



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**Estudio espectroscópico, magnético y estructural de
ferritas nanoestructuradas.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A:

Raúl Jaime Torres Rojas



**DIRECTOR DE TESIS:
Dra. América Rosalba Vázquez Olmos**



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.

HOJAS DE DATOS DEL JURADO

<p>1. Datos del Alumno Torres Rojas Raúl Jaime 41 18 42 90 Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 099297282</p>
<p>2. Datos del Tutor Dra América Rosalba Vázquez Olmos</p>
<p>3. Datos de Sinodal 1 Dr David Díaz</p>
<p>4. Datos de Sinodal 2 Dra Patricia Jacinto Santiago</p>
<p>5. Datos de Sinodal 3 Dr Rodolfo Zanella Specia</p>
<p>6. Datos de Sinodal 4 Dra Ana Leticia Fernández Osorio</p>
<p>7. Datos del trabajo escrito Estudio espectroscópico, magnético y estructural de ferritas nanoestructuradas. 70 p 2009</p>

Agradecimientos

A la Dra. **América R. Vázquez Olmos**, por su paciencia, apoyo, enseñanza y por haber heredado un corazón tan grande para ayudarme a realizar esto, que sin ella no hubiera logrado.

Al Dr. David Díaz, por su tiempo para revisar la tesis, correcciones y profundización en el tema.

A la Dra. Patricia Jacinto, por sus críticas y correcciones a la tesis en especial para HR-TEM.

Al Dr. Rodolfo Zanella, por su tiempo para revisar la tesis y darme a notar varias correcciones.

A la Dra. Ana Leticia Fernández, por su revisión y muy en especial su ayuda para obtener la caracterización por difracción en rayos-X de las muestras.

Al Sr. Luis Rendón y el equipo de Microscopia del Instituto de Física, por sus excelentes imágenes de HR-TEM

Al Dr. Roberto Sato, por asesorarme en la utilización del equipo Raman además de su ayuda.

A todas las personas del Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del CCADET, por ser tan amables y hacerme una estancia placentera mientras realizaba la tesis.

Al proyecto PAPIIT IN119108, por su apoyo en la realización de esta tesis.

A ti Papá, gracias por tu cariño y principalmente por el ejemplo de que solo trabajando se logran las cosas, por tu forma de educarme y paciencia en apoyarme durante toda mi trayectoria escolar.

A ti Mamá, por tu cariño, apoyó, consejos y educación sobre todo, por hacerme una persona crítica y tener una mentalidad diferente ante las situaciones.

A mis hermanos, Roberto y Erika, por todos los momentos buenos y malos que hemos convivido, de los que hemos aprendido, y estar siempre ahí, juntos, ayudándonos.

A mis amigos de la facultad y de Neza, por todos los momentos vividos y apoyo en todos los aspectos de mi vida, gracias por dejarme haberlos conocido.

Dedicatorias.

Para las personas que me gustaría estuvieran para ver realizado esto:
A Mamavange, Mamairene, Viridiana y mi Abuelo Angel.

Para mis sobrinos, Alexander y Tristán, que logren todo lo que se propongan y superen sus metas.

	Página
Índice de Tablas y Figuras	I
Abreviaturas	V
Presentación	1
1 Introducción	3
1.1 Materiales Nanoestructurados	3
1.1.1 Efecto Casimir	5
1.2 Síntesis de Materiales Nanoestructurados	6
1.2.1 Mecanosíntesis	6
1.3 Óxidos Metálicos	7
1.3.1 Óxidos de Hierro	8
1.3.2 Ferritas	9
1.3.3 Hematita	12
2 Objetivos	21
3 Parte Experimental	22
3.1 Materiales	22
3.2 Instrumentos	22
3.3 Método de Síntesis	25
3.3.1 Nanopartículas de Fe₃O₄	25
3.3.2 Nanopartículas de Fe₂O₃	25
3.3.3 Nanopartículas de NiFe₂O₄	26
3.3.4 Nanopartículas de CoFe₂O₄	26
4 Resultados y Discusión	27
4.1 Caracterización por Difracción de Rayos-X en Polvo	27

4.1.1 Magnetita	27
4.1.2 Ferrita de Cobalto, CoFe_2O_4	28
4.1.3 Ferrita de Níquel, NiFe_2O_4	30
4.1.4 Óxidos de Hierro, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	31
4.2 Caracterización por Espectroscopía Raman	33
4.2.1 Óxidos de Hierro Comerciales	34
4.2.2 Magnetita, Fe_3O_4	35
4.2.3 Ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) y Níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	36
4.2.4 Óxidos de hierro (III)	37
4.3 Caracterización por espectroscopía de absorción electrónica (UV-Vis)	38
4.4 Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM)	42
4.4.1 Magnetita	42
4.4.2 Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)	44
4.4.3 Ferrita de níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	46
4.4.4 Óxidos de Fe(III), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	46
4.5 Estudio Magnético	48
4.5.1 Magnetita	48
4.5.2 Ferrita de Cobalto, CoFe_2O_4	48
4.5.3 Ferrita de Níquel, ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	49
4.5.4 Óxidos de hierro (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	51
5 Conclusiones	53
6 Bibliografía	54
Apéndice A	57

A1	Rayos-X	57
A1.1	Difracción de Rayos-X	57
A2	Ecuaciones de Casimir	60
A3	Espectroscopía de Absorción Electrónica	62
A3.1	Reflectancia Difusa	63
A4	Espectroscopía de dispersión Raman	63
A5	Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) por sus siglas en inglés	65
A6.	Ferromagnetismo Nanoestructurado	67
A6.1	Bases del Ferromagnetismo	67
A6.2	Efecto de la nanoestructuración desordenada en las propiedades magnéticas	68
A6.3	Dinámica de los nanoimanes	68
A6.4	Superparamagnetismo	69
A6.7	Ferrofluidos.	69
A7.	Tarjetas Cristalográficas	70

Índice de Tablas y Figuras	Pág.
Tabla 1. Resumen de los métodos de síntesis informados en la literatura, para la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15
Tabla 2. Diámetros promedio calculados para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4	30
Tabla 3. Diámetros promedio calculados para la ferrita de níquel, NiFe_2O_4	30
Tabla 4. Diámetros promedio calculados para los óxidos de hierro (III), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	32
Tabla 5. Valores de coercitividad y de magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de las ferritas de cobalto	49
Tabla 6. Valores de coercitividad y magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de las ferritas de níquel	50
Tabla 7. Valores de coercitividad y de magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de los óxidos de Fe(III), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	52
Figura 1. 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	3
Figura 2. Efecto Casimir	5
Figura 3. Estructura de las Espinelas.	10
Figura 4. Sistemas octaédrico y dodecaédrico	11
Figura 5. Foto del mineral magnetita.	11
Figura 6. Configuración de la Ferrita de Cobalto.	12
Figura 7. Sistema Hexagonal.	13
Figura 8. Imágenes de hematita pulida.	14
Figura 9. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR	22
Figura 10. Difractómetro <i>Siemens</i> D5000	23
Figura 11. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010	23
Figura 12. Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000	24
Figura 13. Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600	25
Figura 14. Patrón de DRX en polvo de la ferrita de hierro Fe_3O_4 obtenida por mecanosíntesis a temperatura ambiente (T.A.).	27

Figura 15. Patrones de DRX en polvo de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 obtenida a temperatura ambiente (T.A.) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C	29
Figura 16. Patrones de DRX en polvo de la ferrita de níquel $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenida a temperatura ambiente (T.A.) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C	31
Figura 17. Patrones de DRX en polvo de los óxidos de hierro (III) obtenidos a temperatura ambiente (T.A), (maghemita) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C (hematita).	33
Figura 18. Espectros Raman de diferentes fases de óxidos de hierro, obtenidos a temperatura ambiente, empleando una potencia del láser del 16 %	34
Figura 19. Espectros Raman obtenidos sobre una muestra de magnetita empleando diferentes potencias de láser.	35
Figura 20. Espectros Raman de la ferrita de cobalto obtenida por mecanosíntesis a temperatura ambiente y de las muestras calentadas a 400 y 600°C.	36
Figura 21. Espectros Raman de la ferrita de níquel obtenida por mecanosíntesis a temperatura ambiente y de las muestras calentadas a 400 y 600°C.	37
Figura 22. Espectros Raman de los óxidos de hierro (III) obtenidos por mecanosíntesis a temperatura ambiente ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de las muestras calentadas a 400 y 600°C ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	38
Figura 23. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	39
Figura 24. Espectro de absorción electrónica de las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).	40
Figura 25. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4).	41
Figura 26. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de la ferrita de níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).	42
Figura 27. Imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica TEM, a partir de una muestra de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas por mecanosíntesis a temperatura ambiente.	43
Figura 28. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de Fe_3O_4 y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden con los informados para Fe_3O_4 (JCPDS 89-0691).	43
Figura 29. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas a temperatura ambiente. Los planos cristalográficos identificados corresponden al CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086).	44

Figura 30. Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 calentadas a 400° durante 1 h. Los planos cristalográficos identificados en su correspondiente FFT corresponden al CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086)	45
Figura 31. Imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 calentadas a 600° durante 1 h. Todos los planos cristalográficos identificados corresponden al CoFe_2O_4 (JPCDS 22-1086).	45
Figura 32. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de NiFe_2O_4 calentadas a 600°C . En su correspondiente FFT se identificaron los planos característicos de la ferrita de níquel, NiFe_2O_4 (JPCDS 74-2081), así como un plano correspondiente a la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JPCDS 89-0599).	46
Figura 33. Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas a temperatura ambiente. Los planos cristalográficos identificados corresponden a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JPCDS 39-1346)	47
Figura 34. Imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas después de calentar a 400°C durante 1 hora. En su correspondiente FFT se observan planos cristalográficos característicos de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JPCDS 89-0599).	47
Figura 35. Curva de histeresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 .	48
Figura 36. Curvas de Histéresis de las Nps de la ferrita de cobalto obtenidas a diferentes temperaturas.	49
Figura 37. Curvas de histéresis de las Nps de la ferrita de níquel obtenidas a diferentes temperatura.	50
Figura 38. Curvas de histéresis de las Nps de óxido de hierro obtenidas a diferentes temperaturas.	51
Figura A1. Diagrama de un tubo de rayos X.	57
Figura A2. Esbozo de los planos de Bragg.	58
Figura A3. Dispersión de rayos X en un cristal cúbico.	58
Figura A4. Paso de un rayo de radiación a través de una solución	62
Figura A5. Componentes esenciales de un espectrofotómetro fotoeléctrico.	62
Figura A6. Reflectancia difusa y especular de acuerdo a la radiación incidente	63
Figura A7. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.	65
Figura A8. Esquema general de un Microscopio de Transmisión Electrónica.	66

Figura A9. Representación de los diferentes tipos de ordenamientos de los momentos magnéticos de los átomos individuales que constituyen los materiales paramagnéticos (a), ferromagnéticos (b), ferrimagnéticos (c) y antiferromagnéticos (d). **67**

Figura A10. Curva de Magnetización para un Material Ferromagnético. **68**

Abreviaturas

Nps: Nanopartículas.

Bulk: Estado Macrocrystalino.

p.f.: Punto de Fusión.

TEM: Microscopía de Transmisión Electrónica.

XRD: Difracción por Rayos-X.

DLS: Dispersión dinámica de la Luz.

FTIR: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

VSM: Magnetometría de Muestra Vibrante.

TGA: Analisis Termogravimétrico.

IR: Espectroscopía Infrarroja.

SEM: Escaneo de Microscopía Electrónica.

SQUID: Dispositivo de Interferencia de Superconductividad Cuántica.

EPR: Resonancia Paramagnética Electrónica.

HR-TEM: Microscopía de Transmisión Electromagnética de Alta Resolución.

AAS: Espectroscopía de Absorción Atómica.

XPS: Espectroscopía de rayos-X de Fotoelectrones.

DTA: Analisis de Diferencial Térmico.

T.A: Temperatura Ambiente.

UV-Vis: Ultravioleta-Visible.

Presentación

*

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas únicas, las cuales se encuentran relacionadas de manera importante con su estructura. En la actualidad, el desarrollo de óxidos semiconductores, superconductores, con propiedades catalíticas, emisores de luz, dieléctricos, etc., demuestra que los óxidos metálicos forman una serie de compuestos cuyo entendimiento representa un reto científico único y da lugar a una serie de aplicaciones que solo se pueden encontrar en estos materiales.

En particular, los óxidos de hierro presentan diversas aplicaciones, entre las que destacan el diseño de nuevos materiales como medios de grabación, vehículos de entrega de medicamentos, separadores magnéticos de células marcadas, tratamiento de tumores vía hipertermia y como sensores de gases tóxicos, entre muchas otras.

