



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

“OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO Y ZnO  
DOPADAS CON CATIONES DIVALENTES DE LA  
PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN (Mn(II), Fe(II), Co(II),  
Ni(II) Y Cu(II))”

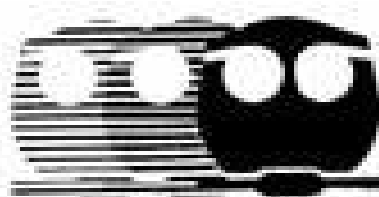
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

JAZMÍN MATAMOROS CONTRERAS



MEXICO, D. F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dra. Cira Piña Pérez  
Vocal: Dra. Norah Yolanda Barba Behrens  
Secretario: Dra. América R. Vázquez Olmos  
1<sup>er</sup> Suplente: Dra. Josefina Elizalde Torres  
2<sup>er</sup> Suplente: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Materiales y Nanotecnología  
Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET)

Tutor: Dra. América R. Vázquez Olmos

Sustentante: Jazmín Matamoros Contreras

## **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** que por medio de la **Facultad de Química** y **CCADET**, me dio la oportunidad de pertenecer a ella y formarme como profesionista, en esas dos grandes entidades.

Al proyecto PAPIIT IN119108, por la beca otorgada durante la realización de esta tesis.

A la **Dra. América Vázquez Olmos** por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por toda su confianza, apoyo, paciencia y comprensión no sólo en lo académico, sino también en lo personal, por todas las experiencias vividas y compartidas, Gracias.

A la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio, el Dr. Roberto Sato Berrú y la M. en C. María Esther Mata Zamora, por su ayuda y colaboración durante la realización de esta tesis.

A los miembros del jurado, Dra. Cira Piña Pérez, Dra. Norah Yolanda Barba Behrens, Dra. América R. Vázquez Olmos, Dra. Josefina Elizalde Torres y la Dra. Silvia Elena Castillo Blum por las revisiones y observaciones hechas sobre este escrito.

A todos mis compañeros y amigos, especialmente a Carlitos, Baruch, Kike, Laura, Erandi, Lalo, Chucho, Ana Elizabeth, Araceli, Pepe, Yadira, Gabriel, Ángela y Paul por estar en las buenas, no tan buenas y mejores, sin ustedes mi estancia en la Facultad habría sido más difícil, gracias chicos.

A mis compañeros, hermanos académicos y amigos del CCADET, especialmente a Nidia, Gaby y Toño, por haberme dado la oportunidad de conocerlos.

A mis amigos de la prepa 9, en especial a Miriam, Paty y Martín, con los que inicié este sueño y aunque cada quien ha tomado caminos diferentes siempre he contado con su apoyo y amistad, muchas gracias.

A ti niña que a pesar de que han pasado tantos años me sigues soportando, brindándome tu comprensión y gran amistad, gracias Marisol C. S.

A los todos los profesores que hicieron posible esto, especialmente a: el Prof. Román Tejeda, la Profra. María del Pilar Ortega, Profra. Beatriz Baeza Carrillo, por todas sus enseñanzas y apoyo.

A toda mi familia

Mis padres: **Neptalí y Daniel** por ser un ejemplo de lucha, por todo su apoyo, confianza y cariño brindados durante todos estos años, con los cuales ha sido posible llegar hasta aquí, muchas GRACIAS

A Mis hermanos, **Elías y Daniela**, por ser los mejores hermanos que pude tener, no los cambiaría por nada, gracias niños.

# Índice

---

Índice de tablas y figuras	I
Abreviaturas	IV
Introducción	1
1 Antecedentes	3
1.1 Espintrónica	3
1.1.1 Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMD)	5
1.1.2 Óxido de Zinc	9
1.2 Materiales nanoestructurados	11
1.2.1 Síntesis de materiales nanoestructurados	14
1.2.2 Mecanosíntesis	15
2 Objetivos	17
3 Parte experimental	18
3.1 Materiales	18
3.2 Instrumentos	18
3.3 Método de síntesis	21
3.3.1 Nanopartículas de ZnO	21
3.3.2 Nanopartículas dopadas con M(II)= Mn, Fe, Co, Ni y Cu	21
4 Resultados y discusión	24
4.1 Caracterización por difracción de rayos X en polvo	24
4.2 Espectroscopía Raman	28
4.3 Espectroscopía de emisión electrónica	38
4.4 Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM)	40
4.5 Estudio Magnético	43
5 Conclusiones	45

Apéndice A	47
Técnicas de caracterización	
Apéndice B	52
Magnetismo	
Apéndice C	54
Tarjeta JCPDF utilizada para la caracterización de las nanopartículas obtenidas	
Bibliografía	55
Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales	61



## Índice de tablas y figuras

<b>Tabla 1.</b> Algunas propiedades relevantes del ZnO	<b>11</b>
<b>Tabla 2.</b> Algunas características de los iones con los que se trabajó	<b>22</b>
<b>Tabla 3.</b> Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas de ZnO y de ZnO dopado	<b>23</b>
<b>Tabla 4.</b> Diámetros promedio calculados a partir de los patrones de difracción de rayos X en polvo de las nanopartículas obtenidas	<b>28</b>
<b>Tabla 5.</b> Vibraciones Raman para los diferentes óxidos de los cationes usados	<b>33</b>
<b>Figura 1.</b> Evidencia del fenómeno de magnetorresistencia. En un sistema formado por multicapas magnéticas (Fe) y no magnéticas (Cr), cuando se aplica un campo magnético, los espines del Fe se alinean en la dirección del campo y la resistencia decrece considerablemente. Sin embargo, a campo magnético cero, los espines del Fe se encuentran alineados en forma antiparalela por lo que la resistencia se incrementa drásticamente	<b>4</b>
<b>Figura 2.</b> Tres tipos de semiconductores, (A) un semiconductor magnético, en el que se presenta un arreglo periódico de elementos magnéticos. (B) El caso intermedio, un semiconductor magnético diluido (SMD), formado por un semiconductor no magnético en donde elementos magnéticos se encuentran distribuidos al azar y (C) un semiconductor no magnético	<b>6</b>
<b>Figura 3.</b> Temperaturas de Curie predichas para diferentes semiconductores dopados con 5% en peso de manganeso (II)	<b>7</b>
<b>Figura 4.</b> Estructuras cristalinas que adopta el ZnO (a) tipo blenda, (b) tipo wurtzita. Los círculos amarillos representan al $Zn^{2+}$ y los rojos al $O^{2-}$	<b>9</b>
<b>Figura 5.</b> Arriba dos tipos de esfalerita, abajo el mineral zincita	<b>10</b>
<b>Figura 6.</b> Diagrama en donde se presentan las formas, número de átomos y tamaños de diferentes sistemas. Nótese que el número de átomos que componen las nanoestructuras va de $10^2$ a $10^5$	<b>12</b>
<b>Figura 7.</b> Densidades de estados electrónicos para semiconductores y metales. Macro y nanocristales	<b>13</b>
<b>Figura 8.</b> Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR	<b>19</b>

<b>Figura 9.</b> Difractómetro <i>Siemens</i> D5000	<b>19</b>
<b>Figura 10.</b> Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010	<b>20</b>
<b>Figura 11.</b> Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600	<b>20</b>
<b>Figura 12.</b> Patrones de difracción de rayos X en polvo de las Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro	<b>25</b>
<b>Figura 13.</b> Patrones de difracción de rayos X en polvo de las Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro y algunas nanopartículas de ZnO dopados con diferentes metales de transición	<b>25</b>
<b>Figura 14.</b> Patrón de difracción de rayos X en polvo de nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de las sales de acetato de zinc dopadas con 5% de níquel	<b>27</b>
<b>Figura 15.</b> Espectros Raman del ZnO macrocristalino y nanoestructurado	<b>29</b>
<b>Figura 16.</b> Espectros Raman de las espinelas de hierro, cobalto y manganeso, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>30</b>
<b>Figura 17.</b> Espectros Raman de diferentes fases de óxidos de hierro, obtenidos a temperatura ambiente	<b>31</b>
<b>Figura 18.</b> Espectros Raman de óxido de cobre y óxido de níquel, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>32</b>
<b>Figura 19.</b> Espectros Raman de la magnetita y óxido de zinc dopado con hierro, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>34</b>
<b>Figura 20.</b> Espectros Raman del óxido de cobalto y óxido de zinc dopado con cobalto, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>35</b>
<b>Figura 21.</b> Espectros Raman del óxido de manganeso y óxido de zinc dopado con manganeso, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>36</b>
<b>Figura 22.</b> Espectros Raman del óxido de cobre y óxido de zinc dopado con cobre, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%	<b>37</b>
<b>Figura 23.</b> Espectros Raman del óxido de níquel y óxido de zinc dopado	

con níquel, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia el láser de 16%	38
<b>Figura 24.</b> Espectros de emisión de las nanopartículas de ZnO dopadas con diferentes metales de transición $M = \text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ y $\text{Ni}^{2+}$ , obtenidos a $45^\circ$ y $\lambda_{exc} = 270$ nm	40
<b>Figura 25.</b> Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Co(10%), con dimensiones de $12.8 \times 5.5$ nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)	41
<b>Figura 26.</b> Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Cu(10%), con dimensiones de $18.34 \times 11.96$ nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)	41
<b>Figura 27.</b> Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Fe(10%), con dimensiones de $9.79 \times 6.39$ nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)	42
<b>Figura 28.</b> Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Mn(10%), con dimensiones de $6.25 \times 3.30$ nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)	42
<b>Figura 29.</b> Curvas de histéresis de ZnO dopado con hierro	44
<b>Figura 30.</b> Curvas de histéresis de ZnO dopado con 10% de cobre	44
<b>Figura 31.</b> Proceso de fluorescencia (a). Espectros de absorción y emisión (b)	47
<b>Figura 32.</b> Espectro Raman Stokes y anti-Stokes. La línea central corresponde a la luz dispersada elásticamente	48
<b>Figura 33.</b> Dispersión de rayos-X	50
<b>Figura 34.</b> Curvas de histéresis que representan comportamiento	

diamagnético (a), paramagnético (b) y superparamagnético (c) **52**

**Figura 35.** Curva de histéresis para un material ferromagnético **53**

## **Abreviaturas**

Nps: Nanopartículas

OAc: Acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ )

Bulk: Estado macrocristalino

ZnO/Co(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Co(II) obtenido a partir de la sal de  $\text{ZnCl}_2$

ZnO/Cu(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Cu(II) obtenido a partir de la sal de  $\text{ZnCl}_2$

ZnO/Fe(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Fe(II) obtenido a partir de la sal de  $\text{ZnCl}_2$

ZnO/Mn(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Mn(II) obtenido a partir de la sal de  $\text{ZnCl}_2$

ZnO/Ni(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Ni(II) obtenido a partir de la sal de  $\text{ZnCl}_2$

aZnO/Co(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Co(II) a partir de la sal de  $\text{Zn(OAc)}_2$

aZnO/Cu(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Cu(II) a partir de la sal de  $\text{Zn(OAc)}_2$

aZnO/Fe(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Fe(II) a partir de la sal de  $\text{Zn(OAc)}_2$

aZnO/Mn(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Mn(II) a partir de la sal de  $\text{Zn(OAc)}_2$

aZnO/Ni(5%): ZnO dopado con 5% en peso de Ni(II) a partir de la sal de  $\text{Zn(OAc)}_2$

SMD: Semiconductores Magnéticos Diluidos

# Introducción

---

El ZnO es un material multifuncional que posee propiedades eléctricas, ópticas, piezoeléctricas y mecánicas únicas. A diferencia de otros semiconductores de *band gap* amplio, como el GaN (3.3 eV), el ZnO (3.2-3.35 eV) es considerado “amigable con el medio ambiente”. Por otro lado, se ha informado que el ZnO nanoestructurado tiene potenciales aplicaciones en láseres UV, chips optoelectrónicos integrados y más recientemente en espintrónica.

La espintrónica también conocida como espintrónica ó magnetoelectrónica es un campo emergente que combina elementos de magnetismo en pequeña escala con dispositivos electrónicos convencionales basados en semiconductores. En la electrónica tradicional, los espines de los electrones se encuentran orientados al azar y no participan en la operación de un dispositivo. La novedad de los dispositivos espintrónicos es que las corrientes están formadas por espines polarizados y los espines son empleados para controlar el flujo de corriente o el almacenamiento de datos. En este sentido, existe actualmente un creciente interés en el desarrollo de semiconductores magnéticos diluidos (SMD), éstos son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que los componen son remplazados por cationes de metales de transición, o bien, por cationes de tierras raras. En principio, la característica más importante de estos materiales es que los estados de magnetización influyen en las propiedades electrónicas y viceversa, a través de una interacción de intercambio de los espines entre los momentos magnéticos locales y los acarreadores de carga del semiconductor (huecos o electrones). En esta tesis se presenta la síntesis de nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas (5% y 10% en peso) con metales de la primera serie de transición ( $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), con el fin de contribuir al entendimiento de la respuesta magnética que se ha observado en algunos SMD. Dichas nanopartículas fueron obtenidas a partir de reacciones mecanoquímicas, en ausencia de disolventes, en condiciones normales de presión y temperatura. En general se observó, que los metales de transición tienden a formar sus óxidos más estables en la superficie de las nanopartículas de ZnO y no a sustituir a éste dentro de la red cristalina. Los únicos sistemas que presentaron un comportamiento no-paramagnético, fueron las nanopartículas de ZnO dopadas con hierro, en donde se observó la formación de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Esta tesis consta de cinco capítulos, que son los siguientes:

Capítulo 1: Antecedentes

Capítulo 2: Objetivos

Capítulo 3: Parte Experimental

Capítulo 4: Resultados y discusión

Capítulo 5: Conclusiones

Apéndices

Bibliografía

Una de las aproximaciones más atractivas para la creación de nuevos materiales, es la de combinar diferentes propiedades físicas en un mismo material, para lograr una gran variedad de funciones. En este sentido, los óxidos metálicos resultan compuestos prometedores para el desarrollo de nuevos materiales ya que presentan propiedades electrónicas únicas y es bien sabido que la mayoría de los fenómenos magnéticos, involucran a este tipo de sistemas.

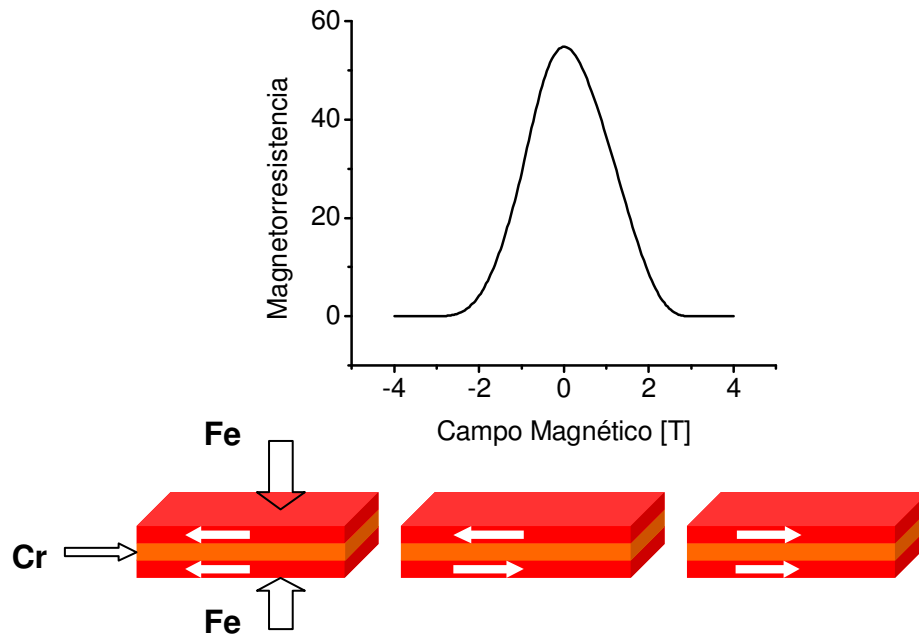
Por otro lado, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos etc. <sup>[1-16]</sup>, demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una diversidad de aplicaciones que solo se puede encontrar en estos sistemas.

## 1.1 Espintrónica

Un ejemplo de óxidos multifuncionales lo podemos encontrar en el novedoso campo de la espín electrónica, también conocida como espintrónica o magnetoelectrónica. Este es un campo emergente, que combina elementos de magnetismo en pequeña escala, con los dispositivos electrónicos convencionales, basados en semiconductores. En dichos sistemas, dos grados de libertad; la carga y el espín, están estrechamente ligados y son utilizados simultáneamente para crear nuevas funciones<sup>[17-22]</sup>. En la electrónica tradicional, los espines de los electrones se encuentran orientados al azar y no participan en la operación de un dispositivo. La novedad de los dispositivos espintrónicos es que las corrientes están formadas por espines polarizados y éstos son empleados para controlar el flujo de corriente y/o el almacenamiento de datos. El campo de la espín electrónica nació a finales de los años ochenta, con el descubrimiento del efecto de magnetorresistencia gigante<sup>[23]</sup>. La resistencia mide la oposición de un material al flujo de una corriente eléctrica, el efecto gigante ocurre cuando un campo



magnético se emplea para alinear los espines de los electrones en el material, induciendo un gran cambio en su resistencia, ver figura 1.



