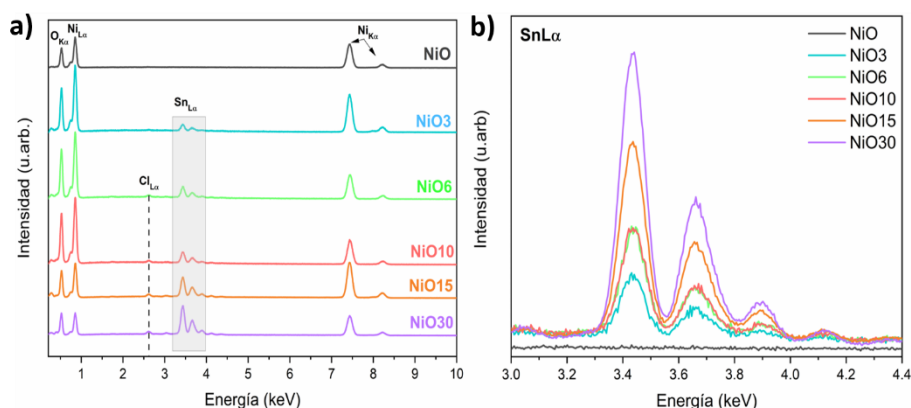


Figura 6.10. a) Espectros de EDS adquiridos para las muestras correspondientes a la serie NiOX. b) Ampliación de la región correspondiente a la línea SnL α .

Para todas las muestras analizadas se puede observar que los espectros de EDS muestran las líneas correspondientes al O, Ni y Sn localizadas en 0.525, 0.855 ($\text{Ni}_{L\alpha}$), 7.471 ($\text{Ni}_{K\alpha}$) y 3.444 keV respectivamente, observándose también a partir de la muestra NiO6 como empiezan a aparecer las líneas correspondientes a un muy pequeño porcentaje de cloro (menor del 0.8 % atómico en todos los casos) presente en la muestra, procedente del precursor de Sn empleado durante la síntesis. Además, en la Figura 6.10.b) se muestra una ampliación del espectro de la Figura 6.10.a) donde se observan las líneas $L\alpha$ características del Sn para las distintas concentraciones estudiadas.

A la vista de los espectros mostrados, se puede observar que los únicos elementos presentes para las muestras estudiadas son el Ni, el O y el Sn, mostrando una pequeña contribución de Cl en muestras con un porcentaje de Sn (nominal) a partir del 6% at. procedente del precursor empleado, pero no observando ninguna contribución procedente de otras impurezas que se hayan podido incorporar durante el proceso de síntesis. Además, en la ampliación correspondiente a la línea $\text{Sn}_{L\alpha}$ mostrada en la Figura 6.10.b) se observa como su intensidad relativa aumenta en función de la cantidad de dopante, lo cual pone de manifiesto que la incorporación del dopante está teniendo lugar de manera efectiva.

Para conocer la distribución espacial de los elementos presentes en la muestra y comprobar si el dopante se ha introducido de manera homogénea, se han realizado mapas composicionales para todas las muestras. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 6.11 el mapa composicional de cada uno de los elementos para la muestra NiO3. Se puede observar que la distribución de Sn es homogénea en la región estudiada, y muy reproducible a lo largo de la superficie de la muestra. Además, esta homogeneidad en la distribución del Sn a lo largo de la superficie de las nanoestructuras ha sido observada en todas las muestras analizadas.

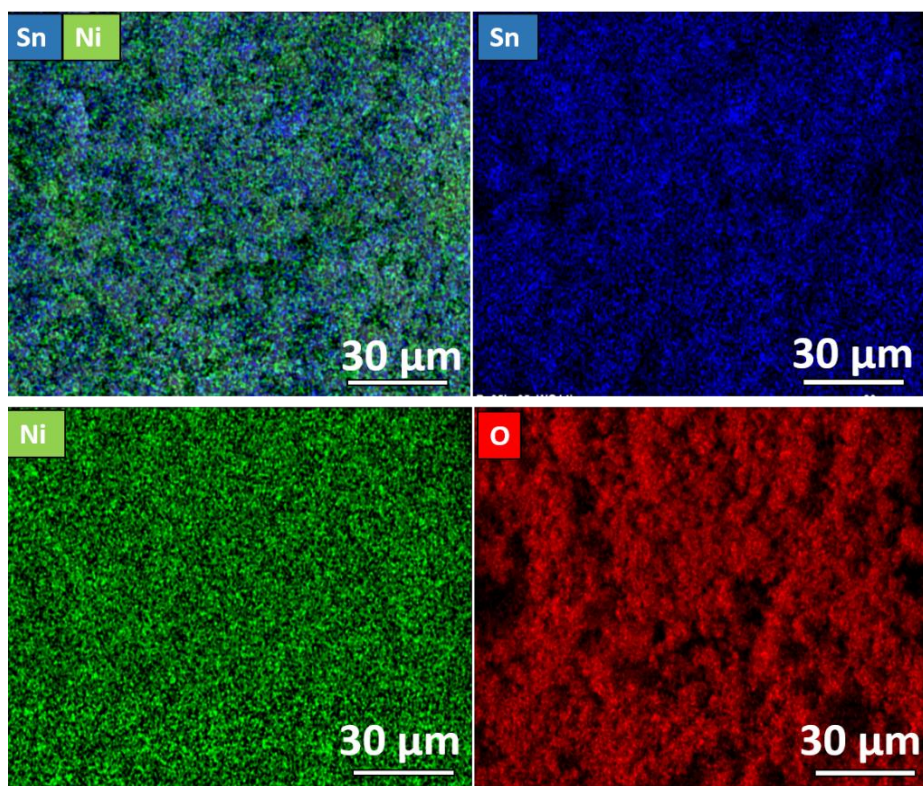


Figura 6.11. Mapas composicionales adquiridos para la muestra NiO₃ en los que se observa una distribución homogénea de los elementos presentes.

En la Tabla 6.5 se muestran los porcentajes atómicos experimentales obtenidos para cada una de las muestras sintetizadas en este apartado a partir de la cuantificación de los espectros EDS. El estudio se ha llevado a cabo en diversas regiones de dimensiones similares para todas las muestras con el fin de obtener resultados promedio comparables. Aunque la tendencia observada en los porcentajes atómicos experimentales para el caso del Sn parece estar acorde con los nominales, hay que tener en cuenta que parte del Sn se incorpora como dopante en la red del Ni y otra parte se segrega dando lugar a SnO₂. Estos valores confirman que el límite de solubilidad del Sn en la red del NiO se encuentra comprendido entre valores próximos a 4.7 y 6.8 en % atómico.

6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal

Tabla 6.5. Porcentajes atómicos experimentales obtenidos mediante el análisis de los espectros de EDS para el O, Ni y Sn.

Muestra	% Atómico		
	O	Ni	Sn
NiO	46.5±2.6	53.4±2.5	-
NiO3	44.6±2.1	53.3±2.3	2.15±0.2
NiO6	45.9±1.9	49.4±2.1	4.71±0.4
NiO10	35.5±1.4	57.6±2.1	6.78±0.5
NiO15	42.3±1.8	48.7±1.7	9.12±0.7
NiO30	51.7±2.4	34.3±1.3	14.4±1.1

En la Figura 6.12 se puede observar cómo los valores experimentales estimados para el Sn aumentan al incrementar la cantidad de dopante en los precursores, como era de esperar, lo que indica que el Sn se incorpora de manera efectiva mediante el método de síntesis empleado.

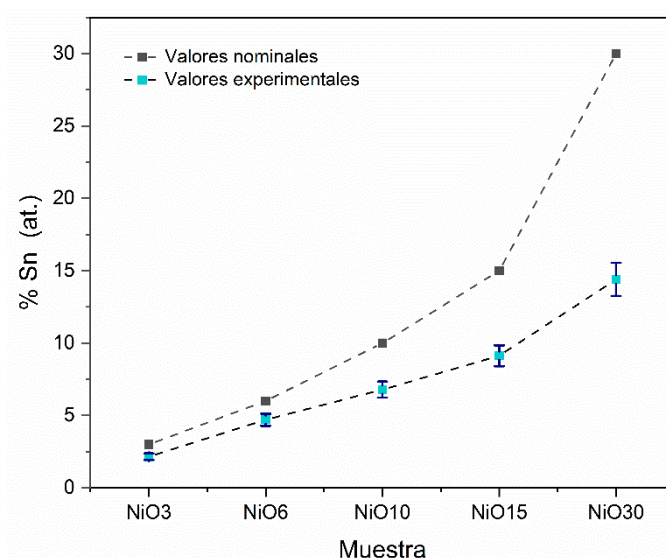


Figura 6.12. Evolución del porcentaje atómico de Sn experimental frente al porcentaje atómico de Sn nominal en función de la muestra.

Además, se puede observar como los valores experimentales de la concentración de Sn (% at.) son próximos a los nominales para las muestras NiO3 y NiO6, mientras que las muestras que presentan un mayor contenido de Sn presentan una desviación mayor con respecto a los valores nominales.

6.3.3. Caracterización morfológica mediante SEM y TEM

En la Figura 6.13 se muestran las micrografías obtenidas mediante SEM para la muestra NiO (Figura 6.13.a), así como para las muestras NiO3, NiO6, NiO10, NiO15 y NiO30, Figuras 6.13.b), c), d), e), f) y g) respectivamente.

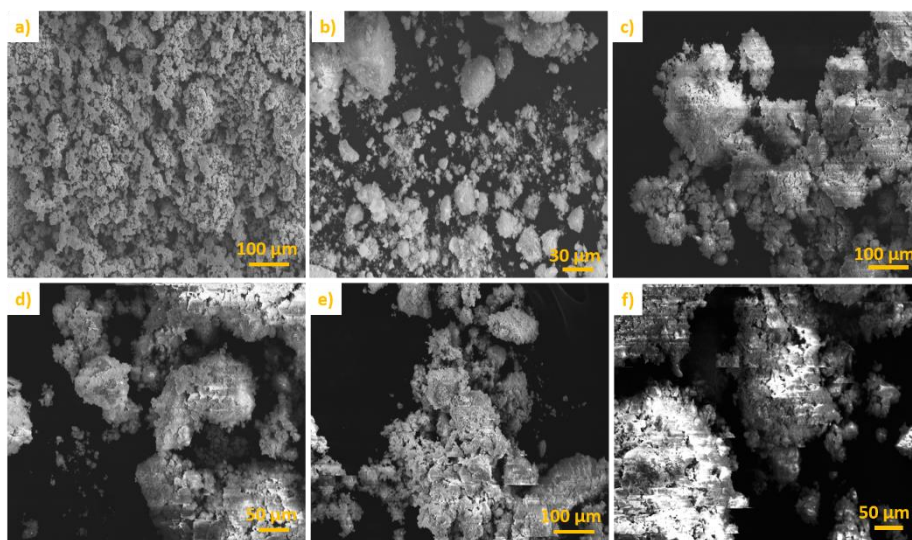


Figura 6.13. Imágenes SEM para las muestras a) NiO, b) NiO3, c) NiO6, d) NiO10, e) NiO15 y f) NiO30 en las que se observan aglomerados de partículas de tamaño nanométrico.

Se puede observar como las muestras están formadas por aglomerados homogéneos y uniformes de partículas de diámetros muy pequeños. Además, la incorporación de Sn provoca efectos de carga, similares a los observados previamente en los hidróxidos precursores, debido a la menor conductividad eléctrica de las muestras, tal y como se puede observar en algunas de las figuras (6.13.c-6.13.f), lo que dificulta el análisis mediante SEM. Debido al reducido tamaño de estas partículas, se han adquirido imágenes TEM para estudiar en

mayor profundidad la morfología y la influencia de la incorporación del Sn en el tamaño y morfología de las muestras.

En la Figura 6.14 se muestran las imágenes TEM de bajos aumentos para las muestras NiO, NiO6, NiO15 y NiO30.

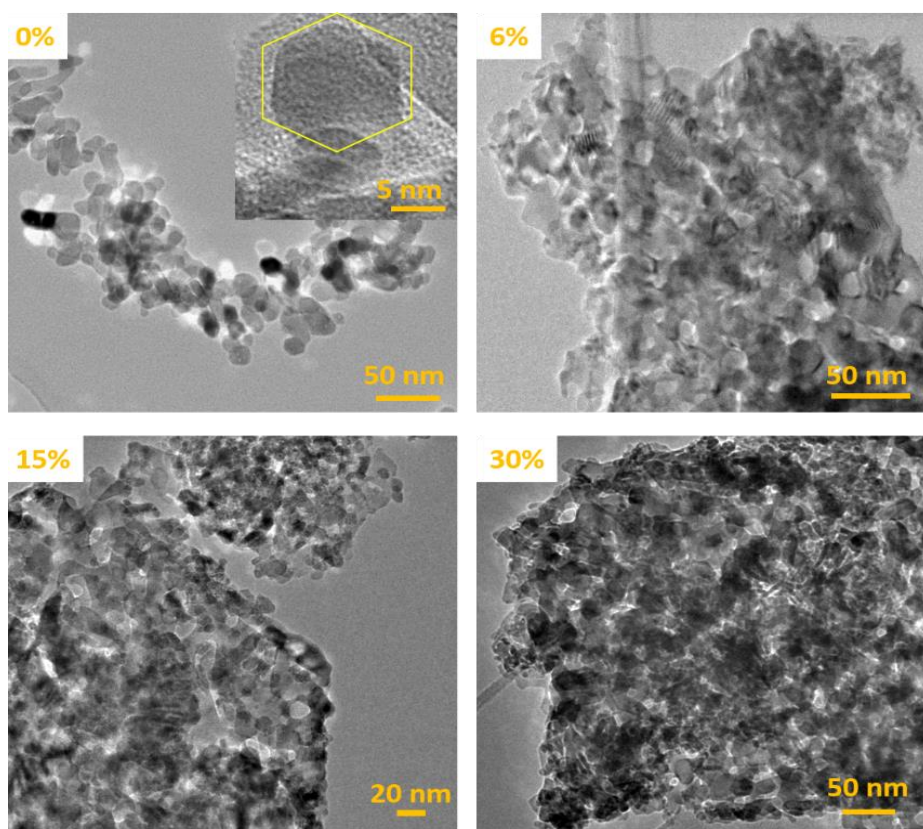


Figura 6.14. Imágenes TEM correspondientes a las muestras a) NiO, b) NiO6, c) NiO15 y d) NiO30 en las que se observan nanopartículas aglomeradas que disminuyen su tamaño con la incorporación de Sn.

En todos los casos se puede observar la formación de nanopartículas homogéneas en tamaño y morfología. En promedio, el tamaño de las nanopartículas es inferior a 20 nm para todas las muestras. Además, en algunas de las regiones analizadas, también se han podido observar nanoplacas hexagonales de un grosor muy pequeño y diámetros próximos a los 10 nm tal y como se puede observar en el detalle de la Figura 6.15.a) para la muestra sin dopar.

Analizando distintas regiones de las muestras dopadas con Sn, se puede observar como también aparecen nanobarras que aumentan en longitud a medida que la muestra contiene mayor porcentaje de Sn, tal y como se observa en la Figura 6.16. En general, estas nanobarras aparecen en menor concentración que las nanopartículas.

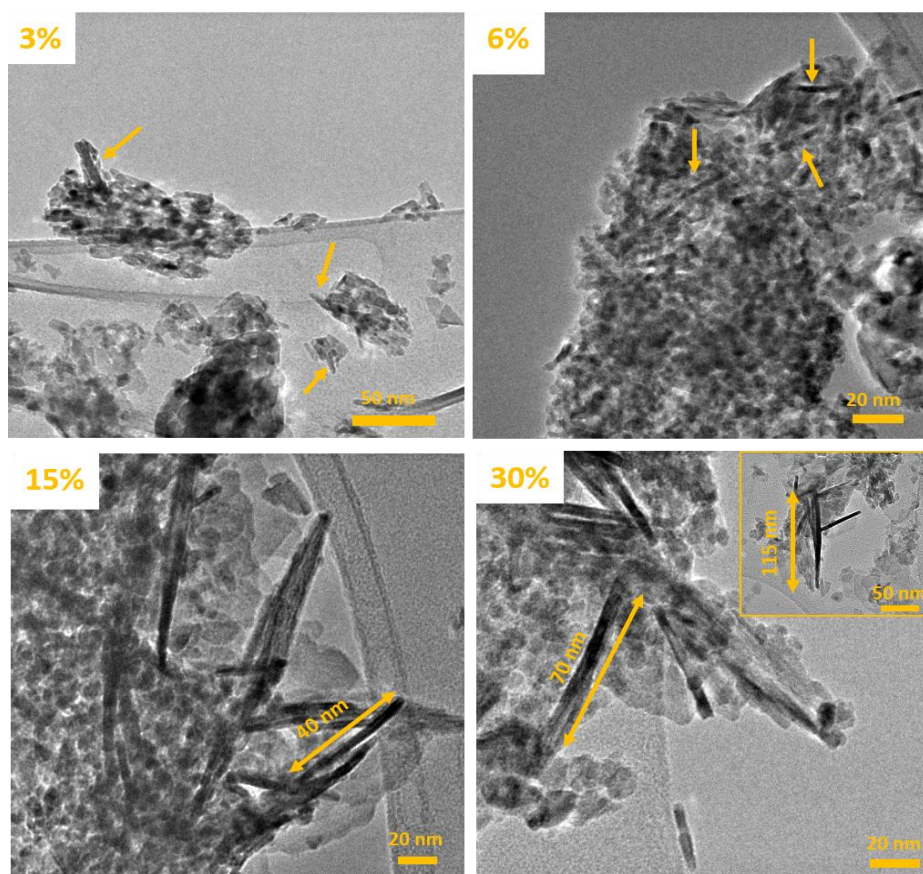


Figura 6.16. Imágenes TEM adquiridas en distintas regiones de las muestras con un 3%, 6%, 15% y 30% de Sn nominal, en las que se observa como la adición de Sn conduce al crecimiento de nanobarras que aumentan su longitud con el incremento del porcentaje de Sn.

Estas estructuras alargadas ya se habían observado previamente para la muestra precursora NiHT10, confirmando que la presencia de Sn favorece la aparición de esta nueva morfología y que además dicha morfología se mantiene tras los distintos tratamientos térmicos realizados sobre los hidróxidos precursores.

En las muestras NiO3 y NiO6, con menor contenido de Sn, las estructuras alargadas en forma de nanobarras presentan longitudes promedio comprendidas entre 20 y 30 nm y una anchura de 3-4 nm. Sin embargo, cuando la concentración de Sn aumenta, estas nanobarras aumentan en concentración y en longitud alcanzando valores de 40 y 70 nm para las muestras NiO15 y NiO30, respectivamente. En ocasiones se han encontrado estructuras con una longitud superior a los 100 nm tal y como se observa en el detalle de la muestra NiO30. Cabe destacar que estas estructuras alargadas no han sido encontradas en la muestra sin dopar, por lo que la incorporación de Sn favorece el crecimiento de este tipo de estructuras. En el apartado 6.3.4. y mediante el análisis de HRTEM, se va a estudiar la microestructura de las dos morfologías observadas, nanopartículas y nanobarras, con el fin de atribuir cada una de ellas a las posibles fases presentes en las muestras que han sido observadas en la difracción de rayos X.

6.3.4. Caracterización mediante HRTEM

Gracias al estudio llevado a cabo mediante XRD se ha observado que a medida que aumenta el contenido en Sn pasamos de tener NiO dopado con Sn a obtener las fases NiO y SnO₂ segregadas. Posiblemente, la aparición de dos morfologías distintas observadas en las imágenes de bajos aumentos adquiridas en el TEM, se deba a la presencia de dos fases distintas, de ahí la necesidad de llevar a cabo medidas de HRTEM que permitan caracterizar cada tipo de morfología observada. En la Figura 6.17 se muestran las imágenes HRTEM de la muestra NiO que serán empleadas de referencia para el posterior estudio de las nanoestructuras dopadas con Sn.

En la Figura 6.17.a) se muestra una imagen a bajos aumentos en la que se puede observar la homogeneidad en forma y tamaño de las nanopartículas de NiO, mostrando un tamaño promedio de 12 nm, tal y como se observa en el estudio distribución de tamaños incluido en la imagen. La Figura 6.17.b) muestra una nanopartícula con forma hexagonal con un tamaño de 7 nm en la que se pueden medir distancias interplanares de 2.12 Å correspondientes al plano (200) del NiO, mostrando en el detalle el correspondiente patrón de difracción.

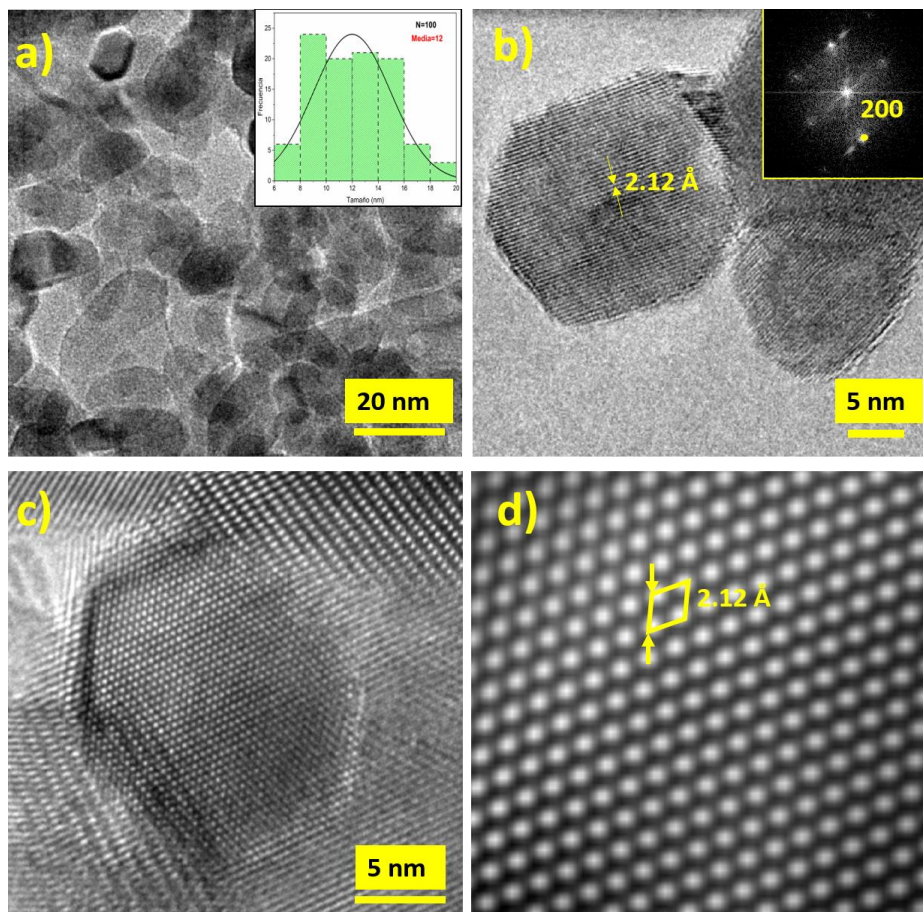


Figura 6.17. Imágenes HRTEM para la muestra de referencia NiO en las que se muestran a) nanopartículas con un tamaño promedio de 12 nm, b) nanopartícula aislada de NiO, c) Detalle de una nanopartícula de NiO con un diámetro próximo a 7 nm sobre la que se ha realizado d) la I-FFT.

Finalmente, la Figura 6.17.c) y d) muestran otra nanopartícula de 7 nm aislada y su correspondiente I-FFT respectivamente, en la que se puede observar la celda primitiva con distancias interatómicas de 2.12 Å. Estos valores coinciden con los reportados para la estructura cúbica del NiO, y confirman además los valores de tamaño de partícula observados mediante difracción de rayos X. Una vez estudiada mediante HRTEM la muestra de referencia, el siguiente paso es el estudio de las muestras dopadas.

La Figura 6.18 muestra el estudio mediante HRTEM llevado a cabo para la muestra NiO15.

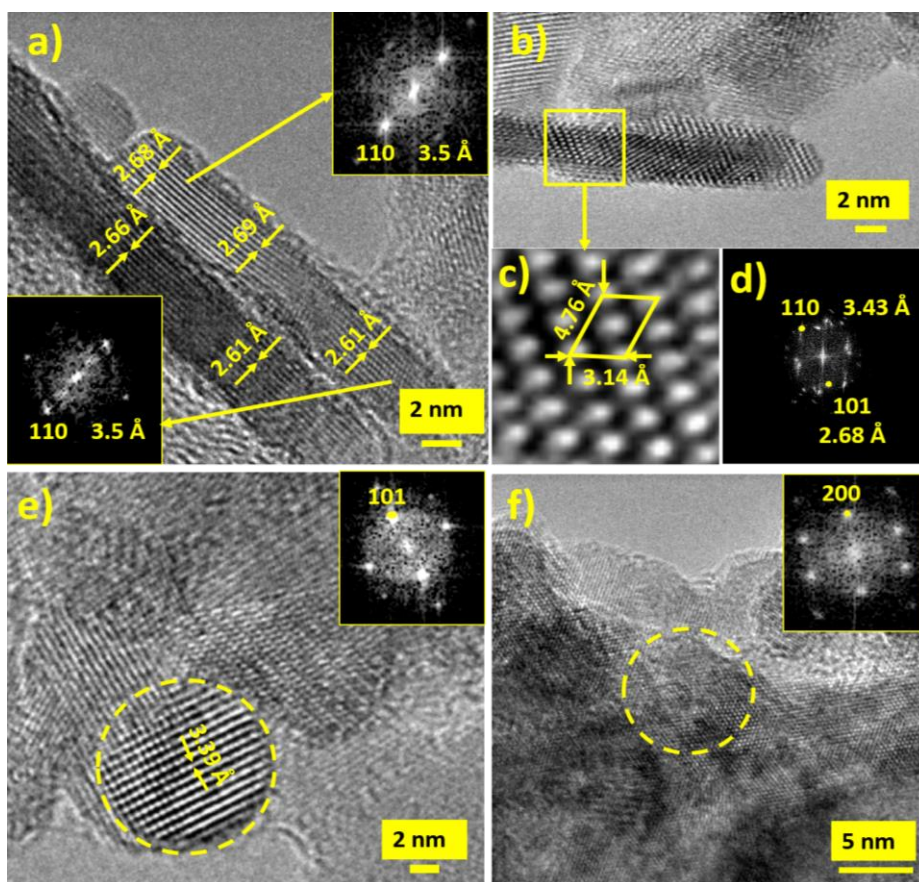


Figura 6.18. Imágenes de HRTEM para la muestra NiO15 en las que se muestran a) dos nanobarras en las que se miden distancias interplanares próximas a 2.6 Å, b) nanobarra en la que se han adquirido c) el I-FFT en el que se observan distancias interatómicas correspondientes a la celda unidad del SnO₂ con estructura rutilo y d) patrón SAED de la región señalada en b). e) Nanopartícula de SnO₂. f) Región rica en nanopartículas de NiO tal y como muestra el patrón de SAED incluido en f).

En la Figura 6.18.a) y b) se muestran las imágenes HRTEM de diferentes nanobarras, que tal y como se había mencionado previamente sólo aparecen con la incorporación de Sn. La Figura 6.18.a) muestra dos nanobarras de aproximadamente 10 nm de longitud y 3 nm de anchura en la que se han medido distancias interplanares de entre 2.6 y 2.7 Å dependiendo de la zona analizada, correspondiendo en promedio al plano (101) del SnO₂ con estructura tipo rutilo. Además, se han incluido los respectivos diagramas de difracción correspondientes a dos zonas distintas de la nanoestructura. La Figura 6.18.b), muestra otra nanoestructura aislada de una anchura parecida a las observadas

anteriormente, con la imagen correspondiente de la I-FFT mostrada en la Figura 6.18.c) y el patrón de difracción correspondiente a la zona señalada mostrado en la Figura 6.18.d). En la imagen correspondiente a la I-FFT se puede observar la celda unidad, en la que se han medido distancias interatómicas de 4.76 y 3.14 Å, correspondiendo éstas a los parámetros reticulares que se asocian al SnO₂ con estructura rutilo. Tal y como se había observado en las imágenes de TEM de bajos aumentos, las muestras presentan dos tipos de morfologías, nanobarras y nanopartículas, por ello también se ha llevado a cabo el estudio detallado de HRTEM de las nanopartículas, que se muestra en las Figuras 6.18.e) y f). En la primera de ellas se puede observar una nanopartícula aislada de 5 nm de diámetro, en la que se pueden medir distancias interplanares de 3.39 Å correspondientes al plano (110) del SnO₂. Por el contrario, la Figura 6.18.f) muestra una región de aglomerados de nanopartículas en las que, si bien no ha sido posible medir distancias interplanares, el correspondiente patrón de difracción muestra *spots* característicos del NiO con estructura cúbica. A la vista de los resultados obtenidos mediante el análisis de HRTEM, se observa que las nanobarras están formadas principalmente por SnO₂, encontrando además nanopartículas de SnO₂ y nanopartículas de NiO similares a las observadas en la muestra de referencia analizada previamente. Cabe destacar que, a pesar de encontrar nanopartículas de ambos óxidos, aquellas formadas por NiO se encuentran en mayor proporción predominando en toda la muestra, encontrando sólo nanopartículas de SnO₂ en regiones muy concretas de las muestras que presentan mayor contenido en Sn, en este caso NiHT15 y NiHT30. En este caso, y debido a la presencia de nanopartículas tanto de NiO como de SnO₂ en la muestra analizada, no se ha podido realizar una distribución promedio de tamaño, pero se ha observado de manera general que las nanopartículas de NiO presentan menores tamaños que los observados en la muestra de referencia, resultados que se encuentran acorde con los observados mediante difracción de rayos X.

Sin embargo, aunque el análisis de HRTEM de las nanobarras muestra que estas están formadas por SnO₂, se han realizado espectros de EDS puntuales en regiones con nanobarras y nanopartículas de NiO respectivamente, con el fin de confirmar los resultados observados. En la Tabla 6.6 se muestran los

porcentajes atómicos observados para el Ni, O y Sn en las distintas regiones analizadas.

Tabla 6.6. Porcentajes atómicos adquiridos a partir de los espectros de EDS adquiridos en regiones de la muestra ricas en nanobarras y en nanopartículas para la muestra NiO15.

Elemento	% atómico (nanobarras)	% atómico (nanopartículas)
Ni	6.5	36.3
Sn	26.9	9.8
O	66.5	53.8

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 6.6, y teniendo en cuenta el análisis de las correspondientes imágenes HRTEM, se puede concluir que las nanobarras están formadas por SnO₂ y las nanopartículas por NiO en su mayoría. Sin embargo, las nanobarras no son puramente de SnO₂ ya que también se ha detectado la presencia de Ni, que podría provenir de nanopartículas de NiO cercanas a las nanobarras. Cabe destacar, que se han realizado cuantificaciones composicionales a partir de espectros de EDS puntuales recogidos a lo largo de una nanobarra aislada, encontrando para todas las regiones estudiadas que el porcentaje atómico del Sn es siempre mayor que el de Ni. Además, el porcentaje de Ni no es constante a lo largo de la nanoestructura, lo cual confirma que las nanobarras estarían formadas por SnO₂ dopado con Ni en una concentración variable. Las diferencias en las distancias interplanares medidas en las nanobarras en función de la región analizada que se han observado en la Figura 6.18.a) podrían estar asociadas a la inhomogeneidad en la incorporación de Ni a lo largo de la nanoestructura. Las cuantificaciones llevadas a cabo en la región correspondiente a las nanopartículas, tal y como se recoge en la Tabla 6.6, muestran un contenido de Sn próximo a un 10% atómico. La señal de Sn puede deberse a la presencia de una pequeña concentración de nanopartículas de SnO₂, como se ha observado mediante TEM, así como a la presencia de Sn como dopante en las nanopartículas de NiO.

Un análisis similar se ha llevado a cabo para la muestra NiO30 con mayor contenido de Sn, tal y como se muestra en la Figura 6.19.

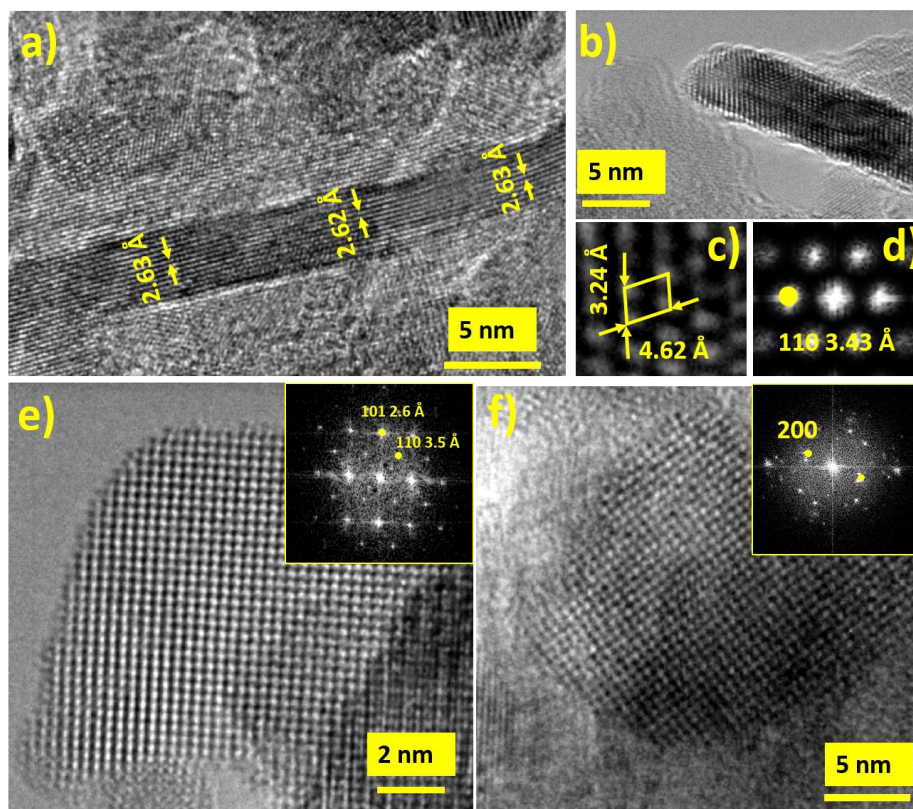


Figura 6.19. Imágenes HRTEM para la muestra NiO30 en las que se muestran a) nanobarra aislada, b) extremo de una nanobarra sobre la que se han adquirido c) el I-FFT en el que se miden distancias interatómicas que corresponden a los parámetros reticulares del SnO_2 y d) patrón SAED en el que se observan distancias correspondientes al plano (110) del SnO_2 . e) Nanopartícula aislada de SnO_2 tal y como confirma el patrón SAED y f) nanopartícula aislada de NiO tal y como confirma el patrón de SAED.