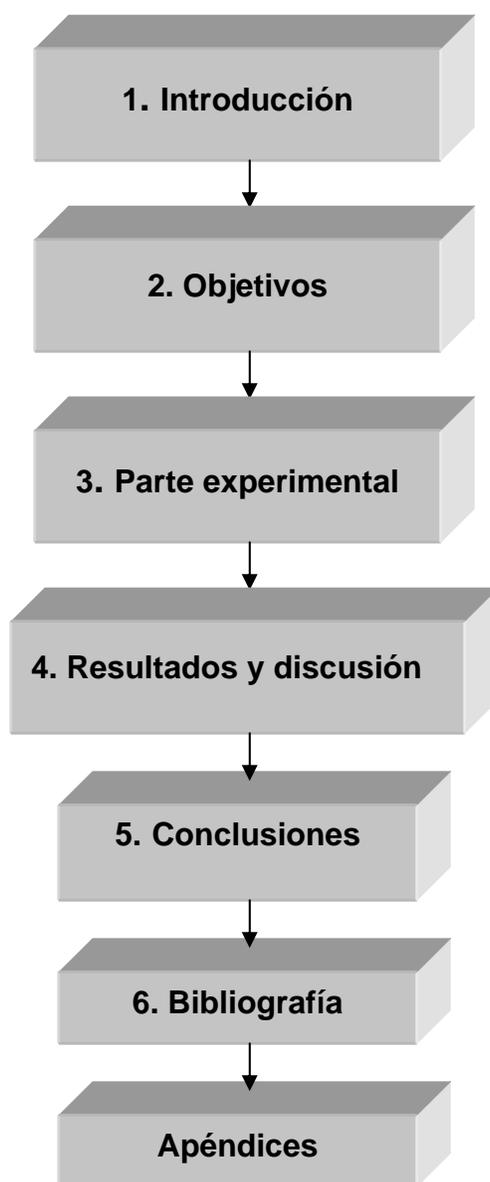
Dentro de los óxidos de hierro destacan las ferritas, nombre que en un inicio se aplicaba a una serie de óxidos mixtos de hierro, con estructura estequiométrica $MO Fe_2O_3$, donde M es un catión metálico divalente. Sin embargo, el término se ha extendido a otros óxidos de hierro ferrimagnéticos con diversas estequiometrías y otros tipos de estructura cristalina, por lo que en la actualidad, las ferritas pueden clasificarse en ferritas cúbicas (espinelas), ferritas hexagonales y tipo granate. En particular, las ferritas tipo espinela poseen un gran potencial para muchas aplicaciones ya que son relativamente inertes en cuanto a su estructura y en los últimos tiempos se ha informado sobre el potencial de las ferritas nanoestructuradas, considerándose materiales clave para el avance en la electrónica, almacenamiento magnético, tecnología en ferrofluidos, optoelectrónica y en algunas aplicaciones biológicas.

Debido a la importancia de estos materiales, es necesario desarrollar métodos de síntesis de bajo costo, con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción.

En esta tesis se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas, con diámetros menores a 20 nm, de ferritas de hierro (Fe_3O_4), cobalto ($CoFe_2O_4$) y níquel ($NiFe_2O_4$), así

como de las fases gamma ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), de óxido de hierro (III). Dichas nanoestructuras fueron caracterizadas por diferentes técnicas espectroscópicas, magnetometría y por microscopía de transmisión electrónica de gran resolución. El método de síntesis empleado en la obtención de dichas nanoestructuras, es un método mecanoquímico que no involucra disolventes, por lo que se puede considerar amigable con el medio ambiente. Además, es un método sencillo y de bajo costo.

Esta tesis consta de cinco capítulos y está ordenada de la siguiente manera:



Introducción

1

1.1 Materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados son sistemas en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm. Éstos adoptan formas diferentes a las que presentarían en estado másico, debido a que muestran varias configuraciones mínimas locales, correspondientes a diferentes estructuras^[1] (ver Figura 1).

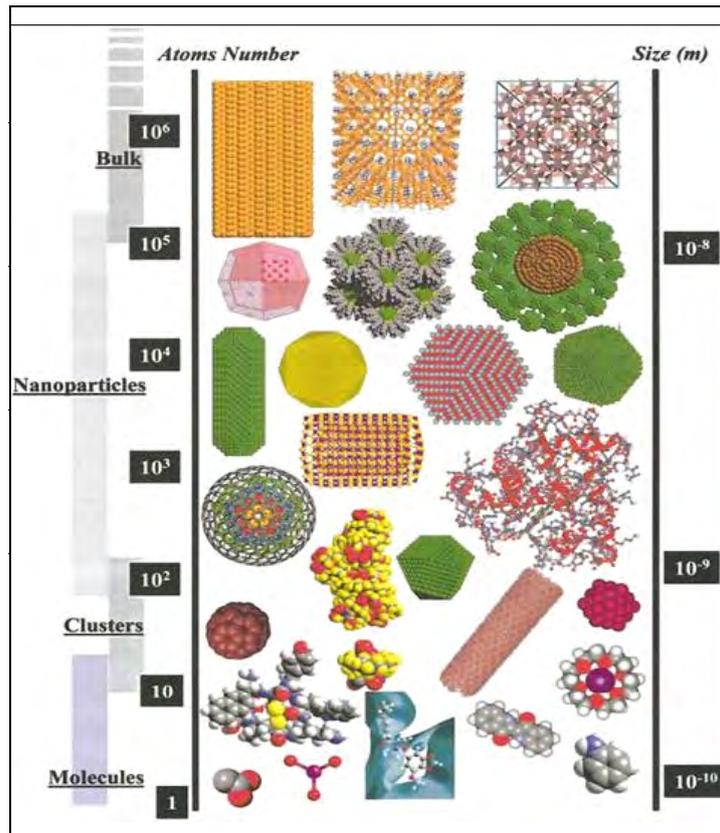


Figura 1. Diagrama en donde se presentan las formas, número de átomos y tamaños de diferentes sistemas. Nótese que el número de átomos que componen las nanoestructuras va de 10^2 a 10^5 ^[1]

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, la biomedicina, el almacenamiento de información y en nanoelectrónica,^[2-17] por mencionar solo algunas.

El efecto de la disminución de tamaño se refleja principalmente en:

- 1.- Una gran relación superficie/volumen (S/V)
- 2.- El desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía
- 3.- La disminución considerable de los puntos de fusión
- 4.- Incremento en la solubilidad.

Una clasificación de los materiales nanoestructurados, con base en sus dimensiones, la han dado Efros y Rosen. ^[18] Ellos delimitan tres regimenes de confinamiento electrónico de acuerdo a las dimensiones y el radio de Bohr (a_B) para el material en cuestión. El radio de Bohr del primer estado excitónico se define como:

$$(1) \quad a_B = \hbar^2 \kappa / \mu e^2$$

Donde:

\hbar es la constante de Planck dividido por 2π

κ es la constante dieléctrica de material

μ es la masa reducida del par electrón-hueco

e es la carga del electrón.

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

Entonces, cuando el radio de un material (a), se aproxima al radio de Bohr a_B , aparecen regiones bien definidas que se dividen en:

1. régimen de confinamiento intenso, cuando $a < a_B$,
2. régimen de confinamiento intermedio, cuando $a \approx a_B$ y
3. régimen de confinamiento débil, cuando $a > a_B$

La importancia del trabajo de Efron y Rosen radica en que es la primera vez en que se trata de clasificar y agrupar los materiales nanoestructurados utilizando parámetros físicos que dependen de cada material.

1.1.1 Efecto Casimir

El efecto Casimir es la manifestación más palpable que se conoce de las fluctuaciones de energía que se producen en el vacío de un sistema cuántico por la acción de condiciones externas.

Si tenemos dos cuerpos neutros, colocados en el vacío y separados por una distancia de unas micras o distancias menores a éstas, los cuerpos sentirán una fuerza de atracción que tenderá a juntarlos. Esta fuerza es conocida como Fuerza de Casimir y fue predicha en 1948 por el físico holandés Hendrick Casimir, mientras trabajaba con soluciones coloidales. Esta fuerza tiene un origen puramente cuántico, y es debida a las fluctuaciones en el vacío debidas principalmente al campo electromagnético, estas fluctuaciones son partículas virtuales que entran y salen de la existencia y pueden violar por un corto periodo de tiempo el principio de conservación de la energía y momento. Si tenemos dos superficies una de frente a la otra, separados por una distancia de una micra o menor, las fluctuaciones entre la separación de estas ejercerán una fuerza de separación llamada “presión de radiación”, pero esta es de menor intensidad dentro de la cavidad que la ejercida por el exterior y es por esto que las superficies tienden a juntarse. La fuerza es proporcional al área e inversamente proporcional a la separación de las placas elevada a la cuarta potencia.

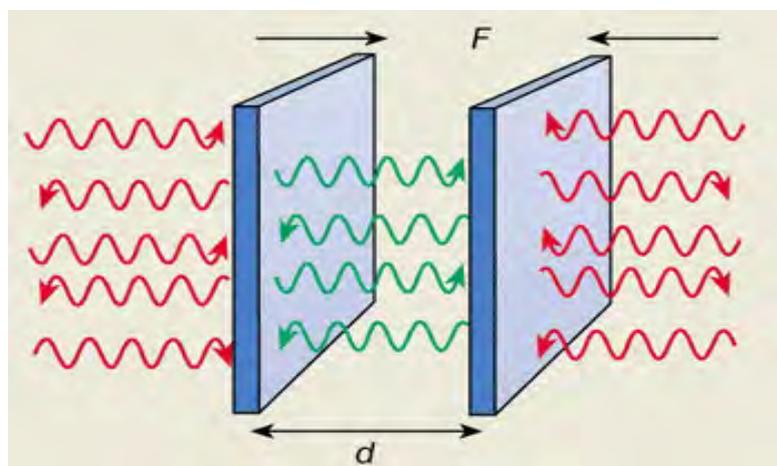


Figura 2. Efecto Casimir

Para hacerse una idea de las magnitudes, dos placas de 1 cm^2 de superficie situadas a una distancia de una micra se atraen con una fuerza de 0.013 dinas (unos 10^{-7} N). Mediante la fórmula resulta fácil calcular cuál es la fuerza en otras condiciones: mientras que se trata de un valor insignificante para dos placas separadas por metros de distancia, resulta una fuerza muy considerable cuando la separación es de unos cuantos nanómetros, que es donde la fuerza de Casimir se convierte en la más importante que actúa entre dos cuerpos neutros. Así, a una separación de 10 nm, el efecto Casimir produce el equivalente a una presión de una atmósfera.

La fuerza de Casimir se manifiesta también sin necesidad de realizar experimentos específicos para detectarla. En algunos dispositivos micro y nanoelectromecánicos las fuerzas de Casimir no solo se manifiestan a diario, sino que llegan a constituir un verdadero problema, ya que pegan las plaquitas y ocasionan el mal funcionamiento de las nanomáquinas. ^[19]

1.2 Síntesis de materiales nanoestructurados

Existen dos aproximaciones para la generación de objetos nanométricos, 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. Esta última involucra los métodos de obtención: sol-gel, coloidal, hidrotérmicos y la mecano-síntesis.

1.2.1 Mecanosíntesis

El término “mecanosíntesis” ó “mecanoquímica” fue introducido 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 llevar a cabo la reacción, involucra un proceso mecánico. ^[20] Sin embargo, este término es frecuentemente empleado para referirse 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 y producción de defectos cristalinos, 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). [21-22]

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.

Este es el método de síntesis que se empleó para la obtención de las nanoestructuras que se discuten en esta tesis.

1.3 Óxidos metálicos

Los óxidos de los metales de transición son compuestos con propiedades electrónicas únicas. Además, es bien sabido que la mayoría de los fenómenos magnéticos, involucran este tipo de óxidos. En la actualidad, el desarrollo de óxidos conductores, superconductores, catalíticos, emisores de luz, dieléctricos etc., [23-30] 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 materiales.

En general, cualquier óxido metálico se puede obtener en medio acuoso, a partir del hidróxido correspondiente, el cual se calienta a altas temperaturas (normalmente por arriba de 600 °C) para obtener el óxido metálico deseado.

Este tipo de sistemas han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Sin embargo, la obtención de sus nanoestructuras es un trabajo que comienza a llevarse a cabo. En este sentido, el desarrollo de métodos de síntesis sencillos, reproducibles y que permitan obtener verdaderas nanoestructuras con una distribución estrecha de tamaños de partícula, es una labor importante.

1.3.1 Óxidos de hierro

El hierro puro es un metal blanco y brillante (p.f. 1528 °C), no es particularmente duro y es bastante reactivo. En el aire húmedo se oxida con bastante rapidez para dar un óxido hidratado que no lo protege, pues se desprende exponiendo nuevas superficies a la oxidación.

Se conocen 4 óxidos de hierro, todos ellos tienen la tendencia a no ser estequiométricos, pero las composiciones ideales de las fases son FeO (wüstita), α -Fe₂O₃ (hematita), γ -Fe₂O₃ (maghemita) y Fe₃O₄ (magnetita).

El monóxido de hierro FeO, se obtiene por descomposición térmica del oxalato de hierro, al vacío, como un polvo pirofórico negro. Se puede obtener en forma cristalina solamente cuando se establecen las condiciones de equilibrio a temperatura elevada. El FeO posee la estructura de la sal de roca y es inestable con respecto al Fe y al Fe₃O₄. La magnetita es un óxido mixto de hierro de color negro, cuya fórmula mínima es Fe²⁺(Fe³⁺)₂O₄ (Fe₃O₄), presenta una estructura cúbica centrada en la cara (fcc), donde una tercera parte de los intersticios totales se encuentran coordinados al oxígeno en forma tetraédrica y dos terceras partes lo están en forma octaédrica, por lo que se considera una espinela inversa, en donde las posiciones tetraédricas están completamente ocupadas por iones Fe³⁺ y las posiciones octaédricas por cantidades iguales de Fe³⁺ y Fe²⁺. Por otro lado, el α -Fe₂O₃ de color café rojizo, se encuentra en la naturaleza como el mineral hematita y tiene la estructura del corindón, donde los iones óxido forman un arreglo hexagonal ordenado, es muy estable y suele ser la fase final de la transformación de los óxidos de hierro ^[31]. Finalmente, la fase γ -Fe₂O₃

conocida como maghemita, tiene una estructura similar a la magnetita de espinela inversa con una celda unitaria de tipo cúbica centrada en las caras basada en 32 iones O^{2-} , los cuales se encuentran empaquetados cúbicamente en la dirección $[111]$.^[32]

1.3.2 Ferritas

En particular, los óxidos mixtos de hierro que tiene una estructura de espinela inversa y la fórmula mínima AFe_2O_4 , donde A es un ión metálico divalente, se conocen como ferritas.