**Figura 1.** Evidencia del fenómeno de magnetorresistencia. En un sistema formado por multicapas magnéticas (Fe) y no magnéticas (Cr), cuando se aplica un campo magnético, los espines del Fe se alinean en la dirección del campo y la resistencia decrece considerablemente. Sin embargo, a campo magnético cero, los espines del Fe se encuentran alineados en forma antiparalela por lo que la resistencia se incrementa drásticamente

Desde la perspectiva de la memoria magnética, la importancia de la espintrónica está asociada a la posibilidad de variar la imanación con corrientes eléctricas y la de producir una polarización de espín de la corriente, como consecuencia de la imanación. En las computadoras, la memoria magnética coexiste con la memoria rápida de semiconductores. La memoria almacenada en el disco duro es magnética y por lo tanto, permanece con el dispositivo desconectado del suministro. Mientras la computadora funciona, se utiliza la memoria de semiconductores que trabajan como transistores MOFSET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) los cuales tienen la capacidad de presentar dos estados, conductor y aislante, que se asocian a los dos dígitos binarios 0 y

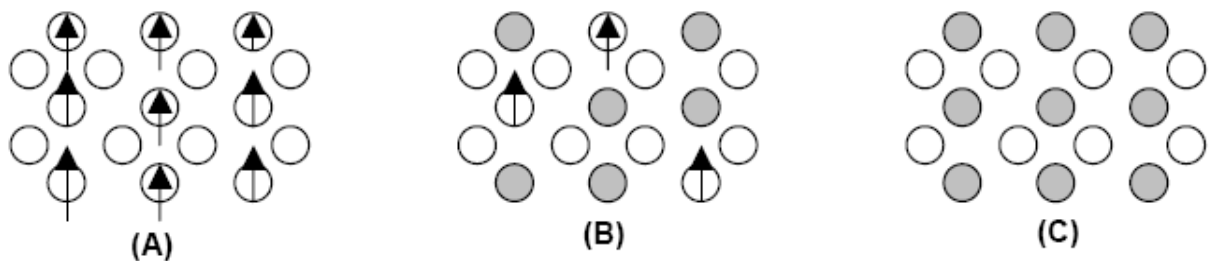
1<sup>[24]</sup>. La memoria semiconductora es rápida pero volátil ya que se borra al detenerse el suministro de energía. La transferencia de información entre ambos sistemas y todo lo que implica la coexistencia de dos tecnologías tan distintas podría desaparecer si contáramos con semiconductores magnéticos. Los átomos de cierto volumen de la red semiconductora se encontrarían imanados según una dirección fija y los electrones de conducción de esa región polarizarían su espín por interacción con el momento magnético de los átomos. Cuando se generara la corriente eléctrica, la medida de su polarización de espín nos informaría del estado de imanación de esos átomos. La lectura y la escritura podrían hacerse mediante los electrones de conducción y el papel de los *bits* actuales lo harían los grupos de átomos de la red<sup>[25]</sup>. Estos principios generales potenciaron un creciente interés por la búsqueda de semiconductores magnéticos.

### **1.1.1 Semiconductores magnéticos diluidos (SMD)**

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

- a)** Aleaciones metálicas ferromagnéticas.
- b)** Obtención de películas multicapa formadas por secuencias sucesivas de una película de un semiconductor no magnético, seguida de una película de un material ferromagnético. La investigación alrededor de estos materiales, está enfocada en cómo elegir una buena combinación de películas, cómo mantener el comportamiento ferromagnético dentro del semiconductor a temperatura ambiente y cómo hacer más eficiente la inyección de espines y mantener las corrientes de espines polarizados a través de las uniones de diferentes materiales semiconductores.
- c)** Semiconductores magnéticos diluidos (SMD). También conocidos como semiconductores semimagnéticos<sup>[26]</sup> (figura 2), son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que los componen son remplazados aleatoriamente por cationes de metales de transición (V, Ti, Fe, Ni, Mn, Co, Cr y Cu) o bien, por cationes de tierras raras (Eu, Gd, Er)<sup>[27-35]</sup>. La característica más importante de estos materiales es que los estados de magnetización influyen en

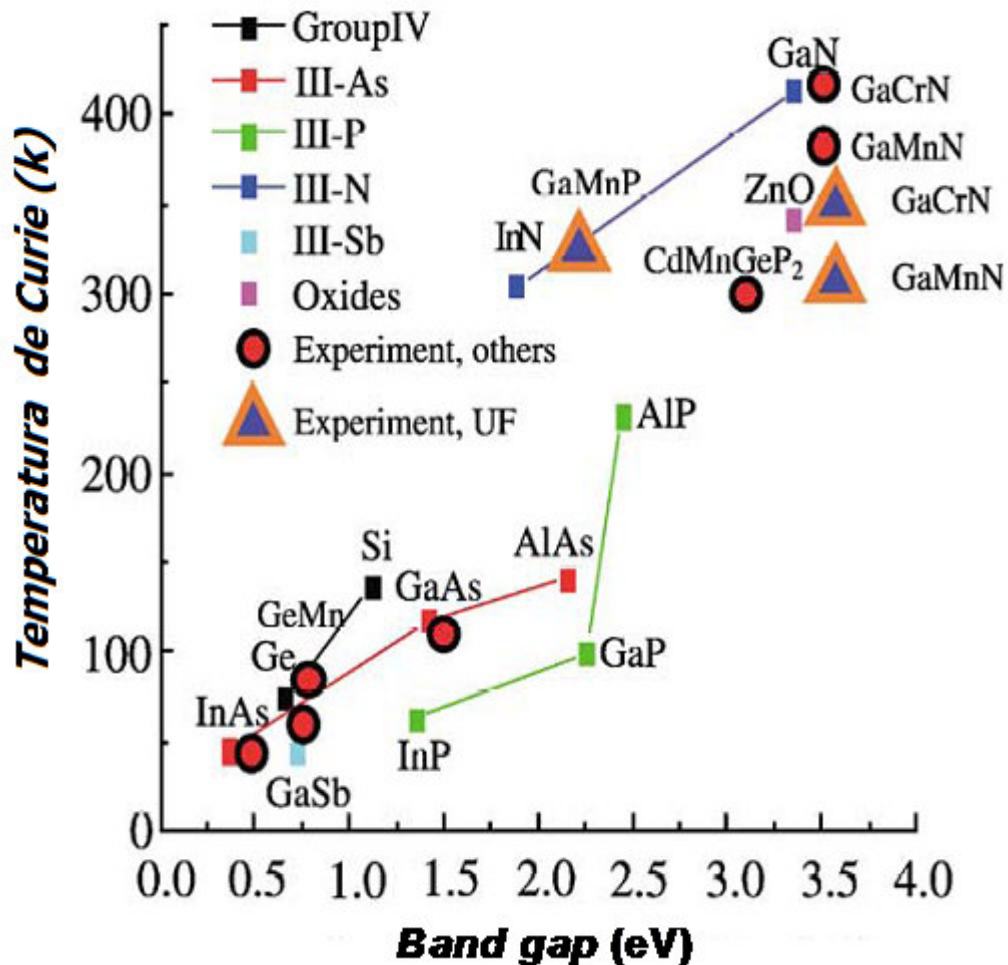
las propiedades electrónicas y viceversa, a través de una interacción de intercambio de los espines entre los momentos magnéticos locales y los acarreadores de carga del semiconductor (huecos o electrones). Estos materiales han sido estudiados principalmente sobre semiconductores III-V como son arseniuro de galio (GaAs) y arseniuro de indio (InAs) y más recientemente sobre óxidos semiconductores como son el óxido de cinc (ZnO)\*, óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), óxido cúprico (CuO), óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Figura 2.** Tres tipos de semiconductores, **(A)** un semiconductor magnético, en el que se presenta un arreglo periódico de elementos magnéticos. **(B)** El caso intermedio, un semiconductor magnético diluido (SMD), formado por un semiconductor no magnético en donde elementos magnéticos se encuentran distribuidos al azar y **(C)** un semiconductor no magnético<sup>[33]</sup>

En 1998 Ohno<sup>[27]</sup> propuso la inclusión de una pequeña fracción de átomos magnéticos en una matriz semiconductor. Los átomos magnéticos deberían estar separados para no modificar la estructura semiconductor de las bandas, pero este requisito conduciría a una reducción de la interacción de intercambio entre estos átomos y a la disminución de la temperatura de Curie, suponiendo que se alcanzara el orden ferromagnético. Ohno, a pesar de estas dificultades, sugirió que algunos compuestos podrían presentar temperaturas de Curie superiores a la temperatura ambiente y según sus cálculos el óxido de zinc (ZnO) dopado con manganeso (II) debería presentar una temperatura de Curie superior a los 400 °C (figura 3). En 2003, Sharma *et al*<sup>[36]</sup> mezclando y calentando a 500 °C ZnO con un 2% de MnO, observaron ferromagnetismo a temperatura ambiente en lo que ellos llamaron ZnO dopado con manganeso. Sin embargo, análisis posteriores<sup>[46]</sup>

mostraron que los fenómenos microscópicos son mucho más complicados y que lo que se había formado verdaderamente era una disolución de Zn en el óxido de manganeso. En este caso particular, se propuso que el doble intercambio originado en la interfase entre ambos óxidos donde coexistían  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , era el mecanismo responsable del ferromagnetismo observado.



**Figura 3.** Temperaturas de Curie predichas para diferentes semiconductores dopados con 5% en peso de manganeso (II)

En general, los resultados experimentales alrededor de los SMD han resultado controvertidos hasta el momento, ya que algunos grupos de investigación informan sobre el ferromagnetismo a temperatura ambiente, mientras que otros grupos observan paramagnetismo en los mismos sistemas.

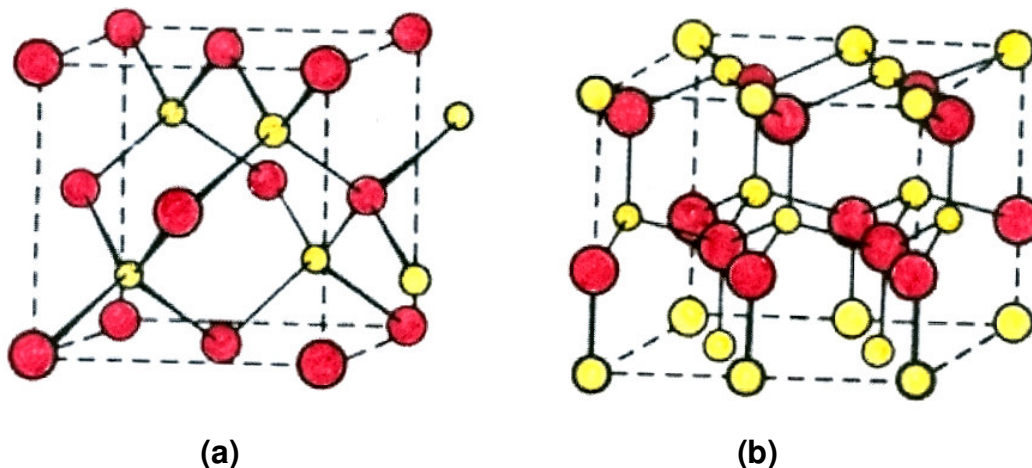
Por ejemplo, películas de ZnO dopadas con níquel (II) obtenidas por la técnica de láser pulsado presentan una curva de histéresis magnética a 5 K, característica de NiO nanoestructurado<sup>[37, 38]</sup>. Por otro lado, ZnO dopado con níquel (II) a partir de disoluciones iónicas, presentó ferromagnetismo arriba de la temperatura ambiente<sup>[39]</sup>. En este caso el ferromagnetismo resultó intrínseco al material preparado y no a la presencia de NiO.

También se ha informado sobre ferromagnetismo en nanocristales de ZnO dopado con Manganeseo (II), los cuales fueron modificados en la superficie con óxido de trioctilfosfina y con trioctilamina, encontrando que las muestras modificadas con el grupo nitrogenado presentaron ferromagnetismo a 300 K, mientras que las modificadas con el grupo oxigenado, fueron paramagnéticas<sup>[40,41]</sup>.

En consecuencia, parece evidente que en estos sistemas el método de síntesis es un factor muy importante para obtener resultados reproducibles en cuanto a la presencia ó ausencia de un comportamiento ferromagnético. En este sentido, se ha propuesto que la síntesis química directa puede ayudar a eliminar la formación de impurezas no deseadas y proporcionar un mejor control sobre la composición de los materiales que se obtienen<sup>[41]</sup>. En comparación con aquellos obtenidos por técnicas como el depósito de películas en alto vacío y altas temperaturas, ó bien, respecto a los obtenidos por algunas técnicas de estado sólido, en las cuales las fuentes de los materiales dopantes, normalmente son contaminantes no deseados. Este es el caso de algunos óxidos de manganeso, níquel y cobalto: MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Además, la síntesis química directa no requiere altas temperaturas ni condiciones reductoras, que pudieran causar segregación de precipitados metálicos.

### 1.1.2 Óxido de Zinc

El óxido de zinc es uno de los semiconductores de uso más amplio en la vida cotidiana, se presenta en la naturaleza con una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita, aunque también puede presentarse con estructura cúbica tipo blenda (ver figura 4).

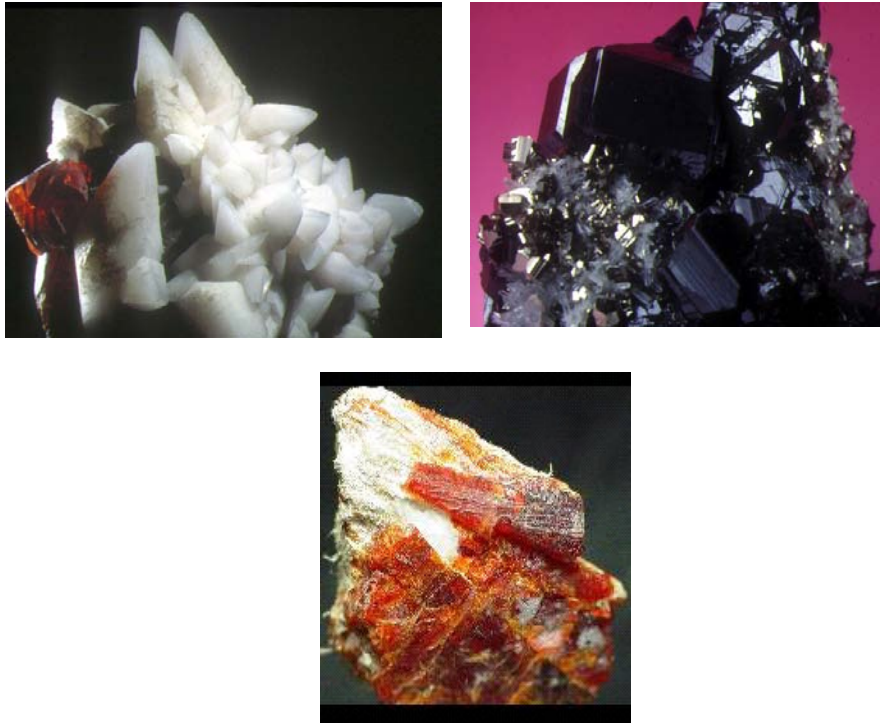


**Figura 4.** Estructuras cristalinas que adopta el ZnO (a) tipo blenda, (b) tipo wurtzita. Los círculos amarillos representan al  $Zn^{2+}$  y los rojos al  $O^{2-}$

El óxido de zinc es un compuesto de color blanco, es poco soluble en agua pero muy soluble en ácidos. Se usa como pigmento e inhibidor del crecimiento de hongos en pinturas, como rellenedor en llantas de goma y como pomada antiséptica en medicina. Presenta una gran capacidad calorífica ( $40.25 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) y es un acelerador y activador para la vulcanización del caucho. Por otro lado, debido a que el ZnO absorbe en la región ultravioleta del espectro electromagnético, es un pigmento protector de dicha radiación. Una observación importante es que actúa como una capa protectora para el zinc sólido, para evitar que se oxide fácilmente, por tener un alto potencial de oxidación. Como material nanoestructurado las aplicaciones más conocidas son: cementos dentales, como retardante en la propagación de fuego y en la fabricación de componentes electrónicos.