El estudio de HRTEM de la muestra NiO30 pone nuevamente de manifiesto que las nanobarras están compuestas fundamentalmente por SnO_2 tal y como muestran las Figuras 6.19.a), b), c) y d) en la que se pueden medir distancias interplanares próximas a $2.6 \text{ \AA}$ correspondientes al plano (101) del SnO_2 (Figura 6.19.a)) y distancias interatómicas correspondientes a los parámetros reticulares reportados del SnO_2 (Figura 6.19.c)). Además, al igual que en la muestra anteriormente analizada, se han observado tanto nanopartículas de SnO_2 como de NiO, mostradas en las Figuras 6.19.e) y 6.19.f) respectivamente.

Una vez más los análisis de EDS llevados a cabo en distintas regiones de la muestra parecen indicar que las nanobarras son más ricas en Sn mientras que las nanopartículas contienen más Ni, tal y como muestran los porcentajes atómicos de O, Ni y Sn recogidos en la Tabla 6.7. Al igual que en la muestra NiO15, en este caso pueden coexistir nanopartículas tanto de NiO como de SnO₂, además de nanopartículas de NiO dopadas con Sn. Cabe destacar que tal y como ocurría para la muestra NiO15, la composición de Ni y Sn no es homogénea en los aglomerados analizados, siendo siempre mayor para el caso del Ni, lo que confirma que las nanopartículas de NiO se encuentran en mayor proporción.

El análisis llevado a cabo para las nanopartículas de SnO₂ de referencia (no mostrado aquí) confirma la presencia de nanopartículas homogéneas en tamaño y morfología, con dimensiones próximas a los 4-5 nm [83].

Tabla 6.7. Porcentajes atómicos estimados a partir de los espectros de EDS adquiridos en regiones de la muestra ricas en nanobarras y en nanopartículas para la muestra NiO30.

Elemento	% atómico (nanobarras)	% atómico (nanopartículas)
Ni	15.1	35.1
Sn	27.6	15.1
O	55.3	49.8

6.3.5. Caracterización mediante Espectroscopía Raman

Tal y como se ha comentado previamente en el estudio de los hidróxidos, se han realizado medidas de espectroscopía Raman, empleando dos láseres distintos, tanto de las nanoestructuras de NiO puras como de las que contienen Sn. En todos los casos se han adquirido espectros en diferentes regiones de las muestras no mostrando diferencias significativas entre las zonas analizadas.

6.3.5.1 Espectro Raman VIS

Los espectros Raman tanto de la muestra pura de NiO como de las muestras dopadas con Sn se muestran en la Figura 6.20.a). En dichos espectros se puede observar un modo dominante centrado en 492.5 cm^{-1} , que tal y como se ha descrito en anteriores capítulos está asociado con el modo LO que presenta el NiO con estructura cúbica [111, 159]. Además, en las muestras con Sn se aprecia una débil contribución en torno a 1100 cm^{-1} asociada al modo 2LO del NiO. La característica más destacable de los espectros Raman de las nanoestructuras, es la total supresión del modo 2M, pese al empleo del láser VIS. En la Figura 6.20.b) se muestra una ampliación del espectro Raman entre 300 y 800 cm^{-1} en el que se puede observar como el modo dominante centrado en 492.5 cm^{-1} sufre un desplazamiento hacia mayores frecuencias en las muestras que contienen Sn, llegando a ser del orden de 34 cm^{-1} en la muestra que contiene un mayor porcentaje de Sn. En dicha ampliación también se pueden observar otras tres contribuciones de muy baja intensidad alrededor de 352 , 622 y 701 cm^{-1} . La primera de ellas muestra su máxima intensidad en la muestra NiO pura, mientras que el segundo de ellos centrado alrededor de 622 cm^{-1} sólo aparece para las muestras que contienen Sn. Finalmente, el último de ellos, centrado en 701 cm^{-1} , aparece como un ligero hombro en la muestra pura de NiO, aumentando su intensidad relativa con la incorporación de Sn, y mostrando su intensidad máxima en la muestra NiO30. La primera contribución centrada en 352 cm^{-1} no corresponde a ningún modo del NiO y no ha sido observada en los espectros tomados en el polvo precursor formado básicamente por hidróxido de níquel, no encontrándose además reportada en la literatura. La segunda contribución centrada en 622 cm^{-1} , tampoco corresponde a los modos reportados para el NiO, y sólo aparece en las muestras que contienen Sn, pudiéndose asignar al modo A_{1g} (638 cm^{-1}) correspondiente al SnO_2 , tal y como se observaba en los espectros Raman del polvo precursor. La última y tercera contribución centrada en 701 cm^{-1} , no corresponde a ningún modo relacionado con el SnO_2 , además también se observa para la muestra pura NiO, pudiéndose asignar por lo tanto al modo 2TO que presenta la estructura cúbica del NiO [112, 159].

En la Figura 6.20.c) se muestra una ampliación de la región comprendida entre 900 y 1300 cm^{-1} en la que se observa como la incorporación de Sn provoca la

aparición de un máximo próximo a 1100 cm^{-1} que corresponde con el modo 2LO característico del NiO con estructura cúbica [159], cuya aparición se ve favorecida por la incorporación de Sn.

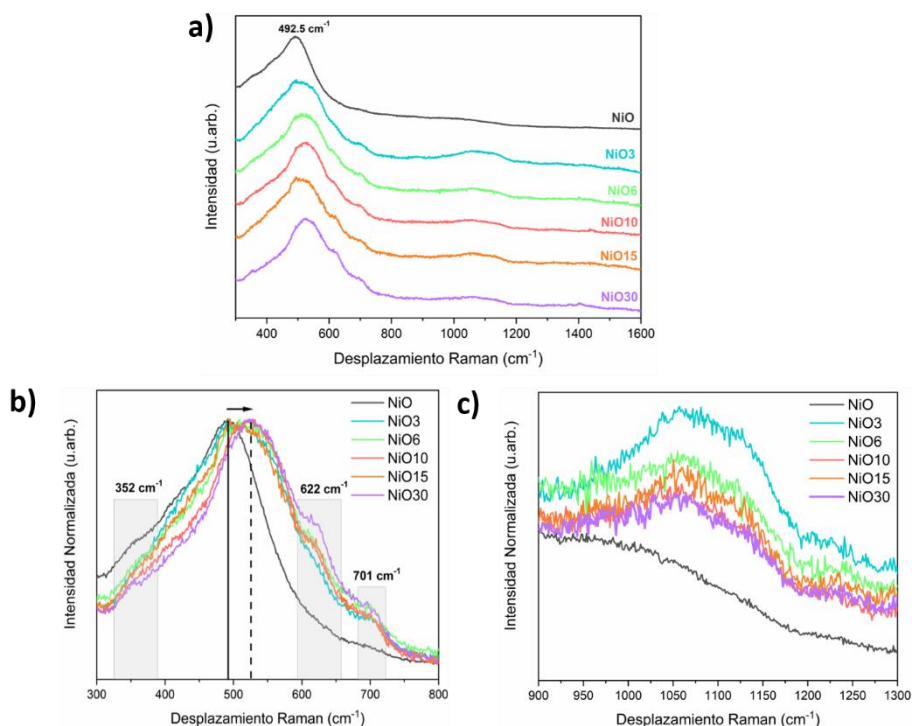


Figura 6.20. a) Espectros Raman adquiridos mediante el empleo del láser VIS para la serie de muestras NiOX. b) Ampliación de la región de frecuencias entre 300 y 800 cm^{-1} y c) ampliación de la región de frecuencias entre 900 y 1300 cm^{-1} .

6.3.5.2 Espectro Raman UV

La Figura 6.21 muestra los espectros Raman obtenidos con el láser UV para las nanopartículas de NiO y las dopadas con Sn tras los tratamientos térmicos llevados a cabo a partir de los hidróxidos de níquel.

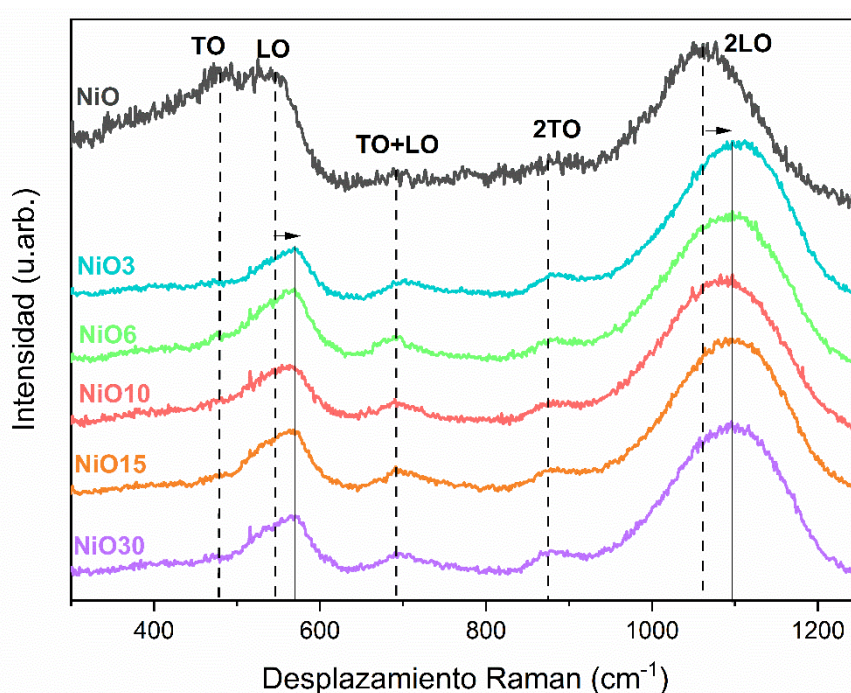


Figura 6.21. Espectros Raman adquiridos mediante el empleo del láser UV para la serie de muestras NiOX.

Todos los máximos observados tanto en la muestra pura como en las que contienen Sn, pueden atribuirse a los modos característicos del NiO con estructura cúbica [112, 115], sin embargo, pueden observarse claras diferencias en los espectros debidas a la incorporación de Sn. Tal y como se observaba en los espectros Raman adquiridos con el láser VIS (Figura 6.20), los máximos más intensos en la señal Raman corresponden a los modos longitudinales LO y 2LO. Sin embargo, en este caso, a diferencia de los espectros obtenidos con el láser VIS también se pueden apreciar los modos transversales (TO, 2TO, LO+TO) aunque con una intensidad relativa muy baja respecto a los modos longitudinales. Mediante la incorporación de Sn, estos modos transversales aumentan su intensidad relativa. Además, se puede observar un claro desplazamiento a mayores frecuencias de los máximos de intensidad Raman de los modos longitudinales con la incorporación de Sn, hecho que también ha sido observado previamente con el láser VIS y en alguna de las muestras cerámicas estudiadas en anteriores capítulos. En este caso, dicho

desplazamiento se encuentra próximo a los 24 cm^{-1} en todos los casos. Cabe destacar que, mediante el empleo del láser UV, no se observan contribuciones correspondientes a la presencia de SnO_2 en las muestras dopadas, ni a Sn metálico, hidróxidos de níquel o restos de los precursores.

6.4. Propiedades texturales y caracterización electrónica de los óxidos NiOX

6.4.1. Isotermas de adsorción BET

El estudio textural de las nanoestructuras sintetizadas en este capítulo se ha llevado a cabo a lo largo de una estancia de investigación en la *Nanyang Technological University* de Singapur, bajo la supervisión de la Prof. Pooi See Lee.

El área superficial de las muestras ha sido determinada mediante isotermas de adsorción de N_2 aplicando la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET), tal y como se ha detallado en el capítulo 2. A partir de los datos de presión relativa y volúmenes adsorbidos que pueden extraerse de las isotermas, se puede conocer la cantidad adsorbida por gramos de sólido de una sola capa con un átomo de espesor, es decir el área superficial de las muestras analizadas. La Figura 6.22 muestra las isotermas de adsorción/desorción tanto de la muestra pura NiO como de las muestras que contienen Sn (NiOX).

Brunauer clasificó las isotermas de adsorción de gases en 5 tipos distintos, I, II, III, IV, V en función del comportamiento de adsorción. En este caso, debido a la forma que presentan las isotermas de adsorción de las muestras analizadas, se pueden clasificar en el tipo IV, tal y como ha sido previamente reportado para nanopartículas de NiO [16, 22]. En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa adsorbida, para luego mostrar un comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar cierto espesor que es máximo a una presión máxima P_0 .

6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotérmal

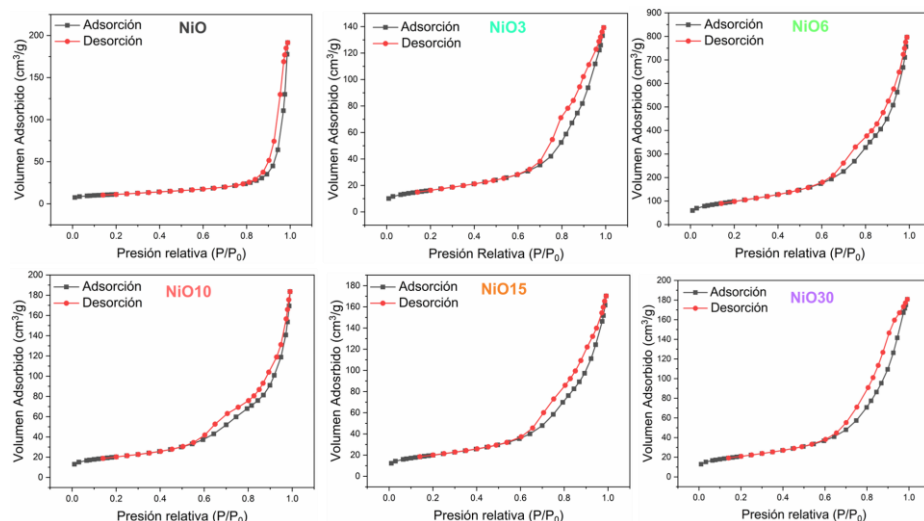


Figura Isothermas de adsorción y desorción de N_2 adquiridas para las muestras NiO, NiO3, NiO6, NiO10, NiO15 y NiO30.

Este comportamiento se justifica con un adsorbente rugoso en el cual la monocapa inicial deja muchos huecos que terminan por saturarse de adsorbato al alcanzar la presión P_0 . Esta isoterma se ajusta bastante bien a la ecuación llamada BET, pudiéndose obtener de dicho ajuste el volumen de una monocapa y de esta manera calcular el área superficial específica de las muestras. Los valores obtenidos de área superficial para las muestras estudiadas se encuentran recogidos en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Valores de área superficial obtenidos para las muestras NiOX a partir de las isothermas de adsorción BET.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)
NiO	39.4
NiO3	56.8
NiO6	342.4
NiO10	71.7
NiO15	71.2
NiO30	72.6

A la vista de los valores de las áreas superficiales se pueden observar dos claras tendencias en función del porcentaje de dopante que presenten las nanopartículas. Si nos fijamos en las tres primeras muestras (NiO, NiO₃, NiO₆) se observa cómo aumenta el área superficial a medida que se incrementa la presencia de Sn, alcanzando valores extremadamente altos de 342.4 m²/g para la muestra NiO₆, lo cual está acorde con los tamaños de partícula observados en el TEM y calculados a partir de la fórmula de Scherrer, en los que se observaba una clara disminución del tamaño de partícula con el incremento en la concentración de Sn. Es bien sabido que una disminución en el tamaño de partícula conduce a un mayor valor de área superficial [238]. Sin embargo, se observa como a partir de la muestra NiO₆ disminuye drásticamente el valor del área superficial manteniéndose prácticamente constante para las muestras NiO₁₀, NiO₁₅ y NiO₃₀, si bien los tamaños promedio de estas muestras son incluso menores que las anteriores (NiO, NiO₃, NiO₆). Este hecho puede deberse al cambio drástico observado tanto en la morfología como en la composición de estas nanopartículas, ya que tal como se ha descrito previamente, en la muestra NiO₁₀ empieza a observarse la segregación de fases, observando una débil contribución de máximos de difracción correspondientes al SnO₂.

6.4.2. Caracterización electrónica mediante XPS

En este apartado se va a llevar a cabo el estudio electrónico de algunas de las muestras NiOX sintetizadas en este capítulo. En el estudio preliminar llevado a cabo en este apartado, se han estudiado los niveles Ni 3p, Sn 3d, O 1s y la banda de valencia para las muestras NiO, NiO₃ y NiO₆. Estas muestras coinciden con aquellas que presentan un carácter monofásico, no observándose segregación de SnO₂ tal y como se ha comprobado mediante XRD. De este modo se pretende analizar la incorporación de Sn a la red del NiO y los efectos que esto conlleva en la estructura electrónica. Todas estas medidas han sido llevadas a cabo en la línea BACH situada en el laboratorio de Radiación Sincrotrón Elettra, en Trieste, Italia, empleando una energía del haz de 650 eV.

La Figura 6.23.a), b), c) y d) muestra los espectros de XPS para los niveles Ni 3p, Sn 3d, O 1s y la banda de valencia respectivamente para las muestras NiO, NiO3 y NiO6.

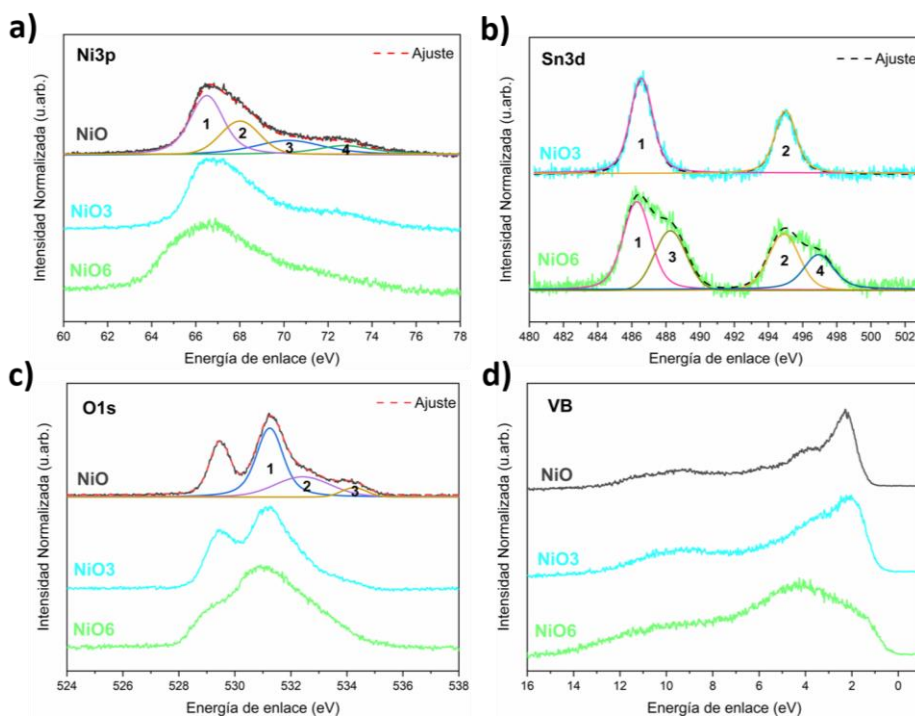


Figura 6.23. Espectros de XPS correspondientes a los niveles a) Ni 3p, b) Sn 3d, c) O 1s y d) Banda de valencia.

Los espectros correspondientes al Ni 3p para las tres muestras analizadas recogidos en la Figura 6.23.a) están formados por una banda ancha comprendida entre 62 y 76 eV. Los espectros para las tres muestras presentan características similares, mostrando solo variaciones en la intensidad relativa de la señal de XPS. La deconvolución realizada para todos los espectros, muestra que la señal de XPS está formada por cuatro bandas señalizadas en los espectros como 1, 2, 3 y 4, similares a las observadas previamente en capítulos anteriores. Las bandas denominadas como 1 y 2 están centradas en energías próximas a 66 y 68 eV respectivamente, pudiéndose asignar a los niveles Ni3p_{3/2} y Ni3p_{1/2} correspondientes al Ni²⁺ [103, 117, 118]. Por su parte, las bandas 3 y 4 centradas próximamente en 70 y 72 eV respectivamente, se

asignan al doblete $\text{Ni}3p_{3/2}$ y $\text{Ni}3p_{1/2}$ correspondientes al Ni^{3+} [103, 117, 118]. Los espectros confirman la presencia de una pequeña concentración de Ni^{3+} en todos los casos, mostrando diferentes ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ en función de la muestra analizada. Mediante el análisis de los espectros de XPS se han estimado los valores de la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ encontrándose próximos a 0.54 en el caso de las muestras NiO y NiO3 y siendo de 0.21 para el caso de a muestra NiO6.

Los espectros correspondientes al Sn 3d se encuentran representados en la Figura 6.23.b). En ellos se pueden observar diferencias significativas en función de la muestra analizada. Para el caso de la muestra NiO3 se puede observar como el espectro está formado por dos picos centrados en 486.5 y 495 eV denominados como 1 y 2 respectivamente. Este doblete corresponde al desdoblamiento que sufren los orbitales d debido al acoplamiento espín-órbita, correspondiendo el pico de menor energía al $\text{Sn}3d_{5/2}$ y el de mayor energía al $\text{Sn}3d_{3/2}$ [103, 192]. En el caso de la muestra NiO6 aparte de los picos centrados en 486.5 y 495 eV denominados como 1 y 2 respectivamente, se pueden observar otras dos contribuciones denominadas como 3 y 4 con una intensidad relativa levemente inferior centrados en 488 y 496.5 eV respectivamente. Comparando ambos espectros, se puede confirmar que las contribuciones de menor energía corresponden a la presencia de Sn^{2+} y las contribuciones de mayor energía, observadas sólo en la muestra NiO6 corresponden a la presencia de Sn^{4+} . Tal y como se ha estudiado en capítulos anteriores, la presencia de Sn con estados de oxidación +2 y +4 condiciona de manera directa la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. En este caso, las muestras NiO y NiO6 muestran una relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ muy similar, ya que tal y como se ha discutido en capítulos anteriores, la incorporación de Sn^{2+} , no debería alterar la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ya que el Sn^{2+} y el Ni^{2+} son cationes isovalentes. Sin embargo, se puede observar que la presencia de Sn^{4+} conduce a una disminución de la relación de $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, lo que podría indicar un menor número de vacantes de Ni, y por lo tanto una menor concentración de Ni^{3+} , ya que este se formaba, para mantener la neutralidad de carga como consecuencia de la presencia de vacantes de níquel.

La Figura 6.23.c) muestra los espectros correspondientes al nivel O 1s para las tres muestras investigadas. Cabe destacar que la contribución próxima a 529 eV presente con mayor o menor intensidad relativa en todas las muestras,

corresponde al O proveniente de la cinta de grafito [103] donde se depositaron las nanopartículas, por lo que esa señal no se tendrá en cuenta a la hora de describir la señal de XPS del O 1s. La deconvolución llevada a cabo en los espectros de XPS revela que la señal total está formada por tres contribuciones centradas en 531.2, 532.4 y 534.3 eV, siendo la predominante en los tres casos la contribución centrada en 531.2 eV. La contribución de menor energía se encuentra relacionada con el O^{2-} en el NiO [14, 103]. Las otras dos contribuciones, centradas en 532.4 y 534.3 eV se asocian de manera general a la presencia de oxígenos superficiales y oxígeno adsorbido en la superficie [14, 103]. Estas dos últimas contribuciones, presentan una mayor intensidad relativa en la muestra NiO6, correspondiendo esta con la muestra en la que se observaba la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} .

Finalmente se ha llevado a cabo el análisis de la banda de valencia para las tres muestras, mostrando todas ellas dos contribuciones principales próximas a 2 y 4 eV. La primera de ellas se atribuye a los estados Ni 3d y la de mayor energía a los estados O 2p [120]. Se puede observar como la contribución próxima a los 2 eV predomina para las muestras NiO y NiO3, mientras que la contribución próxima a los 4 eV predomina en la muestra NiO6. Además, se ha calculado la diferencia energética entre el nivel de Fermi y el máximo de la banda de valencia, encontrándose esta próxima a valores de 1.5, 1.1 y 0.6 eV para las muestras NiO, NiO3 y NiO6 respectivamente, lo que indica que la presencia de Sn conduce a un mayor carácter tipo p, hecho que también ha podido observarse en las muestras analizadas en el capítulo 4.

6.5. Caracterización magnética de los óxidos NiOX

Las medidas magnéticas se han llevado a cabo empleando un magnetómetro SQUID, midiendo los ciclos de histéresis tanto a temperatura ambiente (298 K) como a 5K. Las Figuras 6.24.a) y 6.24.b) muestran los ciclos de histéresis obtenidos para las muestras NiO, NiO6 y NiO30 medidos a 298 y 5 K respectivamente.

Para todos los casos se observan ciclos de histéresis simétricos con respecto al origen, indicando que no existe efecto *exchange-bias*, normalmente atribuido

6. Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal

a la presencia de fases ferromagnéticas y antiferromagnéticas, como pueden ser Ni y NiO, respectivamente [239]. Además, se puede observar cómo no se llega a alcanzar la magnetización de saturación incluso para valores de campo de 50000 Oe.

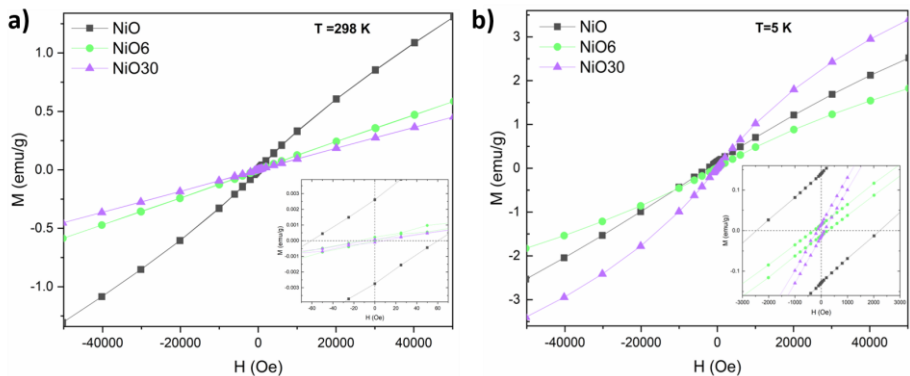


Figura 6.24. Ciclos de histéresis para las muestras NiO, NiO6 y NiO30 adquiridos a) a 298 K y b) 5 K.

La Tabla 6.9 recoge los valores del campo coercitivo (H_C) de las muestras analizadas obtenidos en los ciclos de histéresis medidos a 298 y 5 K respectivamente.

Tabla 6.9. Valores de coercitividad obtenidos tras los ciclos de histéresis medidos a 298 K y 5 K para las muestras NiO, NiO6 y NiO30.

	298 K	5 K
Muestra	Hc (Oe)	Hc (Oe)
NiO	60	2236
NiO6	15	250
NiO30	9	121

A la vista de los resultados recogidos en la Tabla 6.9 se puede observar como los valores de coercitividad para las muestras medidas a 5 K son bastante

superiores a las medidas a temperatura ambiente, encontrando para el caso de la muestra NiO un valor muy elevado superior a los 2000 Oe. Además, se puede observar a ambas temperaturas como los valores de coercitividad disminuyen con el aumento de la concentración de Sn.

6.6 Estudio de las propiedades ópticas de los óxidos NiOX

Al igual que en los capítulos anteriores, el estudio de las propiedades ópticas se ha llevado a cabo mediante dos técnicas distintas, CL y PL, con el fin de estudiar las diferencias producidas en las recombinaciones radiativas como consecuencia del empleo de distintas fuentes de excitación. Factores tales como la morfología, la composición y el tamaño de las estructuras sintetizadas en este capítulo, pueden modificar la estructura de defectos, y por lo tanto la señal luminiscente observada.

6.6.1. Catodoluminiscencia

Tal y como se ha descrito en capítulos anteriores, la señal luminiscente del NiO es muy débil, siendo menor aún en las nanoestructuras, por lo que la CCD empleada en la adquisición de espectros de CL mostrados en anteriores capítulos, no tiene la sensibilidad suficiente para la adquisición de los espectros de las nanoestructuras. Por ello, ha sido necesario emplear un sistema compuesto por una guía de luz que recoge la señal óptica del microscopio, un monocromador Oriel Cornerstone 1/4m y un fotomultiplicador Hamamatsu R928 en modo conteo de fotones. La Figura 6.25 muestra los espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente para las muestras NiO, NiO₆ y NiO₃₀, siendo estas las muestras más representativas dentro del rango de composición estudiado en este capítulo. Para la adquisición de los espectros, ha sido necesario emplear dos redes distintas, una que presenta mayor sensibilidad en el VIS (1200 líneas/mm) y otra con mayor sensibilidad en el IR (600 líneas/mm). En el primero de los casos se han adquirido espectros entre 300 y 520 nm (4.13 y 2.4 eV), y en el segundo caso en el rango comprendido entre 550 y 950 nm (2.25 y 1.3 eV), por este motivo la representación de los espectros

se ha llevado a cabo superponiendo cada uno de los espectros adquiridos en las dos regiones mencionadas anteriormente.

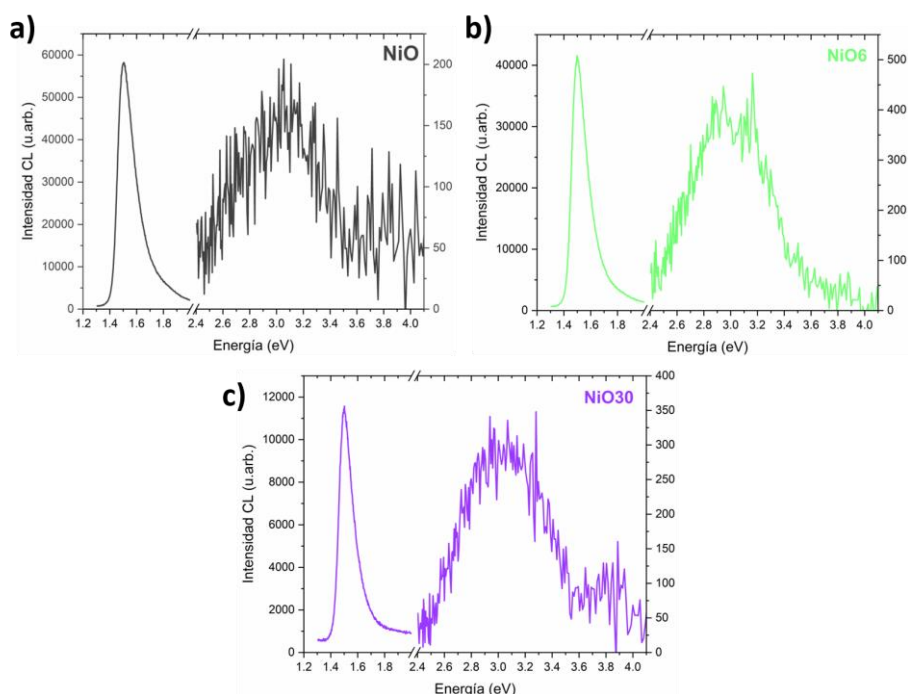


Figura 6.25. Espectros de CL adquiridos a temperatura ambiente mediante conteo de fotones para las muestras a) NiO, b) NiO6 y c) NiO30.

Para las tres muestras analizadas en este capítulo se pueden observar dos contribuciones claras, la primera de ellas en el rango IR cercano, y la segunda de ellas en la región UV. La contribución observada en el rango IR cercano, está centrada en 1.5 eV para los tres casos y disminuye su intensidad total de manera gradual con el aumento en la concentración de Sn. La señal luminiscente observada en la región UV, es una contribución ancha y de muy baja intensidad centrada en torno a 3 eV.

6.6.2. Fotoluminiscencia

Los espectros de PL han sido adquiridos empleando un filtro que reduce la potencia del láser UV en un factor de 1/10, con el fin de evitar posibles daños térmicos sobre las nanoestructuras. Además, debido a la baja señal luminiscente

que presenta el NiO, menor aún en el caso de nanoestructuras, ha sido necesario un tiempo de adquisición próximo a 1 hora.

La Figura 6.26 muestra los espectros de PL medidos para el óxido puro NiO y las muestras que presentan Sn.

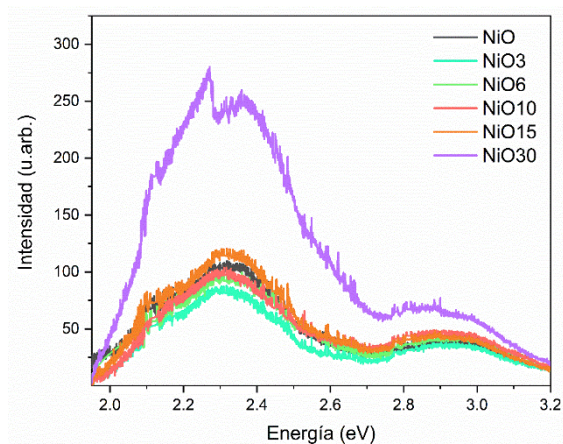


Figura 6.26. Espectros de PL adquiridos mediante el empleo de un láser UV para las muestras NiOX.

Tal y como se ha comentado previamente, se puede observar como la señal luminiscente del NiO es bastante débil, observando sólo en el caso de la muestra con un mayor contenido en Sn (NiO30), como la señal total de PL llega a ser casi 3 veces mayor que la señal de referencia (NiO), lo que puede asociarse a una mayor presencia de SnO_2 . Para muestras intermedias, no se aprecian variaciones considerables de la señal de PL. Los espectros de estas muestras NiOX muestran una emisión ancha y compleja centrada en 2.36 eV que predomina en todos los espectros. Otra emisión a mayores energías centrada en 2.87 eV puede observarse para todas las muestras, si bien con una menor intensidad relativa en comparación con el resto de las emisiones. Finalmente, se puede observar un hombro a menores energías próximas a 2.1 eV que se puede observar en todas las muestras estudiadas en este apartado.