Las ferritas pueden clasificarse dependiendo de su estructura cristalina en: ferritas cúbicas (espinelas) como el Fe_3O_4 , ferritas hexagonales como el $BaFe_{12}O_{19}$ y ferritas tipo granate como el $Y_3Fe_5O_{12}$.

La mayor parte de las ferritas poseen una estructura de tipo espinela, esta estructura corresponde a la del mineral $MgAl_2O_4$, y se representan con la fórmula general AB_2O_4 , la estructura de espinela se debe a la coordinación tetraédrica (A) y octaédrica (B), donde A y B representan cationes divalentes y trivalentes, respectivamente. Por otro lado, la mayoría de las ferritas tipo espinela son materiales magnéticos suaves; es decir, sus ciclos de histéresis son muy angostos y su permeabilidad magnética es muy alta; además poseen constantes de anisotropía magnetocristalina pequeñas y negativas.^[33]

Las ferritas tipo espinela poseen un gran potencial para muchas aplicaciones ya que son relativamente inertes y sus propiedades pueden ser controladas y definidas por manipulación química. Las nanopartículas formadas por ferritas tipo espinela, son materiales clave para el avance en la electrónica, almacenamiento magnético, tecnología en ferrofluidos, optoelectrónica y en algunas aplicaciones biológicas.^[2-17]

Además, dada la flexibilidad de la estructura de espinela, este óxido complejo ha sido considerado un sistema modelo conveniente, para la investigación de los procesos inducidos mecánicamente en sistemas iónicos. Este tipo de ferritas son utilizadas en aplicaciones que involucran campos electromagnéticos alternos de alta frecuencia, también están presentes en dispositivos como antenas de radio y dispositivos de telecomunicación, transformadores de circuitos electrónicos, detectores, tecnología de microondas, blindaje magnético o cabezas de lectura magnética.^[6-13]

La magnetita (Fe_3O_4), es la ferrita de hierro más conocida, su fórmula mínima también se expresa como: $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, que es por una parte la wüstita (FeO), y por otro lado la hematita (Fe_2O_3). La temperatura de Curie de la magnetita es 858 K, su fuerte magnetismo se debe a un comportamiento de tipo ferrimagnético, donde los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados por interacciones antiferromagnéticas, pero de tal forma, que en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán.

La magnetita es un óxido metálico que pertenece al grupo de las espinelas, ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$). Es una espinela inversa, es decir que los iones de Fe^{3+} se encuentran distribuidos homogéneamente entre los sitios A y B (Figura 2) [34].

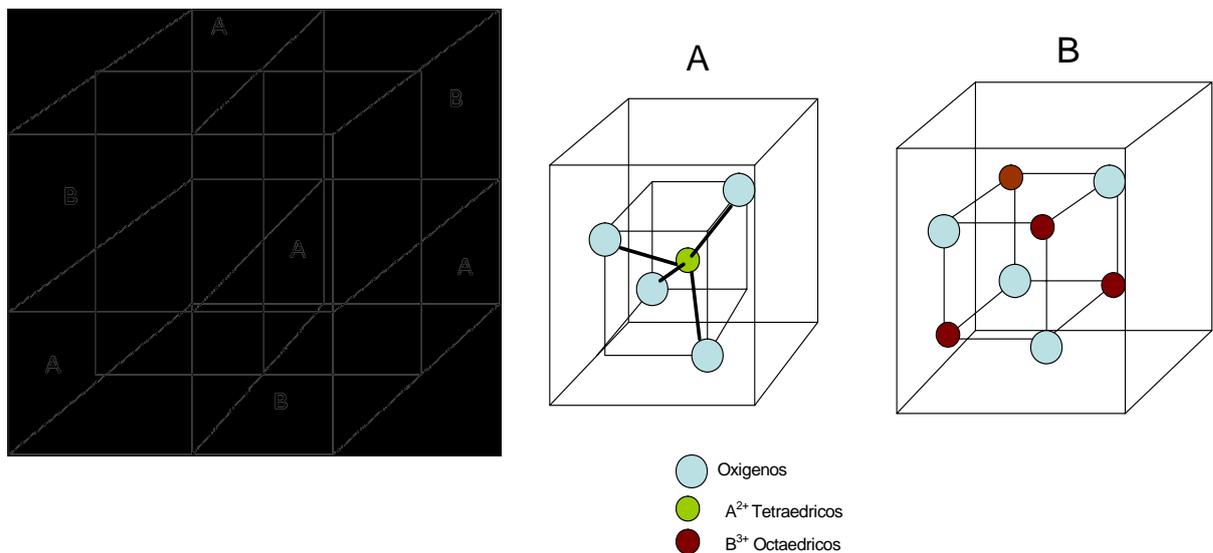


Figura 3. Estructura de las Espinelas.

Su sistema cristalográfico es Isométrico (este término es utilizado para las estructuras cuyos ejes son de igual longitud y el ángulo entre ellos es de 90°), los cristales están formados usualmente por octaedros, algunas veces por dodecaedros y rara vez por sistemas cúbicos [35].

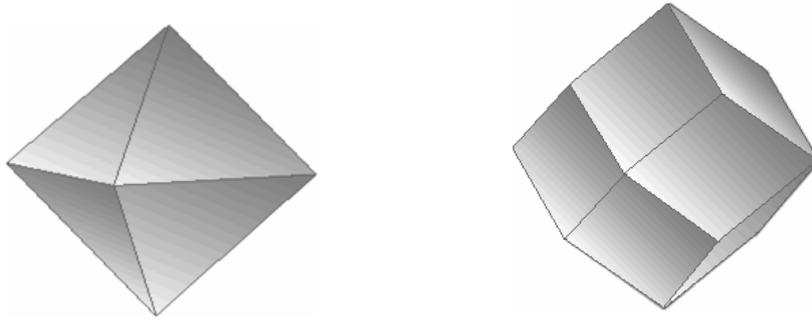


Figura 4. Sistemas octaédrico y dodecaédrico



Figura 5. Foto del mineral magnetita.

Cuando el Fe(II) es sustituido por otro catión divalente, se pueden obtener diversas ferritas. Por ejemplo, la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que también tiene una estructura tipo espinela inversa. El comportamiento magnético de ésta es muy distinto del resto de las espinelas ferrimagnéticas, ya que a diferencia de las otras espinelas, es magnéticamente dura; es decir, presenta coercitividad elevada. Los materiales duros son capaces de retener la mayor parte de la energía con la que fueron saturados. Debido a su capacidad de almacenar energía son utilizados como fuente de campos magnéticos permanentes. El momento magnético de la ferrita de cobalto proviene del balance entre los momentos magnéticos de los átomos de los sitios octaédricos y tetraédricos según la distribución catiónica; posee una magnetización de saturación moderada, una temperatura de Curie de 790 K y es un buen aislante eléctrico a temperatura ambiente ^[34]. A pesar de ser un material magnéticamente duro, la ferrita de cobalto no suele ser utilizada como imán permanente debido a que sus campos coercitivos no son tan elevados.

Recientemente se ha informado sobre su aplicación biomédica en la destrucción de tejido canceroso.

Normalmente la distribución catiónica de la espinela inversa es de la forma $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$, pero en el caso de la ferrita, esta es de la forma $(Co^{2+}Fe^{3+})[Co^{2+}Fe^{3+}]O_4$. Para composiciones con exceso de cobalto, Co^{3+} reemplaza a los octaedros Fe^{3+} y cuando el Fe^{3+} reemplaza al Co^{3+} se tiene un exceso de hierro^[34].

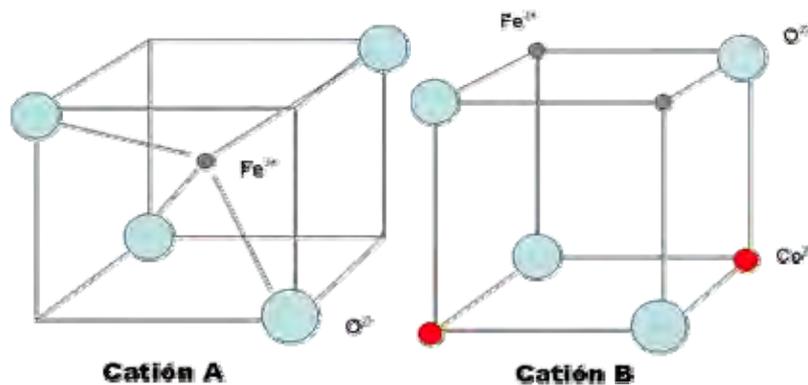


Figura 6. Configuración de la Ferrita de Cobalto.

A diferencia de la ferrita de cobalto, la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) es un material magnético suave, con una alta resistividad y una permeabilidad inicial relativamente baja. Tiene una constante de anisotropía magnetocristalina de -60.2 kerg/cm^3 y una temperatura de Curie de 858 K. A pesar de que su permeabilidad inicial y magnetización de saturación es baja, su alta resistividad eléctrica disminuye las pérdidas de energía que resultan significativas a altas frecuencias en materiales conductores.

La ferrita de Níquel también es una espinela inversa, solo que ésta presenta una distribución aleatoria de los iones de níquel y hierro sobre sus sitios octaédricos con una ocupación específica de los sitios tetraédricos por iones de hierro. El contenido de una celda unitaria de ferrita de níquel no puede ser descrito con toda precisión, ya que para ocupar un sitio octaédrico existe una probabilidad de 0.5 para ser ocupado por Ni^{2+} ó bien por Fe^{3+} ^[36].

1.3.3 Hematita

Por otro lado, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$) es una de las formas más comunes del óxido de hierro (III). La hematita posee una estructura hexagonal romboédrica, es decir que

de sus cuatro ejes, tres son iguales en longitud y forman un ángulo de separación de 120° , mientras que el cuarto eje es más grande o corto que los otros, pero forma un ángulo recto con respecto a los otros ejes. Las propiedades magnéticas de la hematita dependen fuertemente del tamaño de partícula ^[37].

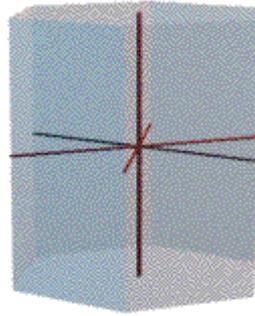


Figura 7. Sistema Hexagonal.

Se han observado efectos interesantes cuando el tamaño de la partícula se encuentra entre 8-20 nm. Las propiedades magnéticas de la hematita aparecen en tres temperaturas críticas: la temperatura de Neel, temperatura de Morin y la temperatura de bloqueo (T_b). A la temperatura de Neel ($948K < T_N < 963K$) la hematita se comporta como un ferromagnético débil teniendo una reorientación magnética y transición de fase. En la temperatura de Morin ($T \approx 263K$) se comporta como una fase puramente antiferromagnética.

En la actualidad, la hematita se emplea intensamente en la fabricación de pigmentos inorgánicos, en catálisis, en materiales magnéticos, materiales eléctricos, sensores de gases y biomateriales, por mencionar algunas aplicaciones ^[15-17].

Los cristales de la hematita aparecen en forma de platos delgados, a veces gemelos, otras especulares, botroidales masivos y pocas veces oolíticos; es un material paramagnético y muchas de las rocas de color rojo deben su color a la Hematita ^[38].



Figura 8. Imágenes de hematita pulida.

Se han informado diferentes métodos para la obtención de nanopartículas de los óxidos que han sido estudiados durante la realización de esta tesis, como son el método sol-gel, el coloidal y el hidrotérmico. En la siguiente tabla (Tabla 1) se resumen los diferentes métodos informados en la literatura, para la obtención de las ferritas nanoestructuradas de hierro (Fe_3O_4 , magnetita), níquel (NiFe_2O_4) y cobalto (CoFe_2O_4), así como de la hematita (Fe_2O_3). En dicha tabla también se presentan los diámetros promedio de las partículas obtenidas, los métodos empleados en su caracterización, la aplicación y la referencia correspondiente.