El ZnO no es un compuesto abundante en la naturaleza, solamente el 0.0007% de la corteza terrestre corresponde a dicho óxido. Habitualmente, el zinc se encuentra

como el mineral zincita ( $\text{Zn,Mn}\text{O}$ ) ó esfalerita ( $\text{Zn,Fe}\text{S}$ ), el cual puede ser castaño, negro e incluso amarillo (ver figura 5).



**Figura 5.** Arriba dos tipos de esfalerita, abajo el mineral zincita

El  $\text{ZnO}$  es un semiconductor intrínseco tipo n, presenta transiciones directas con un borde de absorción bien definido de alrededor de 3.2 eV (388 nm), en su forma macrocristalina.

Sus efectos de confinamiento electrónico comienzan a aparecer por debajo de 8 nm, observándose un desplazamiento considerable del borde de absorción, hacia el ultravioleta, conforme va disminuyendo el tamaño promedio de la partícula. La respuesta óptica de este óxido también se caracteriza por exhibir dos bandas, la primera aparece próxima al borde de absorción y se le conoce como banda de emisión excitónica, relacionada con la emisión de fotones durante la recombinación electrón-hueco ó transición directa del electrón excitado desde la banda de conducción hacia la banda de valencia. La segunda se conoce como banda de emisión en el visible y tiene lugar a menor energía ( $\lambda = 520$  nm), esta banda es el resultado de la recombinación electrón-hueco mediada por trampas

profundas de huecos que aparecen como consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno intrínsecas a este material. En la tabla 1 se presentan algunas propiedades relevantes del óxido de zinc.

**Tabla 1.** Algunas propiedades relevantes del ZnO<sup>[32]</sup>

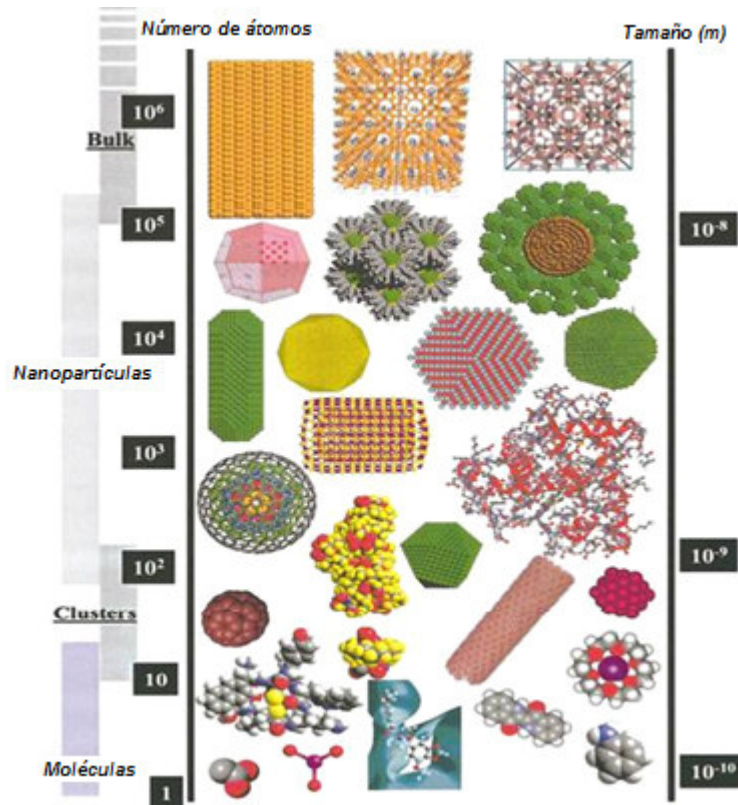
Compuesto	Estructura cristalina	Conductividad (s cm <sup>-1</sup> )	Máxima movilidad	Band gap (eV)	Máxima concentración de acarreadores (cm <sup>-3</sup> )
ZnO	hexagonal	20	200	3.75-3.2	1 X 10 <sup>21</sup>

## 1.2 Materiales nanoestructurados

En las últimas dos décadas se ha manifestado un enorme interés en la síntesis y estudio de los materiales nanoestructurados, es decir materiales en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm. Los materiales con dimensiones nanométricas, presentan un comportamiento intermedio entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos ó moléculas) y los sistemas con estados electrónicos continuos (macrocristales). Los materiales nanoestructurados adoptan formas diferentes a las que presentarían en estado másico, debido a que las nanoestructuras muestran varias configuraciones mínimas locales, correspondientes a diferentes estructuras (ver figura 6).

En estos sistemas los efectos de confinamiento que experimentan los electrones más externos, generan que las propiedades físicas y químicas se modifiquen drásticamente. Además, las propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas tan singulares que presentan los sistemas nanoestructurados, se han empleado en diversas aplicaciones en áreas como la catálisis, la conversión de energía solar, el almacenamiento de información y en nanoelectrónica, por mencionar solo algunas.





**Figura 6.** Diagrama que presenta las formas, número de átomos y tamaños de diferentes sistemas. Nótese que el número de átomos que componen las nanoestructuras va de  $10^2$  a  $10^5$

Las características ópticas y electrónicas de las nanoestructuras semiconductoras y metálicas se han estudiado intensamente<sup>[42-46]</sup>. Éstas tienen confinados a sus electrones más externos en un volumen limitado, lo que provoca un gran desdoblamiento de las bandas de valencia (BV) y conducción (BC), que a su vez, produce un conjunto discreto de niveles energéticos. De hecho en las nanoestructuras semiconductoras, la energía del *band gap* puede incrementarse de 2 a 3 eV; conforme disminuye el tamaño de partícula. De esta manera se puede explicar la modificación de sus atributos fotofísicos y electroquímicos. En la figura 7, se muestra un diagrama comparativo de macro y nanocristales, propuesto por P. Alivisatos<sup>[42]</sup>, de las densidades de estados electrónicos para semiconductores y metales.



$a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida entre  $2\pi$ ,  $\kappa$  es la constante dieléctrica,  $\mu$  es la masa reducida del par electrón-hueco y  $e$  es la carga del electrón.

El par electrón-hueco se refiere al electrón en el primer estado excitado y la correspondiente densidad de la carga generada en el estado basal.

Cuando el radio de un material ( $a$ ) se aproxima a su radio de Bohr ( $a_B$ ), aparecen tres regiones bien definidas que se dividen en:

- régimen de confinamiento intenso ( $a < a_B$ )
- régimen de confinamiento intermedio ( $a \approx a_B$ )
- y régimen de confinamiento débil ( $a > a_B$ )

ó bien, cuando  $a/a_B < \text{ó} \approx 2$ , se considera una situación de confinamiento intenso, mientras que para  $a/a_B < \text{ó} \approx 4$ , se trata de una situación de confinamiento débil<sup>[79]</sup>.

La importancia de este trabajo radica en el hecho de que es la primera vez en que se trata de clasificar y agrupar a los sistemas nanoestructurados utilizando parámetros físicos que dependen de cada material.

### 1.2.1 Síntesis de materiales nanoestructurados

Existen dos aproximaciones para la generación de materiales nanoestructurados conocidas como *top-down* y *bottom-up*. La primera como su nombre lo indica, es la fragmentación por métodos físicos, de objetos macroscópicos para obtener sistemas nanoestructurados. Mientras que la segunda se refiere al ensamblado ó autoensamblado de bloques atómicos ó moleculares para construir objetos nanométricos.

Los métodos de síntesis de los materiales con dimensiones nanométricas, también se pueden clasificar en tres grupos:

- a) Síntesis a partir de una fase gaseosa (ablación láser, pirólisis etc.)
- b) Procesos de química húmeda (método coloidal, hidrotérmico, sol-gel, etc.)
- c) Síntesis *in situ* (nanolitografía, deposición química en fase vapor *CVD*, etc.)

En este trabajo se plantea la mecano-síntesis de semiconductores magnéticos diluidos nanoestructurados, basados en óxido de zinc.

### 1.2.2 Mecanosíntesis

El término mecanosíntesis fue introducido por primera vez en 1891 por W. Ostwald, para referirse a las reacciones químicas que involucran reactivos en estado sólido ó líquido, en donde la energía necesaria para que se lleve a cabo la reacción, esta dada por un proceso mecánico<sup>[48]</sup>. Sin embargo, este término es frecuentemente aplicado a las reacciones sólido-sólido. Por otro lado, la activación mecanoquímica se refiere a las reacciones químicas que son inducidas por una acción mecánica, necesitando un tratamiento térmico posterior para llegar al producto final.

La activación mecanoquímica se ha empleado en los últimos años para sintetizar materiales a partir de reactivos en estado sólido, que a las temperaturas habituales de trabajo no muestran la reactividad necesaria para su formación, o bien, para la preparación de compuestos que en condiciones normales de presión y temperatura, son metaestables ó no pueden ser obtenidos por métodos de síntesis convencionales.

El tratamiento mecánico aporta energía a los reactivos en estado sólido, que puede acumularse como deformación plástica de los cristales, producción de defectos cristalinos y generación de superficies. Esto produce en los reactivos, regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, este método de síntesis produce una reacción en fase sólida durante el tratamiento a temperatura ambiente (mecanosíntesis) ó induce cambios estructurales significativos que pueden reducir la temperatura necesaria para llevar a cabo ciertas reacciones (activación mecanoquímica)<sup>[49-51]</sup>.

Las principales ventajas de este método de síntesis son las siguientes.

1. **Químicas:** estabilización de fases que por otros métodos resultarían metaestables y la obtención de reacciones químicamente limpias.
2. **Físicas:** es posible obtener compuestos con un tamaño de partícula controlado y existe una mayor facilidad del proceso de síntesis.

3. **Económicas:** ahorro energético en las síntesis, además al no emplear disolventes durante la obtención de los materiales, se reducen los costos.

Durante los últimos años la activación mecanoquímica ha sido utilizada como una técnica para la preparación de aleaciones metálicas, compuestos intermetálicos, partículas compuestas, materiales nanoestructurados y materiales amorfos.

Como se mencionó previamente, uno de los principales problemas que se presenta en los materiales formados por semiconductores magnéticos diluidos, es determinar el origen del magnetismo, cuando este se presenta. Con el fin de contribuir al esclarecimiento de dicho problema nos hemos planteado los siguientes objetivos:

## Objetivo general

Obtener nanopartículas de ZnO y de ZnO dopado con diferentes concentraciones de cationes metálicos de la primera serie de transición ( $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ) por un método de síntesis sencillo, de bajo costo, con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción. Estudiar la influencia del catión metálico y la concentración de éste, en la respuesta magnética del SMD.

## Objetivos particulares

- Obtener nanoestructuras de ZnO y de ZnO dopado con 5% y 10% en peso, de cationes metálicos de la primera serie de transición ( $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ), a partir de reacciones sólido-sólido en ausencia de disolventes.
- Estudiar la influencia de los reactivos de partida, sobre los diámetros promedio de las nanopartículas obtenidas.
- Caracterizar las nanoestructuras por difracción de rayos X en polvo, por diferentes técnicas espectroscópicas: espectroscopía de emisión electrónica en la región UV-visible y dispersión Raman, y por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM).
- Obtener los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, de todos los SMD obtenidos.

## 3.1 Materiales

Los reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas de ZnO y de ZnO dopadas con metales de transición fueron los siguientes:

Acetato de zinc dihidratado,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich

Cloruro de zinc  $\text{ZnCl}_2$  98% Sigma-Aldrich

Hidróxido de sodio, NaOH 98% Sigma-Aldrich

Cloruro de cobalto hexahidratado  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  98% Aldrich Chemical Company Inc.

Cloruro de cobre dihidratado,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Aldrich Chemical Company Inc.

Cloruro de hierro tetrahidratado,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  99% Aldrich Chemical Company Inc.

Cloruro de manganeso,  $\text{MnCl}_2$  99% Aldrich Chemical Company Inc.

Cloruro de níquel hexahidratado,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Aldrich Chemical Company Inc.

Todos los reactivos fueron empleados como se recibieron sin llevar a cabo una purificación previa.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  Sintetizado en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología (CCADET)

$\alpha$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Comercial

$\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Comercial

$\text{Co}_3\text{O}_4$  Sintetizado en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología (CCADET)

$\text{Mn}_3\text{O}_4$  Sintetizado en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología (CCADET)

CuO Sintetizado en el laboratorio de Materiales y Nanotecnología (CCADET)

NiO Comercial

## 3.2 Instrumentos

- Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR (figura 8) y detectado por una cámara CCD, en el intervalo de 100 a 900  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$ . El haz de excitación fue un láser  $\text{Nd:YVO}_4$  de 532 nm y una potencia incidente de  $\sim 3 \text{ mW}$ , del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



**Figura 8.** Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR

- Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro *Siemens* D5000 (figura 9) a temperatura ambiente con una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), la intensidad de la difracción fue medida entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  de 2 s y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de estudios superiores Cuautitlán-UNAM.



**Figura 9.** Difractómetro *Siemens* D5000



- La microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM) se llevó a cabo en un microscopio analítico FasTEM JEOL 2010 (figura 10), operado a 200kV, mediante el depósito de una gota del óxido metálico disperso en N, N '-dimetilformamida (DMF) sobre una rejilla de Cu con 300 divisiones, cubierta con una capa de carbón, del laboratorio de microscopía del Instituto de Física de la UNAM.



**Figura 10.** Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010

- Las mediciones de magnetismo se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600 (figura 11), en el Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM.



**Figura 11.** Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600

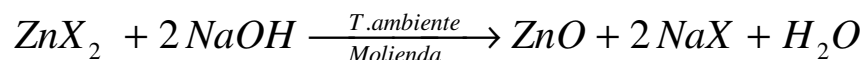
### 3.3 Método de Síntesis

A continuación se describe el método de síntesis durante la realización de esta tesis para la obtención de las nanopartículas de ZnO y ZnO dopadas con (M = Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>).

#### 3.3.1 Nanopartículas de ZnO

Se emplearon de  $2 \times 10^{-2}$  moles de la sal de cloruro o acetato de zinc y se hizo reaccionar con NaOH (en relación estequiométrica 1:2), llevando a cabo la molienda de estos reactivos en un mortero de ágata, durante 30 minutos aproximadamente, tiempo en el cuál no se observó ningún cambio en el producto de reacción. El sólido obtenido se lavó en dos ocasiones con agua tridestilada para eliminar las sales solubles y después en dos ocasiones con acetona. Posteriormente se dejó secar al aire.

Reacción



Donde:

X= Cl<sup>-</sup> ó CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

#### 3.3.2 Nanopartículas de ZnO dopadas con M = Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y Ni<sup>2+</sup>

Para la síntesis de las nanopartículas de ZnO dopadas, se partió de  $2 \times 10^{-2}$  moles de la sal de zinc en donde se sustituyó el 5% o 10% en peso de zinc, por el del metal de transición correspondiente.

En la siguiente tabla se presenta la configuración electrónica, así como los radios iónicos de todos los cationes con los que trabajamos durante la realización de esta tesis. Es importante notar, que a excepción del manganeso (II), se esperaba que el resto de los cationes, pudieran sustituir al zinc (II), dentro de la red cristalina.

**Tabla 2.** Algunas características de los iones con los que se trabajó

Cationes	Configuración electrónica	Número de coordinación	Radios iónicos en (pm)
Zn <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>0</sup>	4	74
Co <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>0</sup>	4	72
Cu <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>9</sup> 4s <sup>0</sup>	4	71
Fe <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>0</sup>	4	77
Mn <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>0</sup>	4	80
Ni <sup>2+</sup>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>0</sup>	4	69

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de ZnO dopadas, partimos de  $2 \times 10^{-2}$  moles de la sal de zinc (cloruro ó acetato), en donde se sustituyó el 5% o 10% del peso de zinc, por el del metal de transición correspondiente, las sales se hicieron reaccionar con NaOH.

Las sale de zinc y la del metal de transición se molieron en un mortero de ágata hasta tener un sólido homogéneo (aproximadamente 30 minutos), posteriormente se agregaron lentejas de NaOH en relación estequiométrica 1:2. El sólido obtenido se lavó en dos ocasiones con agua tridestilada para eliminar las sales solubles y después en dos ocasiones con acetona. Posteriormente se dejó secar al aire.