6.7. Discusión de resultados

El estudio de nanoestructuras de NiO ha despertado un gran interés en las últimas décadas debido a sus prometedoras aplicaciones en supercapacitores [26, 37, 40], fotocátalisis [15, 240, 241] o dispositivos electrocrómicos [26, 242], entre otros. De ahí el creciente interés por el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y su correlación con dichas aplicaciones. Tal y como se discutió en el capítulo 3, es importante elegir un método de síntesis adecuado que permita controlar el tamaño, la cristalinidad, y la morfología entre otros aspectos, ya que juegan un papel fundamental en las aplicaciones. Además de variar las dimensiones y morfología de las nanoestructuras, otra forma de modificar sus propiedades fisicoquímicas es mediante la incorporación de dopantes de forma controlada. Esta incorporación puede, además, incrementar y/o mejorar el número de aplicaciones tecnológicas [22, 241, 243]. Algunos de los dopantes más ampliamente estudiados en el caso del NiO son el Sn, Co o Li, pudiendo llegar a mejorar muchas de sus propiedades [21, 56, 227]. Por ejemplo, estructuras de NiO dopadas con Sn, están despertando mucho interés recientemente debido a su mejora en la respuesta de gases nocivos, tales como CO, CO₂ o NO entre otros. B. Y. Kim *et al.* demostraron como microesferas de NiO dopadas con Sn presentan no sólo una elevada respuesta a varios gases sino también una alta selectividad al xileno comparado con las microesferas puras de NiO [22], poniendo de manifiesto como la morfología de las nanoestructuras sintetizadas puede determinar la respuesta de muchas de las aplicaciones en las que se emplea este material. Por su parte, Y.J. Mai *et al.*, estudiaron la influencia del dopado con Co en nanoplacas de NiO para su aplicación como ánodo en baterías de Li, observando como la capacidad de retención de las muestras dopadas mejora en un factor de 1.7 en comparación con las muestras puras [56].

Bien es verdad, que comprender los mecanismos que se encuentran detrás de todas las aplicaciones mencionadas anteriormente, requiere de una caracterización profunda y detallada de los materiales, siendo difícil en el caso del NiO, por ejemplo, encontrar un análisis detallado de los modos vibracionales que componen la señal Raman, o de medidas electrónicas en superficie entre otros aspectos.

En este capítulo se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización morfológica, estructural y composicional de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn, así como de los hidróxidos de níquel obtenidos tras la síntesis hidrotermal. El método de síntesis empleado ha permitido obtener nanoestructuras con distintas morfologías, correspondiendo estas a las distintas fases observadas mediante difracción de rayos X, todas ellas en la escala nanométrica. Además de nanopartículas, sintetizadas en mayor concentración, en este caso también se obtienen nanobarras. Cabe destacar, que la obtención de nanobarras o estructuras alargadas empleando estas condiciones de síntesis no son muy habituales. Los análisis de EDS tanto para los hidróxidos precursores como para los óxidos obtenidos tras los distintos tratamientos térmicos, ponen de manifiesto que el método hidrotermal permite la incorporación de Sn de manera homogénea, mostrando una tendencia creciente en el contenido de Sn según se incrementa su contenido en las muestras.

Es bien sabido que las condiciones experimentales influyen de manera directa en la morfología, tamaño o área superficial de las nanopartículas, tal y como ha sido reportado anteriormente en otros óxidos semiconductores [83]. En este caso, se ha llevado a cabo la caracterización estructural tanto del material precursor, denominado como NiHT como de los óxidos obtenidos tras los distintos tratamientos térmicos (NiOX). Un mayor conocimiento del material precursor nos permitirá comprender mejor los procesos mediante los que se generan las nanoestructuras de NiO. En el primero de los casos (NiHT), se puede observar como la muestra sin Sn presenta un carácter monofásico cuyos máximos de difracción se pueden indexar con la fase β -Ni(OH)₂, siendo este el hidróxido más estable bajo las condiciones de síntesis empleadas [244]. Sin embargo, la incorporación de Sn provoca la aparición de tres fases nuevas. La primera de ellas ha sido indexada al mineral Jamborita, o lo que es lo mismo la fase α -Ni(OH)₂. Esta fase puede describirse como láminas de β -Ni(OH)₂ orientadas paralelas al plano a-b cristalográfico, que contienen moléculas de agua intercaladas, y en las que el Ni presenta un estado de oxidación mixto entre +2 y +3 [234]. La presencia de esta fase puede estar directamente atribuida a la sustitución del Ni²⁺ por Sn⁴⁺ si nos fijamos en sus radios iónicos. Los radios iónicos para los cationes Ni²⁺, Ni³⁺, Sn⁴⁺ en coordinación octaédrica y configuración de alto espín son 0.69 Å, 0.56 Å y 0.69 Å respectivamente [188].

A la vista de estos datos, es de esperar que al introducir Sn en la red de la fase β -Ni(OH)₂, los cationes Sn⁴⁺ sustituyan a los de Ni²⁺ debido a que ambos tienen el mismo radio iónico. La sustitución de cationes de Ni²⁺ por Sn⁴⁺, conlleva un desequilibrio de cargas que debe ser compensado para alcanzar la neutralidad, por ello, algunos cationes de Ni²⁺ pueden oxidarse a Ni³⁺ generando diferentes defectos como vacantes de Ni y/o de oxígeno, así como intersticiales, tal y como se ha detallado en los capítulos anteriores. Por lo tanto, la presencia de los máximos de difracción correspondientes a la Jamborita se debe en parte a que a medida que se incrementa la concentración de Sn y por tanto de Sn²⁺ y/o Sn⁴⁺, se puede incrementar también el número de cationes Ni³⁺ para mantener la neutralidad, siendo en estas condiciones más estable la fase α -Ni(OH)₂ [244]. Sin embargo, también habría que tener en cuenta factores tales como el número de moléculas de agua intercaladas entre láminas de la fase β -Ni(OH)₂, que conllevan la formación del polimorfo α -Ni(OH)₂.

Este hecho ha sido también demostrado previamente por otros autores, confirmando la sustitución de los cationes Ni²⁺ por Sn⁴⁺. Sin embargo, cuando la concentración de Sn alcanza el 15% atómico nominal empieza a aparecer una débil contribución correspondiente al plano (110) del SnO₂, demostrando que con esa cantidad nominal del dopante (11 % atómico experimental) se excede el máximo de la sustitución sólida para la serie de muestras NiHT, lo que puede relacionarse con el límite de solubilidad de Sn en el hidróxido de níquel, que en nuestro caso estaría entre el 6 y el 11 % atómico. A partir de esa concentración, se observa como los máximos correspondientes a la fase SnO₂ rutilo empiezan a aumentar gradualmente a medida que crece el porcentaje de Sn, hasta alcanzar su máxima intensidad cuando el contenido en estaño es del 30 % atómico nominal. La tercera fase observada en los difractogramas, cuya intensidad relativa aumenta con el aumento en la concentración de Sn, puede atribuirse a una débil presencia de Sn metálico en las muestras. Hay que recordar que el precursor escogido para el proceso de dopado fue el SnCl₂·2H₂O, en esta sal el catión se encuentra con estado de oxidación +2, por lo que *a priori* no debería detectarse ninguna contribución de Sn metálico. Sin embargo, es bien conocido que el Sn²⁺ en ciertas condiciones puede sufrir reacciones de dismutación [245]. En este caso, las condiciones básicas en la que se ha trabajado durante el proceso de síntesis, necesarias para la formación de los hidróxidos precursores,

ha favorecido la reacción de dismutación del Sn^{2+} , en la que el mismo catión se oxida y se reduce simultáneamente dando lugar a Sn^{4+} y Sn^0 , con la consecuente formación de SnO_2 y Sn metálico respectivamente. Además, este hecho ha sido confirmado *in situ* durante la síntesis, ya que la adición del precursor de Sn genera unas partículas negras que podrían corresponder al Sn metálico.

Por otra parte, una vez realizados los tratamientos térmicos de las muestras NiHT tanto de la pura como de las dopadas, se ha observado mediante difracción de rayos X como las únicas muestras monofásicas son las de NiO y NiO₃, pudiéndose indexar todos los máximos de difracción a la estructura cúbica del NiO, no observando ninguna contribución de los hidróxidos precursores, estables sólo a bajas temperaturas. Sin embargo, en las muestras NiO6 y NiO10 sigue apareciendo una débil contribución del Sn metálico, aun habiendo sido tratadas a 450 °C. Este Sn metálico sólo se oxida completamente al tratar las muestras a 650 °C, pero conlleva la segregación de fases SnO_2/NiO incluso con un contenido bajo en Sn. Un alto contenido en Sn, como es el caso de las muestras NiO15 y NiO30 provoca la segregación de fases tras el tratamiento realizado a 450 °C durante 2 horas. A la vista de los resultados obtenidos, se pone de manifiesto que para la obtención de nanoestructuras de NiO dopadas con Sn, es fundamental el control de dos parámetros esenciales: el porcentaje de dopante y la temperatura del tratamiento térmico posterior a la síntesis hidrotermal. De esta manera, se pueden controlar con total precisión las fases presentes, así como la morfología en cada una de las muestras, jugando tanto con la temperatura como con el porcentaje de Sn. De esta manera se pueden sintetizar con un preciso control, estructuras p-n (NiO-SnO_2), que tal y como se ha descrito en la introducción, tienen una gran relevancia en diversas aplicaciones. Además, tal y como se ha observado tanto en la forma de los máximos de difracción como en el tamaño promedio de los cristales calculado que conforman las nanoestructuras, la incorporación de Sn provoca una disminución del tamaño de dominio cristalino promedio de las nanopartículas.

Un posible mecanismo que justifique la disminución de tamaño en las nanopartículas de NiO como consecuencia de la incorporación de dopante, podría estar relacionado con procesos cinéticos durante el crecimiento. Es decir, podría ocurrir que las nanoestructuras de SnO_2 crecieran antes que las de NiO,

debido a una mayor cinética de reacción o a una mayor reactividad debido a la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} , y de esta forma, evitar la formación de nanoestructuras de NiO de mayores dimensiones tal y como han descrito diversos autores.

Z. Wang *et al.* estudiaron la influencia de propiedades de sensado en microesferas de NiO dopadas con Sn, observando al igual que en este caso, que la incorporación de Sn en la red de NiO, conlleva una disminución de tamaño de partícula, debido a que el Sn evita que los cristales de NiO crezcan y se combinen para dar nanocristales de mayores dimensiones [21]. Además, en este caso, observan una disminución de los parámetros reticulares con la incorporación de dopante, atribuido a la directa sustitución del Ni^{2+} por el Sn^{4+} . En nuestro caso, los débiles cambios observados en los parámetros reticulares no siguen una tendencia clara con la incorporación del dopante, aunque sí es cierto que la muestra con mayor contenido en Sn es la que presenta menores parámetros de red. Dichas diferencias, se atribuyen a la acomodación de los cationes en la red debido a la sustitución de Ni^{2+} por Sn^{4+} , así como a la presencia de Ni^{3+} que ha sido confirmada mediante XPS. Además, en el estudio de las microesferas de NiO dopadas se introduce hasta un 13% atómico nominal de Sn, no llegando a observar segregación de fases [21]. Uno de los factores más importantes en el proceso de una síntesis hidrotermal, es el papel que desempeña la presión, haciendo en nuestro caso que la segregación de fases llegue a darse a concentraciones de dopante inferiores que si se hubieran empleado otras rutas de síntesis. Diversos autores han observado una disminución en el tamaño de partícula con la incorporación de dopantes tanto en NiO como en otros óxidos semiconductores. Por ejemplo P. M. Ponnusamy *et al.* estudiaron la influencia de la incorporación de Fe en nanopartículas de NiO sintetizadas mediante un método de química suave en las propiedades estructurales y magnéticas del NiO [246]. En este caso se observaba como la muestra Fe-NiO tenía un tamaño de partícula inferior a la de la muestra pura de NiO, atribuyendo dicha disminución a que la presencia de Fe^{3+} aumenta el número de puntos de nucleación al incorporarse en las nanopartículas de NiO. Este hecho ha sido observado en otros óxidos semiconductores tales como el ZnO. Por ejemplo T. Ratana *et al.* observaron como al incrementar el porcentaje de Al en ZnO, se produce una clara disminución del tamaño de partícula, atribuido a que la sustitución de Zn por Al genera una fuerza de retardo dentro de la estructura wurtzita opuesta a la fuerza impulsora del crecimiento de grano,

viéndose este último inhibido por la incorporación del dopante [247]. La presencia de Sn en la red del NiO así como su posible incorporación en distintos entornos de coordinación, podrían provocar situaciones similares a las descritas previamente, que favorezcan la inhibición del crecimiento de los granos de NiO.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de XRD, están en acuerdo con el análisis llevado a cabo con las imágenes de HRTEM. Además, gracias a esta técnica ha sido posible atribuir cada una de las morfologías observadas a bajos aumentos, con las correspondientes fases observadas en los difractogramas de Rayos X. La formación de nanobarras de SnO₂ dopadas con Ni, podría explicar la disminución del tamaño de partícula de NiO observado anteriormente, ya que la formación de dichas estructuras alargadas evitaría la formación de cristales de NiO de mayores dimensiones. Aunque es fácil encontrar trabajos relacionados con el crecimiento de estructuras alargadas de SnO₂ crecidas mediante métodos físicos como *Vapor-Solid* [46, 171, 232], estas estructuras no son tan comunes cuando se emplean métodos químicos, obteniéndose sólo con el empleo de sustratos o plantillas de crecimiento que fuercen el crecimiento anisótropo [88, 248]. Cabe destacar que en nuestro caso la síntesis HT de SnO₂ sin dopar da lugar a nanopartículas homogéneas, no observándose en ese caso la formación de ninguna estructura alargada [83], lo que pone de manifiesto que sólo mediante la presencia de ambos (óxidos) precursores de Ni y Sn (NiO y SnO₂) se consiguen dichas estructuras, promoviéndose condiciones que favorecen el crecimiento de nanobarras.

Diversos autores [81, 249, 250] han descrito el crecimiento de nanoestructuras de SnO₂ dopado con distintos elementos empleando un método HT, no encontrando en ningún caso morfologías alargadas similares a las observadas en este trabajo, poniendo una vez más de manifiesto la novedad de los resultados y la relevancia de los parámetros experimentales empleados en este trabajo.

Los espectros Raman también confirman los resultados analizados mediante XRD, observándose modos correspondientes a las fases β -Ni(OH)₂, α -Ni(OH)₂ y SnO₂ tipo rutilo en las muestras correspondientes a los hidróxidos (NiHT), y modos correspondientes a las fases NiO y SnO₂ en el caso de los óxidos finales

(NiOX). Sin embargo, se han observado diferencias significativas en los espectros tanto de los hidróxidos como de los óxidos en función del láser empleado durante las medidas, tal y como ocurría en las muestras analizadas en el capítulo 3.

En el caso de los hidróxidos, con ambos láseres, se observan modos correspondientes a los dos polimorfos del Ni(OH)_2 , así como modos correspondientes a la presencia de Sn. Si comparamos el espectro para la muestra pura (NiHT) adquirido con cada uno de los láseres empleados se puede observar como para en el caso del espectro adquirido con el láser VIS, aparecen modos correspondientes sólo al polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, mientras que para el caso del espectro adquirido con el láser UV, aunque la intensidad relativa de los modos correspondientes al $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ es predominante, se pueden observar débiles contribuciones correspondientes al $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Este hecho puede deberse a la diferente excitación correspondiente al láser empleado, ya que los modos vibracionales de las muestras investigadas en este capítulo son muy sensibles a la energía de excitación empleada para la adquisición de los espectros.

Los principales modos Raman correspondientes al polimorfo $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ que se encuentran centrados en 312, 445 y 3577 cm^{-1} se pueden atribuir a los modos de red E_g (312 cm^{-1}) y A_{1g} (445 cm^{-1}), mientras que el modo centrado en 3577 cm^{-1} se encuentra relacionado con el *stretching* del modo A_{1g} correspondiente a enlaces O-H [234]. Por el contrario, los modos asignados al polimorfo $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ que se observan independientemente del láser empleado se encuentran centrados en torno a 470, 700, 995, 1044, y 3638 cm^{-1} para todos los casos. Tal y como se ha comentado previamente, la estructura de este polimorfo puede ser descrita como una estructura de láminas de $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ hidratadas, por consiguiente, esta estructura presenta un mayor desorden, lo cual no debería implicar cambios muy significativos en el espectro Raman, ya que dicho desorden proviene solo de una elongación de la celda unidad, y no un cambio en el sistema cristalino. En los trabajos de C. Johnston *et al.* se describe que a pesar de no existir cambios en el sistema cristalino, algunos grupos hidroxilo provenientes del Ni(OH)_2 pueden verse limitados en el polimorfo α debido a los enlaces de hidrógeno que estos forman con las moléculas de agua

intercaladas [237]. Este hecho puede confirmarse por la presencia de una banda ancha en la región de 3600 cm^{-1} , cuyo origen ha sido atribuido a la interacción de los grupos OH con las moléculas de agua. Sin embargo, los modos observados a 700 , 995 y 1044 cm^{-1} , que han sido asignados al polimorfo α , no se pueden relacionar directamente con los modos vibracionales característicos de la estructura laminar de este hidróxido, ya que el $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ puro, no presenta modos próximos a esas frecuencias. Por lo tanto, el único origen posible que justifique la presencia de esos modos tiene que estar directamente relacionado con las moléculas intercaladas entre las láminas del polimorfo α . Diversos autores asignan dichos modos a las vibraciones correspondientes a iones nitrato intercalados entre las láminas cuando se emplea como precursor $\text{Ni(NO}_3)_2$ [251, 252].

En cuanto a los espectros adquiridos en el caso de los hidróxidos con Sn, se puede observar como el incremento de Sn conlleva la aparición de nuevos modos relacionados con el dopante, y la consecuente disminución de la intensidad relativa de los modos correspondientes a los polimorfos de Ni(OH)_2 hasta casi su completa desaparición para las muestras NiHT15 y NiHT30. Además, se puede observar cómo los modos correspondientes al polimorfo α centrados en 700 , 995 y 1044 cm^{-1} disminuyen su intensidad relativa con el incremento de Sn, estando de acuerdo con la presencia de grupos nitratos intercalados entre láminas ya que un incremento de Sn conlleva un menor número de grupos nitrato. En el caso de los modos relacionados con la presencia de Sn, aparecen dos máximos centrados en 576 y 624 cm^{-1} . El primero de ellos, denominado como modo S1 presenta una mayor intensidad relativa en los espectros adquiridos con el láser VIS y aparece en todos los espectros de las muestras que tienen Sn independientemente del contenido de este. Diéguez *et al.* estudiaron el espectro Raman completo de nanopartículas de SnO_2 observando modos adicionales a los clásicos previamente reportados, como consecuencia de la relajación de las reglas de selección promovida por una disminución del tamaño de partícula [253]. Concretamente estudiaron la región comprendida entre 475 y 775 cm^{-1} , observando distintas contribuciones no observadas previamente, una de ellas centrada en 576 cm^{-1} , al igual que la observada en los espectros aquí mostrados. Además, a diferencia de lo aquí observado, estudian la evolución de dicha banda en función del tamaño de

partícula observando que un incremento del tamaño de partícula conlleva una disminución de la intensidad relativa de la banda, cuyo origen está relacionado con la presencia de entornos locales de SnO_2 no estequiométricos, en los que existe una elevada deficiencia de oxígeno. K. Vijayarangamuthu *et al.*, relacionan más concretamente esta banda con la presencia de SnO_2 amorfo altamente hidratado [191], siendo este el modo Raman predominante en el espectro incluso tras haber realizado tratamientos térmicos a 400 °C. En nuestro caso, la presencia de SnO_2 hidratado es consistente con lo discutido anteriormente, ya que la presencia de $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ conllevaría un elevado número de moléculas de agua intercaladas entre las láminas. Finalmente, la contribución centrada en 624 cm^{-1} , observada mediante el empleo de ambos láseres, y más notable en las muestras que contienen mayor porcentaje de Sn, se atribuye al modo A_{1g} del SnO_2 (638 cm^{-1}), relacionado con un movimiento de elongación-compresión del enlace Sn-O perpendicular al eje c en el que los aniones de O son los que se mueven respecto a los cationes Sn, tal y como se ha comentado previamente [190, 253]. La diferencia en el desplazamiento Raman en comparación con los valores publicados en la literatura científica, se puede relacionar con el reducido tamaño de partícula de las muestras descritas en este trabajo. Es bien sabido que una disminución del tamaño de partícula (normalmente con dimensiones de en torno a 5 nm) conlleva, entre otros factores, un desplazamiento a menores frecuencias de los modos de vibración [253, 254], lo que explicaría la posición del modo A_{1g} en nuestro caso.

En el caso de los espectros adquiridos para los óxidos (NiOX), se puede observar como todos los modos pueden asignarse a la estructura cúbica característica del NiO, no apareciendo restos de hidróxidos, precursores, ni Sn metálico u otros compuestos basados en Sn-O. Sin embargo, una vez más pueden observarse diferencias en la señal Raman en función del láser empleado. Si comparamos los espectros Raman adquiridos con el láser VIS de las nanoestructuras obtenidas en este capítulo con aquellos mostrados en el capítulo 4, se puede observar una diferencia muy significativa, que es la desaparición completa del modo asignado al 2M. Hay que recordar que este modo, era el predominante para las muestras cerámicas estudiadas en los anteriores capítulos, sin embargo, su desaparición en las muestras que presentan un carácter nanométrico podría estar relacionado con efectos de tamaño. Este

hecho observado en nuestro trabajo concuerda con lo observado por N. Mironova *et al.* [159] en el estudio mediante espectroscopía Raman de NiO nanométrico. En dicho trabajo se observa la evolución de los espectros Raman en función del tamaño de grano, variando este entre 1500 y 100 nm y observando como para partículas de NiO con un tamaño de 100 nm, se produce la total desaparición del modo 2M, atribuyendo dicha desaparición a una disminución de la correlación de espín antiferromagnético que conduce a una transición antiferromagnética-paramagnética en NiO nanométrico. Por su parte, Cazzanelli *et al.* observaron que la intensidad del modo 2M decrece drásticamente cuando se incorporan iones de magnesio en la red del NiO debido a una disminución de la simetría local del Ni^{2+} [255], por lo que no sólo el tamaño de grano sino la presencia de defectos o reducción de la estequiometría son factores que deberían tenerse en cuenta a la hora de explicar la desaparición del modo vibracional 2M. Por otra parte, y a diferencia de los espectros adquiridos con el láser UV, se observan otras tres contribuciones de baja intensidad en el rango comprendido entre 300 y 800 cm^{-1} . La primera de ellas, centrada en 352 cm^{-1} no corresponde a ningún modo descrito previamente para el NiO, y tampoco puede estar relacionado con la incorporación de Sn ya que también aparece en la muestra pura, por lo que su origen podría estar relacionado con la presencia de restos de los polimorfos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, que en este caso pueden ser detectados debido a la energía de excitación empleada. La segunda contribución centrada en 622 cm^{-1} sólo aparece en el caso de las muestras dopadas y ha sido observada también en los hidróxidos precursores, pudiéndose asignar al modo A_{1g} del SnO_2 [253]. Finalmente, la tercera contribución, próxima a 700 cm^{-1} aparece en todas las muestras, aunque con mayor intensidad en el caso de las dopadas, y se encuentra asociado al modo TO+LO característico del NiO [159], que tal y como ocurría en los espectros adquiridos con el láser UV, se ve favorecido por la presencia de Sn. Además, en este caso también se puede observar como en la región comprendida entre 900 y 1300 cm^{-1} aparece el modo 2LO del NiO, teniendo una intensidad relativa mayor en el caso de las muestras con Sn.

En el caso de los espectros adquiridos con el láser UV, se observa como para la muestra sin dopar, aparecen máximos anchos próximos a 544 y 1061 cm^{-1} correspondiendo estos a los modos LO y 2LO respectivamente, atribuidos al

stretching correspondiente al enlace Ni-O [161]. Sólo mediante la incorporación de Sn, se puede observar una débil contribución de los modos transversales (700 y 880 cm^{-1}), que se ve favorecida por la presencia del dopante.

Existen diversos trabajos de NiO dopado con Sn que recogen espectros Raman muy similares a los aquí mostrados, sin embargo, en general no se estudia la ausencia de modos transversales en los espectros, o la influencia del dopado en la aparición de estos. Dicha ausencia o disminución de los modos transversales podría estar relacionada con el reducido tamaño de partícula. En el trabajo de Mironova *et al.* descrito previamente, también se observa que a medida que disminuye el tamaño de grano la intensidad relativa de los modos disminuye, siendo predominante sólo el modo centrado en 1061 cm^{-1} que corresponde con el modo 2LO [159], comportamiento similar al observado en nuestro trabajo. Tal y como se ha demostrado mediante difracción de rayos X y TEM, a medida que aumenta el contenido en Sn, se produce una disminución del tamaño de partícula, por lo que esto debería conllevar una disminución en la intensidad relativa de los modos vibracionales tal y como observó Mironova *et al.* Sin embargo, en las muestras investigadas en este trabajo se puede observar cómo los espectros correspondientes a las muestras dopadas presentan una mayor definición en los modos vibracionales, lo cual podría estar relacionado con la presencia directa de Sn así como al diferente tratamiento térmico realizado sobre los hidróxidos, que conlleva una mejor calidad cristalina en el caso de las muestras que contienen Sn.

Otra de las características más destacables de los espectros, es el pronunciado desplazamiento a mayores frecuencias que se observa en los modos longitudinales con la incorporación de Sn, llegando a ser de hasta 25 cm^{-1} . Es bien sabido que una disminución del tamaño de partícula conlleva un desplazamiento a menores frecuencias de los modos vibracionales como consecuencia de efectos de confinamiento y relajación de la superficie [254, 256]. Sin embargo, en los espectros mostrados, se observa el comportamiento opuesto, poniendo de manifiesto la gran influencia de la incorporación de Sn en la red del NiO. Spanier *et al.* demostraron que para nanopartículas de CeO_2 [254] el desplazamiento a mayores frecuencias de los modos Raman persiste

incluso cuando el tamaño de grano disminuye lo cual confirma que el tamaño de grano no es el factor determinante para explicar los desplazamientos de los modos Raman. Diversos autores han observado un desplazamiento similar al observado en nuestro trabajo, atribuyéndolo de manera general a una fuerte dependencia de los modos longitudinales del NiO con la incorporación de Sn. Por ejemplo, D. Varshney *et al.* [202], estudiaron el mismo comportamiento en nanopartículas de NiO dopadas con Sn, cuyos espectros Raman muestran un desplazamiento del modo LO a mayores frecuencias con el incremento de Sn. Estos autores, atribuyen dicho desplazamiento a que la sustitución de cationes Ni^{2+} por Sn^{4+} conduce a la generación de defectos para mantener la neutralidad de carga en el sistema, por lo que, con el incremento de Sn la concentración de defectos aumenta de manera gradual conduciendo a una disminución de los parámetros de red. La disminución de los parámetros de red, y por lo tanto del volumen de la celda, conlleva una disminución en promedio de la longitud de enlace con el consiguiente incremento de la constante de fuerza, lo que se traduce en una mejora de la frecuencia de vibración indicando un desplazamiento a mayores frecuencias en los modos Raman. Este hecho fue posteriormente estudiado por Z. Wang *et al* [21], observando el mismo desplazamiento de los modos Raman con la incorporación de Sn en la red de NiO. En nuestro caso, habría que tener en cuenta otros factores que han sido comentados previamente como la incorporación de Sn en distintos entornos de coordinación o con distintos estados de oxidación, ya que los parámetros de red experimentales calculados no mostraban una disminución del volumen de celda que pueda explicar el desplazamiento del modo vibracional LO observado para las muestras dopadas investigadas en este capítulo. Además, hay que recordar que dicho desplazamiento fue observado también en las muestras cerámicas investigadas en el capítulo 3, las cuáles no contenían Sn, por lo que, en nuestro caso, este desplazamiento podría estar relacionado en mayor grado por la presencia de defectos tales como vacantes de Ni, la presencia de Ni^{3+} , o tensiones generadas en la red del NiO debido a la incorporación de Sn.

Aparte de la caracterización estructural llevada a cabo, se han estudiado las propiedades texturales y electrónicas para los óxidos, observando de nuevo la gran influencia del Sn. La presencia de SnO_2 , junto al NiO, puede modificar los procesos de adsorción y por tanto los valores estimados para las

correspondientes áreas superficiales. Además, cuando el incremento de Sn es mayor, como es el caso de las muestras NiO15 y NiO30, aparte de la clara segregación de fases, se observa como aparece una gran concentración de nanobarras. Esta nueva morfología parece inhibir el número de posiciones libres donde el adsorbato pueda ser adsorbido, disminuyendo por lo tanto el valor del área superficial.

La característica más destacable de estas medidas, sin embargo, es el elevado valor de área superficial ($342 \text{ m}^2/\text{g}$) observado para la muestra NiO6, siendo justo esta la muestra intermedia en la que las barras no tienen mucha longitud y en el que el tamaño de partícula es próximo a 7 nm. En esta muestra comienza a observarse en los difractogramas la presencia de SnO_2 . Diversos autores han estudiado las propiedades texturales del NiO puro en función de la morfología, encontrando valores de área superficial, por ejemplo, de $136 \text{ m}^2/\text{g}$ en nanohilos de NiO [16], o de $194 \text{ m}^2/\text{g}$ en nanoláminas de NiO [16]. Tal y como se ha comentado al comienzo de la discusión de resultados, la incorporación de dopantes en la red del NiO puede modificar un gran número de propiedades, entre ellas los valores del área superficial. Por ejemplo, C. Gu *et al.* [20] en su trabajo, sintetizaron microesferas y microcubos de NiO/ SnO_2 encontrando valores de área superficial de $61.5 \text{ m}^2/\text{g}$ para el caso de las microesferas y $38.1 \text{ m}^2/\text{g}$ en el caso de los microcubos. Por su parte, B. Y. Kim *et al.* estudiaron el comportamiento como sensores de microesferas de NiO dopadas con Sn, que mostraban un valor de área superficial de $87.9 \text{ m}^2/\text{g}$ [22]. Los valores mostrados en este trabajo de investigación para la muestra NiO6 llegan a ser de incluso 9 veces más que algunos de los mencionados previamente, lo que hace a este material un candidato prometedor para aplicaciones en sensado de gases o catálisis entre otros.

Otro de los factores que podrían afectar a los valores de área superficial observados, es la presencia de Sn^{2+} y Sn^{4+} que ha sido confirmada por XPS. Estos resultados confirman que cuando el Sn se incorpora en pequeñas concentraciones, lo hace preferentemente con un estado de oxidación +2, mientras que mayores concentraciones de Sn conducen a la presencia Sn con estado de oxidación +2 y +4. Diversos autores han estudiado la incorporación de Sn^{2+} en diversos óxidos, empleando en la mayoría de los casos un método

hidrotermal, que estabiliza la presencia de Sn^{2+} en determinadas condiciones experimentales [257, 258]. Además, el empleo de un precursor en el que el estado de oxidación del metal es Sn^{2+} , tal y como ocurre en este caso en el que se ha empleado como precursor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, favorece que a bajas concentraciones se establezca dicho catión.

Aunque sólo se han realizado medidas de XPS en el caso del Sn 3d para las muestras NiO3 y NiO6, cabría esperar que el resto de las muestras siguieran la misma tendencia, mostrando que el Sn^{4+} es el estado de oxidación predominante para las muestras NiO10, NiO15 y NiO30 en las que se observaba claramente la segregación de SnO_2 confirmada por XRD y HRTEM. Además, el análisis llevado a cabo en la banda de valencia confirma que la incorporación de Sn conduce a un mayor carácter tipo p, lo que podría estar relacionado con la diferencia en la concentración de portadores como consecuencia de la incorporación de Sn con distintos estados de oxidación que afecta de manera directa a la relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. En efecto, se ha comprobado que la muestra NiO6 en la cual el Sn se incorpora como $2+$ y $4+$, presenta la menor relación $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, al contrario que lo observado en los capítulos anteriores. Esto implica, que, en estas nanoestructuras, habría que tener en cuenta la formación de otros defectos tales como intersticiales o vacantes de oxígeno para mantener la neutralidad de carga, ya que la presencia de vacantes de Ni implicaría una mayor concentración de Ni^{3+} , al contrario de lo observado en este caso. Además, un mecanismo basado en una compensación electrónica [22], también puede ser descartado en este caso, ya que implicaría la liberación de dos electrones, y por lo tanto un menor carácter tipo p, habiéndose observado que la muestra NiO6 es la que presenta mayor carácter tipo p. Cabe recordar, que el análisis de XPS mostrado en este capítulo, es un estudio preliminar, siendo necesario completar la serie de los óxidos NiOX para conocer de una manera más precisa la relación entre los ratios $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ y $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ y como afecta a la estructura de defectos.