Tabla 1. Resumen de los métodos de síntesis informados en la literatura, para la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

Compuesto	Tamaño de partícula (nm)	Método de Síntesis	Método de Caracterización	Aplicaciones	Artículos Consultados
Fe_3O_4	20-30	Electro-oxidación de hierro	TEM, XRD, Mössbauer.	Biomédicas, industriales.	Herrasti P., <i>et al Electrochimica Acta</i> , 53 , (2008), 3436-3441
	15	Hidrólisis	XRD, TEM, Mössbauer.	Biomedicas.	Compeán-Jasso, <i>et al, Material Letters</i> 62 , (2008), 4248-4250
	3-5	Polimerización (Chitosan)	DLS, XRD, TEM, FTIR.	Tratamiento hipertérmico de tumores, mediador magnético para la separación de biomoléculas	B. Feng, et al., <i>J. Alloys Compd.</i> (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2008.05.094
	10-30	Co-Precipitación	TEM, XRD.	Termosemillas para el tratamiento de cáncer	Dong-Lin Zhao <i>et al, Journal of Compounds and Alloys</i> 469 (2009) 215-218
	50	Solvotérmico	XRD, TEM, Mössbauer, VSM.	Sensores, separadores e imágenes biomoleculares.	Jun Wang <i>et al, Materials Chemistry and Physics</i> 113 (2009) 6-9
	12-20	Precipitación	XRD, TEM, FTIR y TGA.	Biomédicas, ferrofluidos.	Ge Gao <i>et al, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects</i> 332 (2009) 98-102
	35-104	Solución acuosa	XRD, IR, VSM	Electrónica, optoelectrónica, almacenamiento magnético, biomédicas.	S.A.Kahani, M.Jafari, <i>J.Magn.Magn.Mater.</i> (2009), doi:10.1016/j.jmmm.2008.12.026

	10-28	Precipitación en Reversa	TEM, XRD, SQUID	Separación de especies bioquímicas, separación celular.	Y. Mizukoshi <i>et al.</i> , <i>Ultrason. Sonochem.</i> (2009), doi:10.1016/j.ultsonch.2008.12.017
	10	Hidrotérmico	XRD, FTIR, SEM	Terapia de cancer, Separación de Fluidos Magnéticos,	R. Y. Hong <i>et al.</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 320 (2008) 1605-1614
	3.5-7.1	Poliol	XRD, TGA, TEM, SQUID, EPR	Suministro de fármacos y rastreo, Imágenes médicas, terapias de cáncer.	Insausti M. <i>et al.</i> , <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> 354 (2008) 47-51
	4-43	Coloidal	XRD, TEM, HR-TEM	Estudios de resonancia magnética nuclear, fotocatalisis, tecnología de grabación	J. Arenas-Alatorre <i>et al.</i> , <i>Material Letters</i> 61 , (2007), 4447-4451
	80	Hidrotérmico	XRD, TEM, HR-TEM, FTIR, TGA.	Biomedicina, separador magnético de alto-gradiente, diagnóstico clínico.	Xiang Ying Chen <i>et al.</i> , <i>Journal of Crystal Growth</i> 310 , (2008), 5453-5457
	25-40	Hidrotérmico	SEM, TEM, XRD	Ferofluidos, catálisis, diagnóstico médico.	J. Chen, <i>et al.</i> , <i>J. Alloys Compd.</i> (2008), doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.064
	25-45	Hidrotérmico	XRD, TEM, VSM	Biomedicina, almacenamiento magnético.	Qianwang Chen <i>et al.</i> , <i>Materials Research Bulletin</i> 38 , (2003), 1113-1118
	5-11	Descomposición térmica sin solventes	FTIR, TGA, XPS, VSM, SQUID.	Imágenes de resonancia magnetica (MRI),	D.Maity, <i>et al.</i> , <i>J.Magn.Magn.Mater.</i> (2008), doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.013

NiFe₂O₄	31	Sol-Gel	XRD, TGA, DTA	Industria electrónica y telecomunicaciones	Ebrahimi Seyyed S. A. <i>et al</i> , <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> 354 , (2008), 5184-5185
	12-31	Co-Precipitación	XRD, SEM, FTIR, EPR, Mössbauer	Medios de almacenamiento magnético, Catálisis, sensores de gas.	S. S. Umare <i>et al</i> , <i>Hyperfine Interactions</i> 184 , (2008), 235-243
	8-28	Co-Precipitación	XRD, TEM	Magnetos suaves, material de baja pérdida a altas frecuencias	K.Maaz,etal., <i>J.Magn.Magn.Mater.</i> (2009), doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.098
	10	Mecanosíntesis	SEM, XRD, TEM, Mössbauer.	Tecnología de ferrofluidos, optoelectrónica, almacenamiento magnético.	Klaus Dieter Becker, <i>Ang. Allg. Chem.</i> 631 , (2005), 993-1003
	4-12	Solvotérmico no acuoso	XRD, TEM, FTIR, AAS	Almacenamiento de información, diagnóstico Médico	Manorama V. Sukara <i>et al</i> , <i>Materials Chemistry and Physics</i> 112 , (2008), 631-636
	20	Autocatálisis combustión	TG, DTA, SEM, TEM, XRD, AAS, FTIR.	Dispositivo de microondas, ferrofluidos.	Mojumdar S. C. <i>et al</i> , <i>Journal of Thermal Analysis and Calorimetry</i> 94 , (2008), 63-67
	10-40	Hidrotérmico	XRD, XPS, TEM, Mössbauer.	Dispositivo de altas frecuencias, almacenamiento de Alta Densidad, refrigeradores magnéticos.	V. Marquina <i>et al</i> , <i>Ceramica y Vidrio</i> 47(3) , (2008), 133-137

	25	Hidrotérmico	XRD, TEM, VSM.	Inductores y unidades de deflección de TV, Cabezas de grabación, cintas de grabación.	Jun Wang <i>et al</i> , <i>Materials Science and Engineering: B</i> 127 , (2005), 81-84
	15-50	Reacción en estado sólido	XRD, EDS, TEM.	Aplicación en microondas, ferrofluidos, medios de almacenamiento	S. Ismat Shah <i>et al</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 320 , (2008), 857-863
CoFe₂O₄	11-40	Sol-Gel auto combustión	XRD, TEM, Espectroscopia Mössbauer.	Almacenamiento magnético,	K. M. Jadhav <i>et al</i> , <i>Solid State Communications</i> 147 , (2008), 479-483
	40	Citrato-Gel	XRD, SQUID.	Almacenamiento magnético, hipertermia..	Sato Turtelli R. <i>et al</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 320 , (2008), e339-e342
	9.4-13	Sol-Gel	XRD, TEM, EDS, SQUID.	Almacenamiento de información.	Markovich Gil <i>et al</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetics Materials</i> , 292 , (2005), 11-16
	12-31	Co-Precipitación	XRD, FT-IR,	Almacenamiento magnético de alta densidad, fluidos magnéticos.	Cedeño-Mattei, <i>et al Microelectronics Journal</i> , (2008), 07 040
	50-90	Hidrotérmico	XRD, TEM, TGA, DTA, FTIR, VSM.	Suministro de Fármacos Magnéticos.	Hongjie Zhang <i>et al</i> , <i>Journal of Solid State Chemistry</i> 181 , (2008), 245-252
	20-30	Co-Precipitación	XRD, TEM,	Dispositivos espintrónicos, celdas solares, catálisis.	Z.Zi, <i>etal., J.Magn.Magn.Mater.</i> (2008), doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.004
	5.8-30	Co-Precipitación y sovotémico	XRD, HR-TEM, TEM, FTIR.	Catalisis,	Matthew J. Rosseinsky <i>et al</i> , <i>Journal of Materials Chemistry</i> 18 , (2008), 5518-5523

	15-48	Co-Precipitación	XRD, TEM, VSM.	Aplicaciones biomédicas, tecnología de grabación.	Mazz K. <i>et al</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 313 , (2007), 266-272
	9-30	Óxido-reducción	XRD, XPS, TEM, SEM.	Refrigeración magnetoeléctrica, catálisis heterogénea.	Feng-Li <i>et al</i> , <i>Journal of Physical Chemistry C</i> , 112 (47) (2008) 18459-18466
	15-48	Química húmeda	XRD, TEM.	Grabación digital de alta-densidad, grabaciones magnéticas.	Arif Mumtaz <i>et al</i> , <i>Journal of Magnetism and Magnetic Materials</i> 308 , (2008), 289-295
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	19-46	Proceso hidrotérmico	Rayos-X, Raman, TEM, FTIR.	Pigmentos inorgánicos, catálisis, biomateriales, etc.	Yong Cai Zhang <i>et al</i> , <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 462 , (2008), 24-28
	14-50	Mecaniquímico y disolución	XRD, SEM.	Baterías de Litio.	Tatsumisago Masahiro <i>et al</i> , <i>Journal of Power Source</i> 183 , (2008), 418-421
	5-70	Hidrólisis forzada	XRD, HR-TEM, TEM, SEM, Raman.	Pigmentos, absorbentes, catalizadores, materiales magnéticos.	Wei Wang <i>et al</i> , <i>Journal of Physical Chemistry C</i> 122 (25) , (2008), 9203-9208.
	94-115	Disolución	XRD, TGA, TEM.	Oxidante para CO, sensores de gas.	Miranda M.A.R. <i>et al</i> , <i>Journal of Non-Crystalline Solids</i> 353 , (2007), 1091-1094
	20-120	Molino de bolas	XRD, TEM.	Imágenes de RMN, depósito de fármacos.	Chakrabarti M. <i>et al</i> , <i>Journal of Materials Science</i> 43 , (2008), 4175-4181
	80-120	Hidrotérmico(Sales de Na)	XRD, TEM, SEM.	Fotocatálisis, sensores de gas, almacenamiento magnético	Guo Yu-Guo <i>et al</i> , <i>Journal of Physical Chemistry</i> 112 , (2008), 16824-16829

	30	Solución acuosa	TGAD, TEM, SEM, XRD, SCA	Biomedicina, biotecnología, análisis y diagnostico clínico	Narendra Nath Gosh <i>et al</i> , <i>Journal America Ceramic Society</i> 91 , (2008), 4145-4147
	4	Sol-Gel	TEM, SQUID	Agente anticorrosivo, reacciones catalíticas	Tadic Marin <i>et al</i> , <i>Journal of Alloys and Compounds</i> 441 , (2007), 291-296

Considerando el futuro desarrollo y las aplicaciones de las ferritas (MFe_2O_4), así como de las diferentes fases del óxido de Fe(III), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$), nos hemos planteado los siguientes objetivos.

Objetivo general

Sintetizar por un método sencillo, de bajo costo y en condiciones suaves de reacción, nanopartículas con diámetros menores a 20 nm, de ferrita de hierro (Fe_3O_4), cobalto ($CoFe_2O_4$) y níquel ($NiFe_2O_4$), así como de las fases gamma ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$) y alfa ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$), de óxido de hierro (III), y caracterizar dichas nanoestructuras por diferentes técnicas espectroscópicas, magnetometría y por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución.

Objetivos particulares

- Obtener nanoestructuras de las ferritas: Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$, así como de las fases gamma ($\gamma\text{-Fe}_2O_3$) y alfa ($\alpha\text{-Fe}_2O_3$), de óxido de hierro (III), a partir de reacciones sólido-sólido en ausencia de disolventes.
- Llevar a cabo un estudio sistemático sobre la influencia de la temperatura en el diámetro promedio de partícula
- Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por difracción de rayos-X en polvo, espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Vis, dispersión Raman, y por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).
- Evaluar el comportamiento magnético a temperatura ambiente, de las nanoestructuras obtenidas, a partir de sus curvas de histéresis magnética.

3.1 Materiales

Para llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas obtenidas durante la realización de esta tesis, se emplearon los siguientes reactivos:

- Cloruro de Cobalto hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% Aldrich),
- Cloruro de Níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (99.95% Aldrich)
- Cloruro de Hierro(II), $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (99.0% Aldrich)
- Cloruro de Hierro(III), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (98% Aldrich)
- Hidróxido de Sodio NaOH (98% Aldrich)
- Agua Tridestilada
- Acetona $\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (99.5% Aldrich)

Estos reactivos fueron empleados sin llevar a cabo ninguna purificación previa.

3.2 Instrumentos

- Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR y detectado por una cámara CCD, en el intervalo de 100 a 1800 cm^{-1} , con una resolución de aproximadamente 4 cm^{-1} . El haz de excitación fue un láser Nd:YVO₄ de 532 nm y un potencial incidente de aproximadamente 3mW, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



Figura 9. Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR

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



Figura 10. Difractómetro *Siemens* D5000

- La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se llevó a cabo en un microscopio analítico FasTEM JEOL 2010, 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 Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM. La resolución espacial del equipo es de 2.3 punto a punto y 1.9 línea a línea.



Figura 11. Microscopio analítico FasTEM JEOL 2010

- Para calentar las nanopartículas obtenidas de Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 se utilizó una mufla Barnstead Thermolyne 1300, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.
- Los espectros de absorción electrónica en la región del UV-Vis fueron obtenidos empleando la técnica de reflectancia difusa en un espectrofotómetro a base de fibras ópticas Ocean Optics modelo USB 2000, trabajando con una fuente de luz DT1000, (Deuterio Tuxteno), del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM. A partir de un dispositivo compuesto de 6 fibras ópticas que se conecta a la fuente y directamente se toma el espectro de absorción electrónica.



Figura 12. Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000

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



Figura 13. Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600

3.3 Método de Síntesis

Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), y de las ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) y níquel (NiFe_2O_4), se obtuvieron a partir de reacciones sólido-sólido, partiendo de sus respectivas sales de cloruro, en presencia de NaOH.

3.3.1 Nanopartículas de Fe_3O_4 .

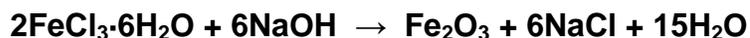
La obtención de las nanopartículas de Fe_3O_4 se llevó a cabo a partir de la siguiente reacción química:



Se emplearon 5.964 g. (3×10^{-2} moles) de FeCl_2 y 2.448 g. (6×10^{-2} moles) de NaOH los cuales fueron triturados en un mortero de ágata durante 25 minutos; en condiciones normales de presión y temperatura. Después de este tiempo, se formó un polvo fino de color negro. El producto obtenido se lavó cuatro veces con agua destilada y tres veces con acetona, centrifugando a 3500 rpm durante 5 min, en cada ocasión, para separar el precipitado y finalmente se dejó secar al aire.