Esquema del cálculo de las cantidades necesarias para llevar a cabo las reacciones:

$$2 \times 10^{-2} \text{ moles } ZnCl_2 \left( \frac{1 \text{ mol } Zn}{1 \text{ mol } ZnCl_2} \right) \left( \frac{65.39 \text{ g } Zn}{1 \text{ mol } Zn} \right) = 1.3078 \text{ g } Zn$$

Para esquematizar el procedimiento de cálculo usaremos la sal de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

Para dopar con 5% del peso en zinc tenemos:

$$(1.3078 \text{ g } Zn)(0.05) = 0.0654 \text{ g } Zn$$

$$0.0654 \text{ g } Zn \left( \frac{1 \text{ mol } Zn}{65.4 \text{ g } Zn} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } Co}{1 \text{ mol } Zn} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } Co} \right) \left( \frac{237.80 \text{ g } CoCl_2 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol } CoCl_2 \cdot 6H_2O} \right) = 0.238 \text{ g } CoCl_2 \cdot 6H_2O$$

De igual forma para dopar con 10% tenemos:

$$(1.3078 \text{ g } Zn)(0.10) = 0.130 \text{ g } Zn$$

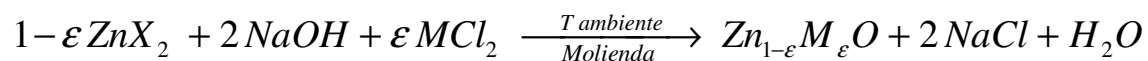
Se realizó el procedimiento anterior y se obtuvo 0.4760 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para dopar con 10% de cobalto.

Como la reacción llevada a cabo es 1:2, se necesitaron 0.04 moles de NaOH, equivalentes a 1.6 g.

**Tabla 3.** Cantidades de los reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas de ZnO y de ZnO dopado.

Sal metálica	P.M. (g/mol)	5% del peso de zinc en $2 \times 10^{-2}$ moles (g)	10% del peso de zinc en $2 \times 10^{-2}$ moles (g)
ZnCl <sub>2</sub>	136.28	0.0654	0.130
Zn(OAc) <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	219.50	0.0654	0.130
Sal metálica	P.M. (g/mol)	Gramos de sal metálica donde hay 0.0654 g de M(II)	Gramos de sal metálica donde hay 0.130 g de M(II)
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237.83	0.2380	0.4760
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	170.48	0.1707	0.3414
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	198.81	0.1988	0.3976
MnCl <sub>2</sub>	125.93	0.1259	0.2518
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	237.71	0.2377	0.4754

El esquema general de las reacciones llevadas a cabo es el siguiente:



Donde:

X= Cl<sup>-</sup> ó CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

$\varepsilon = 0.05$  ó  $0.1$

# **Resultados y discusión**

# **4**

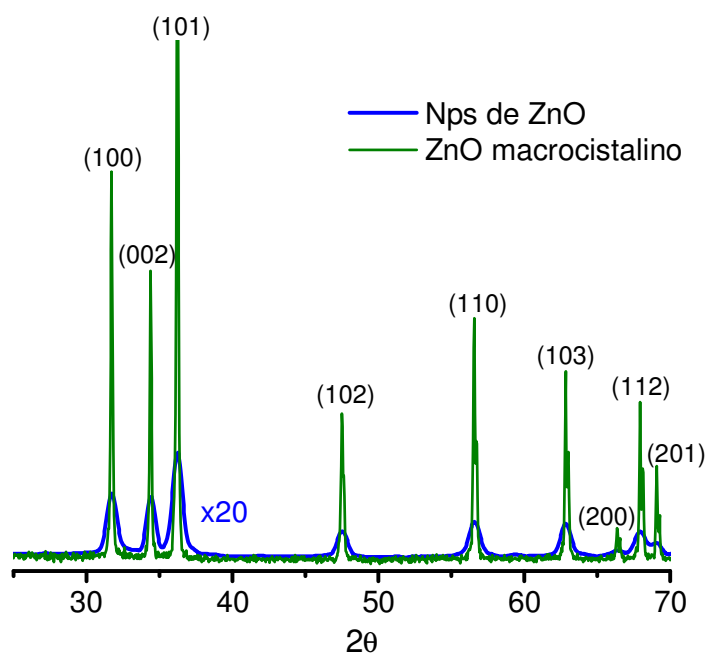
En este capítulo se discuten los resultados obtenidos por las diferentes técnicas espectroscópicas y microscopías empleadas en la caracterización de las nanoestructuras obtenidas durante la realización de esta tesis.

Discutiremos en primer lugar, los resultados relacionados con las nanopartículas de ZnO y posteriormente los correspondientes a las nanopartículas de ZnO dopadas.

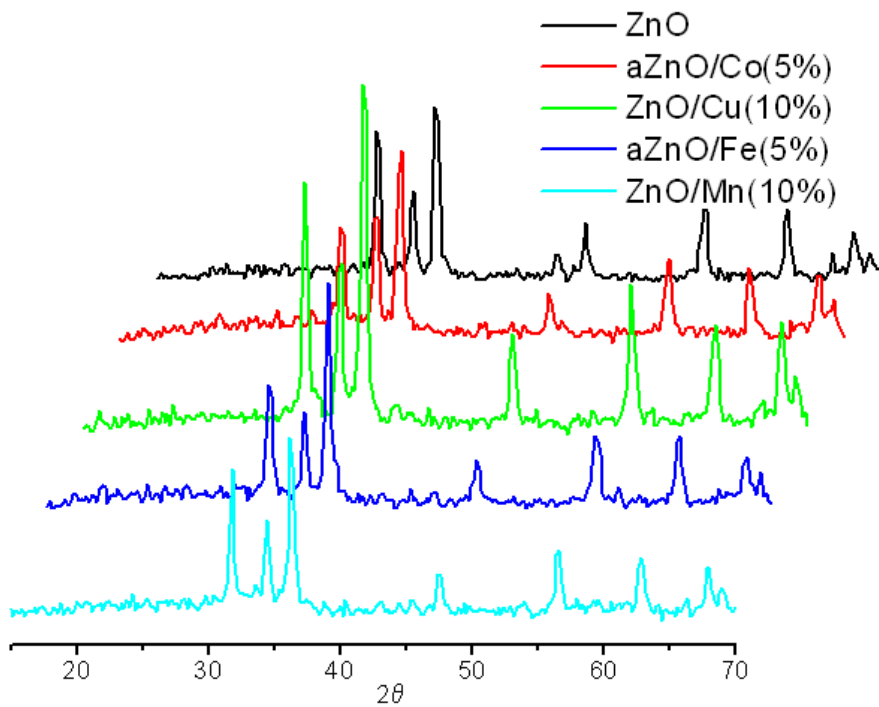
## **4.1 Caracterización por difracción de rayos X en polvo**

El ZnO obtenido a partir de la reacción descrita previamente en el capítulo 3, fue caracterizado por la técnica de difracción de rayos X en polvo. Se eligió el difractograma de las Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro de zinc, el cual se incrementó 20 veces con fines comparativos. En la figura 12 se muestra el difractograma del ZnO macrocristalino comparado con el de las Nps obtenidas. En esta figura se puede observar que todos los picos de difracción se ajustan perfectamente con el ZnO en fase wurtzita (JCPDS 79-0206) y que no aparecen picos debidos a impurezas.

Por otro lado, en los patrones de difracción de rayos X en polvo de todos compuestos dopados, solo se observan los picos correspondientes al ZnO en fase wurtzita, es decir que no se identifica ningún pico relacionado con los cationes dopantes. Debido a que todos los compuestos presentan el mismo patrón de difracción de rayos X, se han elegido cuatro ejemplos de estos compuestos: aZnO (Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de acetato) dopado con 5% de cobalto (II) (aZnO/Co(5%)) y con 5% de hierro (II) (aZnO/Fe(5%)) y los correspondientes a Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro, dopadas con 10% de cobre (II) (ZnO/Cu(10%)) y 10% de manganeso (II) (ZnO/Mn(10%)), los cuales se muestran en la figura 13.



**Figura 12.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro. Los planos cristalográficos corresponden perfectamente con el ZnO en fase wurtzita (JCPDS 79-0206)



**Figura 13.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las Nps de ZnO obtenidas a partir de la sal de cloruro y algunas nanopartículas de ZnO dopadas con diferentes metales de transición

Para determinar el diámetro promedio de todos los sistemas obtenidos, se utilizó la ecuación clásica de Scherrer-Warren sobre las reflexiones (002) y (102) como se muestra a continuación:

$$\text{Ecuación de Scherrer-Warren: } \beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1)$$

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

$$\theta = \left( \frac{\beta + 2\theta_1}{2} \right)$$

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

Donde

$\theta$  = Ángulo de difracción

$\beta$  = Ancho total del pico

$B$  = Ancho de pico en radianes  $1^\circ = 1.7453 \times 10^{-2}$

$d$  = Diámetro de partícula

$\kappa$  = Constante del equipo = 0.9

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos X = 1.5406

Por ejemplo, para el primer pico en la reflexión (002) del el aZnO/Ni(5%) se obtuvo el siguiente diámetro de partícula:

$$2\theta_1 = 31.14$$

$$2\theta_2 = 32.34$$

$$\beta = \frac{1}{2}(32.34 - 31.14) = 0.6$$

$$\beta = 0.6 \times 0.017453 = 0.0104718 \text{ rad}$$

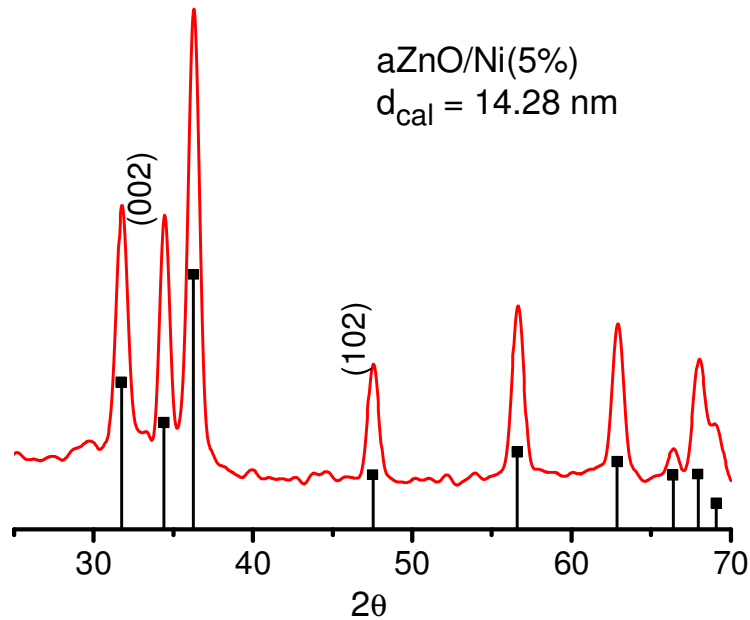
$$\theta = \left( \frac{0.6 + 31.14}{2} \right) = 15.87$$

$$\cos \theta = 0.961884$$

$$d = \frac{0.9 \times 0.154060}{0.0104718 \times 0.961884}$$

$$d = 13.77 \text{ nm}$$

Para calcular el tamaño promedio en el segundo pico de reflexión (102) se utilizó la misma ecuación y se obtuvo un diámetro calculado de 14.80 nm, finalmente, tomando el valor promedio de 14.28 nm.



**Figura 14.** Patrón de difracción de rayos X en polvo de nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de las sales de acetato de zinc dopadas con 5% de níquel

El mismo procedimiento se empleó para determinar el diámetro promedio de cada uno de los compuestos de ZnO dopado con  $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ . En la tabla 4 se presentan todos los diámetros promedio calculados de cada uno de los compuestos obtenidos.



**Tabla 4.** Diámetros promedios calculados a partir de los patrones de difracción de rayos X en polvo sobre las reflexiones (002) y (102) de las nanopartículas obtenidas

Compuesto	Tamaño promedio de partícula a partir de $ZnCl_2$	Tamaño promedio de partícula a partir de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$
ZnO	14.37 nm	13.60 nm
ZnO/Co (5%)	17.22 nm	14.44 nm
ZnO/Co (10%)	18.94 nm	11.99 nm
ZnO/Cu (5%)	17.76 nm	13.36 nm
ZnO/Cu (10%)	15.64 nm	12.66 nm
ZnO/Fe (5%)	15.83 nm	12.65 nm
ZnO/Fe (10%)	19.39 nm	16.60 nm
ZnO/Mn (5%)	21.87 nm	16.06 nm
ZnO/Mn (10%)	19.43 nm	13.41 nm
ZnO/Ni (5%)	16.56 nm	14.28 nm
ZnO/Ni (10%)	18.99 nm	17.14 nm

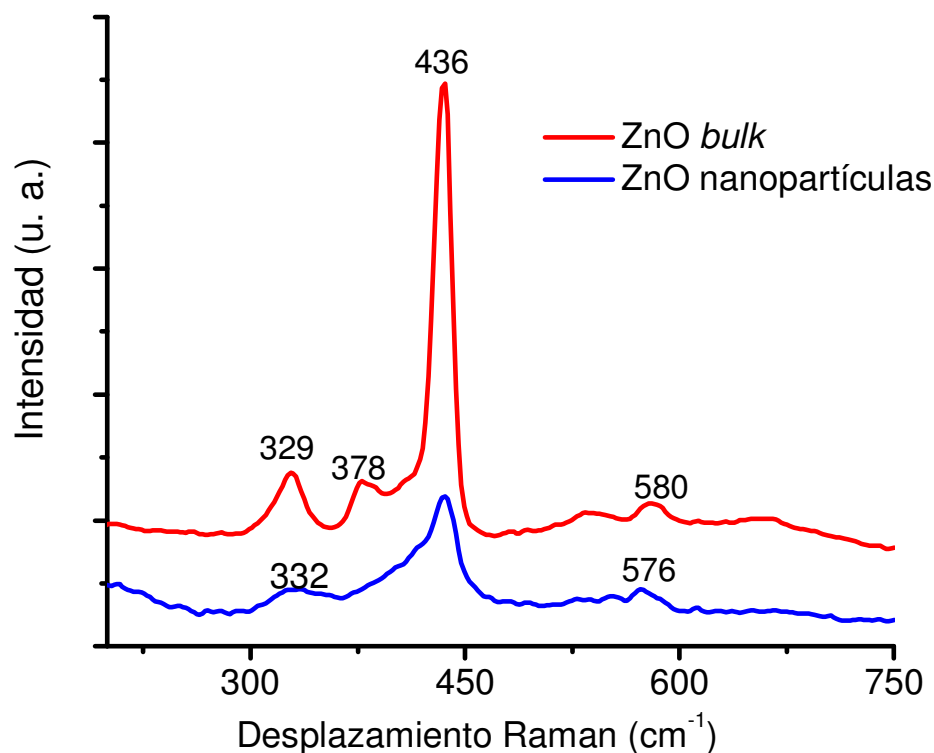
Como se puede observar en la tabla anterior, se obtuvieron tamaños menores de partícula cuando la sal de partida fue el acetato de zinc.

## 4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que recientemente ha sido empleada satisfactoriamente, en la caracterización de nanoestructuras.

Se llevó a cabo el estudio Raman a temperatura ambiente, de todos los compuestos obtenidos, durante la realización de esta tesis, así como de los óxidos metálicos más estables de cada uno de los cationes transicionales con los que se doparon las nanopartículas de ZnO.

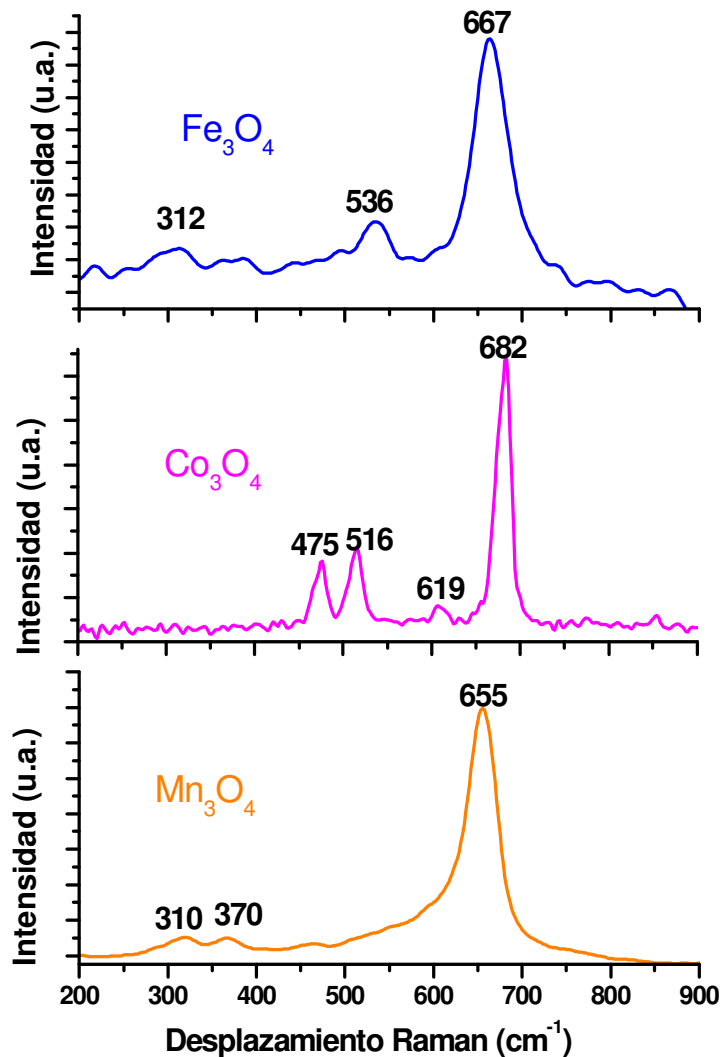
En primer lugar se llevó a cabo el estudio Raman del ZnO macrocristalino y del ZnO nanoestructurado obtenido por mecano-síntesis. En la figura 15 se presentan sus correspondientes espectros Raman. En el espectro del ZnO macrocristalino se observan las cuatro señales características del ZnO en 329, 378, 436 y 580  $\text{cm}^{-1}$  [52]. El pico localizado en 436  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con los átomos de oxígeno, mientras que el de 580  $\text{cm}^{-1}$  se relaciona con la sub-red del zinc [52]. En el espectro Raman de las nanopartículas de ZnO, se observa que debido a los efectos de la disminución del tamaño de partícula, las señales son menos intensas, también se aprecia un ligero desplazamiento hacia la izquierda de la banda localizada en 580  $\text{cm}^{-1}$ , localizándose ahora en 576  $\text{cm}^{-1}$  y un ensanchamiento de todas las bandas de vibración del espectro Raman de las nanopartículas, con respecto al del bulk. El mismo comportamiento ha sido informado para diferentes óxidos nanoestructurados [53].