Otra de las aplicaciones más comúnmente investigadas para el caso del NiO es su implementación en dispositivos magnéticos debido a su bien conocido carácter antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel [9, 19]. Bien es cierto, que una caracterización magnética más detallada requiere de la

realización de medidas magnéticas del SnO₂ puro con el fin de estudiar su influencia en las muestras de NiO dopadas, así como de la realización de curvas *Field Cooled* y *Zero Field Cooled*. Hasta el momento, y con el estudio preliminar realizado en esta tesis doctoral, tan sólo se ha podido descartar la presencia del efecto *exchange-bias* normalmente observado en nanoestructuras de NiO [239]. Sin embargo, basándonos en la bibliografía científica, hemos sido capaces de encontrar comportamientos similares a los observados en nuestro trabajo, reportados previamente por diversos autores. Es bien sabido que partículas nanométricas de materiales antiferromagnéticos deberían exhibir un comportamiento superparamagnético y un débil ferromagnetismo [52, 259]. Diversos autores han estudiado como nanocristales de NiO tienen un comportamiento superparamagnético. M. Ghosh *et al.* [260] sintetizaron nanopartículas de NiO en un rango de diámetros comprendido entre 3 y 24 nm, observando como las medidas magnéticas realizadas ponen de manifiesto un comportamiento superparamagnético, observando como a temperaturas por encima de la temperatura de bloqueo se cierra el ciclo y no hay histéresis. Además, dichos autores observan como la temperatura de bloqueo del NiO aumenta al aumentar el tamaño de partícula, siendo de 10 K y 15 K para nanopartículas de 3 nm y 7 nm respectivamente. Por su parte, Y. Ichiyanagia *et al.* sintetizaron nanopartículas de NiO con diámetros comprendidos entre 2 y 6 nm observando un comportamiento superparamagnético también [261]. D. Varshney *et al.* estudiaron las propiedades magnéticas de nanopartículas de NiO dopadas con Sn sintetizadas mediante un método de co-precipitación [202]. En dicho estudio, se observa una vez más como la incorporación de Sn conduce a una disminución en el tamaño de partícula del NiO. Además, se observa que el valor de magnetización apenas varía con el incremento de la concentración de Sn, comportamiento similar al observado en este trabajo. En este caso, la variación observada en el campo coercitivo podría indicar que las muestras de NiO dopadas con Sn muestran un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Este comportamiento se suele atribuir a una contribución del momento magnético de factores tales como la no estequiometría de las muestras y/o la presencia de iones Ni³⁺. Además, el carácter superparamagnético también estaría acorde con la supresión del modo vibracional 2M observada en los espectros Raman, ya que tal y como se ha

comentado previamente, una de las razones para esta supresión está relacionada con una transición antiferromagnética-paramagnética.

Al contrario que algunas de las aplicaciones mencionadas previamente, las propiedades ópticas del NiO, así como su posible aplicabilidad en dispositivos optoelectrónicos sigue siendo objeto de estudio hoy en día. Al igual que se ha comentado en capítulos anteriores, el NiO no se caracteriza por tener una elevada señal luminiscente, y mucho menos cuando nos encontramos en la escala nanométrica, habiendo sido necesario emplear un sistema especial para poder adquirir espectros de CL.

Dichos espectros de CL muestran dos emisiones luminiscentes centradas en 1.5 y 3 eV, similares a las observadas en las muestras cerámicas investigadas en los capítulos 3 y 4. Sin embargo, no ha sido posible observar ninguna de las emisiones observadas previamente en el rango VIS en los espectros de CL. Tal y como ha sido discutido en capítulos anteriores, la emisión observada en 1.5 eV, que domina en las nanoestructuras NiOX puede atribuirse con estados de superficie asociados a Ni^{2+} [174], que se verían favorecidos en el caso de las nanoestructuras analizadas en este capítulo, con una elevada relación superficie-volumen. Además, la intensidad de esta emisión disminuye con el incremento de la concentración de Sn. Tal y como ha sido confirmado mediante XRD, altas concentraciones de Sn conllevaban la segregación de fases, observando máximos de difracción correspondientes al SnO_2 . Una mayor concentración de Sn^{4+} conlleva una menor concentración de Ni^{2+} , ya que los cationes de Ni son reemplazados por los de Sn, y por lo tanto un menor número de estados de superficie asociados al Ni^{2+} , lo que podría explicar la disminución de la intensidad de dicha emisión luminiscente con el incremento del Sn. Este hecho también ha sido confirmado mediante XPS, mostrando como una mayor concentración de Sn en la muestra, conlleva la aparición de Sn^{4+} . La emisión centrada alrededor de 3 eV también ha sido observada previamente en las muestras cerámicas, sin embargo, su origen no se encuentra hoy en día esclarecido, atribuyéndose de manera general a diferentes recombinaciones excitónicas y transiciones d-d [121, 166, 167].

En el caso de las muestras en las que se observa una clara segregación de fases (NiO15, NiO30), la síntesis daría lugar a regiones tipo p (NiO) y tipo n

(SnO₂) que pueden generar heteroestructuras p-n, de elevado interés en el campo de sensado y optoelectrónica.

6.8. Conclusiones

- El control de los parámetros experimentales empleados en la síntesis hidrotermal tales como temperatura, duración del tratamiento, cantidad de dopante o pH, han permitido sintetizar una amplia variedad de nanoestructuras con un control preciso sobre la composición, la morfología, la cristalinidad y el tamaño de partícula.
- La difracción de rayos-X y la espectroscopía Raman de los óxidos nanoestructurados obtenidos en este capítulo revelan la segregación de fases NiO y SnO₂ cuando se excede un 6% atómico nominal.
- La presencia de Sn conduce al crecimiento de nanobarras cuya longitud va siendo mayor con el incremento en la concentración de Sn. Tal y como confirma el análisis de HRTEM, dichas nanobarras están formadas por SnO₂ dopado con Ni, mientras que las nanopartículas en su mayoría están formadas por NiO.
- Los elevados valores obtenidos de área superficial para las nanoestructuras de NiO dopadas con Sn, revelan la gran aplicabilidad de este material en campos tales como la catálisis o la detección de gases.
- Mediante XPS se ha comprobado como el Sn se incorpora preferentemente con un estado de oxidación +2 a bajas concentraciones de precursor, mientras que un incremento en la concentración conlleva la presencia de Sn²⁺ y Sn⁴⁺. Además, se ha comprobado como la presencia de Sn, independientemente del estado de oxidación, conduce a un mayor carácter tipo p.
- El estudio de las propiedades ópticas de las nanoestructuras revela la baja señal luminiscente de las muestras aquí estudiadas, poniendo de manifiesto que la señal luminiscente está dominada por una emisión centrada en 1.5 eV tal y como ha sido confirmado mediante CL.

7. Aplicación de las nanoestructuras basadas en NiO y Ni(OH)₂ en supercapacitores

En este capítulo se estudiará una aplicación de las nanoestructuras descritas en el capítulo 6, en concreto nos centraremos en la implementación de las nanopartículas de Ni(OH)₂ y NiO sin dopar y dopadas con Sn como electrodos en supercapacitores. La caracterización electroquímica presentada en este capítulo se ha llevado a cabo durante una estancia predoctoral de tres meses realizada en la *Nanyang Technological University*, Singapur, bajo la supervisión de la Prof. Pooi See Lee. Se han realizado medidas de voltamperometría cíclica y curvas galvanostáticas de carga-descarga para los nanomateriales descritos en el capítulo 6.

De manera general, los capacitores pueden definirse como dispositivos que permiten almacenar energía eléctrica en el interior de campos electrostáticos. En la Figura 7.1 se representa un esquema general de un supercapacitor formado por dos superficies conductoras (electrodos) que poseen cargas iguales de signo opuesto separadas entre sí por un material dieléctrico y unidas a un circuito externo. Al aplicar una diferencia de potencial entre ambos electrodos se produce una transferencia de carga entre ambos.

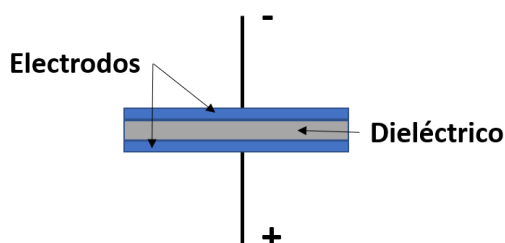


Figura 7.1. Esquema de un capacitor de placas paralelas.

Las principales ventajas de los supercapacitores en comparación con el resto de los dispositivos de almacenamiento de energía, como las baterías o las pilas de combustible, es su elevada densidad de energía y potencia, además de su elevada durabilidad y ciclabilidad.

Existen diversos parámetros experimentales que permiten modificar y mejorar los mecanismos de respuesta de los supercapacitores, tales como el electrolito, la composición del electrodo de trabajo o el colector de corriente. Tal y como se ha descrito en el capítulo 2, las medidas electroquímicas se han llevado a cabo empleando una celda electroquímica compuesta por tres electrodos. Para todas las medidas, se han mantenido constantes el electrolito, que en este caso consiste en una disolución 2M de KOH, el colector de corriente, Ni (Ni *foam*) en nuestro caso, y la composición del electrodo de trabajo, con una composición en peso de **75:15:10** de nanopartículas de NiOX o NiHTX: CB: PVDF. También se hicieron pruebas con una composición de trabajo de **80:15:5**, sin embargo, en este capítulo se describen tan sólo los resultados obtenidos para una composición en peso de **75:15:10**, ya que mostraban mejores resultados.

Aparte de las nanopartículas de composición NiOX, también se han realizado pruebas electroquímicas con algunos de los hidróxidos caracterizados en el capítulo 6, ya que dichos materiales suelen presentar elevados valores de capacitancia.

En la Figura 7.2 se muestra un esquema representativo del sistema experimental empleado con una celda electroquímica de tres electrodos y las muestras que van a ser analizadas en este capítulo.

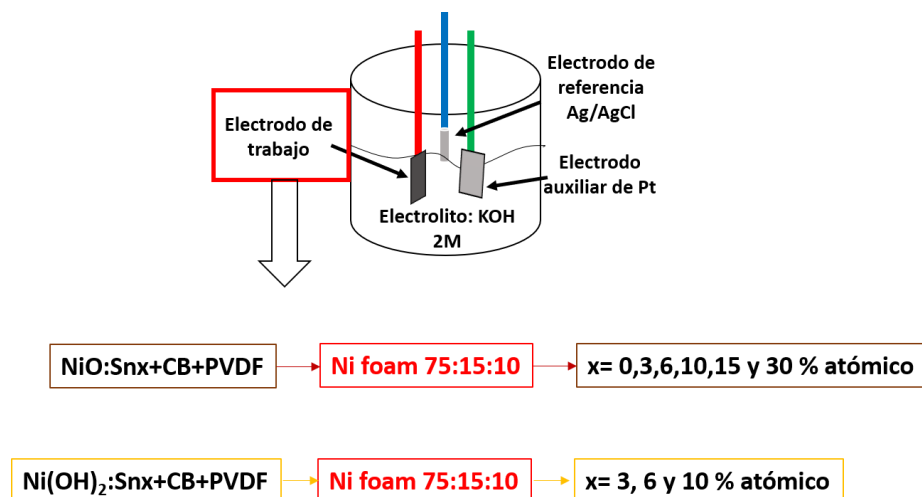


Figura 7.2. Esquema de la celda electroquímica de tres electrodos empleada en este trabajo, mostrando las muestras analizadas y la composición del electrodo de trabajo empleada.

7.1. Caracterización electroquímica de los óxidos NiOX

7.1.1. Voltamperometría cíclica

La primera técnica de caracterización electroquímica empleada en las muestras de nanoestructuras de NiO, sin dopar y dopadas con Sn (NiOX) ha sido la voltamperometría cíclica. Esta técnica permite estudiar el tipo de mecanismos que contribuyen a la capacitancia del supercapacitor, ya que tal y como se explicó en el capítulo 2, nos podemos encontrar con supercapacitores de doble capa o con pseudocapacitores en función del tipo de mecanismo que presenten.

Puesto que el colector de corriente que estamos empleando en las medidas está compuesto por Ni, el primer paso es asegurarnos de que la oxidación de este no interfiere en las medidas electroquímicas, y que toda la contribución que obtenemos proviene del material activo, es decir de las nanoestructuras de

NiO puras o dopadas implementadas en el electrodo de trabajo. La Figura 7.3. muestra los voltamperogramas obtenidos a una velocidad de barrido de 3 mV/s para la muestra de referencia NiO y el colector de corriente, Ni foam en este caso.

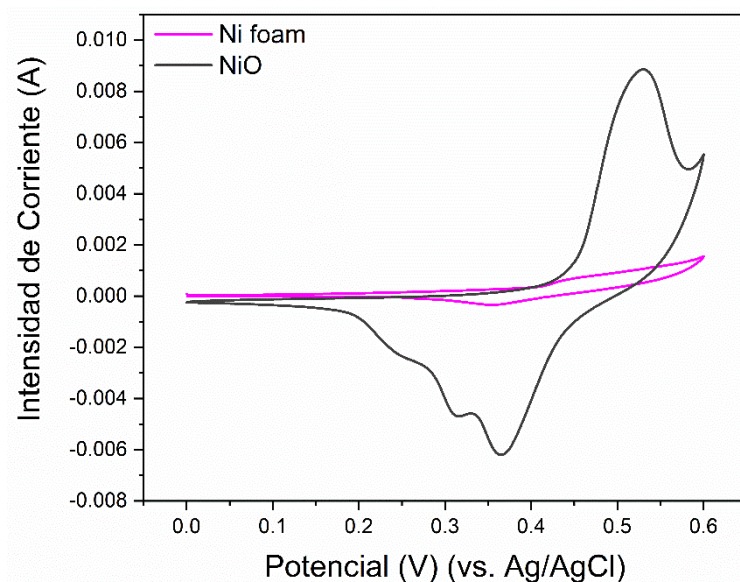


Figura 7.3. Voltamperograma cíclico de la muestra NiO y el colector de corriente empleado.

Se puede observar como la contribución del colector de corriente es despreciable frente al voltamperograma obtenido para la muestra NiO, asegurándonos de este modo que la señal que vamos a analizar a partir de ahora corresponde al material activo.

Los voltamperogramas obtenidos para las distintas muestras de nanoestructuras de los óxidos finales con una composición en peso del electrodo de trabajo de **75:15:10** (NiOX:CB:PVDF) han sido adquiridos barriendo en una ventana de potencial entre 0-0.6 V a diferentes velocidades de barrido tal y como se puede observar en la Figura 7.4.

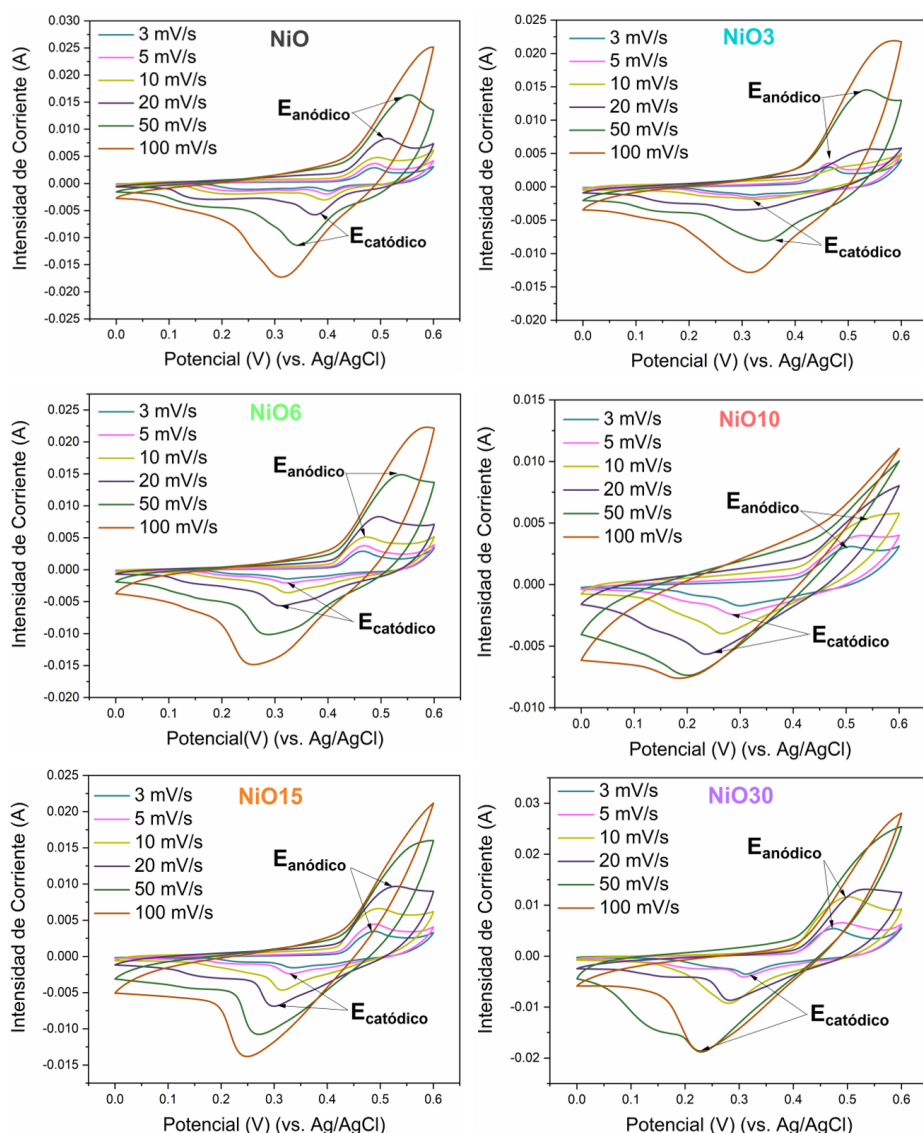


Figura 7.4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para las muestras de la serie NiOX.

La primera característica que se puede observar en los voltamperogramas para todas las muestras es la aparición de picos anchos catódicos y anódicos a diferentes potenciales, marcados en la Figura 7.4, poniendo de manifiesto la presencia de procesos faradaicos, y demostrando que nos encontramos ante un mecanismo pseudocapacitivo característico de los supercapacitores [2]. El pico

anódico resulta de la oxidación del NiO a NiOOH y el pico catódico se debe a la reacción inversa, pudiéndose recoger ambas en el siguiente proceso [14, 262, 263]: $NiO + OH^- \leftrightarrow NiO(OH) + e^-$. Aunque esta reacción es la que se usa de manera general para explicar el proceso faradaico que tiene lugar en el electrodo, cabe destacar que el NiO en presencia de un electrolito acuoso forma una lámina de Ni(OH)₂ en su superficie según la reacción $NiO + H_2O \rightarrow Ni(OH)_2$. Posteriormente tiene lugar un segundo paso que conlleva la reacción electroquímica basada en el proceso faradaico del par redox Ni²⁺/Ni³⁺ en una solución alcalina, la cual corresponde a la oxidación del hidróxido en una lámina de oxihidróxido. Estos picos sufren leves cambios en el valor del potencial en función de la velocidad de barrido, observándose como los picos anódicos se desplazan a mayores potenciales con el incremento en la velocidad de barrido mientras que los picos catódicos se desplazan a menores potenciales, hecho que ha sido reportado con anterioridad [14]. Los picos anódico y catódico se encuentran para todos los casos próximos a 0.5 y 0.3 V respectivamente, valores próximos a los reportados previamente para el caso del NiO [263, 264], si bien es cierto, que no existen unos valores propios y únicos ya que el valor del potencial catódico y anódico depende de muchas características referentes al material de trabajo, tales como las dimensiones, la morfología, la porosidad o el área superficial, entre otros. El hecho de que el área bajo la curva sea mayor, lo que se traduce en una mayor capacitancia, a velocidades de barrido bajas se debe a que, a estas velocidades, los iones hidroxilo tienen suficiente tiempo para difundir en el electrodo de NiO. Sin embargo, cuando la velocidad de barrido es alta, los iones tienen menos tiempo para que se intercalen y difundan en el electrodo [14, 35, 37].

Además, a partir de estos voltamperogramas, se puede hacer una estimación preliminar del valor de capacitancia de los electrodos mediante el análisis del área bajo la curva empleando la Ecuación 2.13 ($C_s = \frac{Q}{m\Delta V}$) aunque el método más preciso es mediante el análisis de las curvas galvanostáticas carga-descarga que se presentarán en el siguiente apartado. Los valores correspondientes de capacitancia obtenidos a partir del análisis del área bajo la curva para los voltamperogramas obtenidos para una velocidad de barrido de 3 mV/s se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Valores de capacitancia obtenidos para las muestras NiOX mediante los voltamperogramas cíclicos.

Muestra	C _s (F/g)
NiO	325
NiO3	117
NiO6	136
NiO10	101
NiO15	133
NiO30	295

A la vista de los resultados se puede observar como los mejores valores de capacitancia son los obtenidos para las muestras NiO y NiO30 con 325 y 295 F/g respectivamente. En el caso de las muestras intermedias, los valores de capacitancia obtenidos se encuentran entre 100 y 136 F/g aproximadamente, siendo en todos casos inferiores a los obtenidos para las otras muestras. Tal y como se ha comentado anteriormente, el empleo de la voltamperometría cíclica es de gran ayuda para conocer los tipos de fenómenos que contribuyen a la capacidad del supercapacitor y para hacer una estimación del valor de capacitancia, siendo más preciso el empleo de las curvas galvanostáticas carga-descarga para este último caso.

7.1.2. Curvas galvanostáticas carga-descarga

En este apartado se han medido curvas galvanostáticas carga-descarga mediante el empleo de la técnica conocida como cronopotenciometría cíclica mediante la que se aplica una corriente constante a la celda, obteniéndose valores de voltaje en función del tiempo [108]. Tal y como se ha mencionado anteriormente, esta técnica es la más fiable y exacta para el cálculo de los valores de capacitancia de los supercapacitores.

La Figura 7.5 muestra las curvas carga-descarga para las muestras estudiadas en este apartado, medidas a intensidades de corriente de 0.1, 0.4, 0.8 y 1 A/g para el caso de las muestras NiO₃, NiO₆, NiO₁₀, NiO₁₅ y NiO₃₀ y 0.1, 0.5, 1 y 2 A/g para el caso de la muestra de referencia NiO.

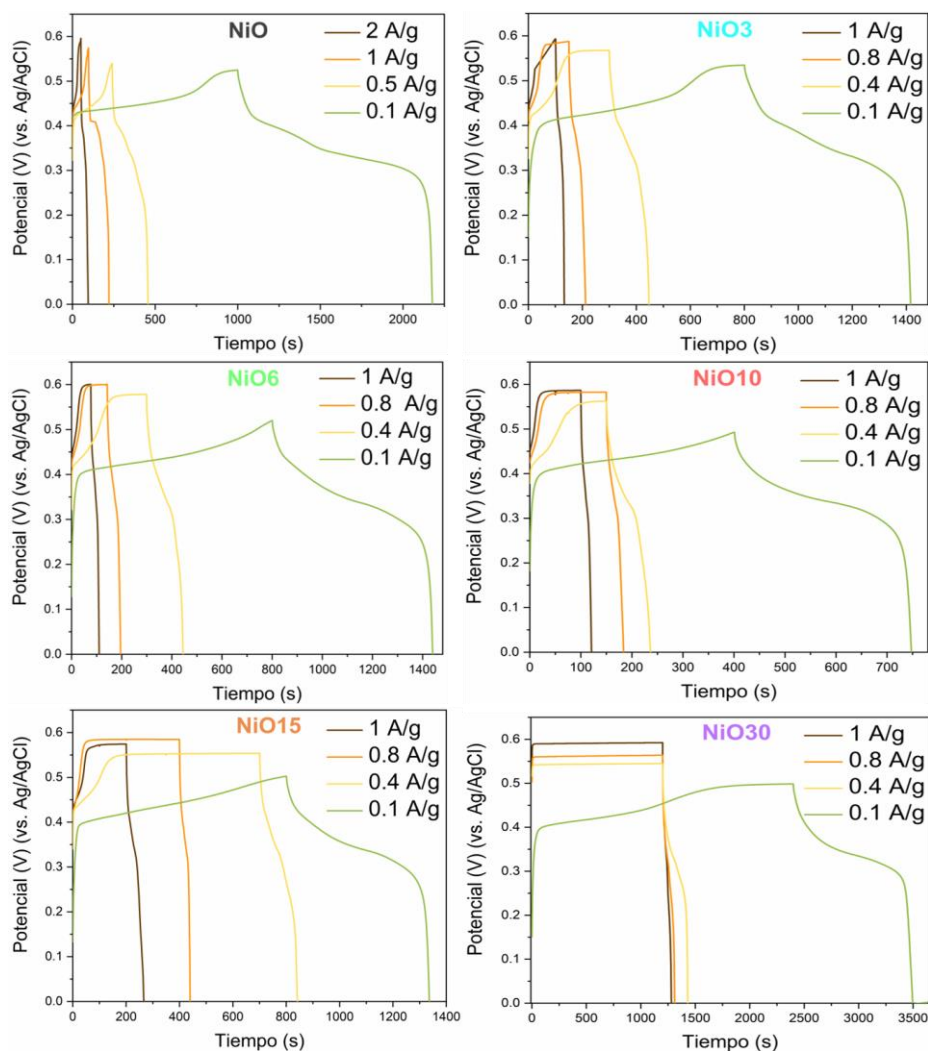


Figura 7.5. Curvas galvanostáticas carga-descarga obtenidas para las muestras NiO_x para distintas intensidades de corriente.

Cada una de las curvas aquí representadas, ha sido adquirida en tres etapas distintas:

- La primera de ellas es la etapa de carga, en la que se produce la reacción $NiO + OH^- \rightarrow NiO(OH) + e^-$. En esta etapa, cuya duración varía en función de la muestra estudiada, se hace pasar una corriente constante durante un tiempo limitado (tiempo de carga) hasta que el electrodo alcanza el valor máximo de potencial.
- Tiempo de estabilización del potencial máximo. Aparece una especie de meseta más o menos pronunciada en función de la muestra, que hace referencia al tiempo que tarda el potencial alcanzado por el electrodo en mantenerse constante.
- Finalmente, la última etapa es la etapa de descarga, en la que se produce la reacción inversa $NiO(OH) + e^- \rightarrow NiO + OH^-$. En esta etapa, se produce la descarga del electrodo en un determinado tiempo, denominado tiempo de descarga. Esta etapa es la más importante de las tres, ya que determina la capacitancia de los electrodos.

Al igual que en el caso de la voltamperometría cíclica, la forma de los cronopotenciogramas puede confirmar la presencia de mecanismos pseudocapacitivos característicos de los supercapacitores. En el caso de este tipo de condensadores, los perfiles carga-descarga muestran una forma triangular similar a la observada en la Figura 7.5, aunque es frecuente observar desviaciones de una forma triangular ideal, que pueden ser debidas a pérdidas óhmicas, o a la presencia de fenómenos de óxido-reducción, entre otros aspectos [265].

De manera general se puede observar como todos los perfiles carga-descarga presentan la forma triangular característica de estos dispositivos, observando además para todos los casos que una menor intensidad de corriente conlleva un mayor tiempo de descarga, lo que se traduce en un mayor valor de capacitancia tal y como se discutirá a continuación.

La capacitancia de un supercapacitor se puede determinar a partir de la Ecuación 2.14:

$$C_s = \frac{i\Delta t}{m\Delta V} \left(\frac{F}{g} \right)$$

donde i representa la corriente constante aplicada durante el proceso carga-descarga, Δt es el tiempo en la descarga, m es la masa del material activo presente en el electrodo y ΔV es la ventana de voltaje asociada con la descarga, restando el valor de la caída óhmica.

Teniendo en cuenta esta ecuación, se han calculado los valores de capacitancia de cada una de las muestras estudiadas en este apartado, a las diferentes intensidades de corriente que se han empleado, mostrándose dichos resultados en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Valores de capacitancia calculados para todas las muestras NiOX a partir del análisis de las curvas galvanostáticas carga-descarga a diferentes intensidades de corriente.

Muestra	Intensidad (A/g)	Cs (F/g)
NiO	2	224
	1	266
	0.5	302
	0.1	386
NiO3	1	80
	0.8	121
	0.4	143
	0.1	150
NiO6	1	100
	0.8	127
	0.4	172
	0.1	188
NiO10	1	67
	0.8	89
	0.4	108
	0.1	111
NiO15	1	87
	0.8	95
	0.4	147
	0.1	158
NiO30	1	244
	0.8	269
	0.4	280
	0.1	332

Los resultados obtenidos mediante el análisis de los cronopotenciogramas confirman los valores calculados mediante los voltamperogramas cíclicos, siendo estos más precisos y mostrando de nuevo que las muestras que presentan mejor comportamiento como supercapacitores son la muestra pura de NiO con valores cercanos a los 400 F/g y la muestra Ni30 con valores superiores a los 300 F/g, para corrientes de 0.1 A/g. Además, se puede observar como el empleo de menores intensidades de corriente implican un valor mayor de capacitancia, mostrando la misma tendencia que la observada en la ciclovoltametría cíclica con la disminución de la velocidad de barrido.

Una de las características más importantes de los supercapacitores en comparación con otras fuentes de almacenamiento de energía, es su elevada ciclabilidad, por ello es necesario realizar medidas de un mínimo de 1000 ciclos para comprobar la estabilidad de los electrodos y la capacidad de retención que presentan. De todas las muestras presentadas hasta el momento, se han escogido las muestras NiO y NiO30 para estudiar su ciclabilidad, ya que son las que mejores resultados de capacitancia presentan.

Las Figuras 7.6 a) y b) muestran los valores de capacitancia, calculados a partir de los correspondientes cronopotenciogramas, para las muestras NiO y NiO30 respectivamente transcurridos 1000 ciclos. Estas medidas han sido realizadas a una intensidad de corriente de 1 A/g.

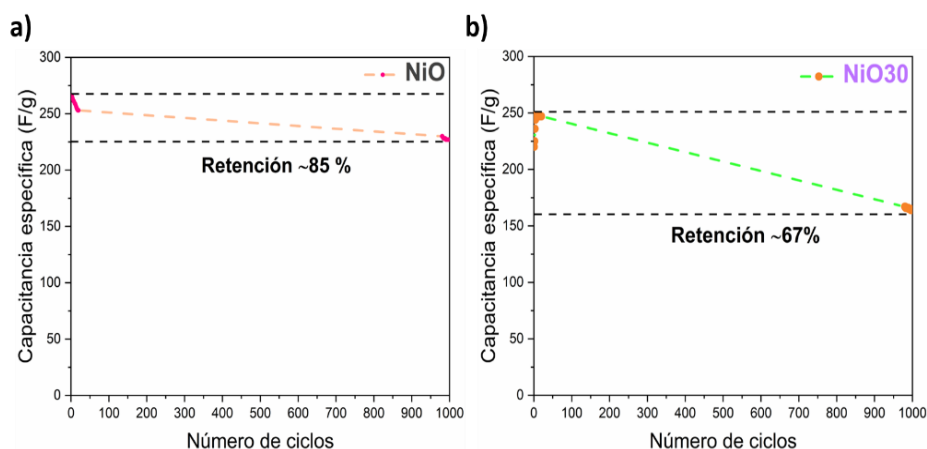


Figura 7.6. Valores de capacitancia específica obtenidos para las muestras a) NiO y b) NiO30 transcurridos 1000 ciclos.

Para ambos casos se puede observar que los electrodos presentan una gran estabilidad transcurridos 1000 ciclos, con porcentajes de retención en la capacitancia de 85 y 67 % para las muestras NiO y NiO30 respectivamente. Es bien sabido la prometedora aplicabilidad del NiO como material para el almacenamiento de energía, teniendo una capacidad teórica próxima a los 3000 F/g [264], sin embargo, poco se ha estudiado acerca de la influencia de dopantes tales como el Sn en este tipo de aplicaciones. En este caso se puede observar como cuando la cantidad de Sn es máxima, se obtienen resultados comparables a los del NiO puro, aunque bien es verdad que la capacidad de retención transcurridos 1000 ciclos es inferior.

Tal y como se comentó en el capítulo 2, existen otros tres aspectos importantes a considerar en el desarrollo de un supercapacitor como son las densidad de potencia (P), densidad de energía (E) y la eficiencia (ϵ) que pueden ser calculadas a partir de las curvas galvanostáticas carga-descarga empleando las Ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.17 respectivamente:

$$P_{real} = \frac{i\Delta V_d}{m} \left(\frac{W}{kg} \right) \quad (2.15)$$

$$E_{real} = P\Delta t_d \left(\frac{Wh}{kg} \right) \quad (2.16)$$

$$\epsilon(\%) = \frac{\Delta t_d}{\Delta t_c} \quad (2.17)$$

Teniendo en cuenta estas expresiones, se han calculado dichos parámetros para cada una de las muestras estudiadas para una densidad de corriente de 1 A/g, mostrándose en la Tabla 7.3 los correspondientes resultados.

Tabla 7.3. Valores de P_{real} , E_{real} y ϵ para las muestras NiOX calculados a partir de las ecuaciones 2.15, 2.16 y 2.17 respectivamente.

Muestra	P_{real} (W/kg)	E_{real} (Wh/kg)	ϵ (%)
NiO	329	11.2	80
NiO3	309	2.7	32
NiO6	330	2.9	48
NiO10	296	1.7	67
NiO15	291	5.2	70
NiO30	380	8.3	82

A la vista de los resultados se puede observar como todas las muestras presentan unos valores muy elevados de potencia llegando a estar próxima a los 400 W/kg para la muestra NiO30. Sin embargo, en el caso de las densidades energéticas se aprecian cambios más significativos entre unas muestras y otras observando que los mejores valores se obtienen para las muestras NiO y NiO30, al igual que ocurre con la eficiencia de los supercapacitores, coincidiendo estas muestras con las que presentaban mejores valores de capacitancia.

7.2. Caracterización electroquímica de los hidróxidos NiOHT

En este apartado se van a estudiar las propiedades electroquímicas de los hidróxidos de níquel, analizados en el capítulo 6 como precursores de las nanopartículas de NiO. Durante la estancia realizada, sólo se pudieron medir las siguientes muestras de hidróxidos: NiHT3, NiHT6 y NiHT10. Aunque esta restricción limita el estudio en un rango más amplio de concentraciones de estaño, aporta evidencias preliminares de su buen comportamiento como material para supercapacitores, siendo esta una línea abierta de investigación. La diferencia más importante entre el hidróxido y el óxido se basa en su estructura, teniendo el primero de ellos una estructura hexagonal formado por

láminas y el segundo una estructura cúbica, tal y como han sido descritas en la previamente.

La preparación de los electrodos, así como su caracterización electroquímica se ha llevado a cabo empleando el mismo procedimiento experimental que el descrito previamente.

7.2.1. Voltamperometría cíclica

La Figura 7.7 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos para las tres muestras estudiadas en este apartado a velocidades de barrido de 3, 5, 10, 20, 50 y 100 mV/s.