3.3.2 Nanopartículas de Fe_2O_3 .

Las nanopartículas de Fe_2O_3 se obtuvieron a partir de la siguiente reacción química:



En este caso, se molieron 5.408 g. (2×10^{-2} moles) de FeCl_3 y 2.407g. de NaOH (6×10^{-2} moles) en un mortero de ágata durante 30 min, tiempo en el que la reacción tomó un color café rojizo. El producto resultante fue lavado y secado empleando el procedimiento descrito para la obtención de magnetita.

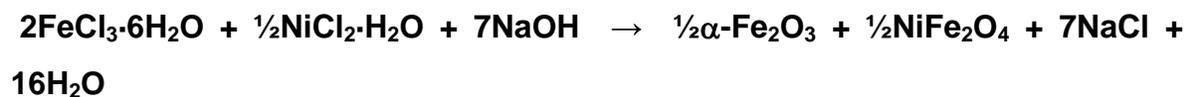
3.3.3 Nanopartículas de NiFe_2O_4 .

Para obtener las nanopartículas de NiFe_2O_4 , se llevó a cabo la siguiente reacción:



Para lo cual se molieron 5.420 g. (2×10^{-2} moles) de FeCl_3 , 1.293 g. (1×10^{-2} moles) de NiCl_2 y 3.209 g. (8×10^{-2} moles) de NaOH en un mortero de ágata por 45 min. después de este tiempo se obtuvo un polvo fino de color café oscuro. Este polvo fue lavado y secado empleando el procedimiento descrito previamente.

Sin embargo, se obtiene una mezcla de NiFe_2O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por lo que se propone la siguiente reacción:



3.3.4 Nanopartículas de CoFe_2O_4 .

Las nanopartículas de CoFe_2O_4 , se obtuvieron de la siguiente manera:



Se molieron 5.411 g. (2×10^{-2} moles) de FeCl_3 , 2.372 g. (1×10^{-2} moles) de CoCl_2 y 3.201 g. (8×10^{-2} moles) de NaOH en un mortero de ágata por 45 min. Después de este tiempo de molienda se obtuvo un polvo fino de color negro, el cual fue lavado y secado empleando el procedimiento descrito previamente.

Con la finalidad de estudiar la estabilidad térmica de las nanoestructuras obtenidas y la influencia de la temperatura en el diámetro promedio de partícula, todos los productos fueron calentados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora.

En este capítulo, se discuten los resultados obtenidos por las diferentes técnicas espectroscópicas, empleadas en la caracterización de las nanoestructuras sintetizadas durante la realización de esta tesis, así como su estudio por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución y su respuesta magnética.

4.1 Caracterización por difracción de rayos-X en polvo

4.1.1 Magnetita

En la figura 12, se presenta el difractograma de la muestra de Fe_3O_4 obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente. En éste se puede observar que todos los picos de difracción corresponden perfectamente con los informados para la espinela de hierro, magnetita (JCPDS No. 89-0691).

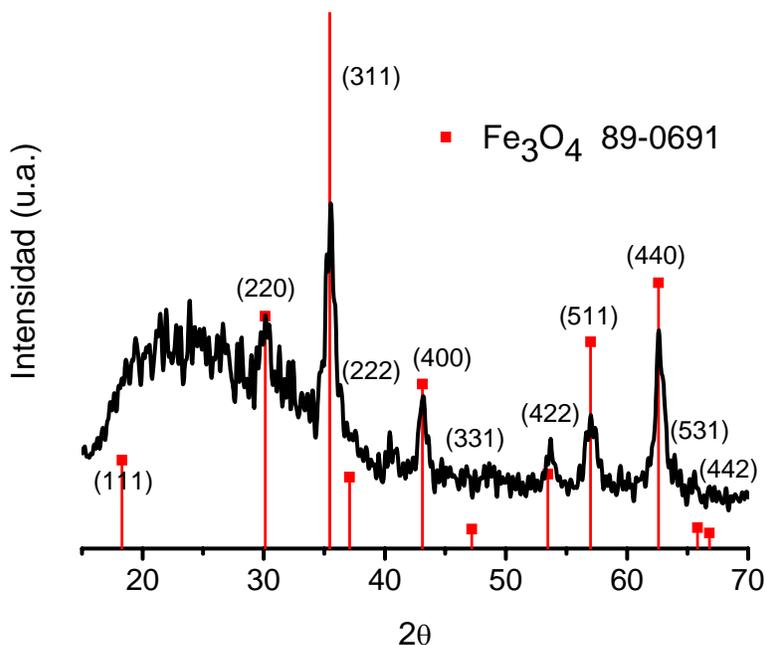


Figura 14. Patrón de DRX en polvo de la ferrita de hierro Fe_3O_4 obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente (T.A.).

Para determinar el diámetro promedio de todas las Nps obtenidas, se empleó la ecuación clásica de Scherrer-Warren:

$$(2) \quad \begin{aligned} \beta &= \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1) \\ B &= \beta \rightarrow rad \\ \theta &= \left(\frac{\beta + 2\theta_1}{2} \right) \\ d &= \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cos \theta} \end{aligned}$$

En donde:

θ = Ángulo de difracción

β = ancho total del pico

B = ancho de pico en radianes, 1° (grado) = 1.74×10^{-2}

d = diámetro de partícula

κ = constante del equipo = 0.9

λ = Longitud de onda de rayos x = 1.5406 Å

En el caso particular del Fe_3O_4 , se emplearon los picos de difracción correspondientes a los planos (311) y (400), obteniéndose diámetros de 7.7 nm y 11.7 nm, respectivamente, de tal manera que el diámetro promedio calculado fue de 9.7 nm para este sistema.

4.1.2 Ferrita de cobalto, CoFe_2O_4

Con la finalidad de estudiar la estabilidad de la ferrita de cobalto, ésta fue calentada a 400 y 600 °C, durante 1 hora en cada caso. En la figura 13 se presentan los patrones de DRX en polvo correspondientes a la ferrita de cobalto obtenida por mecanosíntesis a temperatura ambiente, así como de las muestras calentadas a 400 y 600 °C. Se puede apreciar claramente que en todos los casos el patrón de DRX corresponde perfectamente con el informado para la espinela CoFe_2O_4 (JCPDS No. 22-1086) con una simetría descrita por el grupo espacial Fd3m y un parámetro de red $a = 8.3919$ Å

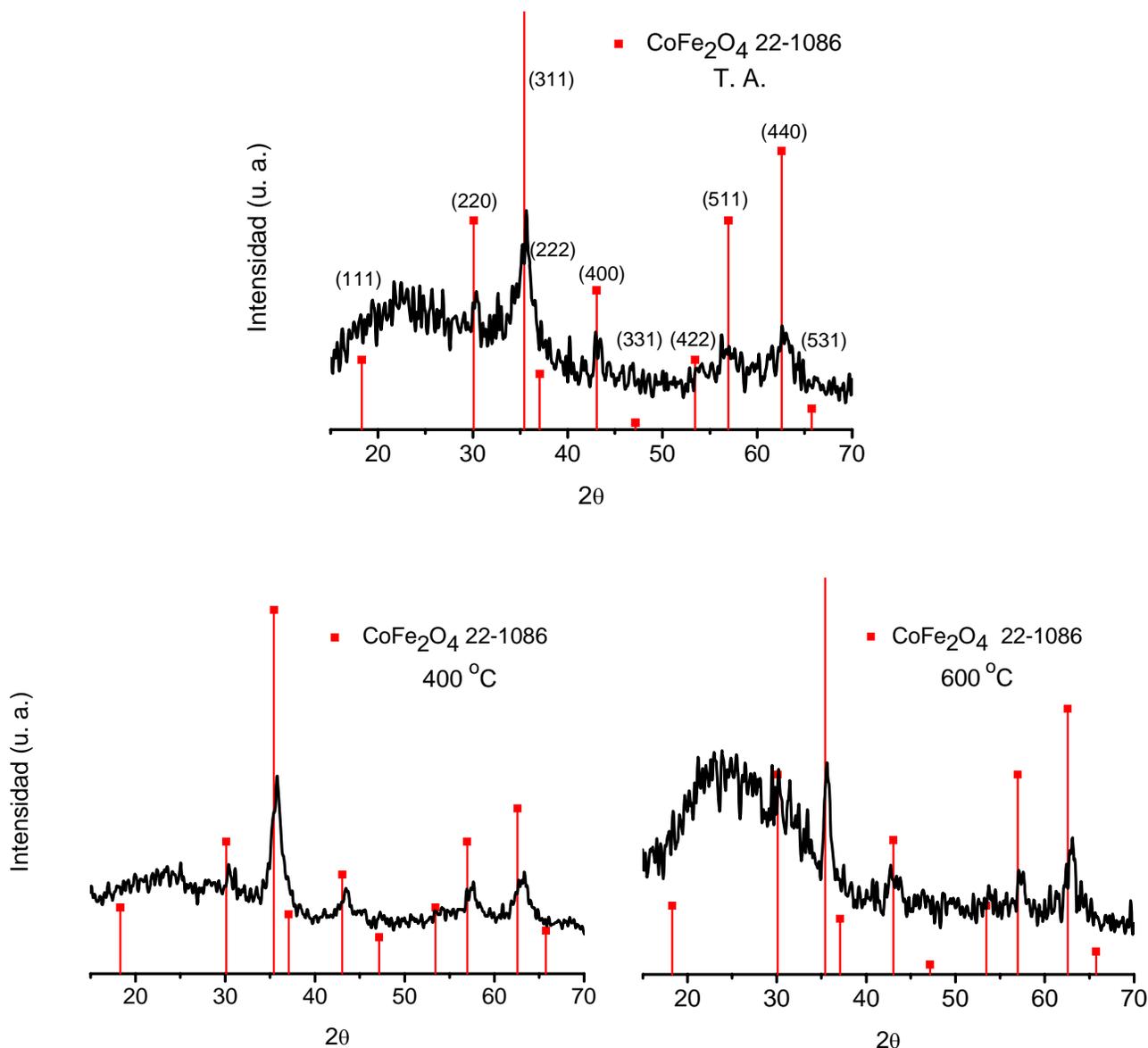


Figura 15. Patrones de DRX en polvo de la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 obtenida a temperatura ambiente (T.A.) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C

La fase de esta ferrita resultó estable en las temperaturas estudiadas, pudiéndose observar un incremento en el diámetro de partícula, conforme se incrementó la temperatura. Los diámetros promedio obtenidos para este sistema se resumen en la siguiente tabla (Tabla 2).

Tabla 2. Diámetros promedio calculados para la ferrita de cobalto CoFe_2O_4

CoFe_2O_4			
Temperatura	(311)	(440)	Diámetro promedio calculado
T.A.	6.0 nm	5.7 nm	5.85 nm
400	7.0nm	9.5nm	8.25 nm
600	11.0 nm	11.0 nm	11.00 nm

4.1.3 Ferrita de níquel, NiFe_2O_4

De la misma manera que en el caso anterior, se obtuvieron los patrones de DRX en polvo de la ferrita de níquel obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calentadas a 400 y 600 °C, ver figura 14.

En este caso, además de los picos de difracción correspondientes a la espinela NiFe_2O_4 , (JCPDS No. 74-2081) también se aprecian picos de difracción correspondientes a la fase alfa del óxido de hierro (III), hematita (JCPDS No. 89-0599). Como se verá más adelante, este resultado tiene una fuerte influencia sobre la respuesta magnética observada.

Los diámetros promedio calculados a partir de los picos de difracción correspondientes a los planos (311) y (400), se presentan en la Tabla 3. Como en el caso anterior, también se observó un incremento en el diámetro promedio de partícula, en función de la temperatura.