**Figura 15.** Espectros Raman del ZnO macrocristalino y nanoestructurado

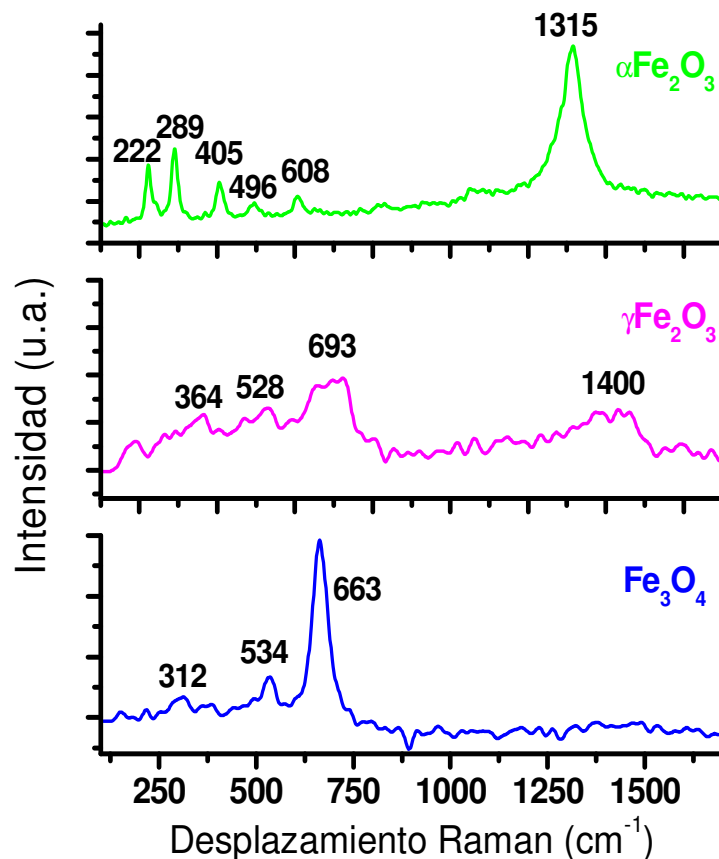
Por otro lado, los óxidos más estables de manganeso, cobalto y hierro a temperatura y presión normal, son sus correspondientes óxidos mixtos con estructura tipo espinela:  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$  y  $Fe_3O_4$  (en este caso, espinela inversa). Sus espectros Raman fueron obtenidos y se presentan en la figura 16.

Se puede apreciar que en todos ellos aparece una vibración muy intensa entre 650 y 680  $cm^{-1}$ . Vale la pena mencionar que las espinelas de manganeso y de cobalto presentan un acoplamiento antiferromagnético, mientras que la espinela inversa de hierro (magnetita) es ferrimagnética.



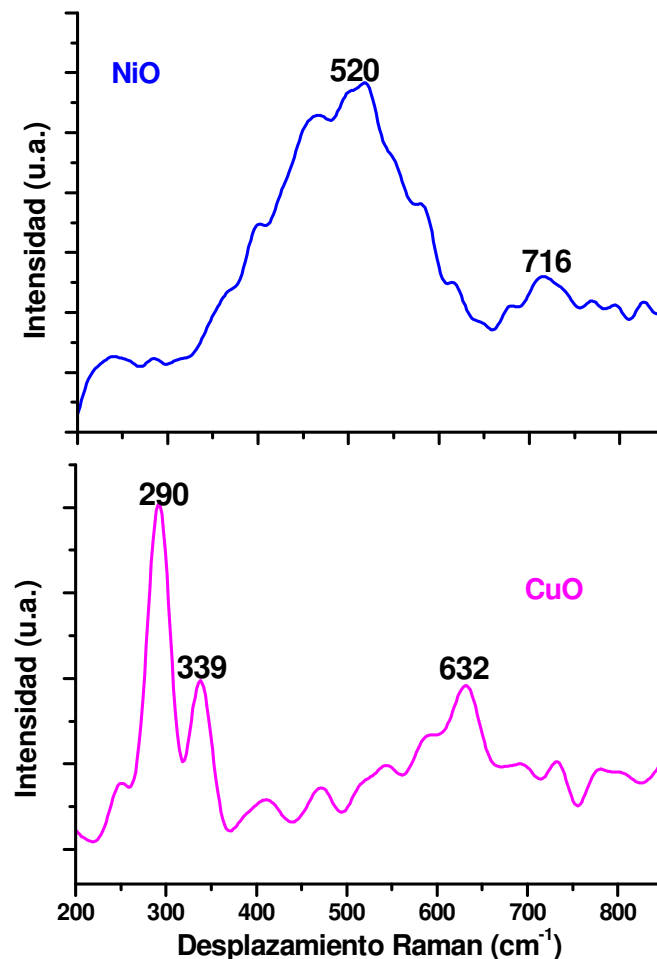
**Figura 16.** Espectros Raman de las espinelas de hierro, cobalto y manganeso, cobalto, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

En el caso particular de los óxidos de hierro, además de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) también presenta un acoplamiento ferrimagnético, mientras que la hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta una respuesta antiferromagnética. Los espectros Raman correspondientes a dichos óxidos, también fueron obtenidos y se presentan en la figura 17. Entre éstos se pueden observar diferencias significativas; la hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta señales Raman bien definidas, distinguiéndose una señal muy intensa en  $1315\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, a diferencia de la magnetita y la hematita, la maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta señales Raman anchas y poco intensas. Las diferencias mencionadas en los espectros Raman de los diferentes óxidos de hierro, permiten llevar a cabo su caracterización, sin lugar a dudas.



**Figura 17.** Espectros Raman de diferentes fases de óxidos de hierro, obtenidos a temperatura ambiente

En el caso de níquel y cobre, sus óxidos más estables a temperatura y presión normal, son sus correspondientes monóxidos: NiO y CuO. Se obtuvieron los espectros Raman de dichos óxidos, los cuales se presentan en la figura 18. Se pueden apreciar para el NiO una banda ancha e intensa con un máximo en  $520\text{ cm}^{-1}$  y otra menos intensa en  $716\text{ cm}^{-1}$ <sup>[54], [55]</sup>. Para el cobre se observan las tres bandas características en  $290$ ,  $339$  y  $632\text{ cm}^{-1}$ <sup>[52]</sup>.



**Figura 18.** Espectros Raman de óxido de cobre y óxido de níquel, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

Todas las vibraciones observadas en los espectros Raman de los óxidos discutidos hasta el momento, corresponden perfectamente con los valores informados en la literatura. En la siguiente tabla se resumen todas las vibraciones observadas para cada sistema.

**Tabla 5.** Vibraciones Raman para los diferentes óxidos de los cationes empleados para dopar el ZnO

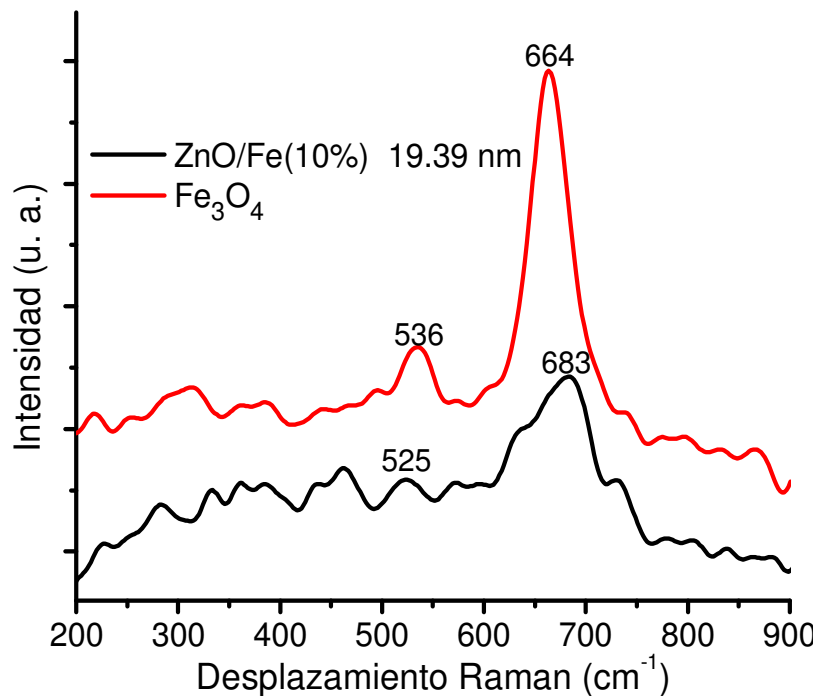
Vibraciones Raman observadas para los diferentes óxidos ( $\text{cm}^{-1}$ )						
ZnO	329	378	436	580		
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	312	536	667			
$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	222	289	405	496	608	1315
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	364	328	693	1400		
$\text{Co}_3\text{O}_4$	475	516	619	682		
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	310	370	655			
$\text{MnO}^*$	534					
$\text{CuO}$	290	339	632			
$\text{NiO}$	520	716				

\* Se incluye el monóxido de manganeso, esta Información fue tomada de la literatura<sup>[56]</sup>,  
[57].

Como se mencionó previamente, uno de los principales problemas de los semiconductores magnéticos diluidos es determinar en dónde y cómo se encuentra el catión magnético dopante. Es decir, éste puede sustituir al zinc (II) dentro de la red cristalina, localizarse en los intersticios de la misma ó situarse en los defectos de superficie formando sus propios óxidos. Evidentemente, la localización de la impureza influirá directamente en las propiedades magnéticas del sistema.

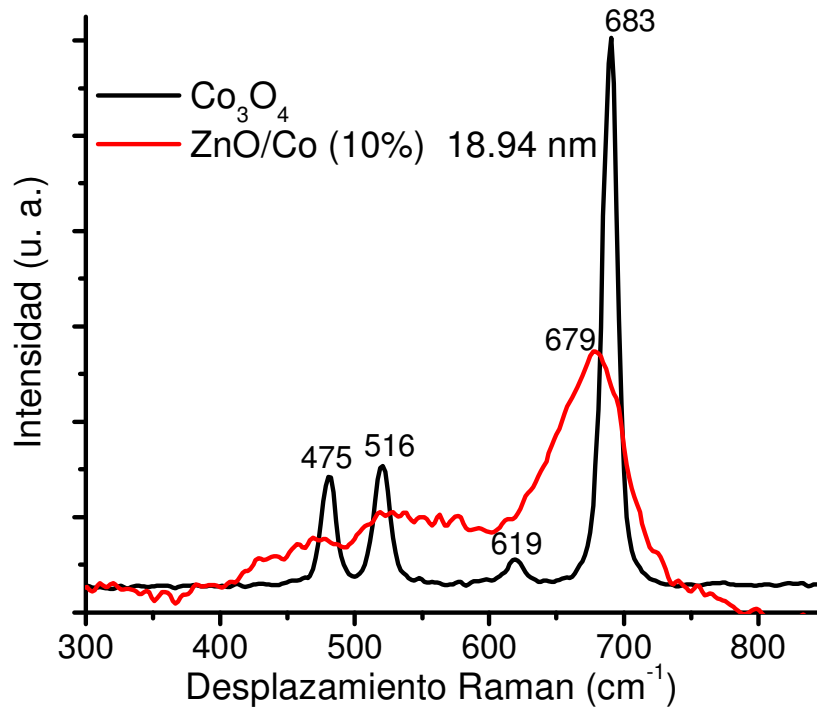
Para tratar de resolver parte de este problema, se llevó a cabo un estudio Raman sistemático de todos los compuestos obtenidos. Se eligieron 5 de estos compuestos, que son los más representativos de cada sistema y se discuten a continuación.

En las figuras 19 y 20 se presentan los espectros Raman de los sistemas ZnO/Fe(10%) y ZnO/Co(10%) respectivamente. Estos espectros fueron comparados con los espectros Raman de las correspondientes espinelas de hierro y de cobalto. En el caso del compuesto dopado con hierro (II), se observa una banda ensanchada debida a la formación de magnetita. Es importante mencionar que no se observó la presencia de maghemita ni de hematita.



**Figura 19.** Espectros Raman de la magnetita y óxido de zinc dopado con hierro, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

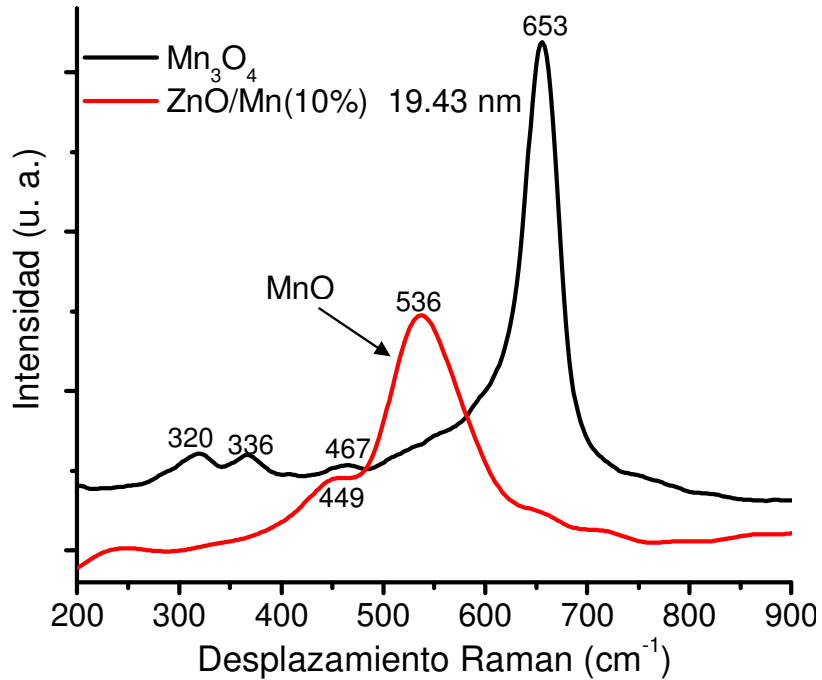
Un comportamiento similar se presenta en los compuesto de ZnO dopados con cobalto (II). En estos se observó claramente la formación de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Debido a que en ambos casos se forman las espinelas correspondientes de hierro y de cobalto, es muy probable, que éstas se encuentren localizadas en la superficie de las nanopátículas y no sustituyendo al zinc (II) dentro de la red cristalina.