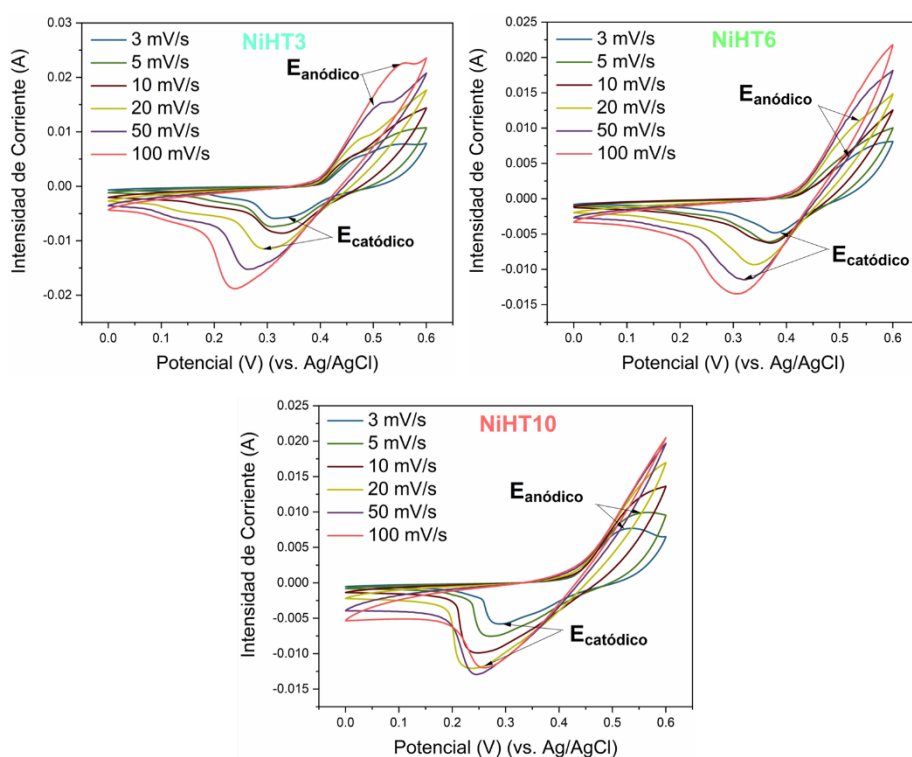


Figura 7.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para las muestras NiHTX.

En este caso, si lo comparamos con los óxidos estudiados en el apartado anterior, se puede observar que sólo a velocidades de barrido bajas, se observan con claridad los picos anódicos y catódicos relacionados con procesos faradaicos, sobre todo en el caso de las muestras NiHT6 y NiHT10. Este hecho puede deberse a que, tal y como se ha comentado anteriormente, a velocidades de barrido bajas los iones hidroxilo tienen suficiente tiempo para difundir en el electrodo. Sin embargo, cuando la velocidad de barrido es alta, los iones tienen menos tiempo para que se intercalen y difundan en el electrodo [14, 35, 37].

Tal y como ocurría en los casos anteriores, una menor velocidad de barrido conlleva una mayor área bajo la curva, lo que se traduce en una mayor capacitancia. El pico anódico resulta de la oxidación del Ni(OH)₂ a NiOOH y el pico catódico debido a la reacción inversa, pudiéndose recoger ambas en el siguiente proceso: $Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiO(OH) + H_2O + e^-$. Estos picos sufren leves cambios en el valor del potencial en función de la velocidad de barrido, observándose como los picos anódicos se desplazan a mayores potenciales con el incremento en la velocidad de barrido mientras que los picos catódicos se desplazan a menores potenciales, hecho que ha sido reportado con anterioridad. Los picos anódico y catódico se encuentran para todos los casos próximos a 0.5 y 0.25 V respectivamente, valores próximos a los reportados previamente para el caso del Ni(OH)₂ [266]. Los picos anchos observados a distintos potenciales para todas las muestras son característicos de procesos gobernados por reacciones faradaicas, poniendo de manifiesto el carácter pseudocapacitivo de los materiales.

7.2.2. Curvas galvanostáticas carga-descarga

Al igual que en los casos anteriores, la técnica más precisa para el cálculo de la capacitancia es la cronopotenciometría cíclica. La Figura 7.8 muestra las curvas carga-descarga adquiridas para intensidades de corriente de 1,3,5 y 7 A/g para las tres muestras estudiadas en este apartado. En este caso, se han empleado valores de intensidades de corriente superiores a los empleados en el caso de las muestras NiOX debido a que los hidróxidos presentan mayores valores de capacitancia, permitiendo de esta manera obtener curvas carga-descarga más rápidas a mayores intensidades de corriente.

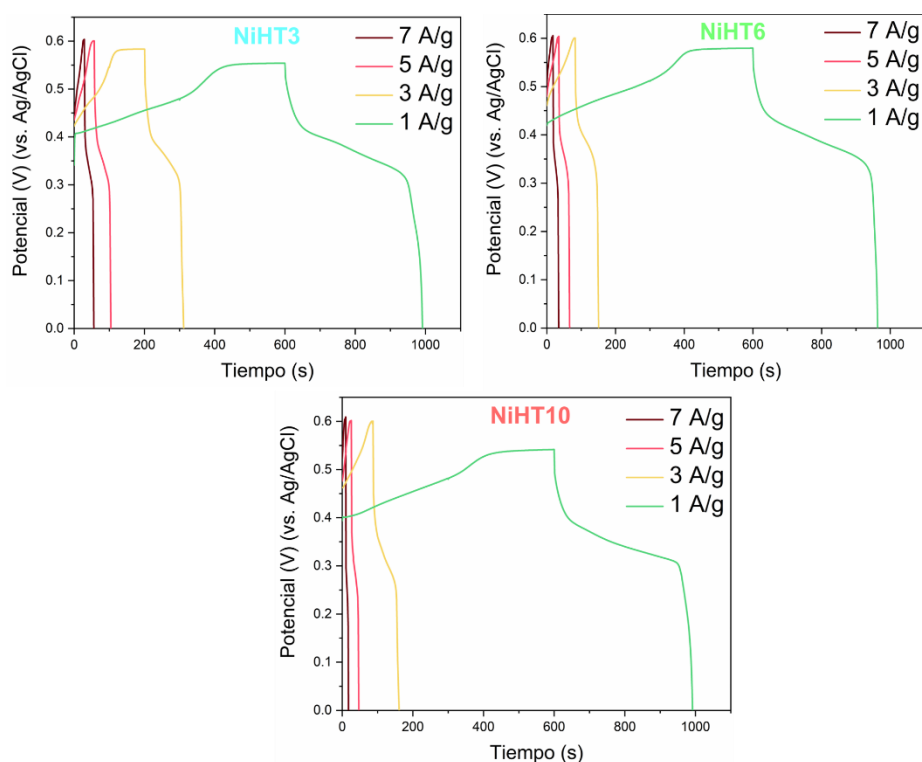


Figura 7.8. Curvas galvanostáticas carga-descarga obtenidas para las muestras NiHTX para distintas intensidades de corriente.

Tal y como se observaba en los casos anteriores, los tiempos de descarga son mayores a menores densidades de corriente, lo que se traduce en mayores valores de capacitancia.

Al igual que ha sido descrito en el apartado de los óxidos, los ciclos han sido adquiridos en tres etapas distintas que se detallan a continuación:

- En la etapa de carga se produce la reacción $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow Ni(OOH) + H_2O + e^-$. En esta etapa, cuya duración varía en función de la muestra estudiada, se hace pasar una corriente constante durante un tiempo limitado (tiempo de carga) hasta que el electrodo alcanza el valor máximo de potencial.
- Una vez alcanzado el potencial máximo, se deja que se establezca determinado tiempo antes de que comience el ciclo de descarga.

- En la última etapa de descarga, se produce la reacción inversa $Ni(OOH) + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$. Esta etapa, limita los valores de capacitancia, ya que se calculan mediante el tiempo de descarga.

Una vez más se puede confirmar que los perfiles carga-descarga presentan una forma triangular característica de estos dispositivos, poniendo de manifiesto el carácter pseudocapacitivo de las muestras investigadas en este apartado. La Tabla 7.4 recoge los valores de capacitancia calculados mediante las curvas galvanostáticas carga-descarga para las tres muestras analizadas en este apartado a 7, 5, 3 y 1 A/g.

Tabla 7.4. Valores de capacitancia calculados para todas las muestras NiHTX a partir del análisis de las curvas galvanostáticas carga-descarga a diferentes intensidades de corriente.

Muestra	Intensidad (A/g)	C _s (F/g)
NiHT3	7	483
	5	497
	3	657
	1	748
NiHT6	7	328
	5	413
	3	432
	1	674
NiHT10	7	204
	5	308
	3	498
	1	798

Las capacitancias calculadas mediante el análisis de los cronopotenciogramas ponen de manifiesto la gran aplicabilidad de estos materiales en supercapacitores, mostrando valores próximos a 800 F/g en el

caso de la muestra NiHT10 con una intensidad de corriente de 1 A/g, pero mostrando también muy buenos resultados a intensidades de corriente más altas. Se puede observar una vez más que la capacitancia aumenta a medida que se disminuye la intensidad de la corriente aplicada, hecho que había sido confirmado previamente, y ampliamente descrito con anterioridad.

Tal y como se comentó en el apartado de los óxidos, una de las características más importantes de estos dispositivos es la ciclabilidad, por lo que se han hecho curvas carga-descarga durante 1000 ciclos para la muestra NiHT3 a una intensidad de corriente de 1 A/g. La Figura 7.9 muestra la capacidad específica de la muestra NiHT3 en función del número de ciclos.

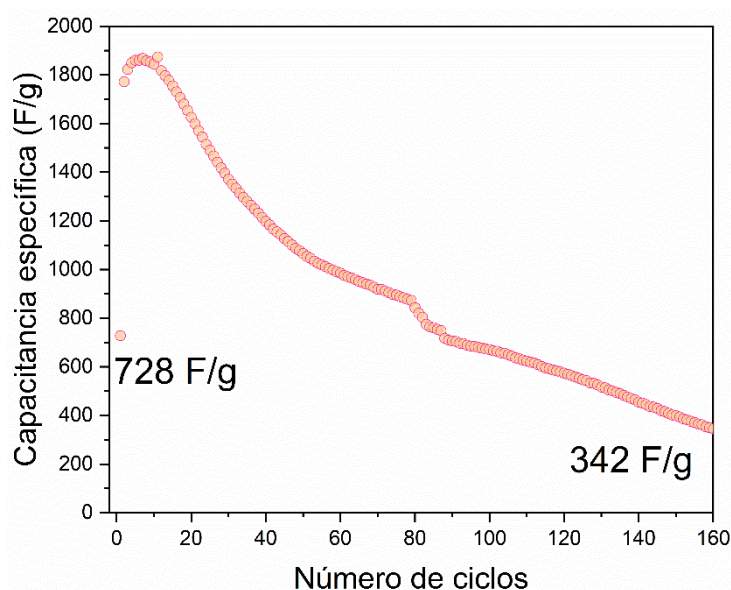


Figura 7.9. Valores de capacitancia específica obtenidos para la muestra NiHT3 transcurridos 1000 ciclos.

Pese a los elevados valores de capacitancia observados para las muestras correspondientes a los hidróxidos, la Figura 7.9 muestra la poca estabilidad de la muestra NiHT3, mostrando tan sólo una capacidad de retención próxima al 50% transcurridos 160 ciclos, lo cual será discutido posteriormente.

Al igual que en el caso de los óxidos, se han calculado las densidades de energía y potencia y la eficiencia para las tres muestras investigadas en este apartado a una intensidad de corriente de 1 A/g, recogiendo dichos parámetros en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Valores de P_{real} , E_{real} y ϵ calculados para las muestras NiHT3, NiHT6 y NiHT10.

Muestra	P_{real} (W/kg)	E_{real} (Wh/kg)	ϵ (%)
NiHT3	279	30.1	87
NiHT6	305	30.5	84
NiHT10	296	31.9	90

En el caso de los hidróxidos investigados en este apartado se puede observar como los valores de la potencia y la energía son muy similares entre ellos, estando todos próximos a los 300 W/Kg y 30 Wh/kg respectivamente. Tampoco se han observado diferencias muy significativas en cuanto a los valores de eficiencia, lo que implica que, para las tres muestras estudiadas, la relación entre el tiempo de carga y el tiempo de descarga es próxima a 1, siendo esta la condición ideal de un supercapacitor.

7.3. Discusión de resultados

Debido a los problemas medioambientales presentes en las últimas décadas, tales como la limitación de los combustibles fósiles, se están aunando esfuerzos para desarrollar nuevas tecnologías de conversión y almacenamiento de energía más potentes, estables y sostenibles. Los sistemas de almacenamiento de energía más estudiados hoy en día son los supercapacitores, las baterías y las pilas de combustible, cuyo desarrollo ha provocado una revolución tecnológica en diversos sectores como los vehículos eléctricos e híbridos, dispositivos móviles de almacenamiento de energía, sistemas de alimentación ininterrumpida y equipamiento industrial, entre otros. En este capítulo nos centraremos en la aplicación de nanoestructuras de NiO y Ni(OH)₂ como

electrodos de supercapacitores. El desarrollo y estudio de electrodos para supercapacitores es una de las líneas de investigación más prometedoras basadas en el almacenamiento de energía, si bien aún deben afrontarse retos que permitan desarrollar dispositivos de mayor capacidad específica, mayor ciclabilidad, así como menor impacto medioambiental y reducidos costes.

Mediante el “diagrama Ragone” [267] se representan los actuales sistemas de conversión y almacenamiento de energía en términos de energía y potencia específica, tal y como se muestra en la Figura 7.10. En la representación se puede observar como los supercapacitores o supercondensadores representan el salto en términos de energía y potencia existente entre los condensadores convencionales y las baterías, presentando de manera simultánea altos valores de densidad energética y potencia. Aunque presentan menor densidad energética que las baterías o las pilas de combustible, su potencia específica es mucho mayor. Si los comparamos con los condensadores convencionales, los supercondensadores son capaces de almacenar una energía específica superior en dos o tres órdenes de magnitud. Además, los supercapacitores presentan mayor ciclabilidad y estabilidad en comparación con el resto de los sistemas actuales de almacenamiento de energía.

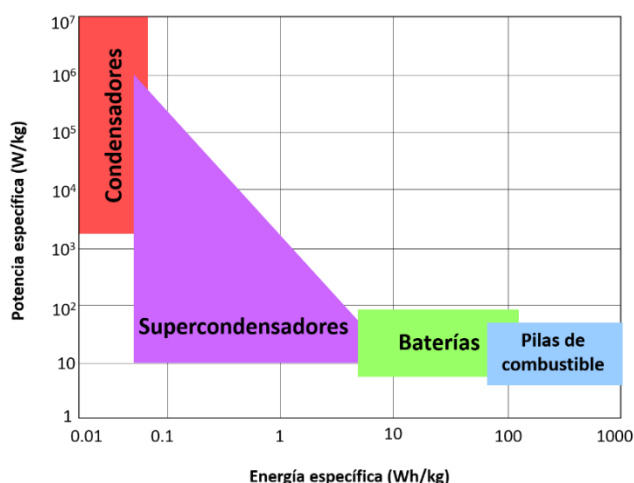


Figura 7.10. Diagrama Ragone [267] de los actuales sistemas de almacenamiento de energía en el que se representa la potencia específica frente a la energía específica.

Por lo tanto, los supercondensadores se muestran como la alternativa entre las baterías y los condensadores convencionales, como sistema de conversión

y almacenamiento de energía. De ahí la necesidad de realizar un estudio fisicoquímico profundo de los materiales que puedan ser implementados como electrodos en estos dispositivos con el fin de comprender y optimizar los mecanismos que rigen el funcionamiento de los supercapacitores. La mejora de la respuesta y eficiencia de los supercapacitores está limitada normalmente por el empleo de materiales de trabajo que deben presentar características muy concretas. Algunas de estas características son una elevada área superficial, una buena conductividad eléctrica, una alta porosidad y la presencia de óxidos metálicos en los que el catión tiene un estado de oxidación mixto, ya que de esta manera se podrán producir reacciones faradaicas.

De manera general, los supercapacitores pueden dividirse en dos grandes familias: capacitores de doble capa (EDLC por sus siglas en inglés) y pseudocapacitores. La principal diferencia entre ambos es el mecanismo que se encuentra detrás del almacenamiento de la carga. Los mecanismos responsables de los capacitores de doble capa se basan en un almacenamiento de la carga eléctrica basado en procesos electrostáticos. Los materiales más empleados en este dispositivo son los aerogeles o los materiales derivados de carbono. En el caso de los pseudocapacitores, el mecanismo de almacenamiento de energía se basa en procesos electroquímicos generados por la presencia de reacciones faradaicas. Por lo tanto, en este caso es necesario la presencia de un par redox, por lo que los materiales más empleados en su fabricación son los óxidos metálicos, polímeros conductores o composites híbridos.

Hoy en día, existen diversos materiales con una prometedora aplicabilidad en este campo, siendo los materiales de electrodo más comunes los materiales de carbono, los óxidos de metales de transición y los polímeros conductores [2, 268, 269]. Los óxidos de metales de transición han sido estudiados en este campo de investigación desde hace varias décadas debido a su alta conductividad y elevada estabilidad química y térmica, entre otros aspectos [1]. En la década de los 90, B.E. Conway estudió óxidos de metales de transición, tales como RuO₂, IrO₂, Fe₃O₄, MnO₂, NiO o Co₃O₄ entre otros, los cuales presentaban alta pseudocapacitancia [2].

En este trabajo, nosotros nos hemos centrado en el estudio de nanoestructuras de NiO, sin dopar o dopadas con Sn, debido a su elevada estabilidad tanto térmica como química, su bajo coste de producción, su alta

escalabilidad, y su alta capacitancia teórica próxima a 3000 F/g, entre otros factores, siendo además el NiO uno de los pocos óxidos semiconductores que presentan carácter tipo p, lo que juega un papel fundamental en muchas aplicaciones actuales. Además, también se ha analizado el estudio de nanoestructuras de Ni(OH)₂ dopadas con Sn como electrodos de supercapacitores, debido a que el hidróxido de Ni también posee una elevada capacitancia teórica próxima a los 2358 F/g [270].

Según los resultados mostrados en este capítulo, para los óxidos, de manera general, los mejores valores de capacitancia se han obtenido para las muestras denominadas como NiO y NiO30 correspondiendo estas con la muestra sin dopar, y la que mayor contenido en Sn presenta respectivamente. El primer paso antes de realizar una discusión más profunda de los resultados es entender cómo puede afectar la incorporación de Sn en este tipo de aplicaciones. Tal y como se discutió en el capítulo 6, la incorporación de Sn conlleva cambios bastante significativos tanto morfológicos como estructurales. A partir de una composición nominal del 10% atómico, se empezaba a observar la segregación de fases que se pueden asignar a los óxidos NiO y SnO₂, observándose además la aparición de nanobarras ricas en SnO₂ que empiezan a crecer junto a las nanopartículas de NiO ya observadas en la muestra sin dopar de referencia. Los análisis mediante isothermas BET también mostraban como el área superficial era mayor en el caso de las muestras que contenían Sn, probablemente debido a la disminución del tamaño de partícula como consecuencia de la incorporación del dopante. Este mayor valor de área superficial en las muestras dopadas debería conllevar un aumento del valor de la capacitancia, comportamiento opuesto al observado en nuestro caso. Otros factores tales como la morfología, la presencia de fases mixtas o la porosidad de las muestras, pueden influenciar dicho comportamiento. Este hecho pone de manifiesto que no sólo una elevada área superficial conduce a un incremento de los valores de capacitancia, sino que es necesario encontrar un equilibrio entre todos los factores comentados previamente que permitan optimizar la respuesta de estos dispositivos.

Tal y como se ha mencionado previamente, factores tales como la fase estructural, la cristalinidad, la morfología o el área superficial entre otros factores, afectan de manera directa a la respuesta de este tipo de dispositivos, necesitando además conocer cuál es el comportamiento pseudocapacitivo del NiO y el SnO₂ por separado, para intentar entender cómo actúan en conjunto. En este capítulo se han presentado las medidas electroquímicas correspondientes a nanopartículas de NiO puro y dopado con distintas concentraciones atómicas de Sn. A continuación, en la Figura 7.11 se muestran las medidas llevadas a cabo empleando electrodos formados por nanopartículas del SnO₂. Estas nanopartículas han sido sintetizadas mediante un método hidrotermal, del mismo modo que las muestras de NiO dopadas, empleando una temperatura de 120 °C durante 12 h. Estas medidas se han llevado a cabo empleando la misma composición del electrodo de trabajo (75:15:10) así como las mismas condiciones experimentales descritas al comienzo del capítulo.

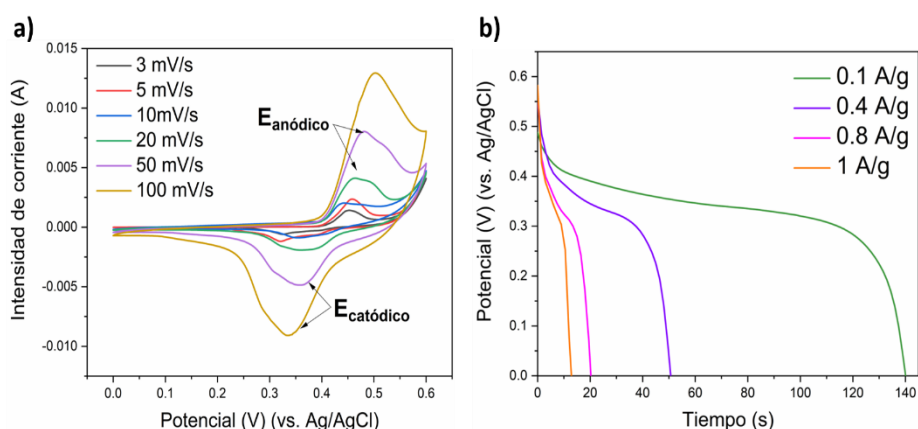


Figura 7.11. a) Voltamperogramas cíclicos obtenidos a distintas velocidades de barrido y b) Curvas galvanostáticas de descarga obtenidas a distintas intensidades de corriente para las nanopartículas puras de SnO₂.

En la Figura 7.11.a) se muestran las ciclovoltametrías adquiridas para el SnO₂ a distintas velocidades de barrido, en las que se observan picos anchos que muestran el carácter pseudocapacitivo de este óxido. Los picos anódico y catódico se encuentran próximos a 0.5 y 0.35 V respectivamente, mostrando valores similares a los reportados previamente para el SnO₂ [271]. En el caso de la Figura 7.11.b) se muestran las curvas de descarga adquiridas a distintas intensidades de corriente, para las que se han calculado valores de capacitancia

de 23, 29, 30 y 36 F/g a 1, 0.8, 0.4 y 0.1 A/g respectivamente. Si comparamos estos valores con los obtenidos para las muestras de NiO dopadas con Sn, un orden de magnitud superiores, observamos que la contribución de SnO₂ en cuanto a términos de capacitancia, es prácticamente despreciable, siendo por tanto el NiO el material activo y el que por lo tanto está contribuyendo en mayor medida a los mecanismos pseudocapacitivos.

Existen numerosos trabajos que estudian las propiedades electroquímicas del NiO, por lo que para facilitar la discusión de los resultados presentados en este capítulo la Tabla 7.6 recoge algunos de los valores de capacitancia reportados en los últimos años para el caso de nanoestructuras de NiO.

Tabla 7.6. Valores de capacitancia específica en función de los parámetros experimentales, así como de la morfología de la muestra y el método de síntesis, publicados en la literatura científica en los últimos años.

Método de síntesis	Morfología	Electrolito	Intensidad de corriente	Capacitancia específica (F/g)	Referencia
Sol-gel	nanopartículas	1M KOH	0.1 A/g	250	[35]
Precipitación	nanoclusters	6M KOH	5 mV/s	303	[274]
Sol-gel	nanopartículas	2M KOH	0.5 A/g	260	[275]
Hidrotermal	nanotubos	6M KOH	0.5 A/g	405	[36]
Electrospinning	nanofibras	2M KOH	2 A/g	737	[38]
Hidrotermal	nanocintas	2M KOH	2 A/g	1126	[37]
Microondas	nanoplaquetas	2M NaOH	1 A/g	1200	[40]
Precipitación	nanoláminas	6M KOH	3 A/g	1025	[39]
Fundición	nanoesferas	6M KOH	0.5 A/g	1201	[272]
Hidrotermal	nanoflores	6M KOH	1 A/g	1860	[41]
Hidrotermal	microesferas	2M KOH	3 A/g	1560	[273]
Hidrotermal	Nanopartículas y nanobarras	2M KOH	1 A/g	266	Este trabajo

Tal y como se ha comentado previamente, la morfología es uno de los factores que más afectan a las medidas electroquímicas, observando en la Tabla 7.6 como los valores más altos de capacitancia se obtienen generalmente para las muestras que presentan una morfología tridimensional (micro/nanoesferas y nanoflores), las cuales generalmente presentan una elevada área superficial y porosidad [41, 272, 273]. Los altos rendimientos electroquímicos observados en estas estructuras se suelen atribuir a la presencia de un mayor número de

sitios activos y a mayores superficies abiertas y libres, facilitando la adsorción y disociación de los iones, así como su posterior intercalación, involucrados en los procesos faradaicos. En el caso de las estructuras 2D, como nanoláminas o nanoplaquetas, también se observan valores elevados de capacitancia [39, 40]. Sin embargo, las estructuras 0D y 1D son las que presentan menores valores de capacitancia en comparación con el resto de las estructuras, asociado con una disminución de la porosidad o área superficial [35, 274, 275].

Si comparamos los valores obtenidos en este trabajo (Tabla 7.2) para las nanopartículas puras de NiO, con los recogidos en la Tabla 7.6 para otras nanopartículas, observamos que nos encontramos en valores próximos a los reportados hasta el momento, pero con la ventaja de trabajar a intensidades de corriente mayores, siendo aun así muy inferiores a la capacidad teórica del NiO. Además, en el presente trabajo de investigación, la capacidad de retención del NiO transcurridos 1000 ciclos es próxima al 85% poniendo de manifiesto la gran estabilidad química de este material, tal y como se ha confirmado en nuestro caso y ha sido reportado con anterioridad por diversos autores. Por ejemplo Y. Wang *et al.* sintetizaron nanoesferas de NiO que presentaban un elevado valor de capacitancia próximo a los 1200 F/g, mostrando sin embargo como la capacidad de retención disminuía al 70% transcurridos tan sólo 500 ciclos [272]. Otros autores sin embargo consiguen una capacidad de retención mayor, aunque con un menor valor de capacitancia como es el caso del trabajo de J. W. Lee *et al.* [276]. En este caso los autores sintetizaron microestructuras de NiO con un tamaño de poro de 3 nm y una elevada área superficial próxima a los 260 m²/g, obteniendo valores de capacitancia de 718 F/g y una capacidad de retención del 95 % transcurridos 1000 ciclos. En el caso del trabajo realizado por M. Yao *et al.* [41], los autores obtienen elevados valores de capacitancia y capacidad de retención, de 1860 F/g y 92% de retención transcurridos 5000 ciclos en nanoflores de NiO. Sin embargo, la característica común que presentan los tres estudios aquí mencionados es la morfología tridimensional del NiO, que tal y como se ha mencionado anteriormente, suele conllevar un mayor valor de capacitancia.

Muchos de estos trabajos atribuyen una capacitancia inferior a la teórica del NiO, como sucede en nuestro caso, a la baja conductividad eléctrica del NiO. En los últimos años se han desarrollado muchos intentos de diseño y

preparación de materiales basados en NiO que presenten mayor rendimiento electroquímico. La combinación del NiO con otros óxidos metálicos, materiales de carbono, compuestos poliméricos conductores o metales nobles suelen ser los sistemas más empleados para la fabricación de estructuras que presenten mejores rendimientos electroquímicos [277, 278].

En este trabajo, se optó por la combinación de NiO con Sn/SnO₂ con el objetivo de intentar aumentar la conductividad eléctrica del NiO, y mejorar de esta manera los rendimientos electroquímicos. Bien es cierto, que en la mayoría de los casos el Sn/SnO₂ se suele emplear como dopante del NiO para mejorar las propiedades de sensado de este [21, 22], no habiendo encontrado referencias de la combinación de ambos materiales empleados en supercapacitores. Sin embargo, diversos autores han reportado trabajos que estudian la combinación de SnO₂ con óxidos tales como MoO₃ [279] o MnO₂ [280], composites de SnO₂ con materiales de carbono [281] o composites de SnO₂ con polímeros conductores tales como polianilina [282].

I. Shakir *et al.* estudiaron estructuras *core-shell* de nanohilos formados por SnO₂ recubriendo hilos de MoO₃ [279]. En este caso la combinación de ambos óxidos muestra una mejor capacitancia (295 F/g) que los óxidos por separado, siendo de 69 y 96.6 F/g respectivamente para los óxidos MoO₃ y SnO₂. Por su parte J. Yan *et al.*, estudiaron el mismo tipo de estructuras, pero con MnO₂ [280], observando una capacitancia de 800 F/g con una densidad de corriente aplicada de 1 A/g, notablemente superior a los 637 F/g obtenidos para la muestra pura de MnO₂. Ambos estudios muestran que la mejora en cuanto al rendimiento electroquímico se basa en la elevada conductividad eléctrica del SnO₂ en comparación con los óxidos de metales de transición, aportando el SnO₂ un camino rápido para el transporte de electrones que hace que aumenten las propiedades electroquímicas.

En el presente trabajo de investigación, si comparamos los valores obtenidos para la muestra sin dopar NiO con los obtenidos para las muestras que contienen Sn, se puede observar que la incorporación de Sn no provoca un aumento en la capacitancia, al contrario de lo que se ha podido observar cuando se combina el SnO₂ con otros óxidos de metales de transición. Este hecho a priori no estaría de acuerdo con la disminución del tamaño de partícula observado con la incorporación de Sn, ni con los elevados valores de área superficial de las

muestras dopadas, siendo estos mayores para las muestras que contienen Sn. Ni siquiera en la muestra que contiene un 6% atómico nominal que presentaba un área superficial próxima a los 350 m²/g se ha observado una mejora de la capacitancia en comparación con la muestra sin dopar. En nuestro caso, una posible explicación que justifique este hecho sería la morfología, factor que juega un papel fundamental en estas aplicaciones, tal y como se ha comentado previamente, ya que limita el número de sitios activos y posiciones libres que facilitan los procesos de adsorción y disociación de los iones involucrados en estos procesos. Cabe recordar, que la incorporación de Sn conlleva un cambio drástico en la morfología tal y como se ha discutido en el capítulo 6, favoreciendo la aparición de nanobarras y nanopartículas formadas principalmente por SnO₂ y nanopartículas de NiO, siendo estas últimas las que se encuentran en mayor proporción en todos los casos. Tal y como se ha discutido previamente, aunque la composición de los electrodos esté formada por NiO y Sn en distintas concentraciones, es el NiO el que fundamentalmente actúa como material activo. Por lo tanto, la presencia de estas morfologías ricas en SnO₂ podría resultar en procesos competitivos que reduzcan la intercalación de los iones responsables de los procesos faradaicos en el NiO, no observando por lo tanto una mejora en la capacitancia en comparación con la muestra pura de NiO. Otros aspectos tales como la presencia de Sn²⁺ y Sn⁴⁺ en las muestras dopadas observada mediante XPS, podría limitar los procesos faradaicos, ya que podrían existir mecanismos competitivos entre el par redox Sn²⁺/Sn⁴⁺ y el Ni²⁺/Ni³⁺. Además, la muestra NiO30 presenta una estabilidad química inferior a la muestra pura de NiO, tal y como confirmaban los valores de capacitancia obtenidos transcurridos 1000 ciclos. Este hecho podría atribuirse a la presencia de las dos fases segregadas de NiO y SnO₂ que fueron confirmadas en el capítulo 6 mediante la difracción de rayos X, así como a la elevada concentración de nanobarras de SnO₂, que podrían reducir el número de sitios activos en el NiO, tal y como se ha mencionado anteriormente.

Tal y como se ha comentado en la presentación de los resultados, la capacitancia no es el único parámetro importante en estos dispositivos, teniendo que existir un compromiso entre la capacitancia, las densidades de potencia y energía y la eficiencia del supercapacitor. Los valores recogidos en la Tabla 7.3 para las muestras NiOX mostraban densidades de potencia comprendidas entre 300 y 380 W/kg y densidades de energía entre 2 y 11 Wh/kg. Si nos fijamos en

el “diagrama Ragone” que se mostraba en la Figura 7.10, los valores obtenidos en este capítulo se encuentran dentro de los esperados para un supercapacitor, poniendo de manifiesto la gran aplicabilidad de las nanoestructuras de NiO en estos dispositivos. Aunque se ha comprobado que la implementación de Sn en las muestras investigadas en este capítulo no mejora la capacitancia, la Tabla 7.3 muestra unos valores muy prometedores en términos de densidad, energía y eficiencia, mostrando como la muestra NiO30 alcanza los valores máximos de potencia y eficiencia, probablemente asociado con una mejora en la conductividad eléctrica del electrodo de trabajo.

De manera general, se puede observar que los óxidos investigados en este capítulo, tienen una alta aplicabilidad en supercapacitores, mostrando además que la incorporación de Sn puede mejorar la potencia y la eficiencia de estos dispositivos, y abriendo de esta manera un nuevo campo de investigación de materiales basados en NiO dopados con Sn, así como a una combinación NiO/SnO₂, que no se han estudiado con anterioridad, pudiendo modular sus propiedades mediante el control de la morfología, fase cristalina o tamaño de partícula entre otros aspectos.

Finalmente, y a modo de estudio preliminar, se ha comprobado que otro buen candidato para su aplicación en supercapacitores es el Ni(OH)₂, debido a su estructura tridimensional formado por láminas de Ni(OH)₂ y a su elevada capacitancia teórica próxima a los 2358 F/g [266]. En este caso sólo se han podido llevar a cabo medidas electroquímicas para las muestras NiHT3, NiHT6 y NiHT10, mostrando unos valores de capacitancia muy superiores a los del NiO incluso a intensidades de corriente altas. Es comúnmente aceptado que las propiedades electroquímicas del Ni(OH)₂ se ven mejoradas por el tipo de estructura que presenta, que consiste en láminas de β -Ni(OH)₂ orientadas paralelamente al plano a-b cristalográfico, ampliando el número de caminos de difusión y facilitando la migración de los iones incluso a altas intensidades de corriente. En términos de potencia y energía, también se ha podido comprobar la gran aplicabilidad de este material, mostrando valores ligeramente inferiores a los óxidos en términos de potencia, y muy superiores en términos de energía. Además, las tres muestras estudiadas presentan una eficiencia mayor al 80 % en todos los casos.