Tabla 3. Diámetros promedio calculados para la ferrita de níquel, $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$			
Temperatura	(311)	(440)	Diámetro promedio calculado
T.A.	5.6 nm	3.4 nm	4.5 nm
400	6.9 nm	4.5 nm	5.7 nm
600	8.6 nm	6.2 nm	7.4 nm

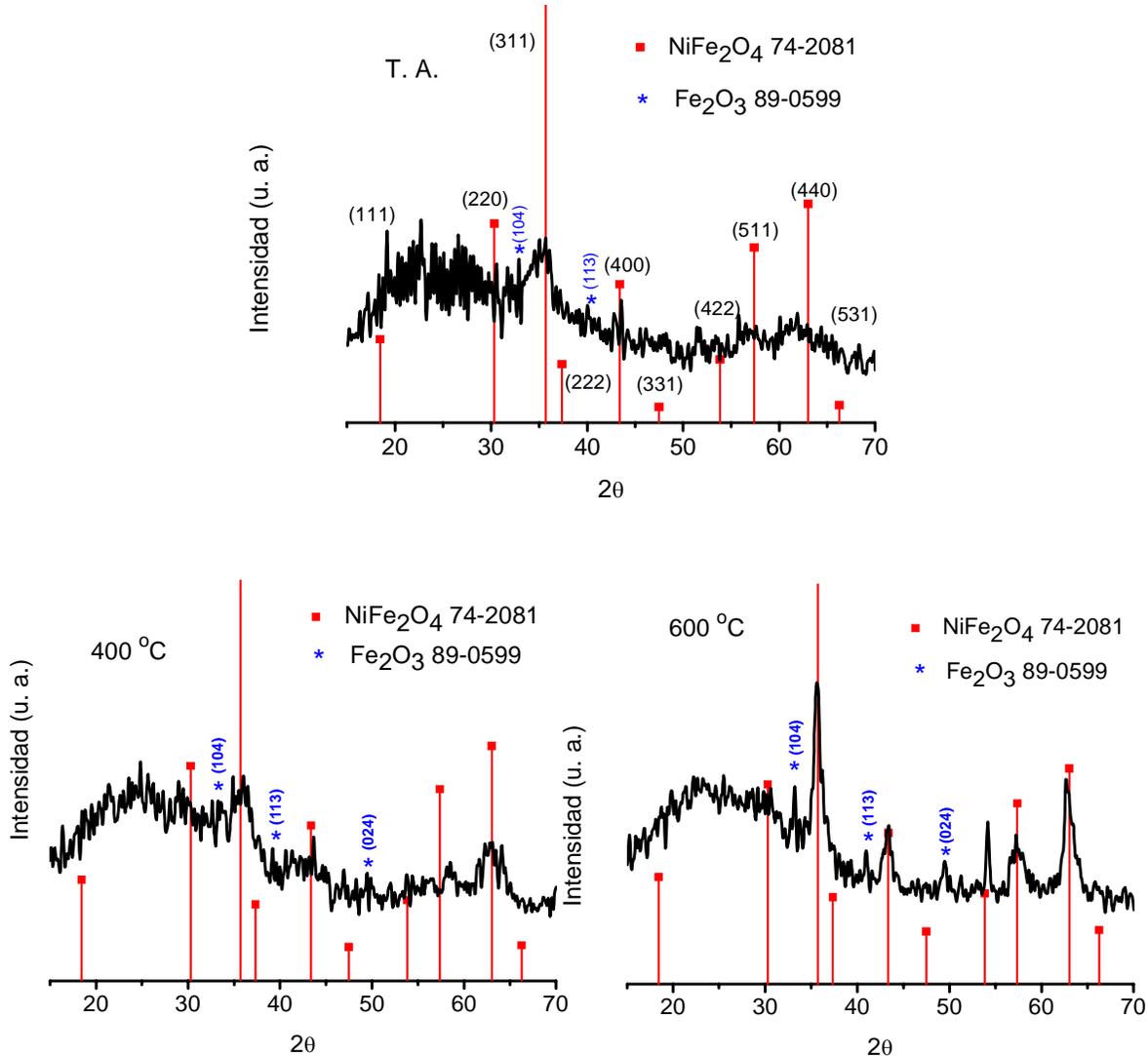


Figura 16. Patrones de XRD en polvo de la ferrita de níquel $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenida a temperatura ambiente (T.A.) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C

4.1.4 Óxidos de hierro (III), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Al igual que en los casos anteriores, se llevó a cabo la mecano-síntesis del óxido de hierro (III). A partir de sus correspondientes patrones de DRX en polvo, pudimos observar que a temperatura ambiente se favorece la formación de la fase gamma de dicho óxido (maghemita). En la figura 15 se puede ver que todos los picos de difracción corresponden con el de la espinela $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346). Cuando esta muestra se calienta a 400 °C durante 1 hora, la fase gamma se transforma a la fase alfa del óxido de hierro, hematita (JCPDS 89-0599). Esta fase del óxido de hierro (III) se mantiene estable a 600 °C.

Los diámetros promedio de partícula calculados para estos óxidos de hierro, se resumen en la Tabla 4. Al igual que en los casos anteriores, también se observan diámetros menores para la muestra obtenida a temperatura ambiente,

incrementándose con la temperatura, aunque en este caso la fase cambia de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Tabla 4. Diámetros promedio calculados para los óxidos de hierro (III), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Fe₂O₃			
Temperatura ambiente	(311)	(440)	Diámetro promedio calculado
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.4 nm	6.0 nm	5.7 nm
Temperatura	(104)	(113)	Diámetro promedio calculado
400 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14.0 nm	15.0 nm	14.5 nm
600 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	14.2 nm	11.2 nm	13.2 nm

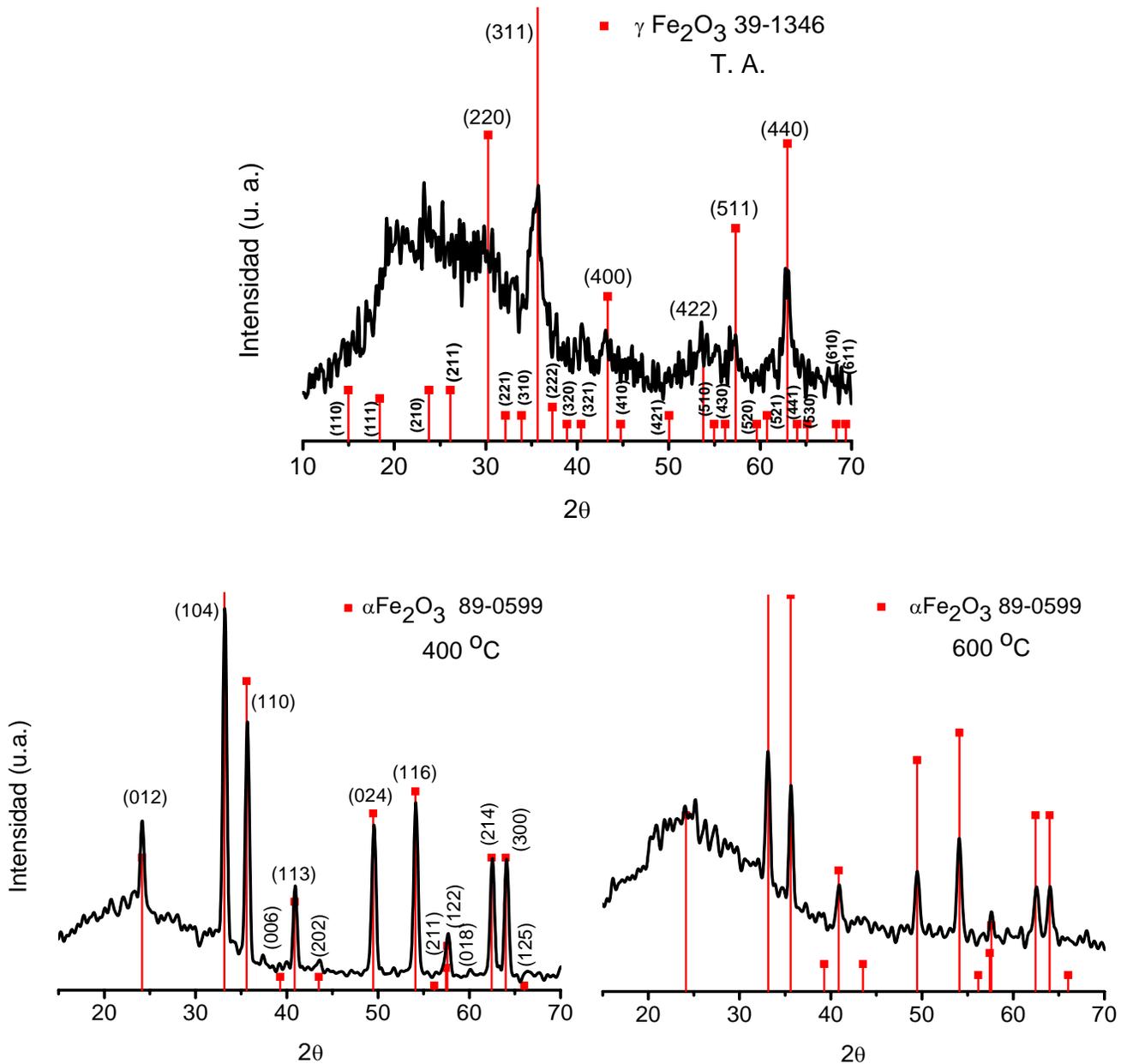


Figura 17. Patrones de DRX en polvo de los óxidos de hierro (III) obtenidos a temperatura ambiente (T.A), (maghemita) y después de calentar la muestra a 400 y a 600 °C (hematita).

4.2 Caracterización por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que ha sido empleada satisfactoriamente en la caracterización de materiales nanoestructurados.

4.2.1 Óxidos de hierro comerciales

En primer lugar se obtuvieron los espectros Raman de muestras comerciales de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4), con la finalidad de poder caracterizar adecuadamente las Nps de las ferritas sintetizadas durante la realización de este trabajo de tesis. Los espectros Raman correspondientes a dichos óxidos, se obtuvieron empleando una potencia de láser del 16 % y se presentan en la figura 16. 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 cm^{-1} . Por otro lado, la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a diferencia de la magnetita y la hematita, presenta señales Raman anchas y poco intensas. Finalmente, la magnetita se caracteriza por una señal Raman intensa y bien definida en 663 cm^{-1} . Las diferencias mencionadas en los espectros Raman de estos óxidos de hierro, hacen posible que mediante esta técnica espectroscópica sea posible llevar a cabo una caracterización completa de éstos.

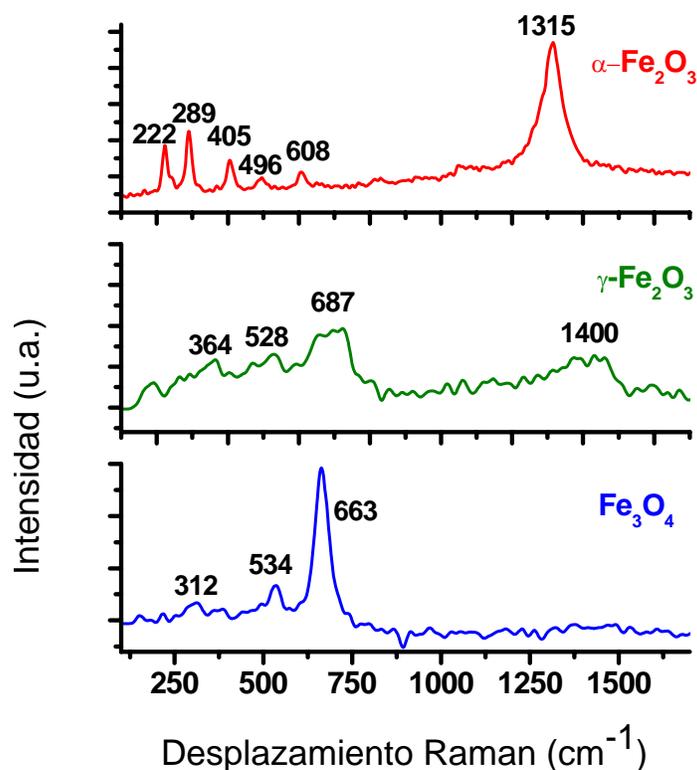
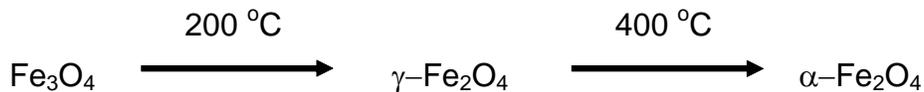


Figura 18. Espectros Raman de diferentes fases de óxidos de hierro, obtenidos a temperatura ambiente, empleando una potencia del láser del 16 %.

4.2.2 Magnetita, Fe_3O_4

La magnetita obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente, fue estudiada empleando diferentes potencias de láser. En la figura 17 se presentan los espectros Raman correspondientes a cada potencia. Cuando se empleó una potencia del 1 %, no se observó ningún espectro, por lo que se incrementó la potencia del láser hasta un 10%, observándose el espectro Raman característico de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este comportamiento se debe al calentamiento puntual de la muestra al incrementarse la potencia del láser. Finalmente cuando la potencia del láser se incrementa hasta el 16%, se observa la formación de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estos resultados no son extraños, ya que se ha informado en la literatura que la magnetita en *bulk*, cuando se calienta a 200 °C pasa a la fase de maghemita y esta pasa a la hematita cuando se calienta a 400 °C:



En este caso, tratándose de Nps de magnetita de 9.7 nm de diámetro, es probable que el cambio de fase tenga lugar a una temperatura menor.

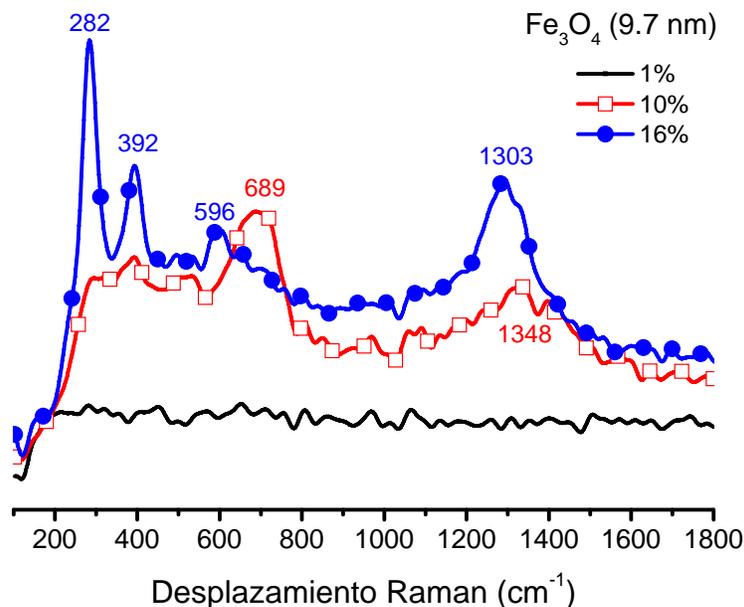


Figura 19. Espectros Raman obtenidos sobre una muestra de magnetita empleando diferentes potencias de láser.