**Figura 20.** Espectros Raman del óxido de cobalto y óxido de zinc dopado con cobalto, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

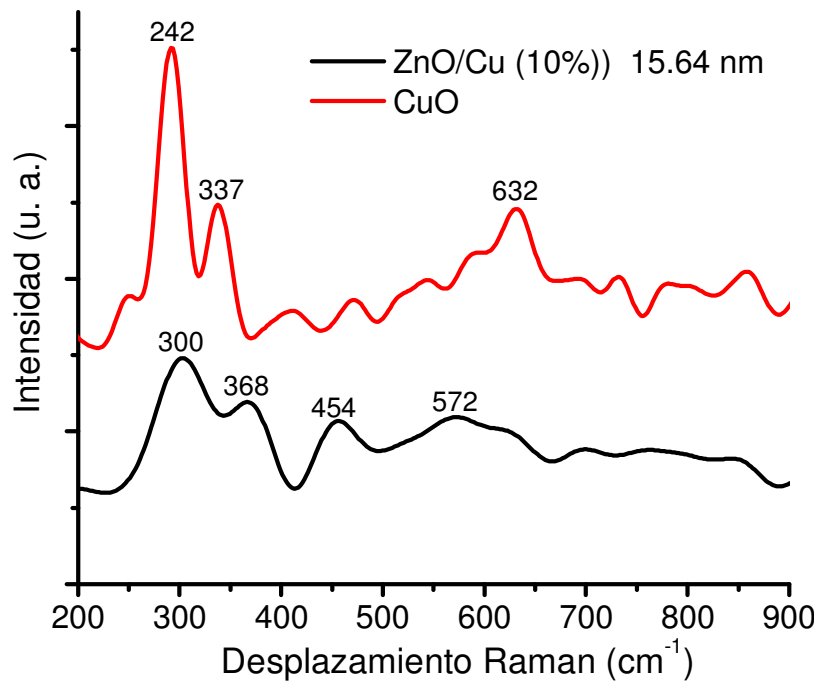
Por otro lado, las nanopartículas de ZnO dopadas con manganeso (II) presentan un comportamiento diferente (figura 21), ya que no se observa la formación de la espinela (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), sino que se estabiliza el monóxido correspondiente, MnO. El MnO es un óxido poco estable debido a que a temperatura y presión normal tiende a oxidarse parcialmente y a formar la espinela. Sin embargo, el que se pueda detectar claramente su espectro Raman, el cual presenta una señal característica alrededor de 534 cm<sup>-1</sup><sup>[56], [57]</sup>, nos permite sugerir que en este caso el manganeso(II) se encuentra sustituyendo al zinc(II) dentro de la red cristalina del ZnO.





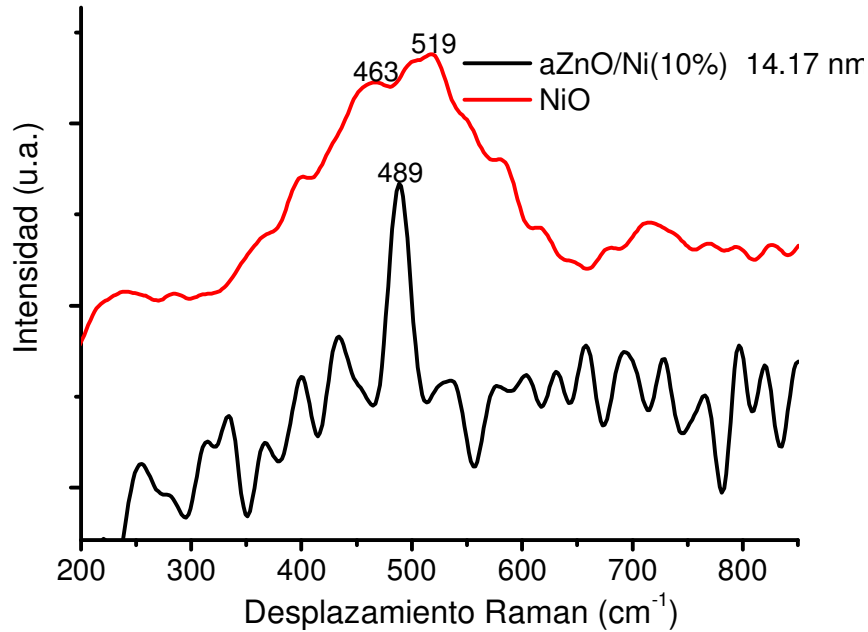
**Figura 21.** Espectros Raman del óxido de manganeso y óxido de zinc dopado con manganeso, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

Por otro lado, en los espectros Raman de las nanopartículas de ZnO dopadas con cobre (II), se observa la formación de CuO. Sin embargo, dado que este es el óxido más estable de cobre (II), es difícil sugerir la localización de éste, ya que pudiera estar sustituyendo al zinc (II) dentro de la red cristalina, ó bien localizarse en la superficie de las nanopartículas.



**Figura 22.** Espectros Raman del óxido de cobre y óxido de zinc dopado con cobre, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

Finalmente, las nanopartículas de ZnO dopadas con níquel (II) no mostraron un espectro Raman suficientemente intenso y definido, como se observa en la figura 23, debido probablemente, a que la concentración níquel (II) dentro de este sistema es muy pequeña como para detectarla por espectroscopía Raman. Es importante mencionar que en ningún caso se observó la señal Raman más intensa del ZnO ( $436 \text{ cm}^{-1}$ ), asociada a los oxígenos, debido a que el ambiente de éstos cambia drásticamente, debido a la formación de los óxidos mencionados.



**Figura 23.** Espectros Raman del óxido de níquel y óxido de zinc dopado con níquel, obtenidos a temperatura ambiente, con una potencia del láser de 16%

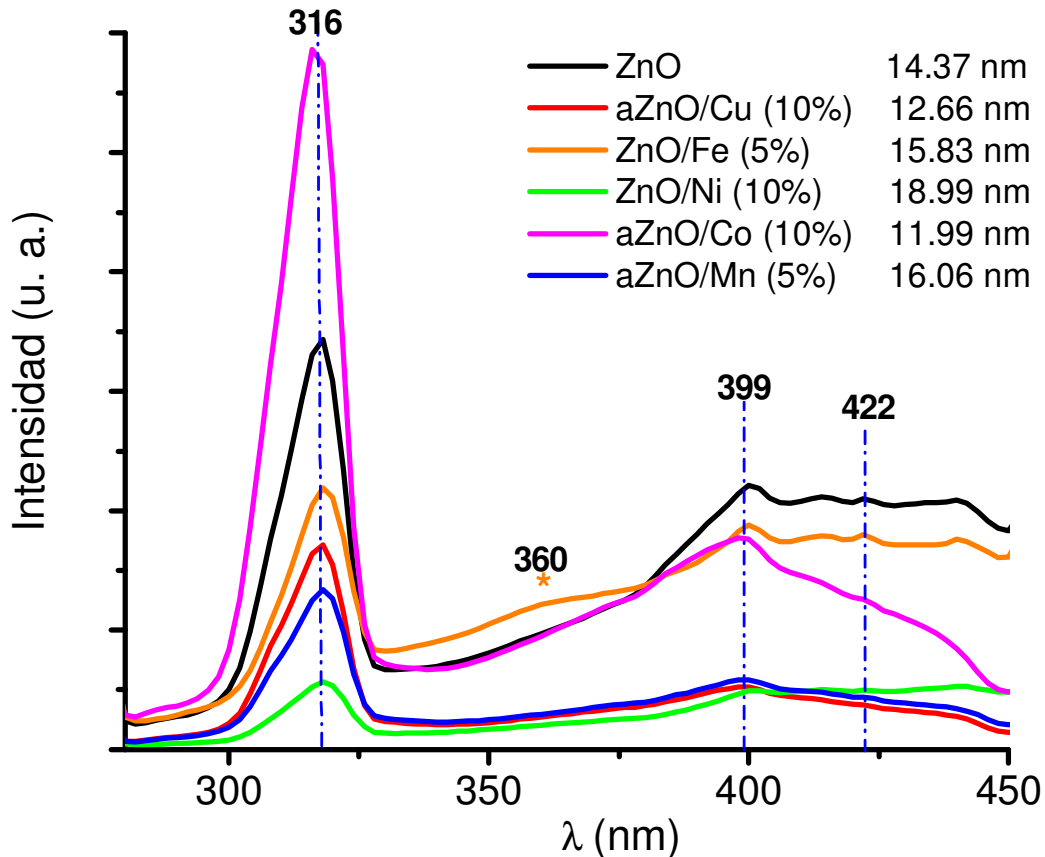
### 4.3 Espectroscopía de emisión electrónica

Como parte de la caracterización de los sistemas obtenidos, se llevó a cabo el estudio de éstos por espectroscopia de emisión electrónica en la región UV-Visible, en estado sólido a temperatura ambiente. Todos los espectros fueron adquiridos a un ángulo de 45° con una longitud de onda de excitación de 270 nm.

El espectro de emisión característico de las nanopartículas de ZnO, se compone de dos bandas; la primera localizada en 316 nm (3.91 eV), se atribuye al primer estado excitónico del material, el cual se puede relacionar directamente con el *band gap* de éste, y la segunda centrada alrededor de 422 nm (293 eV) se atribuye a defectos de superficie, generados por vacancias de O<sup>2-</sup> y Zn<sup>2+</sup>. En el espectro ZnO macrocristalino, obtenido en estado sólido bajo las mismas condiciones, no se observa la señal localizada en 316 nm.

Se eligieron los espectros de emisión más representativos de cada sistema, con diferentes tamaños de partícula y se compararon con el de las nanopartículas de ZnO sin dopar. Como se puede observar en la figura 24 todos los sistemas presentan una banda de emisión en 316 nm, siendo más intensa para el

compuesto de ZnO dopado con 10% de cobalto, debido probablemente a un efecto del tamaño de partícula, ya que éstas son las de menor diámetro de todos los sistemas comparados. La segunda banda de emisión para este compuesto presenta un máximo en 399 nm (310 eV), donde se puede apreciar que la forma es diferente respecto a la segunda banda de emisión del ZnO sin dopar. Esta diferencia puede sugerir que los defectos de superficie cambian, debido probablemente, a la formación de la espinela de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) en la superficie de las nanopartículas, como lo sugiere la espectroscopia Raman. Un comportamiento similar se observa para las Nps de ZnO dopadas con manganeso y con cobre, sin embargo en estos sistemas la emisión es menos intensa. Este comportamiento se puede atribuir a la posibilidad de que además, se esté llevando a cabo una sustitución del zinc (II) por manganeso (II) ó por cobre (II), dentro de la red cristalina, como lo sugiere la espectroscopia Raman. Por otro lado, las Nps de ZnO dopadas con hierro presentan un comportamiento muy similar al del ZnO sin dopar, salvo por una banda poco intensa localizada en 360 nm (3.43 eV), esta banda pudiera estar relacionada con la formación de magnetita, pero no se pudo asignar con toda certeza. Finalmente el espectro de emisión de las Nps de ZnO dopadas con níquel, tiene un comportamiento similar al del ZnO sin dopar, pero es el menos intenso de todos los espectros comparados. Este comportamiento podría deberse a un efecto de las dimensiones del cúmulo promedio, ya que éstas fueron las nanopartículas más grandes de todas las comparadas (19 nm).



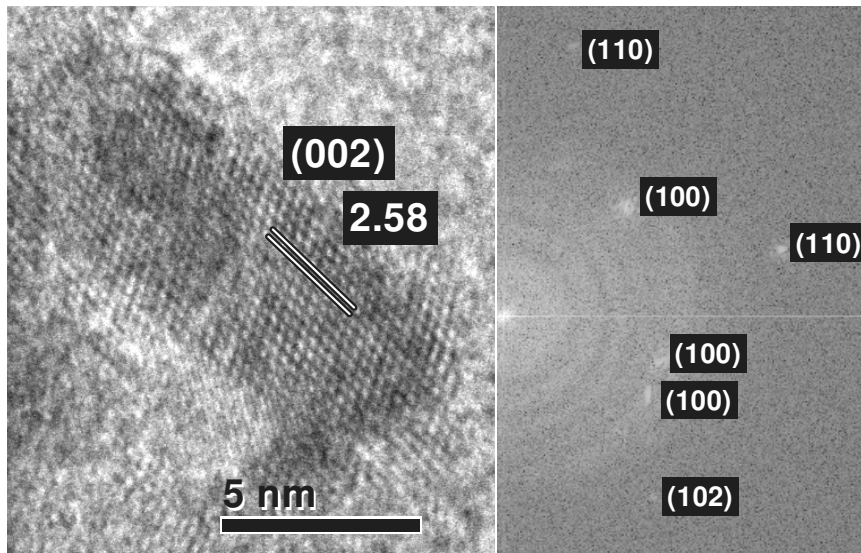
**Figura 24.** Espectros de emisión de las nanopartículas de ZnO dopadas con diferentes metales de transición  $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ , obtenidos a  $45^\circ$ , con una  $\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$

#### 4.4 Microscopía de transmisión electrónica de gran resolución (HR-TEM)

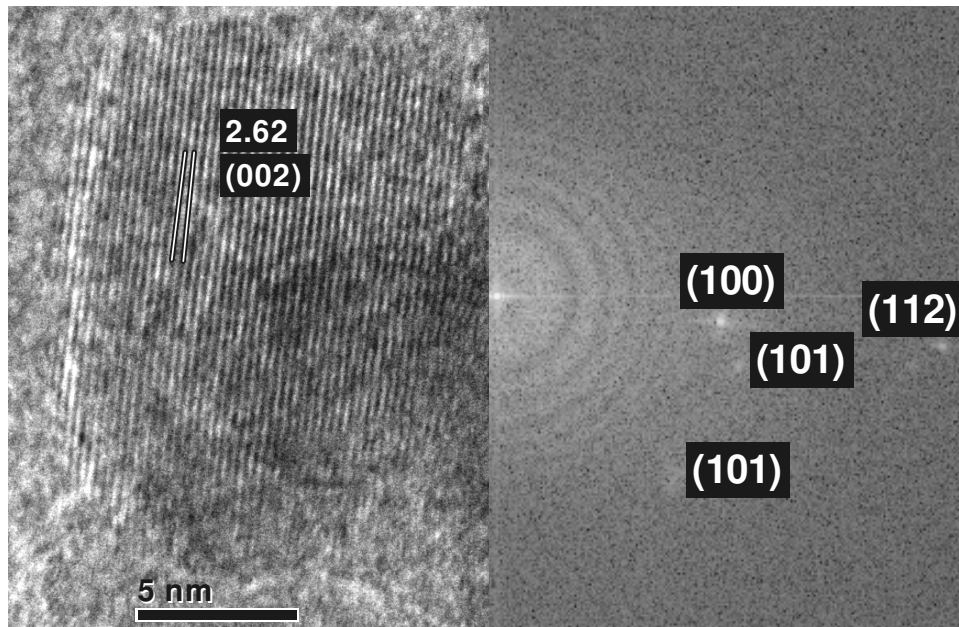
Todas las micrografías obtenidas a partir de los diferentes sistemas sintetizados durante la realización de esta tesis, corroboran la formación de pequeños cristales formados por ZnO en fase wurtzita.

A partir del análisis realizado sobre las micrografías y sus correspondientes patrones de difracción de electrones, no fue posible detectar la formación de ninguno de los óxidos que observamos por espectroscopia Raman, sin embargo esto puede deberse que la concentración de éstos es realmente baja.

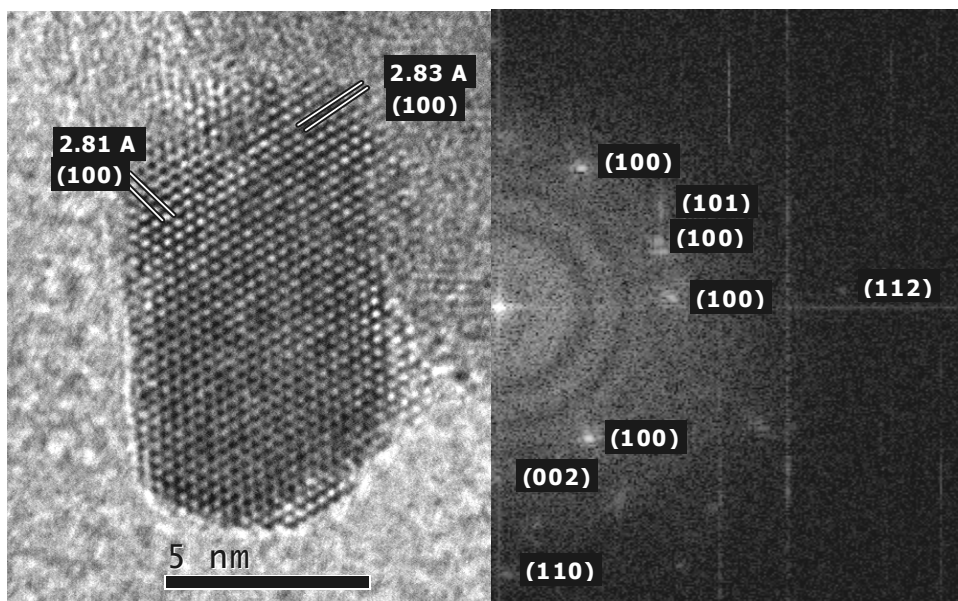
Seleccionamos algunas de las micrografías más representativas de los sistemas obtenidos, las cuales se presentan a continuación.