Este material, también ha sido ampliamente estudiado, encontrando valores de capacitancia en un amplio rango en función de la morfología de las muestras, siendo las estructuras tridimensionales las que presentan mayores valores, tal y como ha sido comentado en la discusión de los óxidos. X. Xiong *et al.*, sintetizaron nanoláminas tridimensionales de β -Ni(OH)₂ con una capacitancia específica de 2384 F/g a una intensidad de corriente de 1 A/g y una capacidad de retención próxima al 75% después de 3000 ciclos [266]. U. M. Patil *et al.* sintetizaron la fase β -Ni(OH)₂ mediante un método de química suave, obteniendo unas estructuras con forma de “panal de abeja”, que mostraban capacitancias inferiores a las observadas en este trabajo, próximas a 400 F/g [283]. Diversos autores, han estudiado la estabilidad de los dos polimorfos más comunes del Ni(OH)₂, mostrando que el polimorfo α -Ni(OH)₂ presenta de manera general un mejor rendimiento electroquímico [284].

A pesar de los prometedores resultados observados en este trabajo en cuanto a la capacitancia, la potencia, la energía y la eficiencia, estas muestras presentan una baja estabilidad. La Figura 7.9 mostraba como la capacidad de retención de la muestra NiHT3 era próxima al 50 % transcurridos solamente 160 ciclos. Cabe destacar que, tal y como se discutió en el capítulo 6, los difractogramas correspondientes a estas muestras, mostraban máximos de difracción correspondientes a los dos polimorfos más habituales del Ni(OH)₂, no sabiendo a ciencia cierta cómo este hecho puede afectar en las propiedades electroquímicas. Factores tales como este, la presencia de Sn con valencia mixta, o la presencia de grupos nitrato intercalados entre las láminas del polimorfo β -Ni(OH)₂, hecho confirmado mediante espectroscopía Raman, podrían alterar los mecanismos de pseudocapacitancia característicos de estos dispositivos, así como la estabilidad química del electrodo, haciéndoles de esta manera más inestables con el transcurso de los ciclos.

Tal y como se ha comentado previamente, los resultados obtenidos en este capítulo tanto para los óxidos como para los hidróxidos corresponden a un estudio preliminar, habiendo podido demostrar la elevada aplicabilidad de ambos materiales en supercapacitores. Aún pueden optimizarse parámetros relacionados con factores morfológicos y estructurales, así como condiciones experimentales de las medidas electroquímicas (electrolito, colector de

corriente, composición del electrodo o el material aglutinante), con el fin de mejorar aún más el rendimiento electroquímico.

7.4. Conclusiones

- En este capítulo se ha llevado a cabo la caracterización electroquímica de las nanoestructuras de NiOX y NiHTX sintetizadas en el capítulo 6, poniendo de manifiesto su gran aplicabilidad en el campo de los supercapacitores.
- De manera general, se ha podido comprobar como parámetros tales como la morfología, la estructura cristalina, la porosidad de los electrodos, el área superficial o las dimensiones de los materiales, juegan un papel fundamental en esta aplicación.
- En el caso de los óxidos NiOX se ha comprobado como la incorporación de Sn, modifica la respuesta de estos dispositivos en términos de densidad de potencia y eficiencia probablemente debido a cambios en la conductividad eléctrica de los electrodos.
- Las muestras NiO y NiO30 presentan valores de capacitancia superiores a los 300 F/g a una intensidad de corriente de 0.1 A/g, además de una buena estabilidad durante 1000 ciclos.
- En el caso de las muestras NiHT, se han obtenido valores comprendidos entre 700 y 800 F/g a una intensidad de corriente de 1 A/g. Sin embargo, la estabilidad química de los electrodos es inferior a la esperada, obteniendo tan sólo un 50% de capacidad de retención transcurridos 160 ciclos.
- El estudio electroquímico llevado a cabo en este trabajo confirma que el control de los parámetros experimentales durante el proceso de síntesis condiciona de manera directa la respuesta de los supercapacitores.

8. Conclusiones

8.1. Conclusiones

En este capítulo se recogen las conclusiones más relevantes de esta Tesis doctoral.

NiO micro- y nanoestructurado

- Mediante distintos tratamientos térmicos basados en la oxidación controlada del Ni se han obtenido una amplia variedad de morfologías, gracias a la presencia de un flujo de Ar, de forma controlada y reproducible. Entre ellas destacan la formación de microcristales cubiertos por cavidades ordenadas de sección cuadrada obtenidos a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1200 °C. Estas cavidades aparecen preferentemente en las superficies (100) del NiO, mientras que las caras laterales de las cavidades piramidales observadas en la superficie del NiO pertenecen a la familia de planos {111} tal y como confirmaban los resultados de EBSD y FIB. Además, se ha comprobado como a 1400 °C empiezan a formarse estructuras alargadas sobre la superficie de la pastilla en forma de hilos y varillas.
- La difusión del Ni desempeña un papel fundamental en la formación de NiO, y en la formación de las superficies tan características observadas en este trabajo de investigación. En general a temperaturas entre 1000 y 1200 °C la difusión del Ni sucede a través de fronteras de grano o dislocaciones mientras que a temperaturas superiores como a 1400 °C, dominan los procesos de transporte iónico a través de la red.

- De manera general, el origen de estas cavidades se encuentra relacionado con la minimización de la energía superficial y la formación de agujeros asociados con la liberación de tensiones acumuladas durante el crecimiento de estos cristales.
- La presencia de estas tensiones o leves distorsiones en la red, son las responsables de los desplazamientos tan significativos observados mediante XRD, así como de la aparición de los modos Raman de primer orden TO y LO. Además, mediante XRD, se ha podido comprobar que las muestras tratadas a 1100 y 1200 °C, en las que la presencia de cavidades ordenadas en superficie se incrementa drásticamente, se produce un desdoblamiento en algunos de los máximos de difracción. Se ha comprobado, que este desdoblamiento se debe a una ligera distorsión tetragonal de la red de NiO, así como a tensiones generadas durante el tratamiento térmico.
- Mediante el análisis de XPS se ha podido comprobar como la temperatura de sinterizado afecta de manera directa a los ratios $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ y al mayor o menor carácter tipo p de las muestras analizadas. La muestra crecida a 1400 °C presenta un mayor carácter tipo p que las muestras crecidas a 800 y 1200 °C, mostrando además un menor ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Además, mediante la combinación de la microscopía y espectroscopía de XPS se ha podido comprobar que las regiones con una alta concentración de cavidades en superficie coinciden con las regiones en las que hay un ligero aumento de la concentración de Ni^{3+} .
- El estudio de las propiedades ópticas realizado en este trabajo de investigación revela que la señal del NiO se puede modular desde el IR cercano hasta el UV tal y como ha demostrado el análisis de la señal de CL. Los espectros correspondientes a las muestras crecidas entre 800 y 1200 °C están dominadas por una emisión en el VIS, entre 2 y 2.5 eV. Por otra parte, el espectro correspondiente a la muestra crecida a 1400 °C está dominado por una emisión en el IR cercano centrada en 1.5 eV. Las emisiones observadas en el VIS están relacionadas de manera general con la presencia de vacantes de Ni, siendo este el defecto comúnmente mayoritario en el NiO. La emisión próxima a 1.5 eV está asociada a distintas recombinaciones excitónicas, y su intensidad

relativa aumenta con el incremento de la temperatura de sinterizado hasta dominar el espectro de la muestra crecida a 1400 °C.

- Mediante las medidas de PL hemos sido capaces de analizar el comportamiento de algunas de las microestructuras de la muestra crecida a 1200 °C como cavidades resonantes. Se ha comprobado como estas resonancias se ajustan a una resonancia del tipo *Fabry-Pérot* obteniendo un factor de calidad próximo a 207.
- Se ha demostrado la gran aplicabilidad de estos materiales no sólo como resonadores ópticos, sino como sistemas empleados para la detección de etanol. En nuestro caso, se han observado comportamientos opuestos en las muestras investigadas en este capítulo, observando como para la muestra tratada a 800 °C se produce una disminución de la resistencia con el paso de etanol, y en la muestra tratada a 1400 °C, un incremento de la resistencia. Este hecho, nos permite ser capaces de modular la respuesta de los sensores mediante el control del nivel de Fermi, que en nuestro caso se controla mediante la correcta elección de los parámetros experimentales como temperatura de crecimiento o flujo de Ar.
- Todo esto pone de manifiesto que, debido tanto a la morfología como a sus propiedades estructurales y ópticas, este material puede ser implementado en un sinnúmero de aplicaciones desde la catálisis, el sensado, o la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Incorporación de Sn en NiO y generación de patrones superficiales complejos

- La presencia de un flujo continuo de Ar, así como de Sn o SnO₂ en la mezcla precursora, ha permitido obtener una gran variedad de superficies texturizadas, superficies complejas auto-organizadas y estructuras alargadas en las muestras NiSnO₂9:1_10h y NiSn9:1_10h. Además, se ha comprobado como el empleo de una temperatura de 1400 °C con una relación en peso Ni/Sn o SnO₂ 9:1, son las condiciones óptimas para la formación de los patrones complejos observados en las muestras investigadas en esta Tesis doctoral.

- Puesto que la difusión del Ni en el NiO ocurre de manera más rápida que la del Sn en el SnO₂, se han obtenido muestras cerámicas formadas por una superficie rica en NiO y una región rica en SnO₂ en el interior de las pastillas, tal y como han confirmado los análisis de EDS.
- La aparición de superficies nanoporosas o con apariencia dendrítica similares a las observadas en este trabajo, suelen atribuirse a procesos de *dewetting* que conducen a la formación de crecimientos bidimensionales cuando los componentes se encuentran en las condiciones óptimas. Estas superficies auto-organizadas, se pueden fabricar a medida mediante la selección y el control de los parámetros experimentales adecuados.
- La incorporación de Sn ha sido confirmada mediante XPS, observando que se incorpora de manera no homogénea tanto en términos de concentración como de estado de oxidación, influenciando de manera directa a la morfología tan característica observada en la superficie de las pastillas. Además, se ha estudiado como la presencia de Sn con distintos estados de oxidación, implica cambios en el ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, afectando de manera directa a la estructura de defectos del NiO. Tal y como se ha comprobado, la presencia de regiones ricas en Sn^{2+} , conlleva un menor ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ y un mayor carácter tipo p.
- Se ha comprobado como las propiedades estructurales del NiO se ven afectadas por la incorporación de Sn. Los desplazamientos observados en los difractogramas de rayos-X han confirmado que la incorporación de Sn provoca cambios en la red del NiO, debido a leves distorsiones de la red, así como a tensiones.
- El análisis de las propiedades ópticas revela, que la señal luminiscente del NiO se incrementa en un factor 250x en la región del VIS, con la incorporación de Sn en la mezcla precursora, lo que podría extender la aplicabilidad de este material a dispositivos luminiscentes y optoelectrónicos, campos en los que su uso no está explotado.
- Las pruebas de sensado realizadas sobre estos materiales, han relevado que la incorporación de Sn provoca una mejora en cuanto a la estabilidad de los ciclos en comparación con la muestra pura de NiO. Sin embargo, se necesitan estudios más profundos que permitan esclarecer la relación entre los mecanismos fisicoquímicos implicados

en las reacciones que se dan en superficie y las propiedades morfológicas y estructurales del material que actúa como sensor.

Caracterización de microestructuras alargadas de NiO dopadas con Sn

- Gracias a la presencia de un flujo controlado de Ar, así como a la presencia de Sn o SnO_2 en la mezcla precursora se han podido obtener una amplia variedad de estructuras alargadas sobre las superficies de las muestras NiSnO_2 9:1_10h y NiSn 9:1_10h. Se ha comprobado que 1400 °C, es la temperatura óptima a la que crecen mayor número de estructuras alargadas con una amplia variedad morfológica.
- De manera general, estas estructuras crecen mediante una combinación de procesos VS y VS auto-catalíticos, estos últimos favorecidos por una pequeña contribución de Sn. Además, se ha comprobado que la cara expuesta de las microvarillas corresponde mayoritariamente a los planos (100) tal y como se ha demostrado mediante EBSD, no pudiendo descartar la influencia de los planos (111) en la formación de estas estructuras.
- Los análisis llevados a cabo mediante XPS han confirmado que el Sn se incorpora de manera preferente como Sn^{2+} , no observando diferencias significativas entre las distintas estructuras analizadas. Una vez más se ha comprobado como la presencia de Sn^{2+} , implica un mayor carácter tipo p, tal y como se ha confirmado mediante el análisis de la banda de valencia.
- El análisis estructural de las microvarillas y microhilos no ha mostrado diferencias significativas en comparación con las muestras cerámicas de referencia que contenían Sn. Sin embargo, cabe destacar que, en este caso, el precursor empleado afecta en las propiedades ópticas de las microestructuras alargadas de un modo más significativo que en el caso de las muestras cerámicas estudiadas en el capítulo 4. En el caso de las microvarillas correspondientes a la muestra NiSnO_2 9:1:10h, se ha podido comprobar como su señal luminiscente disminuye drásticamente, al contrario que ocurría para la muestra cerámica de

referencia. Este hecho podría estar relacionado con las reducidas dimensiones y la calidad cristalina de estas estructuras alargadas. Sin embargo, se ha comprobado como estas estructuras, a pesar de tener una baja señal luminiscente, pueden actuar como guías de luz, pudiendo abrir el campo de aplicación del NiO más allá de los ampliamente estudiados.

Caracterización de nanoestructuras de NiO puras y dopadas con Sn sintetizadas mediante un método hidrotermal

- Mediante el control de los parámetros experimentales como el tiempo y la temperatura de reacción, la concentración de precursor empleado o el pH entre otros, ha sido posible sintetizar nanoestructuras de NiO en estado puro y dopadas con Sn, en forma de nanopartículas o nanobarras con un control preciso sobre la fase cristalina, la morfología o las dimensiones.
- Gracias al estudio llevado a cabo mediante XRD y EDS, se ha podido comprobar que el límite de solubilidad de la serie NiO:Sn, se encuentra comprendido entre un 4.7 y un 6.8 % atómico de Sn. Por encima de estos valores, comienza a producirse la segregación de SnO₂. Además, se ha confirmado que la incorporación de Sn provoca una disminución de las dimensiones de las nanopartículas de NiO.
- El análisis realizado mediante HRTEM ha permitido correlacionar la presencia de distintas morfologías con su correspondiente fase cristalina. Las nanopartículas están formadas principalmente por NiO mientras que las nanobarras, cuya longitud aumenta con la incorporación de Sn en la mezcla precursora, están formadas mayoritariamente por SnO₂.
- El análisis llevado a cabo mediante espectroscopía Raman ha permitido estudiar la influencia de la incorporación de Sn, así como del láser empleado en los modos vibracionales. De manera general, las variaciones y desplazamientos observados en los espectros Raman se pueden atribuir a la reducidas dimensiones de las nanoestructuras, así como a la presencia de Sn en la red de NiO.

- Mediante el análisis de XPS realizado se ha podido estudiar el estado de oxidación tanto del Ni como del Sn, observando que este último se incorpora como Sn^{2+} en la muestra que contiene un 3% atómico nominal, mientras que en la muestra con un 6 % atómico, se incorpora como Sn^{2+} y Sn^{4+} . Esta variación en el estado de oxidación del Sn conlleva cambios en el ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, comprobando en este caso como la muestra que contiene Sn^{2+} y Sn^{4+} , es la que presenta un menor ratio $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$. Este hecho implica, que en estas nanoestructuras las vacantes de Ni no son el defecto mayoritario, y poniendo de manifiesto como las reducidas dimensiones de los materiales pueden alterar su estructura de defectos y de esta manera sus propiedades fisicoquímicas y posibles aplicaciones.
- La señal luminiscente en este caso está dominada por la emisión centrada en 1.5 eV, observando como la emisión en el VIS se ve inhibida en las nanoestructuras, lo cual está directamente relacionado con su estructura de defectos.
- Los elevados valores obtenidos de área superficial, tal y como ha confirmado el análisis de las isothermas de adsorción BET, hacen de estos materiales unos prometedores candidatos en campos de investigación tales como la catálisis, la detección de gases o el almacenamiento de energía.

Aplicación de las nanoestructuras basadas en NiO y Ni(OH)₂ en supercapacitores

- El estudio electroquímico llevado a cabo para las nanoestructuras de NiO y Ni(OH)₂, ha demostrado que ambos materiales pueden ser implementados en dispositivos de almacenamiento de energía como los supercapacitores.
- De manera general, se ha podido comprobar como parámetros tales como la morfología, la estructura cristalina, la porosidad de los electrodos, el área superficial o las dimensiones de los materiales, juegan un papel fundamental en esta aplicación.

- Los óxidos NiOX han demostrado valores de capacitancia superiores a los 300 F/g para las muestras NiO y NiO₃₀, mostrando además una buena ciclabilidad transcurridos 1000 ciclos. Además, se ha comprobado que la incorporación de Sn conlleva una mejora en cuanto a términos de eficiencia y densidad de potencia, poniendo de manifiesto la gran influencia del dopante en las propiedades fisicoquímicas de los óxidos finales y por lo tanto de sus aplicaciones.
- En el caso de las muestras NiHT, se han obtenido valores comprendidos entre 700 y 800 F/g a una intensidad de corriente de 1 A/g, demostrando sin embargo una baja ciclabilidad, reduciéndose su capacitancia a la mitad transcurridos tan sólo 160 ciclos.

8.2. Conclusions

Micro- and nanostructured NiO

- By means of different thermal treatments based on the controlled oxidation of metallic Ni under Ar flow, a wide variety of NiO morphologies have been obtained. Among them, special attention has been focused on the formation of microcrystals covered by ordered cavities of square sections obtained at temperatures between 1000 and 1200 °C. These pyramidal cavities, which lateral faces belong to the {111} planes, tend to appear on the (100) NiO surfaces, as confirmed by EBSD and FIB. In addition, elongated structures in forms of microwires and microrods, start to grow in a low concentration on the surface of the pellet treated at 1400 °C.
- Ni diffusion plays a fundamental role in the formation of the characteristic NiO micro and nanostructures studied in this research work. In general, at temperatures between 1000 and 1200 °C, Ni diffusion, occurs across grain boundaries or dislocations, while higher temperatures, ionic transport processes through the NiO lattice are dominant.
- In general, the origin of these cavities is related to the minimization of surface energy and the formation of holes associated with the release of accumulated strain during the growth of these crystals.

- The presence of these strain or slight distortions in the NiO lattice, are responsible for the significant shifts observed by XRD, as well as the appearance of the first-order Raman modes TO and LO. In addition, the samples treated at 1100 and 1200 °C, for which the presence of ordered cavities on the surface of the microcrystals increases dramatically, show splitting of the XRD. This splitting has been associated with a slight tetragonal distortion of the NiO lattice, as well as to stress induced during the thermal treatment.
- By means of XPS analysis, it has been demonstrated the influence of the thermal treatment in the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio and the higher or lower p-type character of the analyzed samples. The sample grown at 1400 °C shows a p-type character higher than the samples grown at 800 and 1200 °C, which show a lower $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio. In addition, by combining XPS microscopy and spectroscopy, it has been found that the regions with a high concentration cavity exhibit a slight increase in the concentration of Ni^{3+} .
- The study of the optical properties carried out in this research work, reveals that the NiO luminescence can be tailored from near IR to the UV range, as demonstrated by the analysis of the CL signal. The spectra corresponding to samples grown between 800 and 1200 °C are dominated by an emission in the VIS region, between 2 and 2.5 eV. On the other hand, the spectrum corresponding to the sample grown at 1400 °C is dominated by a near IR emission centered at 1.5 eV. The emissions observed in the VIS region, are commonly related to the presence of Ni vacancies, being the most common defects in the NiO. The emission close to 1.5 eV is associated with different excitonic recombinations, and its relative intensity increases with the increase in the sintering temperature, being dominant for the sample grown at 1400 °C.
- By means of PL measurements, it has been observed that of some of the microstructures from the sample grown at 1200 °C behave as resonant cavities. The analysis of the optical resonances demonstrates that in some cases they can be assigned to Fabry-Pérot resonances, with a quality factor of 207.

- The great applicability of these materials has been demonstrated not only as optical resonators, but also as systems used for the ethanol detection. In our case, opposite behaviors have been observed in the samples investigated in this chapter. For the sample treated at 800 ° C there is a decrease in the resistance with the ethanol presence, and for the sample treated at 1400 ° C, an increase in the resistance was observed. This fact allows us to modulate the response of the sensors by controlling the Fermi level, which in our case depends on the experimental parameters, such as growth temperature.
- Based on the morphology and the structural and optical properties, the analyzed NiO micro and nanostructures can be implemented in several applications from catalysis, gas sensors and optoelectronic devices.

Incorporation of Sn in NiO and formation of complex surfaces patterns

- The presence of a continuous Ar flow, as well as the addition of Sn or SnO₂ in the precursor mixture, allows to obtain a wide variety of textured surfaces, complex self-organized patterns and elongated structures in the NiSnO₂9: 1_10h and NiSn9: 1_10h samples. In addition, it has been demonstrated that a temperature of 1400 °C and a weight ratio Ni/Sn or SnO₂ 9: 1, are the optimal conditions for the formation of complex patterns observed in the samples formed in this doctoral thesis.
- Ceramic samples formed by a NiO-rich and an inner region SnO₂-rich have been obtained, as confirmed by EDS, analysis, due to the fact that Ni diffusion in NiO occurs faster than Sn in SnO₂.
- The appearance of nanoporous surfaces or with a dendritic appearance as those observed in this work, are usually attributed to dewetting processes. These self-organized surfaces can be fabricated by selecting and controlling the appropriate experimental parameters.
- Sn incorporation has been confirmed by XPS, showing that it is incorporated in a variable concentration and oxidation states. This non-homogeneous incorporation plays a key role in the characteristic morphology observed on the surface of the pellets. In addition, it has

been studied that the presence of Sn with different oxidation states, implies changes in the $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio, mainly due to variations in the NiO structure of defects. The presence of regions rich in Sn^{2+} , leads to a lower $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ratio and a higher p-type character, as confirmed by XPS.

- By means of XRD and Raman spectroscopy, it has been demonstrated that the structural properties of NiO are affected by the incorporation of Sn. The shifts observed in X-ray patterns confirmed that the incorporation of Sn causes changes in the NiO lattice, due to slight lattices distortions and variable stress.
- The analysis of the optical properties reveals that the intensity of the luminescent signal of the NiO increased by a factor of 250x in the VIS region, with the incorporation of Sn in the precursor mixture. These results confirm that Sn doped NiO could be used in luminescent and optoelectronics devices, hence extending its applicability to fields in which their use is not exploited so far.
- Sensing tests carried out on these materials revealed that the incorporation of Sn causes an improvement in the stability of the cycles under ethanol, as compared to undoped NiO sample. However, further studies are needed to clarify the relationship between the physicochemical mechanisms involved in surface reactions and the morphological and structural properties of the material that acts as a sensor.

Characterization of Sn doped NiO elongated microstructures

- The presence of controlled Ar flow, as well as the presence of Sn or SnO_2 in the precursor mixture, promote the growth of a wide variety of elongated structures on the surfaces of the NiSnO_2 9: 1_10h and NiSn 9:1_10h samples. It has been demonstrated that 1400 ° C is the optimal temperature at which a higher number of elongated structures grow.
- In general, these structures grow through a combination of self-catalytic VS and VS processes, being the latter governed by the

presence of Sn at the apex of the microstructures. In addition, it has been found that the exposed faces of the microrods mainly corresponds to the (100) planes, as demonstrated by EBSD, although the influence of (111) planes in the formation of these structures cannot be ruled out.

- The analysis carried out by XPS confirmed that Sn is preferentially incorporated as Sn^{2+} , not showing significant differences among analyzed structures. The presence of Sn^{2+} is associated with a higher -type character, as confirmed by the valence band XPS analysis.
- Apart from the characteristic morphology, the structural analysis of the microrods and microwires has not shown significant differences as compared to the ceramic reference samples containing Sn. However, it should be noted that, in this case, the precursor used affects the optical properties of the elongated microstructures more significantly than in the case of the ceramic samples studied in Chapter 4. In the case of the microrods corresponding to NiSnO_2 9:1_10h sample, it has been observed that its luminescent signal drastically decreases, contrary to the results observed for the reference ceramic sample. This fact could be related to the reduced dimensions and crystalline quality of these elongated structures. However, despite the low luminescent signal, associated to these microrods, their behavior as optical waveguides, has been observed, which broaden the field of application of NiO.

Characterization of undoped and Sn doped NiO nanostructures synthesized by a hydrothermal method

- By controlling experimental parameters such as reaction time and temperature, the concentration of precursor or the pH, among others, it has been possible to synthesize NiO nanostructures in pure state and doped with Sn. Hydrothermal route has allowed to obtain nanostructures in the form of nanoparticles and nanobars with a precise control on the crystalline phase, morphology and dimensions.
- The study carried out using XRD and EDS, show that the solubility limit of Sn in NiO is between 4.7 and 6.8 at. %. Above these values, segregation of SnO_2 starts. In addition, it has been confirmed that the

incorporation of Sn causes a decrease in the dimensions of the NiO nanoparticles.

- The analysis carried out using HRTEM has allowed to correlate the presence of different morphologies with their corresponding crystalline phase. Nanoparticles are mainly formed by NiO while the nanobars, whose length increases with the incorporation of Sn in the precursor mixture, are formed mostly by SnO₂.
- Raman spectroscopy analysis by using different lasers as excitation sources, allowed us to study the influence of Sn in the vibrational modes of NiO. In general, the variations and shifts observed in the Raman spectra can be attributed to the reduced dimensions of the nanostructures, as well as to the presence of Sn in the NiO lattice.
- The oxidation states of both Ni and Sn were studied by XPS, showing that the latter is mainly incorporated as Sn²⁺ in the sample containing a nominal atomic 3%, while for the sample with 6% atomic, it is incorporated as Sn²⁺ and Sn⁴⁺. This variation in the oxidation state of Sn implies changes in Ni³⁺/Ni²⁺ ratio, showing in this case that the sample containing Sn²⁺ and Sn⁴⁺ is the one with the lowest Ni³⁺/Ni²⁺ ratio. This fact implies that in these nanostructures the vacancies of Ni are not the main defects. The reduced dimensions of these nanostructures can alter their defects structure, and in this way, their physicochemical properties and possible applications.
- The luminescent signal of the nanostructures is dominated by an emission centered at 1.5 eV. In this case the emission in the VIS region, associated with Ni vacancies, drastically decreases.
- The high surface area values obtained, as confirmed by the analysis of BET adsorption isotherms, make these nanomaterials promising candidates in research fields such as catalysis, gas detection or energy storage.

Application of NiO and Ni(OH)₂ nanostructures in supercapacitors

- The electrochemical study carried out for the nanostructures of NiO and Ni(OH)₂, has demonstrated that both materials can be implemented in energy storage devices such as supercapacitors.
- It has been confirmed that parameters such as morphology, crystalline structure, porosity of electrodes, surface area or dimensions of materials, play a fundamental role in this application.
- Capacitance values above 300 F/g were measured for NiO and NiO30 samples, which also show good cyclability after 1000 cycles. In addition, it has been observed that the incorporation of Sn leads to an improvement in the efficiency and power density, which confirms the great influence of the dopant on the physicochemical properties of the final oxides and therefore of their applications.
- In the case of NiHT samples, high capacitance values between 700 and 800 F/g have been obtained at a current density of 1 A/g. However, these samples show low cyclability, reducing by half their capacitance after 160 cycles.

El desarrollo de esta Tesis doctoral ha dado lugar a la síntesis y caracterización de diferentes óxidos semiconductores, explorando de esta manera varias rutas de síntesis físicas y químicas que permiten diseñar nuevos materiales con un preciso control sobre la morfología, el tamaño, la cristalinidad y la composición de los productos finales. Si bien la presente Tesis doctoral se centra en el estudio de micro y nanoestructuras de NiO, en este anexo se describen algunos de los resultados correspondientes a otros óxidos semiconductores, cuyo estudio ha servido de base para poder optimizar y extender las rutas de síntesis al caso del NiO. Además, alguna de las muestras incluidas en este anexo, como las nanopartículas de SnO₂, se han empleado como material de referencia en el análisis de las nanoestructuras formadas por NiO/SnO₂ y NiO dopado con Sn descritas en capítulos anteriores.

En este caso, los óxidos elegidos para evaluar las diferentes rutas de síntesis han sido el SnO₂ y el TiO₂ debido a que ambos materiales han sido ampliamente investigados, a diferencia del NiO, así como a su amplia aplicabilidad en un sinfín de tecnologías actuales tales como baterías, células solares [75,76], dispositivos optoelectrónicos [77] o dispositivos basados en la detección de gases [73] y ventanas inteligentes [78], entre otros. Además, tanto el Sn como el Ti pueden utilizarse como dopantes del óxido de níquel y para formar uniones p-n en sistemas NiO-SnO₂ o NiO-TiO₂, que serán estudiadas en un futuro próximo por su interés fundamental y aplicabilidad. Este trabajo ha permitido obtener las habilidades y competencias en síntesis de materiales y caracterización que luego se han aplicado a los capítulos principales de esta Tesis, aportando un conocimiento profundo sobre nano y microestructuras de SnO₂ y TiO₂. En el caso concreto del SnO₂ además se ha empleado como material de referencia en el capítulo 6.

Uno de los métodos más comúnmente empleados para la obtención de nanopartículas de diversos óxidos semiconductores es un método químico por vía húmeda basado en la hidrólisis de los precursores y la posterior precipitación de los óxidos formados. alguna de las principales ventajas de esta ruta de síntesis es su elevada reproducibilidad, su bajo coste, rapidez, escalabilidad y alta producción del material en cuestión. Sin embargo, presenta alguna desventaja frente al método hidrotermal desarrollado para la obtención de las nanoestructuras mostradas en el capítulo 6 de este trabajo de

ANEXO I

investigación. Por ejemplo, el método de hidrólisis no es de los más adecuados para llevar a cabo la incorporación de dopantes ya que el proceso de hidrólisis para algunos óxidos es tan rápido que los cationes del dopante introducido no tienen suficiente tiempo para incorporarse en la red del óxido que actúa como matriz, incorporándose una concentración de dopante muy inferior a la introducida nominalmente [83].

En el caso concreto de este trabajo, se ha sintetizado el SnO_2 empleando el método hidrotermal y el de hidrólisis tanto en estado puro como dopado con algunos elementos de interés tecnológico tales como el Li o el Al. El método hidrotermal, ya descrito en los capítulos 2 y 6 para el NiO , se ha utilizado de forma análoga para sintetizar las nanopartículas de SnO_2 puro o dopado con Li, por lo que no se va a describir en este anexo. En la síntesis por hidrólisis el método experimental se basa en disolver los precursores adecuados en agua destilada ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en el caso de la muestra pura). Una vez que la disolución es transparente, se añaden unas gotas de NH_4OH con el fin de llevar la disolución a un pH suficientemente básico para que se produzca la precipitación del óxido deseado. Este paso, tiene una elevada relevancia en el proceso de síntesis, ya que el pH tiene que estar próximo a 8, de otra manera, pueden formarse óxidos secundarios o producirse la dismutación del Sn, hecho que fue observado y discutido en las muestras investigadas en el capítulo 6. Una vez que se observa la precipitación del material (la disolución cambia de transparente a grisácea), se deja la disolución en una placa calefactora con agitación constante y a una temperatura de comprendida entre los 100-120 °C durante un periodo de tiempo de tres horas. Transcurrido este tiempo el producto obtenido se filtra a presión reducida, se seca en la estufa a 50 °C y se somete a un tratamiento térmico de 350 °C durante 12 horas.

En el caso de las muestras dopadas, el procedimiento experimental es el mismo que el descrito anteriormente, añadiendo la cantidad estequiométrica del dopante deseado una vez que el precursor de Sn se ha disuelto por completo en agua destilada. En el caso del Li el precursor empleado fue $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9 % Aldrich).

También se han sintetizado análogamente nanopartículas de TiO_2 mediante el método de hidrólisis y se han crecido estructuras alargadas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{:Al}$ mediante Vapor-Sólido.

ANEXO I

Los óxidos obtenidos por cualquiera de las tres técnicas mencionadas presentaron una buena cristalinidad, tal y como mostraban los difractogramas de Rayos X, cuyos máximos de difracción pueden indexarse a la estructura tipo rutilo del SnO_2 o del TiO_2 o bien la fase anatasa de TiO_2 , respectivamente. Mediante HRTEM se pudo comprobar como los óxidos sintetizados por vías químicas estaban formados por nanopartículas esféricas de dimensiones comprendidas entre los 10 y los 15 nm y de mayores tamaños para el caso del TiO_2 en fase rutilo, observando además como la incorporación de Li no modifica significativamente las dimensiones de las nanopartículas. También se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman, fotoluminiscencia y XPS entre otras, estudiando detalladamente la influencia de la incorporación de Li en las propiedades físicoquímicas del SnO_2 . Las nano y microestructuras de TiO_2 crecidas mediante tratamientos térmicos a 950 °C en atmósfera dinámica de Ar a partir de una mezcla de TiN y Al_2O_3 , exhiben una estructura tipo rutilo y morfologías variables dependiendo del tiempo empleado para el tratamiento, obteniéndose nanoplacas en forma de hojas, micro y nanohilos y microplacas [49].

Además, también se ha estudiado la aplicabilidad de las nanopartículas de estos materiales, en colaboración con otros miembros del equipo de investigación y colaboradores internacionales del grupo de investigación FINE, en la pasivación de superficies de silicio mediante la incorporación de PEDOT:PSS funcionalizado con las nanopartículas de SnO_2 [76], en la fabricación de materiales compuestos o *composites* de nanopartículas de SnO_2 con óxido de grafeno y el estudio de su luminiscencia [83], y en su aplicación como electrodos de baterías de ion-Li [*].