Todos los óxidos tratados en esta tesis fueron estudiados con las mismas potencias de láser, sin que se llevaran a cabo cambios de fase, por lo que todos los espectros Raman que se presentan a continuación, se obtuvieron empleando una potencia del 16 % del láser.

4.2.3 Ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) y níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Los espectros Raman correspondientes a la ferrita de cobalto obtenida a temperatura ambiente y después de calentar a 400 y 600°C se presentan en la figura 18. En todos los espectros se observa el mismo patrón característico de la espinela CoFe_2O_4 . Los máximos de las señales Raman, corresponden con los informados en la literatura para este sistema. Es importante señalar que no se observa ninguna señal Raman alrededor de 1300cm^{-1} que sugiera la formación de hematita, y que las señales aparecen ensanchadas debido a la disminución del tamaño de partícula. Estos resultados son consistentes con los patrones de DRX de este sistema

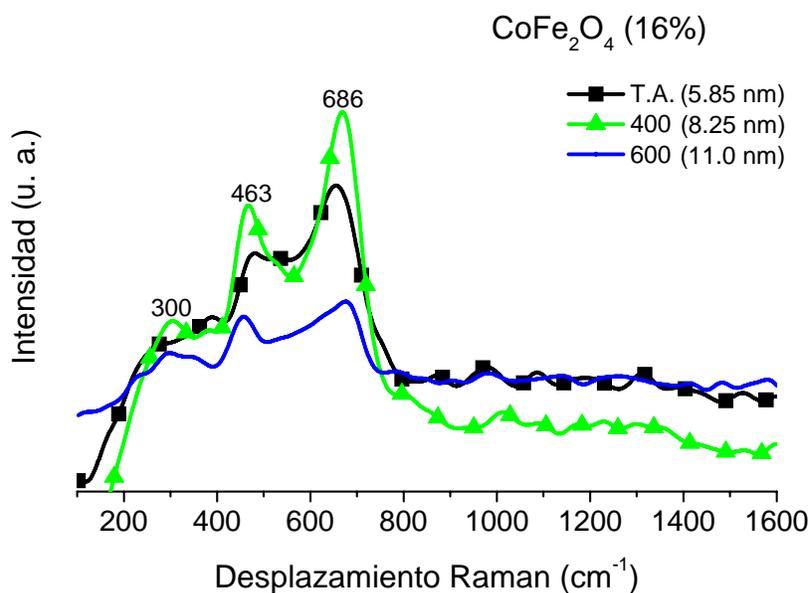


Figura 20. Espectros Raman de la ferrita de cobalto obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calentadas a 400 y 600°C.

Por otro lado, en los espectros Raman de la ferrita de níquel obtenida a diferentes temperaturas, se observan las señales características de la espinela y una señal centrada en 1326 cm^{-1} , típica del óxido de hierro (III), en fase hematita. Esta señal se observa en todas las muestras, aunque es un poco menos evidente en la muestra obtenida a 600 °C (figura 19). Estos resultados también son consistentes con lo observado en los patrones de DRX en polvo, para este sistema.

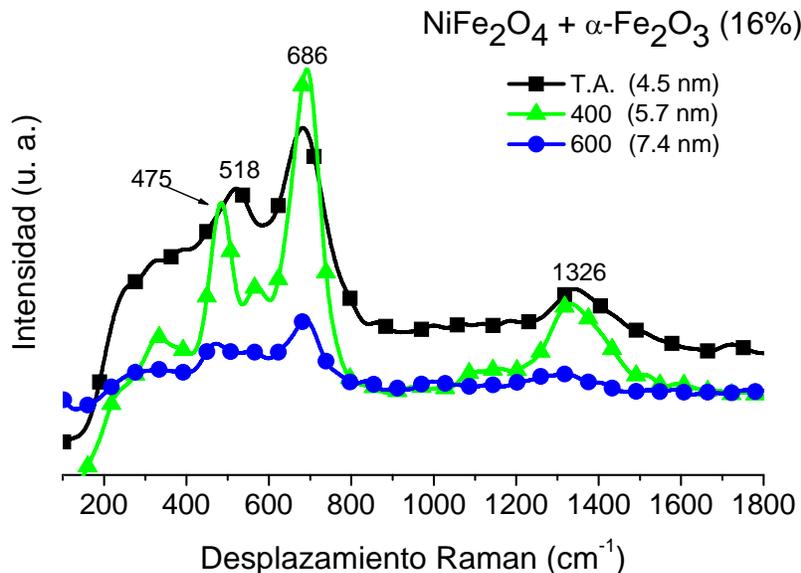


Figura 21. Espectros Raman de la ferrita de níquel obtenida por mecano-síntesis a temperatura ambiente y de las muestras calentadas a 400 °C y 600 °C .

4.2.4 Óxidos de hierro (III)

Los espectros Raman de las muestras de óxido de hierro (III), corroboran los resultados obtenidos por DRX en polvo, ya que se puede apreciar en la figura 20, que el espectro Raman de las Nps obtenidas por mecano-síntesis a temperatura ambiente, corresponde con el de la fase gamma de óxido de hierro (maghemita). Esta fase se caracteriza por un banda ancha alrededor de 1380 cm^{-1} y la banda típica de las espinelas, en 689 cm^{-1} . Cuando la muestra se calienta a 400 °C , se obtiene la fase más estable del óxido de hierro (III), hematita, la cual se caracteriza por una banda intensa en 1320 cm^{-1} . Evidentemente, la hematita se mantiene estable en la muestra que fue calentada a 600 °C .

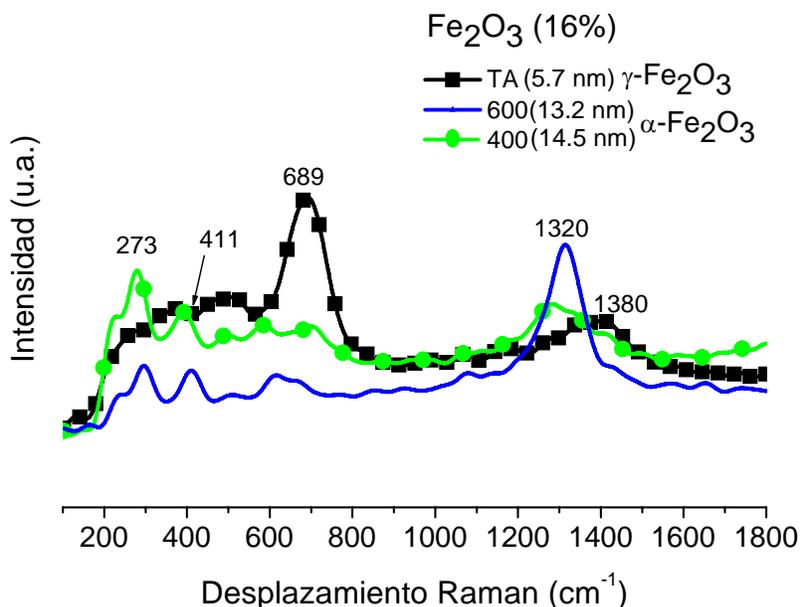


Figura 22. Espectros Raman de los óxidos de hierro (III) obtenidos por mecano-síntesis a temperatura ambiente (γ -Fe₂O₃) y de las muestras calentadas a 400 y 600°C (α -Fe₂O₃).

4.3 Caracterización por espectroscopía de absorción electrónica (UV-visible)

Como parte de la caracterización de las Nps sintetizadas durante la realización de esta tesis, se llevó a cabo el estudio de éstas por espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Visible, empleando la técnica de reflectancia difusa.

A continuación se discuten los espectros de absorción obtenidos a partir de los polvos de las nanopartículas de las ferritas y de los óxidos de Fe(III) en sus fases γ y α . En general en todos los espectros se aprecian bandas de absorción muy anchas que involucran principalmente transiciones electrónicas d-d del Fe(III), Fe(II), Co(II) y Ni(II) con geometría octaédrica.

En particular los óxidos de Fe(III), presentan tres tipos de transiciones electrónicas^[39 y 40]:

- por debajo de 270 nm transferencias de carga ligante-metal
- entre 430 y 485 nm se presentan transiciones electrónicas del tipo d-d, propias del Fe(III) ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4G)$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, $({}^4D)$ y ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, ${}^4A_1({}^4D)$ y ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ (4P)

c) entre 485 y 550 nm, se presentan transiciones electrónicas debidas a la excitación simultánea de cationes Fe^{3+} adyacentes, acoplados magnéticamente, ${}^6\text{A}_1 + {}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{G}) + {}^4\text{T}_1(4\text{G})$.

En la figura 21 se presentan los espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de maghemita y hematita. En éstos se pueden observar bandas de absorción muy anchas que son envolventes de las transiciones antes mencionadas. Adicionalmente en los espectros de hematita se aprecia un pequeño hombro alrededor de 653 nm, el cual se atribuye a la transición ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1(4\text{G})$ del Fe(III) . Es importante hacer notar que la banda de absorción del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra desplazada hacia la izquierda debido a que el tamaño de partícula es menor que el de las nanopartículas del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

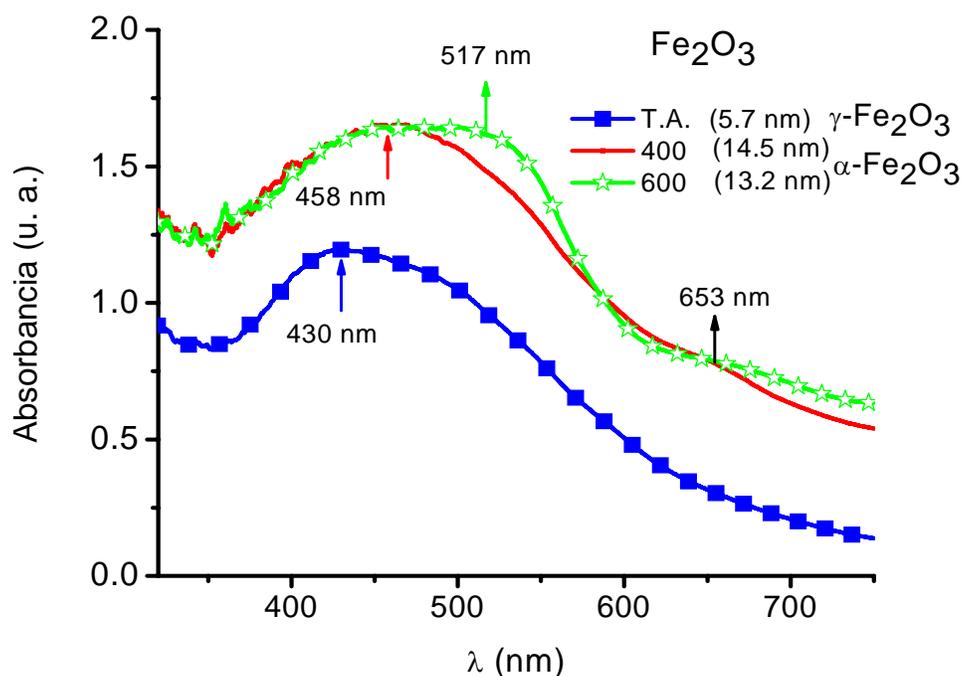


Figura 23. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Por otro lado, en el espectro de absorción electrónica de las Nps de Fe_3O_4 , figura 22, se observa una banda ancha (200-670 nm) con un máximo en 307 nm. Se ha informado en la literatura que este óxido mixto de hierro presenta una deslocalización electrónica entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} adyacentes, por lo que sus transiciones electrónicas se asignan a “transiciones de transferencia de carga

intervalencia”^[41] las cuales aparecen en la región del visible y cercano IR. Este espectro de absorción también involucra las transiciones d-d del Fe(III) con geometría octaédrica, discutidas previamente.

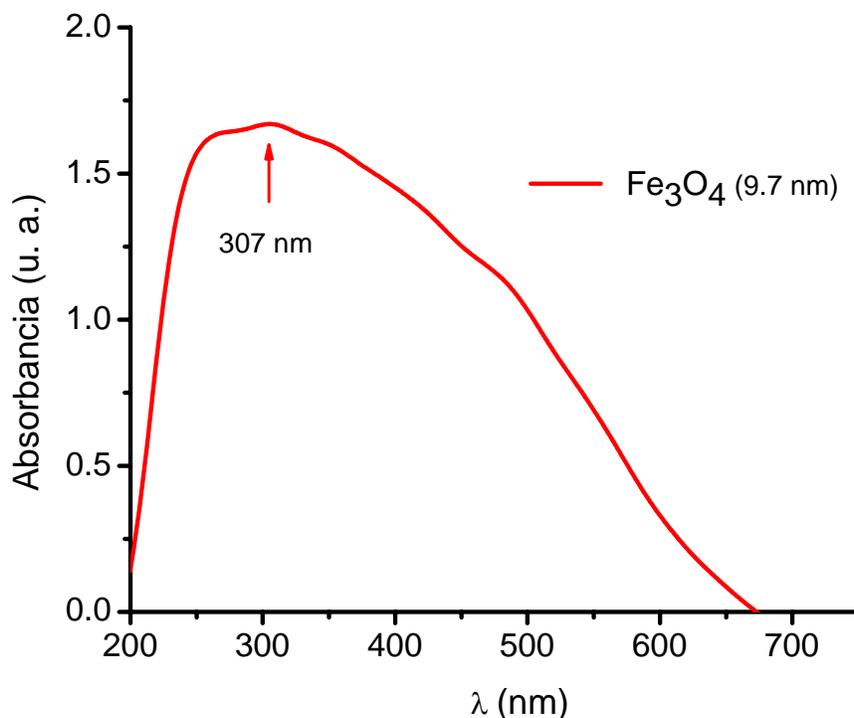


Figura 24. Espectro de absorción electrónica de las nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄).