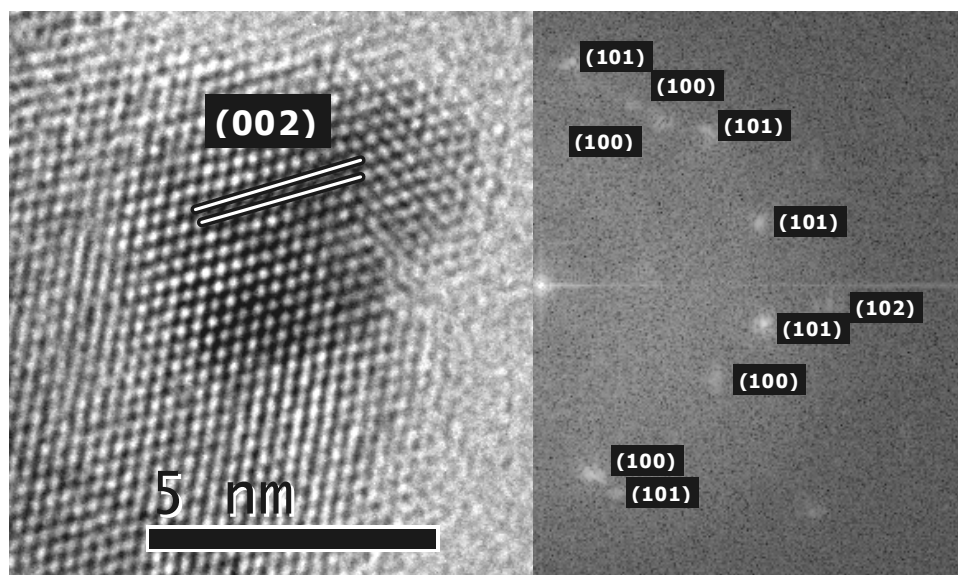
**Figura 25.** Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Co(10%), con dimensiones de 12.8 x 5.5 nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)



**Figura 26.** Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Cu(10%), con dimensiones de 18.34 x 11.96 nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)



**Figura 27.** Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Fe(10%), con dimensiones de 9.79 x 6.39 nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)



**Figura 28.** Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de ZnO/Mn(10%), con dimensiones de 6.25 x 3.30 nm y su correspondiente patrón de difracción de electrones. Los planos cristalográficos identificados corresponden al ZnO en fase wurtzita (JPCDS 79-0206)

## 4.5 Estudio magnético

A continuación se presentan las curvas de histéresis magnética, obtenidas a temperatura ambiente, de los compuestos de ZnO dopados con hierro: aZnO/Fe (10%), ZnO/Fe (10%) y ZnO/Fe (5%), debido a que éstos fueron los únicos compuestos que mostraron un comportamiento diferente al paramagnetismo.

En la figura 29, se puede observar que los tres compuestos describen un comportamiento superparamagnético, es decir presentan una magnetización de saturación grande, no presentan remanencia ni coercitividad. Para estos tres compuestos no se alcanza la saturación a 6000 Oe.

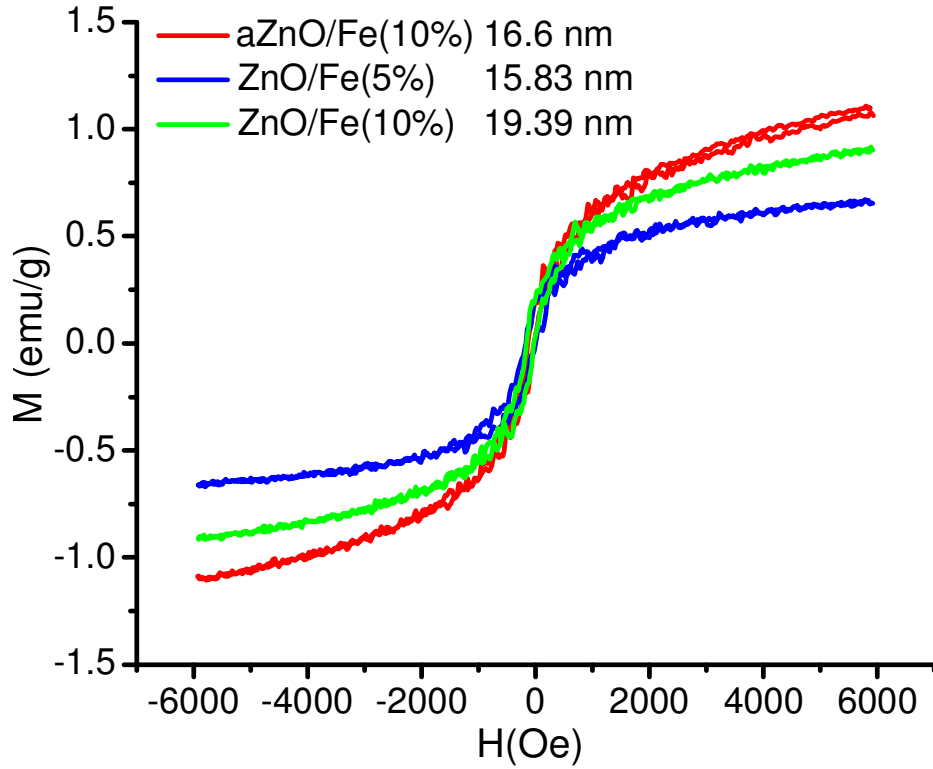
La diferencia observada en las tres curvas de histéresis magnética se debe por un lado, al tamaño de partícula y por otro a la concentración de hierro en las muestras.

Es por ello que la mayor respuesta magnética se presenta en el compuesto con menor tamaño de partícula (16.6 nm) y mayor concentración de hierro (curva roja), mientras que la menor respuesta (curva azul) aparece en el compuesto con menor concentración de hierro.

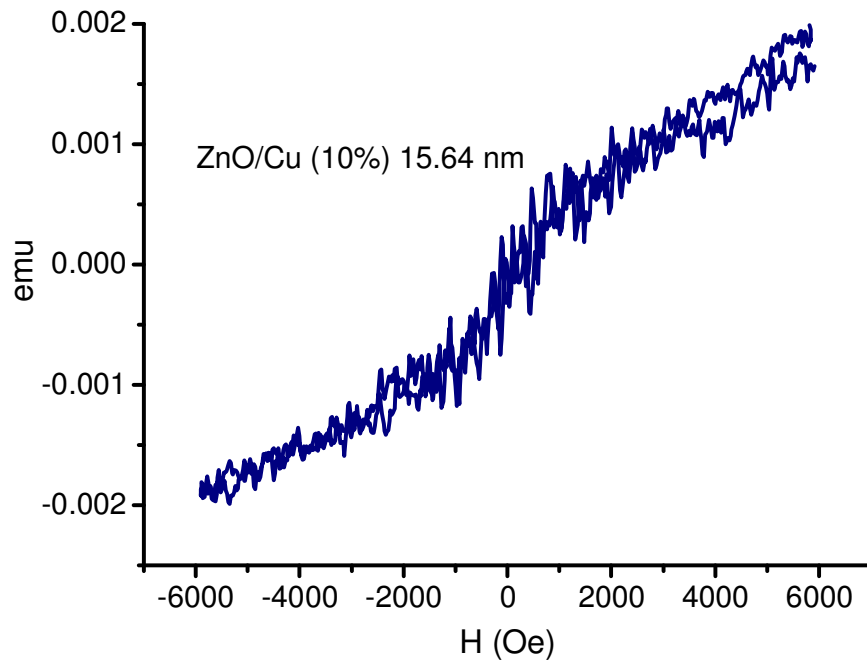
La respuesta observada apoya la propuesta de la formación de pequeñas cantidades de magnetita en la superficie de las nanopartículas de ZnO y no a la sustitución de zinc (II) por hierro, dentro de la red cristalina del ZnO.

El resto de los compuestos describen un comportamiento paramagnético como se muestra en la figura 30.





**Figura 29.** Curvas de histéresis de ZnO dopado con hierro donde se observa un comportamiento superparamagnético



**Figura 30.** Curvas de histéresis de ZnO dopado con 10% de cobre donde se presenta un comportamiento paramagnético

- Se obtuvieron nanopartículas de ZnO a partir de sus sales de cloruro y acetato, con diámetros promedio de 14.37 nm y 13.60 nm respectivamente, a partir de una reacción sólido-sólido, en ausencia de disolventes, a temperatura ambiente. El método de síntesis empleado es sencillo y permite obtener resultados reproducibles.
- Empleando el mismo método de síntesis, se obtuvieron nanopartículas de ZnO en donde se sustituyó el 5% y el 10% en peso de zinc (II) por diferentes cationes de la primera serie de transición ( $M = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$ ). En todos los casos siempre que la sal de partida fue al acetato de zinc, se obtuvieron nanopartículas con diámetros menores.
- Cuando los cationes empleados fueron el hierro (II) y el cobalto (II), se formaron sus correspondientes espinelas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) en la superficie de las nanopartículas, como lo sugieren los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y por espectroscopia de emisión electrónica.
- Para el resto de los cationes, se formaron sus correspondientes monóxidos: MnO, NiO y CuO.
- A partir de los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y por espectroscopia de emisión electrónica, se propone que el manganeso (II) es el único catión que sustituye al zinc (II), dentro de la red cristalina del ZnO.
- Los compuestos de  $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ , son los únicos que presentaron un comportamiento superparamagnético, el resto de los compuestos fueron paramagnéticos a temperatura ambiente.

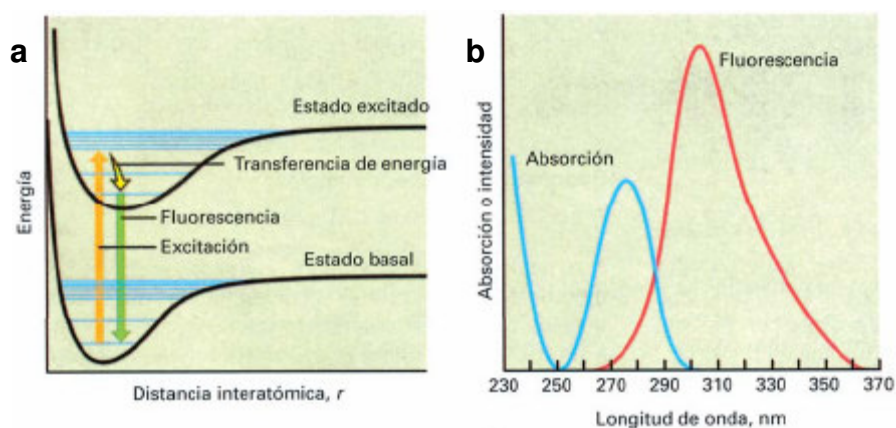
- Finalmente podemos concluir que la respuesta magnética que se ha observado e informado en la literatura respecto a SMD formados por ZnO y cationes de la primera serie de transición, depende fundamentalmente del método de síntesis empleado. Sin embargo, nos atrevemos a sugerir, que cuando se lleva a cabo la obtención de dichos sistemas a temperatura ambiente, se formarán los óxidos más estables a temperatura y presión normal, de los cationes empleados y estos tenderán a estabilizarse en la superficie de las nanopartículas, siendo finalmente los responsables de la respuesta magnética observada.

## Técnicas de caracterización

### Espectroscopía de emisión electrónica

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones.

Una vez excitada, la molécula pasará al modo vibracional de menor energía del estado excitado.



**Figura 31.** Proceso de fluorescencia (a). Espectros de absorción y emisión (b)

Los métodos de fluorescencia se aplican mucho menos, debido al número relativamente limitado de sistemas químicos que se pueden hacer fluorescer.

La fluorescencia de las moléculas implica una transición desde un estado excitado de singulete hasta un estado fundamental de singulete. La probabilidad de que se lleve a cabo esta transición es muy alta; por tanto, la vida media de un estado excitado de singulete es muy breve.

### Espectroscopía Raman

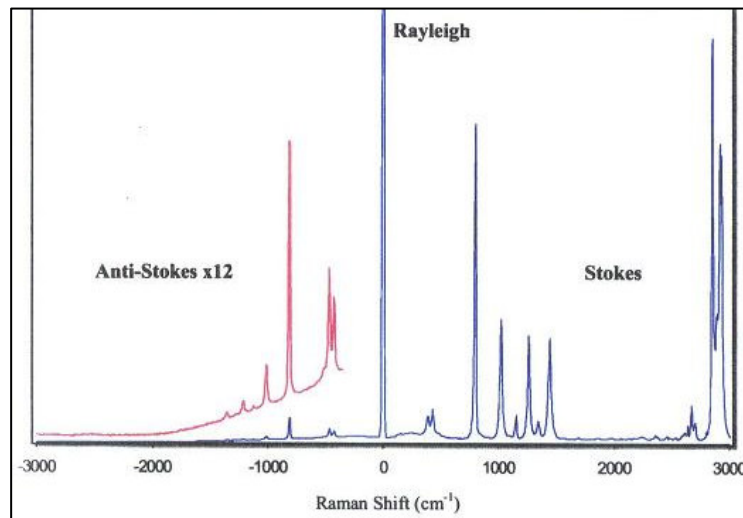
En un experimento común de espectroscopía se irradia la muestra u objeto a estudiar con una radiación luminosa, típicamente procedente de un generador láser, y se capta la radiación que la muestra emite como respuesta de la

excitación. La radiación emitida se debe a muchos procesos, uno de los cuales es el efecto Raman.

El fenómeno de dispersión Raman difiere de la radiación ordinaria en que parte de la radiación dispersada sufre cambios de frecuencia cuántica, estos cambios se deben a transiciones de nivel de energía vibracional que ocurren en la molécula como consecuencia del proceso de polarización.

Un proceso de dispersión Raman puede describirse de la siguiente forma: un fotón incidente sobre la muestra, caracterizado por un vector de onda  $k_i$ , frecuencia angular  $\omega_i$  y polarización  $e_i$ , se aniquila creándose un fotón disperso con vector de onda  $k_s$ , frecuencia angular  $\omega_s$  y polarización  $e_s$ .

En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.



**Figura 32.** Espectro Raman Stokes y anti-Stokes. La línea central corresponde a la luz dispersada elásticamente

El pico señalado como Stokes corresponde a los procesos en los que se crea un fonón, mientras que el pico anti-Stokes corresponde a los procesos en que se

absorbe un fonón. Los procesos anti-Stokes sólo son importantes a temperaturas relativamente altas.

### **Difracción de rayos X**

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de éstas cuando interactúan con un objeto ordenado.

La difracción de rayos X de muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto por primera vez en Alemania, por P. Debye y P. Scherrer en 1916 y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en Estados Unidos.

El descubrimiento del fenómeno de la difracción en este tipo de muestras se convierte rápidamente en una técnica experimental de uso extendido, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Actualmente constituye una herramienta habitual de trabajo con una extraordinaria utilidad en muy distintas disciplinas científicas y tecnológicas, por el carácter polifacético en lo que se refiere a la gran variedad de información que proporciona.

La difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos espacialmente, tal que son capaces de dispersar la onda y que los espacios son comparables con magnitud a la longitud de onda. Por otro lado la difracción es consecuencia de las relaciones específicas de las fases que se establecen entre dos o más ondas que han sido dispersadas por los obstáculos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas, como lo es la luz visible, y lo único que los distingue de las demás radiaciones es su longitud de onda que es del orden de  $10^{-10}$  metros (1 Å).

Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de los fotones dispersados se cancelan entre sí (sus ondas interfieren y se anulan). En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ): si el desfase es múltiplo de la longitud de onda, los fotones siguen en fase. Cualquier conjunto de planos de un cristal orientados respecto a la fuente de rayos X de modo que se cumpla la ley de Bragg son capaces de reflejar fotones en fase y dar lugar a un haz difractado.

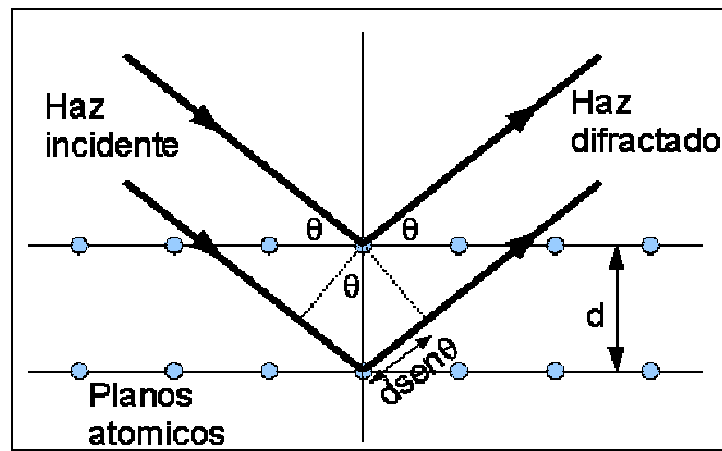


Figura 33. Difracción de rayos-X

### Microscopía electrónica de gran resolución (HR-TEM), por sus siglas en inglés

Existe un microscopio electrónico cuya característica es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar que permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución. La resolución que se ha logrado obtener en este tipo de microscopio es de 0.17 nm, es decir, resolución atómica, por lo tanto se llama de alta resolución.