De manera general, este estudio llevado a cabo para el SnO_2 y para el TiO_2 tanto en estado puro como dopado con diversos elementos de interés tecnológico ha dado lugar a las publicaciones incluidas en el Anexo II de referencias ([49,76, 83]) y las patentes que se detallan a continuación:

ANEXO I

PUBLICACIONES:

*. - TÍTULO: Comparative study of the implementation of tin and titanium oxide nanoparticles as electrodes materials in Li-ion batteries

AUTORES: Félix del Prado, H. F. Andersen, **M. Taeño**, J.P. Mæhlen, Julio Ramírez-Castellanos, D. Maestre, S. Karazhanov and Ana Cremades

REVISTA: *Scientific Reports*, artículo revisado (2020), pendiente de decisión.

PATENTES:

1.- TÍTULO: Material híbrido orgánico-inorgánico y método para pasivación de superficie de silicio.

AUTORES: **UCM:** Miguel García Tecedor, Geraldo Cristian Vasquez Villanueva, David Maestre Varea, Ana Isabel Cremades Rodríguez, Javier Piqueras de Noriega, **María Taeño González**, Julio Ramírez Castellanos, José María González Calbet. **IFE:** Smagul Karazhanov, Erik Stenrud Marstein, Harald Haug, Chang C. You

ES2650213 (B2). Patente española. Fecha de prioridad: 11/07/16. Concesión con examen previo 22/01/2019.

2.- TÍTULO: Hybrid organic-inorganic material and method for silicon surface passivation.

AUTORES: **UCM:** Miguel García Tecedor, Geraldo Cristian Vasquez Villanueva, David Maestre Varea, Ana Isabel Cremades Rodríguez, Javier Piqueras de Noriega, **María Taeño González**, Julio Ramírez Castellanos, José María González Calbet. **IFE:** Smagul Karazhanov, Erik Stenrud Marstein, Harald Haug, Chang C. You

NO20161150 (A1). Patente noruega. Fecha de prioridad: 11/07/16.

PCT: WO2018010935 (A1), US16317135

ANEXO II. Referencias

- [1] J. Khler, **Transition Metal Oxides. An Introduction to their Electronic Structure and Properties.**, International Series of Monographs on Chemistry, Vol. 27 (1993).
- [2] B.E. Conway, **Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage**, Journal of The Electrochemical Society 138(6) (1991) 1539-1548.
- [3] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, **Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries**, Nature 407(6803) (2000) 496-499.
- [4] J.-L. Yang, Y.-S. Lai, J.S. Chen, **Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering**, Thin Solid Films 488(1) (2005) 242-246.
- [5] E. Szaniawska, K. Bienkowski, I.A. Rutkowska, P.J. Kulesza, R. Solarska, **Enhanced photoelectrochemical CO₂-reduction system based on mixed Cu₂O – nonstoichiometric TiO₂ photocathode**, Catalysis Today 300 (2018) 145-151.
- [6] H. Yang, Q. Tao, X. Zhang, A. Tang, J. Ouyang, **Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials**, Journal of Alloys and Compounds 459(1) (2008) 98-102.
- [7] A.A. Al-Ghamdi, M.S. Abdel-wahab, A.A. Farghali, P.M.Z. Hasan, **Structural, optical and photo-catalytic activity of nanocrystalline NiO thin films**, Materials Research Bulletin 75 (2016) 71-77.
- [8] R. Kumar, C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, E. Bontempi, L. Borgese, **Tailoring the textured surface of porous nanostructured NiO thin films for the detection of pollutant gases**, Thin Solid Films 583 (2015) 233-238.
- [9] W.L. Roth, **Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO**, Physical Review 110(6) (1958) 1333-1341.
- [10] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs, **Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO**, Journal of Physics: Conference Series 93 (2007) 012039.
- [11] P. Kofstad, **Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides**, Wiley-Interscience, New York, 1972.
- [12] A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, S.V. Sumnikov, V.Y. Yushankhai, N. Mironova-Ulmane, **Magnetostructural phase transitions in NiO and MnO: Neutron diffraction data**, Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters 104 (2016) 88-93.
- [13] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada, **Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering**, Thin Solid Films 236(1) (1993) 27-31.
- [14] L. Li, J. Zhang, J. Lei, J. Xu, B. Shang, L. Liu, N. Li, F. Pan, **O-Vacancy-enriched NiO hexagonal platelets fabricated on Ni foam as a self-supported electrode for extraordinary pseudocapacitance**, Journal of Materials Chemistry A 6(16) (2018) 7099-7106.
- [15] Y. Ku, C.-N. Lin, W.-M. Hou, **Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 349(1) (2011) 20-27.
- [16] C. Zhao, J. Fu, Z. Zhang, E. Xie, **Enhanced ethanol sensing performance of porous ultrathin NiO nanosheets with neck-connected networks**, RSC Advances 3(12) (2013) 4018-4023.

ANEXO II. Referencias

- [17] D. Su, H.-S. Kim, W.-S. Kim, G. Wang, **Mesoporous Nickel Oxide Nanowires: Hydrothermal Synthesis, Characterisation and Applications for Lithium-Ion Batteries and Supercapacitors with Superior Performance**, Chemistry – A European Journal 18(26) (2012) 8224-8229.
- [18] G. Cai, J. Tu, D. Zhou, L. Li, J. Zhang, X. Wang, C. Gu, **Constructed TiO₂/NiO Core/Shell Nanorod Array for Efficient Electrochromic Application**, The Journal of Physical Chemistry C 118(13) (2014) 6690-6696.
- [19] F. Shahzad, K. Nadeem, J. Weber, H. Krenn, P. Knoll, **Magnetic behavior of NiO nanoparticles determined by SQUID magnetometry**, Materials Research Express 4 (2017).
- [20] C. Gu, Y. Cui, L. Wang, E. Sheng, J.-J. Shim, J. Huang, **Synthesis of the porous NiO/SnO₂ microspheres and microcubes and their enhanced formaldehyde gas sensing performance**, Sensors and Actuators B: Chemical 241 (2017) 298-307.
- [21] Z. Wang, H. Zhou, D. Han, F. Gu, **Electron compensation in p-type 3DOM NiO by Sn doping for enhanced formaldehyde sensing performance**, Journal of Materials Chemistry C 5(13) (2017) 3254-3263.
- [22] B.-Y. Kim, J.-W. Yoon, J.K. Kim, Y.C. Kang, J.-H. Lee, **Dual Role of Multiroom-Structured Sn-Doped NiO Microspheres for Ultrasensitive and Highly Selective Detection of Xylene**, ACS Applied Materials & Interfaces 10(19) (2018) 16605-16612.
- [23] Y.s. Ye, T.-M. Chiu, C.-J. Pan, B.J. Hwang, **Size effect of nickel oxide for lithium ion battery anode**, Journal of Power Sources 253 (2014) 27–34.
- [24] N. Li, C. Martin, **A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Sn-Based Anode Prepared Using Sol-Gel Template Synthesis**, Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC 148 (2001).
- [25] J. Fan, T. Wang, C.Z. Yu, B. Tu, Z.Y. Jiang, D.Y. Zhao, **Ordered, Nanostructured Tin-Based Oxides/Carbon Composite as the Negative-Electrode Material for Lithium-Ion Batteries**, Advanced Materials 16 (2004).
- [26] G. Cai, X. Wang, M. Cui, P. Darmawan, J. Wang, A.L.-S. Eh, P.S. Lee, **Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles**, Nano Energy 12 (2015) 258-267.
- [27] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S.P. Harvey, D.E. Proffit, T.O. Mason, **Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics: Manipulation of Fermi Level, Work Function and Energy Band Alignment**, Materials 3(11) (2010) 4892-4914.
- [28] P. Qin, M. Linder, T. Brinck, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, **High Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency of p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on NiO and Organic Chromophores**, Advanced Materials 21(29) (2009) 2993-2996.
- [29] C.-Y. Hsu, W.-T. Chen, Y.-C. Chen, H.-Y. Wei, Y.-S. Yen, K.-C. Huang, K.-C. Ho, C.W. Chu, J. Lin, **Charge transporting enhancement of NiO photocathodes for p-type dye-sensitized solar cells**, Electrochimica Acta 66 (2012) 210–215.
- [30] A. Nattestad, A.J. Mozer, M.K.R. Fischer, Y.B. Cheng, A. Mishra, P. Bäuerle, U. Bach, **Highly efficient photocathodes for dye-sensitized tandem solar cells**, Nature Materials 9(1) (2010) 31-35.
- [31] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu, **Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells**, ACS Applied Materials & Interfaces 4(11) (2012) 5922-5929.

ANEXO II. Referencias

- [32] S. Vijayakumar, S. Nagamuthu, G. Muralidharan, **Supercapacitor Studies on NiO Nanoflakes Synthesized Through a Microwave Route**, ACS Applied Materials & Interfaces 5(6) (2013) 2188-2196.
- [33] J. Min, J. Liu, M. Lei, W. Wang, Y. Lu, L. Yang, Q. Yang, G. Liu, N. Su, **Self-Assembly of Parallely Aligned NiO Hierarchical Nanostructures with Ultrathin Nanosheet Subunits for Electrochemical Supercapacitor Applications**, ACS Applied Materials & Interfaces 8(1) (2016) 780-791.
- [34] W. Sun, L. Xiao, X. Wu, **Facile synthesis of NiO nanocubes for photocatalysts and supercapacitor electrodes**, Journal of Alloys and Compounds 772 (2019) 465-471.
- [35] S. Pilban Jahromi, A. Pandikumar, B.T. Goh, Y.S. Lim, W.J. Basirun, H.N. Lim, N.M. Huang, **Influence of particle size on performance of a nickel oxide nanoparticle-based supercapacitor**, RSC Advances 5(18) (2015) 14010-14019.
- [36] S. Xiong, C. Yuan, X. Zhang, Y. Qian, **Mesoporous NiO with various hierarchical nanostructures by quasi-nanotubes/nanowires/nanorods self-assembly: controllable preparation and application in supercapacitors**, CrystEngComm 13(2) (2011) 626-632.
- [37] B. Wang, J.S. Chen, Z. Wang, S. Madhavi, X.W. Lou, **Green Synthesis of NiO Nanobelts with Exceptional Pseudo-Capacitive Properties**, Advanced Energy Materials 2(10) (2012) 1188-1192.
- [38] M. Kundu, L. Liu, **Binder-free electrodes consisting of porous NiO nanofibers directly electrospun on nickel foam for high-rate supercapacitors**, Materials Letters 144 (2015) 114-118.
- [39] X. Sun, G. Wang, J.-Y. Hwang, J. Lian, **Porous nickel oxide nano-sheets for high performance pseudocapacitance materials**, Journal of Materials Chemistry 21(41) (2011) 16581-16588.
- [40] M. Khairy, S.A. El-Safty, **Mesoporous NiO nanoarchitectures for electrochemical energy storage: influence of size, porosity, and morphology**, RSC Advances 3(45) (2013) 23801-23809.
- [41] M. Yao, Z. Hu, Y. Liu, P. Liu, Z. Ai, O. Rudolf, **3D hierarchical mesoporous roselike NiO nanosheets for high-performance supercapacitor electrodes**, Journal of Alloys and Compounds 648 (2015) 414-418.
- [42] C.-Y. Cao, W. Guo, Z.-M. Cui, W.-G. Song, W. Cai, **Microwave-assisted gas/liquid interfacial synthesis of flowerlike NiO hollow nanosphere precursors and their application as supercapacitor electrodes**, Journal of Materials Chemistry 21(9) (2011) 3204-3209.
- [43] Z.P. Wei, M. Arredondo, H.Y. Peng, Z. Zhang, D.L. Guo, G.Z. Xing, Y.F. Li, L.M. Wong, S.J. Wang, N. Valanoor, T. Wu, **A Template and Catalyst-Free Metal-Etching-Oxidation Method to Synthesize Aligned Oxide Nanowire Arrays: NiO as an Example**, ACS Nano 4(8) (2010) 4785-4791.
- [44] Z.-Q. Sun, S.-J. Whang, W.-F. Yang, S.-J. Lee, **Synthesis of Nickel Mono-Silicide Nanowire by Chemical Vapor Deposition on Nickel Film: Role of Surface Nickel Oxides**, Japanese Journal of Applied Physics 48 (2009).
- [45] N. Kaur, E. Comini, D. Zappa, N. Poli, G. Sberveglieri, **Nickel oxide nanowires: Vapor liquid solid synthesis and integration into a gas sensing device**, Nanotechnology 27 (2016) 9.
- [46] D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, **Growth and luminescence properties of micro- and nanotubes in sintered tin oxide**, Journal of Applied Physics 97(4) (2005) 044316.

ANEXO II. Referencias

- [47] D. Maestre, E. Hernández, A. Cremades, M. Amati, J. Piqueras, **Synthesis and Characterization of Small Dimensional Structures of Er-Doped SnO₂ and Erbium–Tin–Oxide**, *Crystal Growth & Design* 12(5) (2012) 2478-2484.
- [48] S. Kataria, Y. Singh, S. John, J. Khan, P. Chowdhury, H. Barshilia, **ZnO nanostructures grown by vapor-liquid-solid (VLS) method**, 2011.
- [49] G.C. Vázquez, M. Taño, D. Maestre, A. Cremades, **Synthesis and Characterization of TiO₂ Micro- and Nano-Structures with Variable Morphology and Aluminum Content**, *physica status solidi (a)* 215(19) (2018) 1800249.
- [50] Y. Unutulmazsoy, R. Merkle, D. Fischer, J. Mannhart, J. Maier, **The oxidation kinetics of thin nickel films between 250 and 500 °C**, *Physical Chemistry Chemical Physics* 19(13) (2017) 9045-9052.
- [51] X. Wei, X. Peng, X. Wang, Z.H. Dong, **Development of growth and thermal stresses in NiO scale on pure Ni: The metal nanocrystallization effect**, *Corrosion Science* 129 (2017) 226-236.
- [52] Y. Qi, H. Qi, C. Lu, Y. Yang, Y. Zhao, **Photoluminescence and magnetic properties of β -Ni(OH)₂ nanoplates and NiO nanostructures**, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 20(5) (2009) 479-483.
- [53] I. Popescu, Z. Skoufa, E. Heracleous, A. Lemonidou, I.-C. Marcu, **Study of M-doped NiO (M = Li, Mg, Al, Ga, Ti, Nb) catalysts by in situ electrical conductivity measurements in correlation with their catalytic performances in ethane oxydehydrogenation**, 2015.
- [54] A. Loukil, A. Boukhachem, M. Ben Amor, M. Ghamnia, K. Raouadi, **Effects of potassium incorporation on the structural, optical, vibrational and electrical properties of NiO sprayed thin films for p-type optical windows**, *Ceramics International* 42 (2016).
- [55] C. Wang, X. Cui, J. Liu, X. Zhou, X. Cheng, P. Sun, X. Hu, X. Li, J. Zheng, G. Lu, **Design of Superior Ethanol Gas Sensor Based on Al-Doped NiO Nanorod-Flowers**, *ACS Sensors* 1(2) (2016) 131-136.
- [56] Y.J. Mai, J.P. Tu, X.H. Xia, C.D. Gu, X.L. Wang, **Co-doped NiO nanoflake arrays toward superior anode materials for lithium ion batteries**, *Journal of Power Sources* 196(15) (2011) 6388-6393.
- [57] J.M. López Nieto, B. Solsona, R.K. Grasselli, P. Concepción, **Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane**, *Topics in Catalysis* 57(14) (2014) 1248-1255.
- [58] H. Zhu, D.C. Rosenfeld, M. Harb, D.H. Anjum, M.N. Hedhili, S. Ould-Chikh, J.-M. Basset, **Ni–M–O (M = Sn, Ti, W) Catalysts Prepared by a Dry Mixing Method for Oxidative Dehydrogenation of Ethane**, *ACS Catalysis* 6(5) (2016) 2852-2866.
- [59] H. Ohta, M. Kamiya, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, **UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO**, *Thin Solid Films* 445(2) (2003) 317-321.
- [60] P. Wu, Z. Liu, D. Chen, M. Zhou, J. Wei, **Flake-like NiO/WO₃ p-n heterojunction photocathode for photoelectrochemical water splitting**, *Applied Surface Science* 440 (2018) 1101-1106.
- [61] J. Fang, Y. Zhu, D. Wu, C. Zhang, S. Xu, D. Xiong, P. Yang, L. Wang, P.K. Chu, **Gas sensing properties of NiO/SnO₂ heterojunction thin film**, *Sensors and Actuators B: Chemical* 252 (2017) 1163-1168.

ANEXO II. Referencias

- [62] K. Ukoba, F. Inambao, A. Eloka-Eboka, **Fabrication of Affordable and Sustainable Solar Cells Using NiO/TiO₂ P-N Heterojunction**, International Journal of Photoenergy 2018 (2018) 1-7.
- [63] R. Deng, B. Yao, Y.F. Li, Y.M. Zhao, B.H. Li, C.X. Shan, Z.Z. Zhang, D.X. Zhao, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, **X-ray photoelectron spectroscopy measurement of n-ZnO/p-NiO heterostructure valence-band offset**, Applied Physics Letters 94(2) (2009) 022108.
- [64] D. Ju, H. Xu, Q. Xu, H. Gong, Z. Qiu, J. Guo, J. Zhang, B. Cao, **High triethylamine-sensing properties of NiO/SnO₂ hollow sphere P-N heterojunction sensors**, Sensors and Actuators B: Chemical 215 (2015) 39-44.
- [65] H.-L. Chang, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang, **Effect of oxygen on characteristics of nickel oxide/indium tin oxide heterojunction diodes**, Journal of Applied Physics 100(12) (2006) 124503.
- [66] N. Park, K. Sun, Z. Sun, Y. Jing, D. Wang, **High efficiency NiO/ZnO heterojunction UV photodiode by sol-gel processing**, Journal of Materials Chemistry C 1(44) (2013) 7333-7338.
- [67] M. Cavas, R.K. Gupta, A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, F. El-Tantawy, F. Yakuphanoglu, **Fabrication and electrical characterization of transparent NiO/ZnO p-n junction by the sol-gel spin coating method**, Journal of Sol-Gel Science and Technology 64(1) (2012) 219-223.
- [68] R.R. Prabhu, A.C. Saritha, M.R. Shijeesh, M.K. Jayaraj, **Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique**, Materials Science and Engineering: B 220 (2017) 82-90.
- [69] M. Dou, C. Persson, **Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects**, Journal of Applied Physics 113(8) (2013) 083703.
- [70] H. Mun, H. Yang, J. Park, C. Ju, K. Char, **High electron mobility in epitaxial SnO_{2-x} in semiconducting regime**, APL Materials 3(7) (2015) 076107.
- [71] Ç. Kılıç, A. Zunger, **Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO₂**, Physical Review Letters 88(9) (2002) 095501.
- [72] D. Maestre, J. Ramírez-Castellanos, P. Hidalgo, A. Cremades, J.M. González-Calbet, J. Piqueras, **Study of the Defects in Sintered SnO₂ by High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Cathodoluminescence**, European Journal of Inorganic Chemistry 2007(11) (2007) 1544-1548.
- [73] K. Suematsu, N. Ma, K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, **Effect of Humid Aging on the Oxygen Adsorption in SnO₂ Gas Sensors**, Sensors 18(1) (2018) 254.
- [74] A.-K. Elger, C. Hess, **Elucidating the Mechanism of Working SnO₂ Gas Sensors Using Combined Operando UV/Vis, Raman, and IR Spectroscopy**, Angewandte Chemie International Edition 58(42) (2019) 15057-15061.
- [75] S. Gubbala, V. Chakrapani, V. Kumar, M.K. Sunkara, **Band-Edge Engineered Hybrid Structures for Dye-Sensitized Solar Cells Based on SnO₂ Nanowires**, Advanced Functional Materials 18(16) (2008) 2411-2418.
- [76] M. García-Tecedor, S.Z. Karazhanov, G.C. Vásquez, H. Haug, D. Maestre, A. Cremades, M. Taeño, J. Ramírez-Castellanos, J.M. González-Calbet, J. Piqueras, C.C. You, E.S. Marstein, **Silicon surface passivation by PEDOT: PSS functionalized by SnO₂ and TiO₂ nanoparticles**, Nanotechnology 29(3) (2017) 035401.
- [77] M. Shkir, M. Taukeer Khan, V. Ganesh, I.S. Yahia, B. Ul Haq, A. Almohammed, P.S. Patil, S.R. Maidur, S. AlFaify, **Influence of Dy doping on key linear, nonlinear and**

ANEXO II. Referencias

optical limiting characteristics of SnO₂ films for optoelectronic and laser applications, Optics & Laser Technology 108 (2018) 609-618.

[78] T.D. Nguyen, L.P. Yeo, T.C. Kei, D. Mandler, S. Magdassi, A.I.Y. Tok, **Efficient Near Infrared Modulation with High Visible Transparency Using SnO₂-WO₃ Nanostructure for Advanced Smart Windows**, Advanced Optical Materials 7(8) (2019) 1801389.

[79] N. Duy Tam, L.P. Yeo, D. Mandler, S. Magdassi, A. Tok, **Electrodeposition of amorphous WO₃ on SnO₂-TiO₂ inverse opal nano-framework for highly transparent, effective and stable electrochromic smart window**

RSC Advances 9 (2019) 16730-16737.

[80] M. Karmaoui, A.B. Jorge, P.F. McMillan, A.E. Aliev, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, D.M. Tobaldi, **One-Step Synthesis, Structure, and Band Gap Properties of SnO₂ Nanoparticles Made by a Low Temperature Nonaqueous Sol-Gel Technique**, ACS Omega 3(11) (2018) 16386-16386.

[81] P.V. Viet, C.M. Thi, L.V. Hieu, **The High Photocatalytic Activity of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method**, Journal of Nanomaterials 2016 (2016) 8.

[82] M.V. Arularasu, M. Anbarasu, S. Poovaragan, R. Sundaram, K. Kanimozhi, C.M. Magdalane, K. Kaviyarasu, F.T. Thema, D. Letsholathebe, G.T. Mola, M. Maaza, **Structural, Optical, Morphological and Microbial Studies on SnO₂ Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method**, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 18(5) (2018) 3511-3517.

[83] F. del Prado, M. Taeño, D. Maestre, J. Ramírez-Castellanos, J.M. González-Calbet, A. Cremades, **Effect of the synthesis method on the properties of lithium doped graphene oxide composites with tin oxide nanoparticles: Towards white luminescence**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 129 (2019) 133-139.

[84] L. Qin, X. Dong, Q. Pan, Z. Cheng, Q. Xiang, F. Li, **The Template-Free Synthesis of Square-Shaped SnO₂ Nanowires: The Temperature Effect and Acetone Gas Sensors**, Nanotechnology 19 (2008) 185705.

[85] S.-W. Choi, A. Katoch, G.-J. Sun, P. Wu, S. Kim, **NO₂-sensing performance of SnO₂ microrods by functionalization of Ag nanoparticles**, J. Mater. Chem. C 1 (2013) 2834-2841.

[86] X. Wang, Z. Chenhao, R. Liu, X. Liu, Q. Shen, **Preparation and comparative structural properties of porous SnO₂ microrods and submicrorods**, Ionics 20 (2013) 841-848.

[87] Y. Chen, C. Zhu, M. Cao, T. Wang, **Photoresponse of SnO₂ nanobelts grown in situ on interdigital electrodes**, Nanotechnology 18 (2007) 285502.

[88] M. Zheng, G. Li, X. Zhang, S. Huang, Y. Lei, L. Zhang, **Fabrication and Structural Characterization of Large-Scale Uniform SnO₂ Nanowire Array Embedded in Anodic Alumina Membrane**, Chemistry of Materials 13(11) (2001) 3859-3861.

[89] S. Mathur, S. Barth, **Molecule-Based Chemical Vapor Growth of Aligned SnO₂ Nanowires and Branched SnO₂/V₂O₅ Heterostructures**, Small 3(12) (2007) 2070-2075.

[90] C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan, **New Directions in Solid State Chemistry**, 2 ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

[91] A.R. West, **Basic Solid State Chemistry** John Wiley & Sons, 2 ed. (1999).

ANEXO II. Referencias

- [92] R. ROY, **Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies**, Journal of the American Ceramic Society 39(4) (1956) 145-146.
- [93] I.M. Watt, **The Principles and Practice of Electron Microscopy**, Cambridge University Press, 2 ed. (1997).
- [94] L. Reimer, H. Kohl, **Transmission electron microscopy. Springer Series in Optical Science.**, 2008.
- [95] D.N. J. Goldstein, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. M. Kluwer **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.**, Academic Publishers, New York (2003).
- [96] S. Nishikawa, S. Kikuchi, **Diffraction of Cathode Rays** Nature 121(3061) (1928) 1019-1020.
- [97] D. Dingley, **Progressive steps in the development of electron backscatter diffraction and orientation imaging microscopy**, Journal of Microscopy 213(3) (2004) 214-224.
- [98] A.L. Patterson, **The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination**, Physical Review 56(10) (1939) 978-982.
- [99] B. Dietzek, D. Cialla-May, M. Schmitt, J. Popp, **Introduction to the Fundamentals of Raman Spectroscopy**, 2011, pp. 21-42.
- [100] K. Kanaya, S. Okayama, **Penetration and Energy-Loss Theory of Electrons in Solid Targets**, Journal of Physics D-Applied Physics 5 (1972) 43-&.
- [101] L. Pavesi, M. Guzzi, **Photoluminescence of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ alloys**, Journal of Applied Physics 75(10) (1994) 4779-4842.
- [102] J. Sharma, B.C. Beard, **Fundamentals of X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Its Applications to Explosives and Propellants**, in: S.N. Bulusu (Ed.), Chemistry and Physics of Energetic Materials, Springer Netherlands, Dordrecht, 1990, pp. 569-585.
- [103] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, C.J. Powell, S.W. Gaarenstroom, S. National Institute of, Technology, **NIST X-ray photoelectron spectroscopy database**, (2012).
- [104] P. Marcon, K. Ostanina, **Overview of Methods for Magnetic Susceptibility Measurement**, Progress in Electromagnetics Research Symposium (2012).
- [105] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, I.P. Parkin, **Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs**, Small Methods 2(11) (2018) 1800173.
- [106] N. Sato, **Electrochemical Cells**, in: N. Sato (Ed.), Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes, Elsevier Science, Amsterdam, 1998, pp. 201-211.
- [107] J.F. Rusling, S.L. Suib, **Characterizing Materials with Cyclic Voltammetry**, Advanced Materials 6(12) (1994) 922-930.
- [108] S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, **Mechanisms of Energy Storage in Carbon-Based Supercapacitors Modified with a Quinoid Redox-Active Electrolyte**, The Journal of Physical Chemistry C 115(35) (2011) 17606-17611.
- [109] J.L. Lyon, K.J. Stevenson, **Anomalous Electrochemical Dissolution and Passivation of Iron Growth Catalysts in Carbon Nanotubes**, Langmuir 23(22) (2007) 11311-11318.
- [110] P. Dubey, N. Kaurav, R.S. Devan, G.S. Okram, Y.K. Kuo, **The effect of stoichiometry on the structural, thermal and electronic properties of thermally decomposed nickel oxide**, RSC Advances 8(11) (2018) 5882-5890.

ANEXO II. Referencias

- [111] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Sildos, M. Pärs, **Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide**, Central European Journal of Physics 9(4) (2011) 1096-1099.
- [112] E. Aytan, B. Debnath, F. Kargar, Y. Barlas, M.M. Lacerda, J.X. Li, R.K. Lake, J. Shi, A.A. Balandin, **Spin-phonon coupling in antiferromagnetic nickel oxide**, Applied Physics Letters 111(25) (2017) 252402.
- [113] E. Chung, D. Paul, G. Balakrishnan, M. Lees, A. Ivanov, M. Yethiraj, **Role of electronic correlations on the phonon modes of MnO and NiO**, Physical Review B 68 (2003).
- [114] W. Luo, P. Zhang, M. Cohen, **Splitting of the zone-center phonon in MnO and NiO**, Solid State Communications 142 (2007) 504-508.
- [115] M. Pressl, M. Mayer, P. Knoll, S. Lo, U. Hohenester, E. Holzinger-Schweiger, **Magnetic Raman Scattering in Undoped and Doped Antiferromagnets**, Journal of Raman Spectroscopy 27(3-4) (1996) 343-349.
- [116] C. Kant, F. Mayr, T. Rudolf, M. Schmidt, F. Schrettle, J. Deisenhofer, A. Loidl, **Spin-phonon coupling in highly correlated transition-metal monoxides**, Eur. Phys. J. Special Topics 180 (2009).
- [117] L. Qiao, X. Bi, **Direct observation of Ni³⁺ and Ni²⁺ in correlated LaNiO_{3-δ} films**, EPL (Europhysics Letters) 93 (2011) 57002.
- [118] X. Ning, Z. Wang, Z. Zhang, **Fermi level shifting, charge transfer and induced magnetic coupling at La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/LaNiO₃ interface**, Scientific reports 5 (2015) 8460-8460.
- [119] G.R. Dillip, A.N. Banerjee, V.C. Anitha, B. Deva Prasad Raju, S.W. Joo, B.K. Min, **Oxygen Vacancy-Induced Structural, Optical, and Enhanced Supercapacitive Performance of Zinc Oxide Anchored Graphitic Carbon Nanofiber Hybrid Electrodes**, ACS Applied Materials & Interfaces 8(7) (2016) 5025-5039.
- [120] E.L. Ratcliff, J. Meyer, K.X. Steirer, A. Garcia, J.J. Berry, D.S. Ginley, D.C. Olson, A. Kahn, N.R. Armstrong, **Evidence for near-Surface NiOOH Species in Solution-Processed NiOx Selective Interlayer Materials: Impact on Energetics and the Performance of Polymer Bulk Heterojunction Photovoltaics**, Chemistry of Materials 23(22) (2011) 4988-5000.
- [121] C. Díaz-Guerra, A. Remón, J.A. García, J. Piqueras, **Cathodoluminescence and Photoluminescence Spectroscopy of NiO**, physica status solidi (a) 163(2) (1997) 497-503.
- [122] G.M. Raynaud, R.A. Rapp, **In situ observation of whiskers, pyramids and pits during the high-temperature oxidation of metals**, Oxidation of Metals 21(1) (1984) 89-102.
- [123] P. Kofstad, **On the formation of porosity and microchannels in growing scales**, Oxidation of Metals 24(5) (1985) 265-276.
- [124] C. Dubois, C. Monty, J. Philibert, **Oxygen self-diffusion in NiO single crystals**, Philosophical Magazine A 46(3) (1982) 419-433.
- [125] H.V. Atkinson, D.M. Duffy, **Calculation of activation energies for defect movement during coincidence boundary migration in nickel oxide using computer simulation techniques**, Acta Metallurgica 34(12) (1986) 2371-2380.
- [126] N. Halem, M. Abrudeanu, G. Petot-Ervas, **Al effect in transport properties of nickel oxide and its relevance to the oxidation of nickel**, Materials Science and Engineering: B 176(13) (2011) 1002-1009.

ANEXO II. Referencias

- [127] A. Kursumovic, R. Hühne, R. Tomov, B. Holzapfel, B.A. Glowacki, J.E. Evetts, **Investigation of the growth and stability of (1 0 0)[0 0 1] NiO films grown by thermal oxidation of textured (1 0 0)[0 0 1] Ni tapes for coated conductor applications during oxygen exposure from 700 to 1400 °C**, Acta Materialia 51 (2003) 3759-3768.
- [128] G. Martin, B. Perrailon, **Diffusion Intergranulaire**, J. Phys. Colloques 36(C4) (1975) C4-165-C4-190.
- [129] C. Wagner, **Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs**, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1933, p. 25.
- [130] L. Mohamed, W. Ghanem, O. kady, M. Lotfy, H. Ahmed, F. Elrefaie, **Oxidation Characteristics of Porous-Nickel Prepared by Powder Metallurgy and Cast-Nickel at 1273K in Air for Total Oxidation Time of 100 h**, Journal of Advanced Research 8 (2017).
- [131] R. Peraldi, D. Monceau, S. Jean, B. Pieraggi, **High temperature oxidation of high purity nickel: oxide scale morphology and growth kinetics**, Materials at High Temperatures 20(4) (2003) 649-655.
- [132] D. Monceau, R. Peraldi, B. Pieraggi, **Diffusion and High-Temperature Oxidation of Nickel**, Defect and Diffusion Forum 194-199 (2001) 1675-1682.
- [133] J. Bartolome, D. Maestre, M. Amati, A. Cremades, J. Piqueras, **Indium Zinc Oxide Pyramids with Pinholes and Nanopipes**, The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 8354-8360.
- [134] Z. Liliental-Weber, J. Jasinski, M. Benamara, I. Grzegory, S. Porowski, D.J.H. Lampert, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, **Influence of Dopants on Defect Formation in GaN**, physica status solidi (b) 228 (2001).
- [135] J.C. Phillips, **Partial dislocations, columnar growth, clustering, and pinhole formation in ultrathin film semiconductor heterostructures**, Journal of Vacuum Science and Technology 19(3) (1981) 545-550.
- [136] M. Gajdardziska-Josifovska, R. Plass, M.A. Schofield, D.R. Giese, R. Sharma, **In situ and ex situ electron microscopy studies of polar oxide surfaces with rock-salt structure**, Microscopy 51(suppl_1) (2002) S13-S25.
- [137] M.A. Grinfeld, **The Stress Driven "Rearrangement" Instability in Crystalline Films**, Journal of Intelligent Material Systems and Structures 4(1) (1993) 76-81.
- [138] D.J. Srolovitz, **On the stability of surfaces of stressed solids**, Acta Metallurgica 37(2) (1989) 621-625.
- [139] C. Köhler, R. Backofen, A. Voigt, **Relaxation of curvature-induced elastic stress by the Asaro-Tiller-Grinfeld instability**, EPL (Europhysics Letters) 111(4) (2015) 48006.
- [140] E. Lejeune, A. Javili, C. Linder, **Understanding geometric instabilities in thin films via a multi-layer model**, Soft Matter 12(3) (2016) 806-816.
- [141] L. Ji, D. Spanu, N. Denisov, S. Recchia, P. Schmuki, M. Altomare, **A Dewetted-Dealloyed Nanoporous Pt Co-Catalyst Formed on TiO₂ Nanotube Arrays Leads to Strongly Enhanced Photocatalytic H₂ Production**, Chemistry - An Asian Journal (2019).
- [142] M. Sheikhzadeh, S. Hejazi, S. Mohajernia, O. Tomanec, M. Mokhtar, A. Alshehri, S. Sanjabi, R. Zboril, P. Schmuki, **Photocatalytic H₂ evolution: dealloying as efficient tool for the fabrication of Rh decorated TiO₂ nanotubes**, ChemCatChem (2019).
- [143] R. Poulain, A. Klein, J. Proost, **Electrocatalytic Properties of (100)-, (110)-, and (111)-Oriented NiO Thin Films toward the Oxygen Evolution Reaction**, The Journal of Physical Chemistry C 122 (2018).