El microscopio de transmisión irradia a una muestra delgada un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Los electrones retrodispersados nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener imágenes de ellas. Los electrones absorbidos nos dan

información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X nos permiten hacer un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra se clasifican en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia.

Para obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe permitir el paso de varios haces difractados y transmitidos junto con el haz transmitido. De esta forma la imagen será formada por la interferencia de un número grande de haces difractados, mientras más grandes son los haces usados para obtener la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Usando esta técnica se han visualizado con mucho éxito estructuras atómicas de metales, semiconductores, superconductores, minerales y óxidos complejos que contienen varios tipos de defectos.



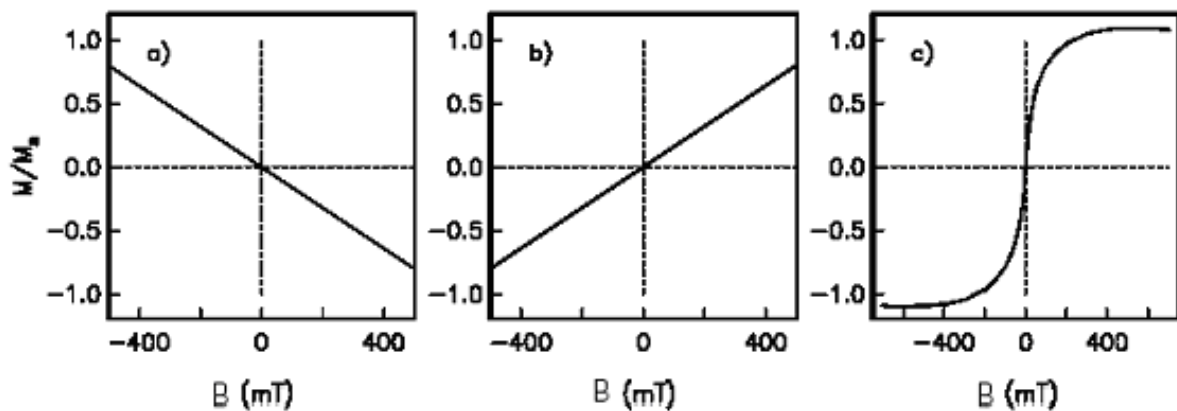
## Magnetismo

**Diamagnetismo.**- Es una propiedad de los materiales que consiste en repeler los campos magnéticos y está relacionado con la permeabilidad relativa ligeramente menor que 1.

Donde la permeabilidad relativa se define como la permeabilidad magnética de un sólido dividida entre la permeabilidad del vacío.

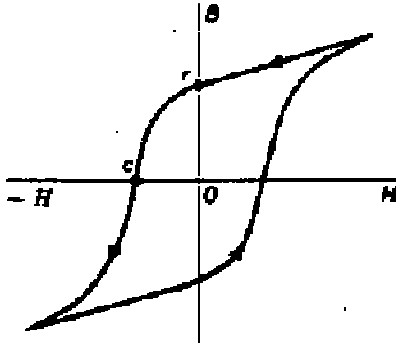
**Paramagnetismo.**- Es la tendencia de los momentos magnéticos libres a alinearse paralelamente a un campo magnético.

**Superparamagnetismo.**- Es el comportamiento ferromagnético en el cual el magnetismo remanente que dura solo 100 segundos o menos.



**Figura 34.** Curvas de histéresis para comportamiento diamagnético (a), paramagnético (b) y superparamagnético (c)

**Ferromagnetismo.**- Fenómeno físico en el que se produce ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra en la misma dirección y sentido.



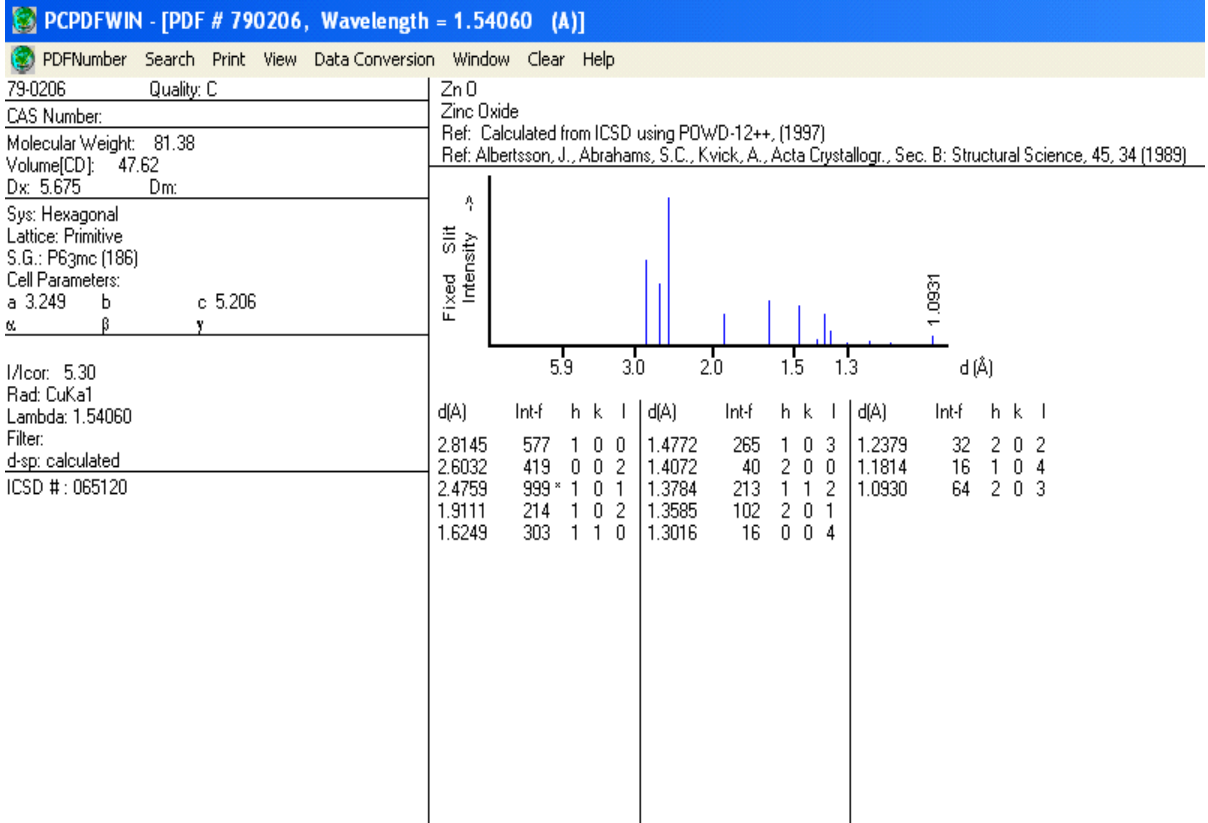
**Figura 35.** Curva de histéresis para un material ferromagnético

**Ferrimagnetismo.**- Es un fenómeno muy relacionado con el ferromagnetismo. Se presenta en compuestos magnéticos. En estos sistemas los iones del metal de transición proporcionan momentos magnéticos, como lo hacen los átomos del metal de transición en el ferromagnetismo. La diferencia está en que los momentos magnéticos de ciertos cationes se cancelan por apareamiento de espines antiparalelos.

# Apéndice

# C

Tarjeta JCPDF utilizada para la caracterización de las Nps obtenidas.



# Bibliografía

---

- [1]. A. Punnoose, H. Magnone, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **64**, 17420 (2001)
- [2]. Y. Ichiyanagi, S. Yamada, *Polyhedron* **24**, 2813 (2005)
- [3]. S. A. Makhlof, *J. Magn. Magn. Mater.* **246**, 184 (2002)
- [4]. H. R. Chen, J. L. Shi, Y. S. Li, J. N. Yan, Z. L. Hua, H. G. Chen, D. S. Yan, *Adv. Mater.* **15**, 1708 (2003)
- [5]. N. Perkas, Y. Koltypin, O. Palchik, A. Gedanken, S. Chadrsekaran, *Appl. Catal. A: Gen.* **209**,125 (2001)
- [6]. N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4345 (2004)
- [7]. S. C. Pillai, J. M. Kelly, D. E. McCormack, R. Ramesh, *J. Mater. Chem.* **14**, 1572 (2004)
- [8]. W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, *Angew. Chem. Int. ed.* **43**, 1115 (2004)
- [9]. M. Andok, T. Kobayashi, S. L. Ijima, M. J. Haruta, *Mater. Chem.* **7**, 1179 (1997)
- [10]. J. Hwang, T. Timusk, G. D. Gu, *Nature* **427**, 714 (2004)
- [11]. H. Takeda, K. Yoshino, *Phys. Rev. B* **67**, 5109 (2003)

- [12]. M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick, M. Bruns, *Sens. Actuators B* **65**, 379 (2000)
- [13] W. Zang, Z. Yang, Y. Liu, S. Tang, X. Han, M. J. Chen, *Cryst. Growth* **263**, 394 (2004)
- [14] G. Zhou, F. Rong, C. Xian-Hui, W. Yi-Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* **4**, 294 (2001)
- [15] D. Makovec, M. Drofenik, A. Znidarsic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1945 (2001)
- [16] M. Drofenik, A. ZcaronnidarSiC, M. Kristl, A. Kosac, D. Makovec, *J. Mater. Sci.* **38**, 3063 (2003)
- [17] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998)
- [18] S. Das sarma, J. Fabian, X. Hu, Z. Zutic, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 2821 (2000)
- [19] M. L. Roukes, *Nature*, **411**, 747 (2001)
- [20] R. Coehoorn Novel magnetoelectronics materials and devices, lecture notes, 1999-2000
- [21] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001)
- [22] S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner, *Materials Today* **7**, 34, (2004)
- [23] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988)

[24] A. Quesada, M. A. García, P. Crespo, A. Hernando, *J. Magn. Mater.* **304**, 75 (2006)

[25] A. Hernando, "Semiconductores magnéticos y magnetismo de nanopartículas. ¿Podremos fabricar imanes monoatómicos?" resúmenes de las lecciones "Nuevas fronteras en magnetismo". Curso de verano de la Universidad de Zaragoza. 2-7 de julio de 2007

[26] A. I. Savchuk, M. P. Gavaleshko, A. M. Lyakhovich, P. I. Nikitin, *IEEE Trans. Magn.* **29**, 3399 (1993)

[27] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998)

[28] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000)

[29] J. K. Furdyna, *J. App. Phys.* **64**, R29 (1998)

[30] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Japan J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2000)

[31] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, R1583 (2003)

[32] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *J. App. Phys.* **93**, 1-13 (2003)

[33] S. K. Kamilla, S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 541 (2002)

[34] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, Y. D. Park, L. A. Boatner, J. D. Budai, *Mat. Sci. Eng.* **R40**, 137 (2003)

- [35] P. Kacman, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R25 (2001)
- [36] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. O. Guillen, B. Johansson, G. A. Gehring *Nat. Mater.* **2**, 673 (2003)
- [37] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida, T. Ito, *Physica E* **10**, 260 (2001)
- [38] F. Bodker, M. F. Hansen, C. BenderKotch , S. J. Morup, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 32 (2000)
- [39] P. V. Radovanovic, D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 157202 (2003)
- [40] K. R. Kittilstved, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5292 (2005)
- [41] N. S. Norberg, K. R. Kittilstved, J. E. Amonette, R. K. Kukkadapu, D. A. Schwartz, D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9387 (2004)
- [42] A. P. Alivisatos *J. Phys. Chem.* **100**, 13226 (1996)
- [43] A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989)
- [44] H. Weller *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **32**, 41 (1993)
- [45] H. Weller, A. Eychmuller, R. Vogel, L. Katsikas, A. Hasselbarth, M. Giersig, *Isr. J. Chem.* **33**, 107 (1993)
- [46] S. Empedocles, M. Bawendi, *Acc. of Chem. Res.* **32**, 389 (1999)
- [47] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000)

- [48] V. V. Boldyrev, *Russian Chem. Revs.* **75**, 177 (2006)
- [49] A. L. Garay, A. Pichon, S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **36**, 846 (2007)
- [50] L. Frazer, *Environmental Health Perspectives*, **111**, A534 (2003)
- [51] A. Aláčová, J. Ficeriová, M. Golja, *Metalurgica*, **43**, 305 (2004)
- [52] R.Y. Sato-Berru, A. Vazquez-Olmos, A. L. Fernandez-Osorio, S. Sotres-Martinez, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 1073-1076 (2007)
- [53] A. Vazquez Olmos, A. L. Ramos-Bautista, A. L. Fernandez-Osorio, R. Sato-Berru, *Nanoscience and nanotechnology. An Indian Journal* , **2**, 1-5 (2008)
- [54] N. Dharmaraj, P. Prabu, S. Nagarajan, C. H. Kim, J. H. Park, H. Y. Kim, *Mat. Sci.Eng.B*, **128**, 111-114 (2006)
- [55] N. Xiaomin, Z. Qingbiao, Z. Fu, Z. Huagui, C. Jing, L. Beibei *J. Cryst. Growth*, **289**, 299-302 (2006)
- [56] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, M. Grube, *J.Alloy Compd.* Article in press (2008)
- [57] I. Rusakova, T. Ould-Ely, C. Hofmann, D. Prieto-Centurion, C. S. Levin, N. J. Halas, A. Lüttge, K. H. Whitmire, *Chem. Mater.* **19**, 1369 (2007)
- [58] H. Zhou, L. Chen, V. Malik, C. Knies, D. M. Hofmann, K. P. Bhatti, S. Chaudhary, P. J. Klar, W. Heimbrod, C. Klingshirn, H. Kalt, *Phys. Stat. Sol.* **204**, No.1 (2007)



[59] T. Chih-Wei, W. Chen-Bin, C. Shu-Hua, *Thermochim. Acta*, Article in press (2008)

## Referencias de apéndices

1. Shackelford, J.F. "Ciencia de Materiales para Ingenieros" México. Prentice Hall Hispanoamericana. Tercera Edición. pp. 618-331
2. Yacamán, M. J., "Microscopía electrónica", México, 1995, pp. 25-30.
3. [www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan%201997/temarios/671111d-archivos/fundamentos/SEMINARIO%203.PDF](http://www.ugr.es/~decacien/Planes/Quimica/Plan%201997/temarios/671111d-archivos/fundamentos/SEMINARIO%203.PDF)
4. [http://www.unizar.es/departamentos/bioquimica\\_biologia/docencia/Biofvirtual/Emi.pdf](http://www.unizar.es/departamentos/bioquimica_biologia/docencia/Biofvirtual/Emi.pdf)
5. [http://www.diclib.com/cgi-bin/d1.cgi?l=es&base=es\\_wiki\\_10&page=showid&id=2752](http://www.diclib.com/cgi-bin/d1.cgi?l=es&base=es_wiki_10&page=showid&id=2752)

## Trabajos presentados en congresos nacionales e internacionales

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación, se presentaron en dos congresos nacionales y en un congreso internacional.

**1.- América Vázquez Olmos\*, Jazmín Matamoros-Contreras,**  
Roberto Sato-Berrú, Ana L. Fernández-Osorio and Esther Mata-Zamora  
“Structural, magnetic and optical study of ZnO and Fe(II) doped ZnO nanoparticles”  
Fifth international topical meeting on nanostructured materials  
and nanotechnology 2008  
Nanotech 2008  
Mexico city, Mexico  
November 24-26, 2008

**2.- Jazmín Matamoros-Contreras,** América Vázquez-Olmos\*  
“Síntesis de nanopartículas de ZnO dopadas con metales de transición  
 $Zn_{1-x}M_xO$  (M(II)=Co, Cu, Fe, Mn, Ni)”  
SOMI XXIII Congreso de Instrumentación  
Xalapa, Veracruz  
01 al 03 de Octubre de 2008  
Sociedad Mexicana de Instrumentación A. C.  
CD, (5 páginas) México, 2008

**3.- América Vázquez-Olmos,** Ana Leticia Fernández-Osorio,  
**Jazmín Matamoros-Contreras** y Ana Lilia Ramos-Bautista  
“Nanopartículas de ZnO dopadas con metales transición, nuevos materiales  
para spintrónica”  
SOMI XXII Congreso de Instrumentación  
Monterrey, México  
30 septiembre-04 de noviembre de 2007  
Sociedad Mexicana de Instrumentación A. C.  
CD, AVOXXII-89 (5 páginas) México, 2007