ANEXO II. Referencias

- [144] A. Corpuz, R. Richards, **Chemistry of Rocksalt-Structured (111) Metal Oxides**, *Nanoscale Materials in Chemistry: Environmental Applications*, American Chemical Society 2010, pp. 51-76.
- [145] Y. Zhao, X. Jia, G. Chen, L. Shang, G.I.N. Waterhouse, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, D. O'Hare, T. Zhang, **Ultrafine NiO Nanosheets Stabilized by TiO₂ from Monolayer NiTi-LDH Precursors: An Active Water Oxidation Electrocatalyst**, *Journal of the American Chemical Society* 138(20) (2016) 6517-6524.
- [146] W. Zhao, A.D. Doyle, S.E. Morgan, M. Bajdich, J.K. Nørskov, C.T. Campbell, **Formic Acid Dissociative Adsorption on NiO(111): Energetics and Structure of Adsorbed Formate**, *The Journal of Physical Chemistry C* 121(50) (2017) 28001-28006.
- [147] L. Liu, S. Wang, S. Liu, Q. Guo, J. Guo, **Interaction of Water with Faceted NiO(111) Surface Tuned by Films Thickness**, *Surface Science* 667 (2017).
- [148] M. Alkaisi, S. Sivasubramaniam, **Inverted nano-pyramid texturing for silicon solar cells using interference lithography**, *Microelectronic Engineering* 119 (2014) 146-150.
- [149] Y.-L. Ho, A. Portela, Y. Lee, E. Maeda, H. Tabata, J.J. Delaunay, **Hollow Plasmonic U-Cavities with High-Aspect-Ratio Nanofins Sustaining Strong Optical Vortices for Light Trapping and Sensing**, *Advanced Optical Materials* 2 (2014).
- [150] S. Han, H.-Y. Chen, C.-C. Chen, T.-N. Yuan, H. Shih, **Characterization of Ni nanowires after annealing**, *Materials Letters* 61 (2007) 1105-1108.
- [151] P. Mohanty, B. Doyle, E. Carleschi, C. Sheppard, A. Prinsloo, **Evolution of NiO Phase at the Expense of Metallic Nickel: Structure and Magnetic Properties Plan of Presentation**, 2018.
- [152] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, **X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods**, *Solid State Sciences* 13(1) (2011) 251-256.
- [153] T.F. Chen, A.J. Wang, B.Y. Shang, Z.L. Wu, Y.L. Li, Y.S. Wang, **Property modulation of NiO films grown by radio frequency magnetron sputtering**, *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2015) 167-173.
- [154] H. Shaked, J. Faber, R.L. Hitterman, **Low-temperature magnetic structure of MnO: a high-resolution neutron-diffraction study**, *Physical Review B* 38(16) (1988) 11901-11903.
- [155] N. Petigny, P. Barberis, C. Lemaignan, C. Valot, **In situ XRD analysis of the oxide layers formed by oxidation at 743 K on Zircaloy 4 and Zr-1NbO**, *Journal of Nuclear Materials - J NUCL MATER* 280 (2000) 318-330.
- [156] N. Deraz, **Formation and Magnetic Properties of Metallic Nickel Nano-Particles**, *International Journal of Electrochemical Science* 7 (2012).
- [157] M.M. Lacerda, F. Kargar, E. Aytan, R. Samnakay, B. Debnath, J.X. Li, A. Khitun, R.K. Lake, J. Shi, A.A. Balandin, **Variable-temperature inelastic light scattering spectroscopy of nickel oxide: Disentangling phonons and magnons**, (2017).
- [158] A.C. Gandhi, C.-Y. Huang, C.C. Yang, T.S. Chan, C.-L. Cheng, Y.-R. Ma, S.Y. Wu, **Growth mechanism and magnon excitation in NiO nanowalls**, *Nanoscale Res Lett* 6(1) (2011) 485-485.
- [159] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pars, **Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO**, *Journal of Physics: Conference Series* 93 (2007) 012039.

ANEXO II. Referencias

- [160] X.-L. Xu, L. Li, J. Huang, H. Jin, F. X.Z, W. Liu, N. Zhang, H. Wang, X. Wang, **Engineering Ni^{3+} Cations in NiO Lattice at Atomic Level by Li^+ Doping: the Roles of Ni^{3+} and Oxygen Species for CO Oxidation**, ACS Catalysis 8 (2018).
- [161] S.I. Cordoba-Torresi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, R. Torresi, **Electrochromic Behavior of Nickel Oxide Electrodes: I . Identification of the Colored State Using Quartz Crystal Microbalance**, Journal of The Electrochemical Society 138(6) (1991) 1548-1553.
- [162] W.-L. Jang, Y.M. Lu, W.-S. Hwang, T.L. Hsiung, H. Wang, **Point Defects in Sputtered NiO Films**, Applied Physics Letters 94 (2009) 062103-1~062103.
- [163] K. G K, N. Munichandraiah, P. Kamath, **Effect of non-stoichiometry on the charge storage capacity of NiO conversion anodes in Li-ion batteries**, Journal of Solid State Electrochemistry (2018).
- [164] H.B. Lee, W.-Y. Jin, M.M. Ovhall, N. Kumar, J.-W. Kang, **Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: a review**, Journal of Materials Chemistry C 7(5) (2019) 1087-1110.
- [165] H. Ohta, H. Hosono, **Transparent oxide optoelectronics**, Materials Today 7(6) (2004) 42-51.
- [166] S. Mochizuki, T. Saito, **Intrinsic and defect-related luminescence of NiO**, Physica B-condensed Matter - PHYSICA B 404 (2009) 4850-4853.
- [167] A.C. Gandhi, S.Y. Wu, **Strong Deep-Level-Emission Photoluminescence in NiO Nanoparticles**, Nanomaterials (Basel) 7(8) (2017) 231.
- [168] S.V. Kurudirek, H. Menkara, B.D.B. Klein, N.E. Hertel, C.J. Summers, **Effect of annealing temperature on the photoluminescence and scintillation properties of ZnO nanorods**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 877 (2018) 80-86.
- [169] J. Sawahata, **Effects of annealing temperature and Eu concentration on the structural and photoluminescence properties of Eu-doped SnO_2 thin films prepared by a metal organic decomposition method**, Thin Solid Films 656 (2018) 1-5.
- [170] S. Jiang, F. Boxue, P. Yan, X. Cai, S. Lu, **The effect of annealing on the electrochromic properties of microcrystalline NiOx films prepared by reactive magnetron rf sputtering**, Applied Surface Science - APPL SURF SCI 174 (2001) 125-131.
- [171] D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, **Cathodoluminescence of defects in sintered tin oxide**, Journal of Applied Physics 95(6) (2004) 3027-3030.
- [172] J. Gangwar, K. Dey, S.K. Tripathi, M. Wan, R. Yadav, R. Singh, Samta, A. Srivastava, **NiO-based nanostructures with efficient optical and electrochemical properties for high-performance nanofluids**, Nanotechnology 24 (2013) 415705.
- [173] G.M. Madhu, V. Biju, **Effect of Ni^{2+} and O^{2-} vacancies on the electrical and optical properties of nanostructured nickel oxide synthesized through a facile chemical route**, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 60 (2014) 200–205.
- [174] A. Kuzmin, N. Mironova-Ulmane, S. Ronchin, **Origin of visible photoluminescence in NiO and $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ single-crystals**, Proc SPIE 5122 (2003) 61-67.
- [175] V. Sokolov, V.A. Pustovarov, V. Churmanov, V. Ivanov, N. Gruzdev, P.s. Sokolov, A. Baranov, A. Moskvina, **Unusual X-ray excited luminescence spectra of NiO suggestive of a self-trapping of the d-d charge transfer exciton**, Physical Review B 86 (2012).

ANEXO II. Referencias

- [176] W. Mackrodt, S. Salustro, B. Civalleri, R. Dovesi, **Low energy excitations in NiO based on a direct Δ -SCF approach**, Journal of Physics: Condensed Matter 30 (2018).
- [177] M.V. Iverson, J.C. Windscheif, W.A. Sibley, **Optical parameters for the MgO:Ni²⁺ laser system**, Applied Physics Letters 36(3) (1980) 183-184.
- [178] S. Mahmoud, M. Tarawneh, **Structural and Optical Dispersion Characterisation of Sprayed Nickel Oxide Thin Films**, Journal of Modern Physics 2 (2011) 1177-1185.
- [179] I. Lopez, E. Nogales, B. Mendez, J. Piqueras, **Resonant cavity modes in gallium oxide microwires**, Applied Physics Letters 100 (2012) 261910.
- [180] J. Bartolome, A. Cremades, J. Piqueras, **Thermal growth, luminescence and whispering gallery resonance modes of indium oxide microrods and microcrystals**, Journal of Materials Chemistry C (2013).
- [181] Q. Wang, Y. Yan, F. Qin, C. Xu, X. Liu, P. Tan, N. Shi, S. Hu, L. Li, Y. Zeng, Y. Zhao, Y. Jiang, **A novel ultra-thin-walled ZnO microtube cavity supporting multiple optical modes for bluish-violet photoluminescence, low-threshold ultraviolet lasing and microfluidic photodegradation**, NPG Asia Materials 9(10) (2017) e442-e442.
- [182] D. Li, Y. Zhang, D. Liu, S. Yao, F. Liu, B. Wang, P. Sun, Y. Gao, X. Chuai, G. Lu, **Hierarchical core/shell ZnO/NiO nanoheterojunctions synthesized by ultrasonic spray pyrolysis and their gas-sensing performance**, CrystEngComm 18 (2016) 8101-8107.
- [183] H.-J. Kim, H.-M. Jeong, T.-H. Kim, J. Chung, Y. Kang, J.-H. Lee, **Enhanced Ethanol Sensing Characteristics of In₂O₃-Decorated NiO Hollow Nanostructures via Modulation of Hole Accumulation Layers**, ACS applied materials & interfaces 6 (2014).
- [184] T. Mokoena, H. Swart, D. Motaung, **A review on recent progress of p-type nickel oxide based gas sensors: Future perspectives**, Journal of Alloys and Compounds 805 (2019).
- [185] S. Ganapathi, M. Kaur, R. Singh, V. Singh, A. Debnath, K. Muthe, S. Gadkari, **Anomalous Sensing Response of NiO Nanoparticulate Films toward H₂S**, ACS Applied Nano Materials 2019 (2019).
- [186] D. Zhang, C. Li, X. Liu, S. Han, T. Tang, C. Zhou, **Doping dependent NH₃ sensing of indium oxide nanowires**, Applied Physics Letters 83(9) (2003) 1845-1847.
- [187] Z. Dai, C.-S. Lee, Y. Tian, I.-D. Kim, J.-H. Lee, **Highly reversible switching from P- to N-type NO₂ sensing in a monolayer Fe₂O₃ inverse opal film and the associated P-N transition phase diagram**, Journal of Materials Chemistry A 3(7) (2015) 3372-3381.
- [188] R. Shannon, **Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides**, Acta Crystallographica Section A 32(5) (1976) 751-767.
- [189] J.G. Zhou, H.T. Fang, J.M. Maley, J.Y.P. Ko, M. Murphy, Y. Chu, R. Sammynaiken, T.K. Sham, **An X-ray Absorption, Photoemission, and Raman Study of the Interaction between SnO₂ Nanoparticle and Carbon Nanotube**, The Journal of Physical Chemistry C 113(15) (2009) 6114-6117.
- [190] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva, **Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy**, Journal of Solid State Chemistry 135 (1998) 78-85.
- [191] V. Kalimuthu, S. Rath, **Nanoparticle size, oxidation state, and sensing response of tin oxide nanopowders using Raman spectroscopy**, Journal of Alloys and Compounds 610 (2014).
- [192] M.A. Stranick, A. Moskwa, **SnO₂ by XPS**, Surface Science Spectra 2 (1993) 50-54.

ANEXO II. Referencias

- [193] F.d. Prado, A. Cremades, D. Maestre, J. Ramírez-Castellanos, J.M. González-Calbet, J. Piqueras, **Controlled synthesis of lithium doped tin dioxide nanoparticles by a polymeric precursor method and analysis of the resulting defect structure**, Journal of Materials Chemistry A 6(15) (2018) 6299-6308.
- [194] S. Jain, P. Khare, D. Pandey, **Synthesis and analysis of photoluminescence properties of In and Sn doped nickel oxide powders**, Optik - International Journal for Light and Electron Optics 127 (2016).
- [195] H. Gao, D. Wei, P. Lin, C. Liu, P. Sun, K. Shimanoe, N. Yamazoe, G. Lu, **The design of excellent xylene gas sensor using Sn-doped NiO hierarchical nanostructure**, Sensors and Actuators B: Chemical 253 (2017) 1152-1162.
- [196] G. Zhang, X. Han, W. Bian, J. Zhan, X. Ma, **Facile synthesis and high formaldehyde-sensing performance of NiO-SnO₂ hybrid nanospheres**, RSC Advances 6(5) (2016) 3919-3926.
- [197] Q. Zhou, C. Tang, S.P. Zhu, W.G. Chen, **NiO doped SnO₂ p-n heterojunction microspheres: preparation, characterisation and CO sensing properties**, Materials Technology 30(6) (2015) 349-355.
- [198] Y. Nagaoka, S. Adachi, **Excitation Energy Transfer from Ce³⁺ to Sn²⁺ in NaCl Phosphor**, ECS Journal of Solid State Science and Technology 4 (2015) R119-R124.
- [199] C. Zhang, Y. Zhou, J. Bao, Y. Zhang, J. Fang, S. Zhao, W. Chen, X. Sheng, **Sn²⁺-Doped Double-Shelled TiO₂ Hollow Nanospheres with Minimal Pt Content for Significantly Enhanced Solar H₂ Production**, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 6 (2018).
- [200] N.T. Nguyen, M. Altomare, J. Yoo, P. Schmuki, **Efficient Photocatalytic H₂ Evolution: Controlled Dewetting-Dealloying to Fabricate Site-Selective High-Activity Nanoporous Au Particles on Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays**, Advanced Materials 27(20) (2015) 3208-3215.
- [201] N.T. Nguyen, M. Altomare, J.E. Yoo, N. Taccardi, P. Schmuki, **Noble Metals on Anodic TiO₂ Nanotube Mouths: Thermal Dewetting of Minimal Pt Co-Catalyst Loading Leads to Significantly Enhanced Photocatalytic H₂ Generation**, Advanced Energy Materials 6(2) (2016) 1501926.
- [202] D. Varshney, S. Dwivedi, **Synthesis, structural, Raman spectroscopic and paramagnetic properties of Sn doped NiO nanoparticles**, Superlattices and Microstructures 86 (2015) 430-437.
- [203] B. Kamp, R. Merkle, J. Maier, **Chemical Diffusion of Oxygen in Tin Dioxide**, Sensors and Actuators B 77 (2001) 534-542.
- [204] I. Gallino, R. Busch, H.C. Yim, L. Jastrow, U. Köster, **High temperature oxidation of the refractory alloy glass Nb₃₅Ni₆₀Sn₅**, Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007) 225-228.
- [205] D. Maestre, D. Häussler, A. Cremades, W. Jäger, J. Piqueras, **Complex Defect Structure in the Core of Sn-Doped In₂O₃ Nanorods and Its Relationship with a Dislocation-Driven Growth Mechanism**, The Journal of Physical Chemistry C 115(37) (2011) 18083-18087.
- [206] A. Atkinson, **Transport Processes During the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature**, Reviews of Modern Physics 57 (1985) 437-470.
- [207] M. Altomare, N.T. Nguyen, P. Schmuki, **Templated dewetting: designing entirely self-organized platforms for photocatalysis**, Chemical Science 7(12) (2016) 6865-6886.

ANEXO II. Referencias

- [208] W.H. Blades, P. Reinke, **From Alloy to Oxide: Capturing the Early Stages of Oxidation on Ni–Cr(100) Alloys**, ACS Applied Materials & Interfaces 10(49) (2018) 43219-43229.
- [209] X. Xu, L. Li, J. Huang, H. Jin, X. Fang, W. Liu, N. Zhang, H. Wang, X. Wang, **Engineering Ni³⁺ Cations in NiO Lattice at the Atomic Level by Li⁺ Doping: The Roles of Ni³⁺ and Oxygen Species for CO Oxidation**, ACS Catalysis 8(9) (2018) 8033-8045.
- [210] H.-W. Ryu, G.-P. Choi, G.-J. Hong, J.-S. Park, **Growth and Surface Morphology of Textured NiO Thin Films Deposited by Off-Axis RF Magnetron Sputtering**, Japanese Journal of Applied Physics 43 (2004) 5524-5525.
- [211] L.S. Nair, D. Chandran, V.M. Anandakumar, K. Rajendra Babu, **Structure and room-temperature ferromagnetism evolution of Sn and Mn-doped NiO synthesized by a sol-gel process**, Ceramics International 43(14) (2017) 11090-11096.
- [212] J.-M. Themlin, M. Chtaïb, L. Henrard, P. Lambin, J. Darville, J.-M. Gilles, **Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy**, Physical Review B 46(4) (1992) 2460-2466.
- [213] K. Patel, M. Deshpande, V. Gujarati, S. Pandya, V. Sathe, S. Chaki, **Structural and optical analysis of Fe doped NiO nanoparticles synthesized by chemical precipitation route**, Materials Research Bulletin 106 (2018).
- [214] K. Patel, M. Deshpande, K. Chauhan, P. Rajput, V. Sathe, S. Pandya, S. Chaki, **Synthesis, structural and photoluminescence properties of nano-crystalline Cu doped NiO**, Materials Research Express 4 (2017).
- [215] Z. Zhang, Y. Zhao, M. Zhu, **NiO films consisting of vertically aligned cone-shaped NiO rods**, Applied Physics Letters 88(3) (2006) 033101.
- [216] P.A. Cox, R.G. Egdell, C. Harding, W.R. Patterson, P.J. Tavener, **Surface properties of antimony doped tin(IV) oxide: A study by electron spectroscopy**, Surface Science 123(2) (1982) 179-203.
- [217] W. Wang, Y. Liu, C. Xu, C. Zheng, G. Wang, **Synthesis of NiO nanorods by a novel simple precursor thermal decomposition approach**, Chemical Physics Letters 362(1) (2002) 119-122.
- [218] Q. Yang, J. Sha, X. Ma, D. Yang, **Synthesis of NiO nanowires by a sol-gel process**, Materials Letters 59(14) (2005) 1967-1970.
- [219] J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang, Z. Chen, **Electrochemical capacitance of nickel oxide nanotubes synthesized in anodic aluminum oxide templates**, Journal of Solid State Electrochemistry - J SOLID STATE ELECTROCHEM 15 (2011).
- [220] F. del Prado, A. Cremades, J. Ramírez-Castellanos, D. Maestre, J. Gonzalez-Calbet, J. Piqueras, **Effect of lithium doping and precursors on the microstructural, surface electronic and luminescence properties of single crystalline microtubular tin oxide structures**, CrystEngComm 19 (2017).
- [221] R.S. Wagner, W.C. Ellis, **Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal growth**, Applied Physics Letters 4(5) (1964) 89-90.
- [222] S. Ambrosini, M. Fanetti, V. Grillo, A. Franciosi, S. Rubini, **Vapor-liquid-solid and vapor-solid growth of self-catalyzed GaAs nanowires**, AIP Advances 1(4) (2011) 042142.
- [223] G. Mettela, R. Boya, D. Singh, G.V.P. Kumar, G.U. Kulkarni, **Highly tapered pentagonal bipyramidal Au microcrystals with high index faceted corrugation: Synthesis and optical properties**, Scientific Reports 3(1) (2013) 1793.

ANEXO II. Referencias

- [224] G. Wulff, **XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen**, Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 1901, p. 449.
- [225] S.A. Morin, S. Jin, **Screw Dislocation-Driven Epitaxial Solution Growth of ZnO Nanowires Seeded by Dislocations in GaN Substrates**, Nano Letters 10(9) (2010) 3459-3463.
- [226] C. Xu, K. Hong, S. Liu, G. Wang, X. Zhao, **A novel wet chemical route to NiO nanowires**, Journal of Crystal Growth - J CRYST GROWTH 255 (2003) 308-312.
- [227] K. Matsubara, S. Huang, M. Iwamoto, W. Pan, **Enhanced conductivity and gating effect of p-type Li-doped NiO nanowires**, Nanoscale 6(2) (2014) 688-692.
- [228] C. Feng, C. Wang, H. Zhang, X. Li, C. Wang, P. Cheng, J. Ma, P. Sun, Y. Gao, H. Zhang, Y. Sun, J. Zheng, G. Lu, **Enhanced sensitive and selective xylene sensors using W-doped NiO nanotubes**, Sensors and Actuators B: Chemical 221 (2015) 1475-1482.
- [229] C. Feng, X. Kou, X. Liao, Y. Sun, G. Lu, **One-dimensional Cr-doped NiO nanostructures serving as a highly sensitive gas sensor for trace xylene detection**, RSC Advances 7(65) (2017) 41105-41110.
- [230] M. Herrera, D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, **Growth and Characterization of Mn Doped SnO₂ Nanowires, Nanobelts, and Microplates**, The Journal of Physical Chemistry C 117(17) (2013) 8997-9003.
- [231] J. Bartolomé, A. Cremades, J. Piqueras, **Thermal growth, luminescence and whispering gallery resonance modes of indium oxide microrods and microcrystals**, Journal of Materials Chemistry C 1(41) (2013) 6790-6799.
- [232] M. Tecedor, D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, **Tailoring optical resonant cavity modes in SnO₂ microstructures through doping and shape engineering**, Journal of Physics D: Applied Physics 50 (2017).
- [233] R.S. McEwen, **Crystallographic studies on nickel hydroxide and the higher nickel oxides**, The Journal of Physical Chemistry 75(12) (1971) 1782-1789.
- [234] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, **Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties**, Proc Math Phys Eng Sci 471(2174) (2015) 20140792.
- [235] J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F.J. Schmitte, **SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies**, Thin Solid Films 121(3) (1984) 217-225.
- [236] D.S. Hall, D.J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B.R. MacDougall, **Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel**, The Journal of Physical Chemistry A 116(25) (2012) 6771-6784.
- [237] C. Johnston, P. Graves, **In Situ Raman Spectroscopy Study of the Nickel Oxyhydroxide Electrode (NOE) System**, Applied Spectroscopy - APPL SPECTROSC 44 (1990) 105-114.
- [238] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers**, Journal of the American Chemical Society 60(2) (1938) 309-319.
- [239] S.A. Makhlof, H. Al-Attar, R.H. Kodama, **Particle size and temperature dependence of exchange bias in NiO nanoparticles**, Solid State Communications 145(1) (2008) 1-4.
- [240] M. Ramesh, M.P.C. Rao, S. Anandan, H. Nagaraja, **Adsorption and photocatalytic properties of NiO nanoparticles synthesized via a thermal decomposition process**, Journal of Materials Research 33(5) (2018) 601-610.

ANEXO II. Referencias

- [241] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, Y. Liu, **Electrospun Nanofibers of p-Type NiO/n-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity**, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2(10) (2010) 2915-2923.
- [242] G. Cai, P. Darmawan, M. Cui, J. Chen, X. Wang, A.L.-S. Eh, S. Magdassi, P.S. Lee, **Inkjet-printed all solid-state electrochromic devices based on NiO/WO₃ nanoparticle complementary electrodes**, *Nanoscale* 8(1) (2016) 348-357.
- [243] Z. Wu, Y. Wang, L. Sun, Y. Mao, M. Wang, C. Lin, **An ultrasound-assisted deposition of NiO nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays for enhanced photocatalytic activity**, *Journal of Materials Chemistry A* 2(22) (2014) 8223-8229.
- [244] L. Dong, Y. Chu, W. Sun, **Controllable Synthesis of Nickel Hydroxide and Porous Nickel Oxide Nanostructures with Different Morphologies**, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* 14 (2008) 5064-72.
- [245] J. Fenerty, P.G. Humphries, J. Pearce, **The reconstructive decomposition of Tin(II) formate in oxidising and inert atmospheres**, *Thermochimica Acta* 61(3) (1983) 319-327.
- [246] P.M. Ponnusamy, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, T.S. Senthil, G. Rajesh, M.R. Venkatraman, D. Velauthapillai, **Structural, optical and magnetic properties of undoped NiO and Fe-doped NiO nanoparticles synthesized by wet-chemical process**, *Materials Characterization* 114 (2016) 166-171.
- [247] T. Ratana, P. Amornpitoksuk, T. Ratana, S. Suwanboon, **The wide band gap of highly oriented nanocrystalline Al doped ZnO thin films from sol-gel dip coating**, *Journal of Alloys and Compounds* 470(1) (2009) 408-412.
- [248] J. Ye, H. Zhang, R. Yang, X. Li, L. Qi, **Morphology-Controlled Synthesis of SnO₂ Nanotubes by Using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries**, *Small* 6(2) (2010) 296-306.
- [249] S. Cao, W. Zeng, H. Zhang, Y. Li, **Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanocubes and nanospheres and their gas sensing properties**, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 26(5) (2015) 2871-2878.
- [250] X. Dou, D. Sabba, N. Mathews, L.H. Wong, Y.M. Lam, S. Mhaisalkar, **Hydrothermal Synthesis of High Electron Mobility Zn-doped SnO₂ Nanoflowers as Photoanode Material for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells**, *Chemistry of Materials* 23(17) (2011) 3938-3945.
- [251] G. Herzberg, **Molecular spectra and molecular structure. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules**, 1945.
- [252] J. Riddell, D. Lockwood, D. Irish, **Ion Pair Formation in NaNO₃/D₂O Solutions: Raman and Infrared Spectra, Partial Molal Volumes, Conductance, and Viscosity**, *Canadian Journal of Chemistry* 50 (2011) 2951-2962.
- [253] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J.R. Morante, **The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles**, *Journal of Applied Physics* 90(3) (2001) 1550-1557.
- [254] J. Spanier, R. Robinson, S.W. Chan, I. Herman, **Size-Dependent Properties of CeO_{2-y} Nanoparticles as Studied by Raman Scattering**, *Physical Review B* 64 (2001) 245407.
- [255] E. Cazzanelli, A. Kuzmin, G. Mariotto, N. Mironova-Ulmane, **Study of vibrational and magnetic excitations in Ni_{1-x}Mg_xO solid solutions by Raman spectroscopy**, *Journal of Physics Condensed Matter* 15 (2003) 2045-2052.

ANEXO II. Referencias

- [256] W.J. Duan, S.H. Lu, Z.L. Wu, Y.S. Wang, **Size Effects on Properties of NiO Nanoparticles Grown in Alkaline Salts**, The Journal of Physical Chemistry C 116(49) (2012) 26043-26051.
- [257] Y. Su, B. Zhu, K. Guan, S. Gao, L. Lv, C. Du, L. Peng, H. Lichun, X. Wang, **Particle Size and Structural Control of ZnWO₄ Nanocrystals via Sn²⁺ Doping for Tunable Optical and Visible Photocatalytic Properties**, The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012) 18508–18517.
- [258] K. Yang, X. Chen, Z. Zheng, J. Wan, M. Feng, Y. Yu, **Solvent-Induced Surface Disorder and Doping-Induced Lattice Distortion in Anatase TiO₂ Nanocrystals for Enhanced Photoreversible Color Switching**, Journal of Materials Chemistry A 7 (2019).
- [259] L. Néel, **In low temperature physics**, Gordon and Beach London (1962).
- [260] M. Ghosh, K. Biswas, S. Athinarayanan, C.N.R. Rao, **MnO and NiO nanoparticles: Synthesis and magnetic properties**, Journal of Materials Chemistry 16 (2006).
- [261] Y. Ichiyanagi, N. Wakabayashi, J. Yamazaki, S. Yamada, Y. Kimishima, E. Komatsu, H. Tajima, **Magnetic properties of NiO nanoparticles**, Physica B: Condensed Matter 329-333 (2003) 862-863.
- [262] S.K. Meher, P. Justin, G. Ranga Rao, **Nanoscale morphology dependent pseudocapacitance of NiO: Influence of intercalating anions during synthesis**, Nanoscale 3(2) (2011) 683-692.
- [263] N. Durai, N. Arshid, S. Fatin, R. Kasi, S. Ramesh, **Facile sonochemical synthesis of nanostructured NiO with different particle sizes and its electrochemical properties for supercapacitor application**, Journal of Colloid and Interface Science 471 (2016).
- [264] s. wu, K. Hui, K. Hui, K. Kim, **Ultrathin porous NiO nanoflake arrays on nickel foam as advanced electrode for high performance asymmetric supercapacitors**, J. Mater. Chem. A 4 (2016).
- [265] J.W. Long, T. Brousse, D. Bélanger, **Electrochemical Capacitors: Fundamentals to Applications**, Journal of The Electrochemical Society 162(5) (2015) Y3.
- [266] X. Xiong, D. Ding, D. Chen, G. Waller, Y. Bu, Z. Wang, M. Liu, **Three-dimensional ultrathin Ni(OH)₂ nanosheets grown on nickel foam for high-performance supercapacitors**, Nano Energy 11 (2015) 154-161.
- [267] R. Kötz, M. Carlen, **Principles and applications of electrochemical capacitors**, Electrochimica Acta 45(15) (2000) 2483-2498.
- [268] W. Zhou, X. Liu, K. Zhou, J. Jia, **Carbon Materials for Supercapacitors**, 2016, pp. 271-315.
- [269] G.A. Snook, P. Kao, A.S. Best, **Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes**, Journal of Power Sources 196(1) (2011) 1-12.
- [270] S.-W. Kim, I.-H. Kim, S.-I. Kim, J.-H. Jang, **Nickel Hydroxide Supercapacitor with a Theoretical Capacitance and High Rate Capability Based on Hollow Dendritic 3D-Nickel Current Collectors**, Chemistry – An Asian Journal 12(12) (2017) 1291-1296.
- [271] R.K. Selvan, I. Perelshtein, N. Perkas, A. Gedanken, **Synthesis of Hexagonal-Shaped SnO₂ Nanocrystals and SnO₂@C Nanocomposites for Electrochemical Redox Supercapacitors**, The Journal of Physical Chemistry C 112(6) (2008) 1825-1830.
- [272] Y. Wang, B. Chang, D. Guan, K. Pei, Z. Chen, M. Yang, X. Dong, **Preparation of nanospherical porous NiO by a hard template route and its supercapacitor application**, Materials Letters 135 (2014) 172-175.

ANEXO II. Referencias

- [273] S.A. Abbas, K.-D. Jung, **Preparation of mesoporous microspheres of NiO with high surface area and analysis on their pseudocapacitive behavior**, *Electrochimica Acta* 193 (2016) 145-153.
- [274] P. Pandurangan, T.N. Parvin, B. Soundiraraju, Y. Johnbosco, M. Ramalingam, M. Bhagavathiachari, S.A. Suthanthiraraj, S.S. Narayanan, **Ultrasmall NiO nanoclusters modified with conical Ni(II)-SR staples for high performance supercapacitor applications**, *New Journal of Chemistry* 41(14) (2017) 6127-6136.
- [275] S.-I. Kim, J.-S. Lee, H.-J. Ahn, H.-K. Song, J.-H. Jang, **Facile Route to an Efficient NiO Supercapacitor with a Three-Dimensional Nanonetwork Morphology**, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(5) (2013) 1596-1603.
- [276] J. Lee, T. Ahn, J.H. Kim, J. Ko, J.-D. Kim, **Nanosheets based mesoporous NiO microspherical structures via facile and template-free method for high performance supercapacitors**, *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA* 56 (2011) 4849-4857.
- [277] M. Hakamada, T. Abe, M. Mabuchi, **Electrodes from carbon nanotubes/NiO nanocomposites synthesized in modified Watts bath for supercapacitors**, *Journal of Power Sources* 325 (2016) 670-674.
- [278] J.-J. Zhou, M.-K. Wu, K. Tao, Y.-L. Li, Q. Li, C. Chen, F.-Y. Yi, L. Han, **Tanghulu-like NiO microcubes on Co₃O₄ nanowires arrays anchored on Ni foam with improved electrochemical performances for supercapacitors**, *Journal of Alloys and Compounds* 748 (2018).
- [279] I. Shakir, M. Shahid, M. Nadeem, D.J. Kang, **Tin oxide coating on molybdenum oxide nanowires for high performance supercapacitor devices**, *Electrochimica Acta* 72 (2012) 134-137.
- [280] Y.M. Dai, S. Tang, J. Peng, H.Y. Chen, Z. Ba, Y. Ma, X. Meng, **MnO₂@SnO₂ core-shell heterostructured nanorods for supercapacitors**, *Materials Letters* 130 (2014) 107-110.
- [281] Y. Luan, G. Nie, X. Zhao, N. Qiao, X. Liu, H. Wang, X. Zhang, Y. Chen, Y.-Z. Long, **The integration of SnO₂ dots and porous carbon nanofibers for flexible supercapacitors**, *Electrochimica Acta* 308 (2019) 121-130.
- [282] Z.-A. Hu, Y.-L. Xie, Y.-X. Wang, L.-P. Mo, Y.-Y. Yang, Z.-Y. Zhang, **Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications**, *Materials Chemistry and Physics* 114(2) (2009) 990-995.
- [283] U.M. Patil, K.V. Gurav, V.J. Fulari, C.D. Lokhande, O.S. Joo, **Characterization of honeycomb-like "β-Ni(OH)₂" thin films synthesized by chemical bath deposition method and their supercapacitor application**, *Journal of Power Sources* 188(1) (2009) 338-342.
- [284] B. Dong, H. Zhou, J. Liang, L. Zhang, G. Gao, S. Ding, **One-step synthesis of free-standing α-Ni(OH)₂ nanosheets on reduced graphene oxide for high-performance supercapacitors**, *Nanotechnology* 25 (2014) 435403.

ANEXO II. Referencias