Los espectros de absorción de las Nps de CoFe₂O₄, (figura 23) también muestran bandas muy anchas que son la envolvente de las transiciones electrónicas d-d correspondientes al Fe(III) con geometría octaédrica, así como a las transiciones ν_2 ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ (alrededor de 650 nm) y ν_3 ${}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$ (alrededor de 515 nm) debidas al Co(II) con geometría octaédrica^[42]. El espectro de la muestra obtenida a temperatura ambiente está mejor definido y ligeramente desplazado hacia la izquierda. Este comportamiento podría deberse a que es la muestra con menor tamaño de partícula.

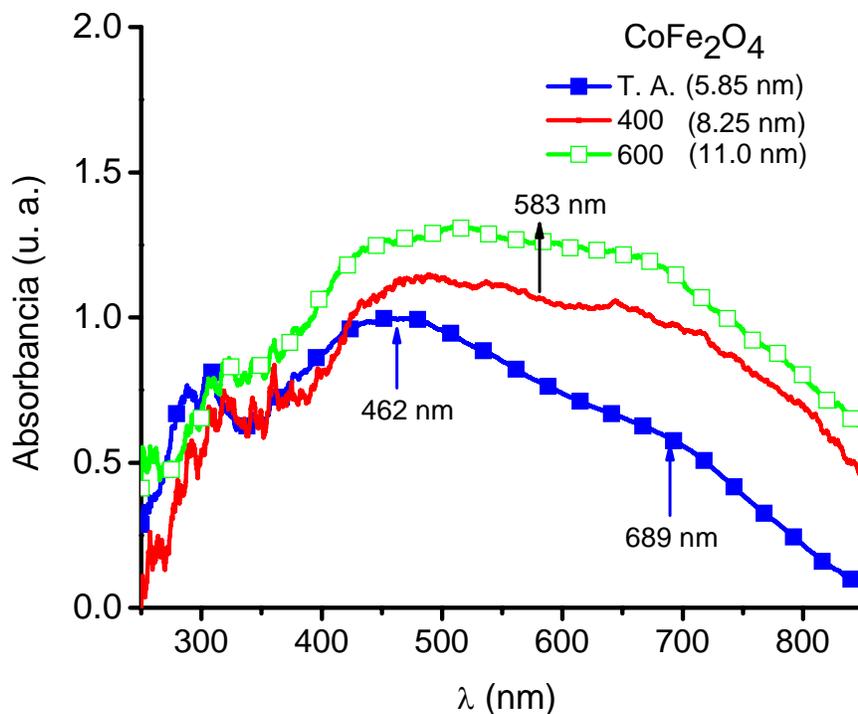


Figura 25. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de la ferrita de cobalto (CoFe₂O₄).

Finalmente, los espectros de absorción de las Nps de NiFe₂O₄, figura 24, presentan un comportamiento similar al de las ferritas de hierro y de cobalto, ya que además de las transiciones d-d del hierro (III), en este caso, también están involucradas las transiciones ν_2 ${}^3T_{1g}(F) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ (alrededor de 750 nm) y ν_3 ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3A_{2g}(F)$ (alrededor de 415 nm) debidas al Ni(II) [42]. Para esta ferrita, la transición ν_2 del níquel, es más evidente en el espectro de las Nps obtenidas después de calentar a 600 °C, es decir, las de mayor tamaño.

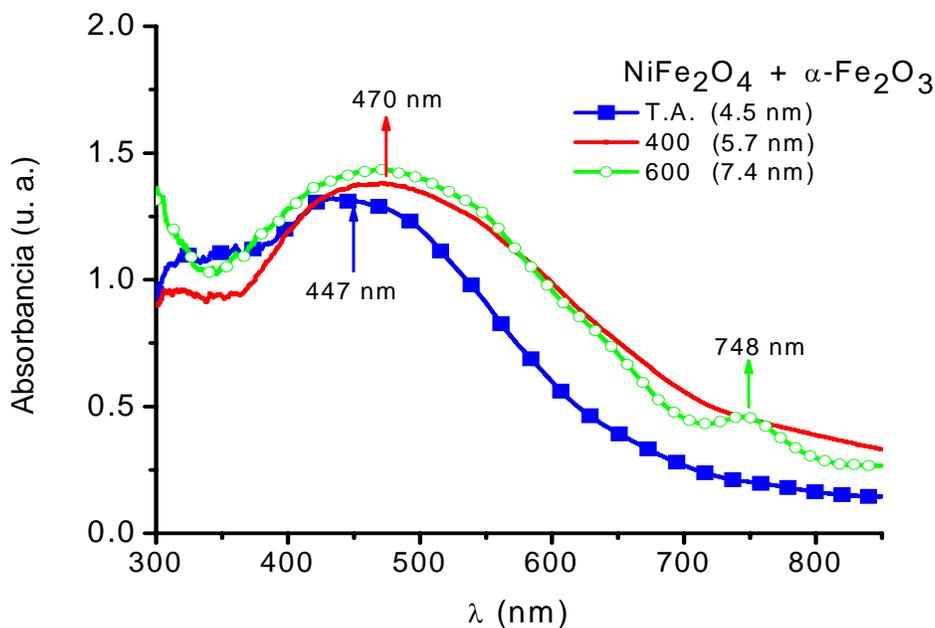


Figura 26. Espectros de absorción electrónica de las nanopartículas de la ferrita de níquel (NiFe_2O_4).

4.4 Microscopía de transmisión electrónica.

Todas las micrografías obtenidas a partir de los diferentes sistemas sintetizados durante la realización de esta tesis, corroboran la formación de nanocristalitos.

A partir del análisis realizado sobre éstas y sus correspondientes transformadas de fourier, se usó la rutina FFT de Digital M 3.0, se determinaron las distancias interplanares características de cada óxido.

A continuación se presentan algunas de las imágenes más representativas de los sistemas obtenidos.

4.4.1 Magnetita

En la figura 25 se presentan dos imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica (MET) de una muestra de Nps de Fe_3O_4 , obtenida a temperatura ambiente. En éstas se pueden observar nanoestructuras con forma de vara, las cuales poseen longitudes que van de 70 a 90 nm y un ancho promedio de 14 nm. Cuando se llevó a cabo un acercamiento a dichas estructuras (derecha) se pudo apreciar que éstas están formadas por pequeños cumulos de

magnetita. Las micrografías obtenidas por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM), revelan con mayor detalle que las nanovaras se encuentran formadas por pequeños cristalitas, cuya FFT confirma la composición de dichas nanovaras, por nanopartículas de magnetita, ver figura 26.

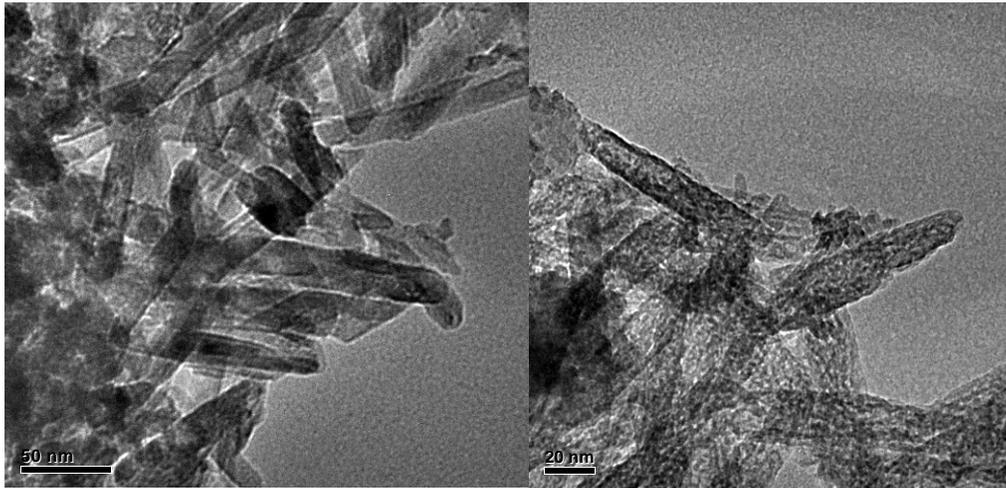


Figura 27. Imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica MET, a partir de una muestra de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas por mecosíntesis a temperatura ambiente.

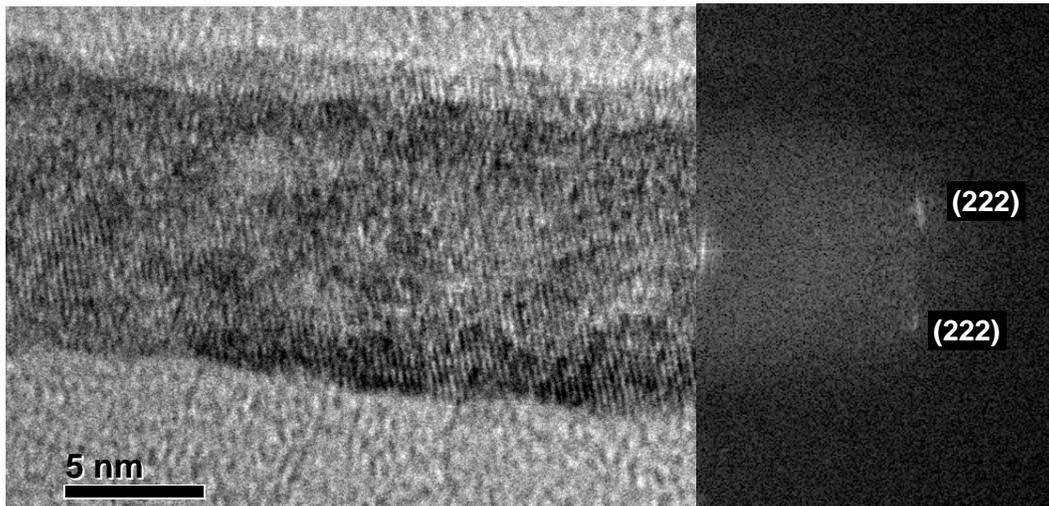


Figura 28. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de Fe_3O_4 y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden con los informados para Fe_3O_4 (JCPDS 89-0691).

4.4.2 Ferrita de cobalto (CoFe_2O_4)

Las micrografías obtenidas por HR-TEM, sobre las diferentes muestras de ferrita de cobalto, revelan la formación de nanocristales con diámetros cercanos a los calculados a partir de los difractogramas de rayos-X en polvo.

En la figura 27 se muestra una imagen de HR-TEM en donde se puede apreciar una nanopartícula aislada con dimensiones de 10 x 7 nm y en la parte inferior cercana a la barra, un pequeño cristalito con dimensiones ~5 nm. En su correspondiente FFT se identificaron los planos cristalográficos característicos de la ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086).

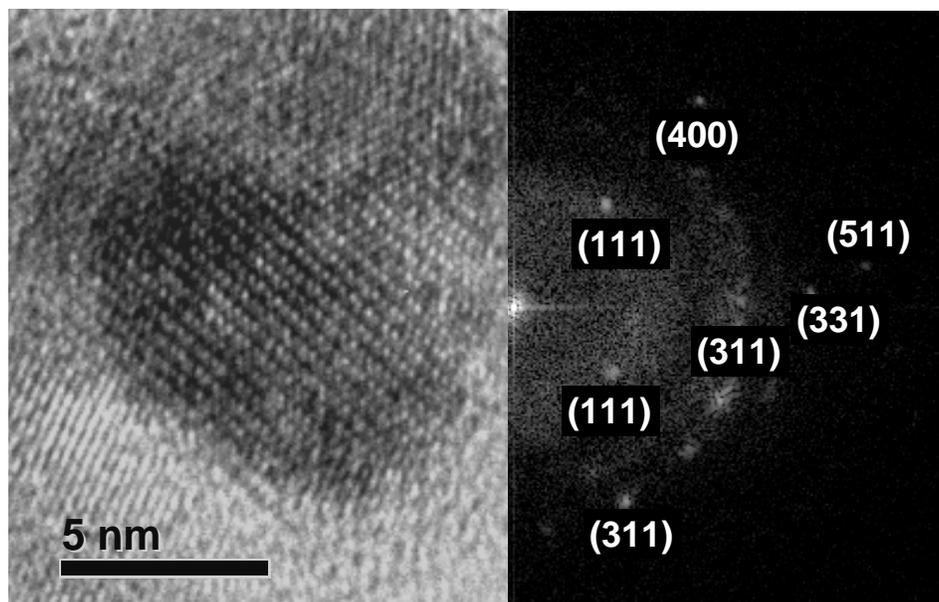


Figura 29. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas a temperatura ambiente. Los planos cristalográficos identificados corresponden al CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086).

Después de calentar la muestra anterior a 400 °C, durante 1 h. se obtienen nanocristales con diámetros promedio de 10 nm, en la figura 28 se observa una nanopartícula aislada con dimensiones de 12 x 6 nm. En su correspondiente FFT se encontraron los planos característicos del CoFe_2O_4 .

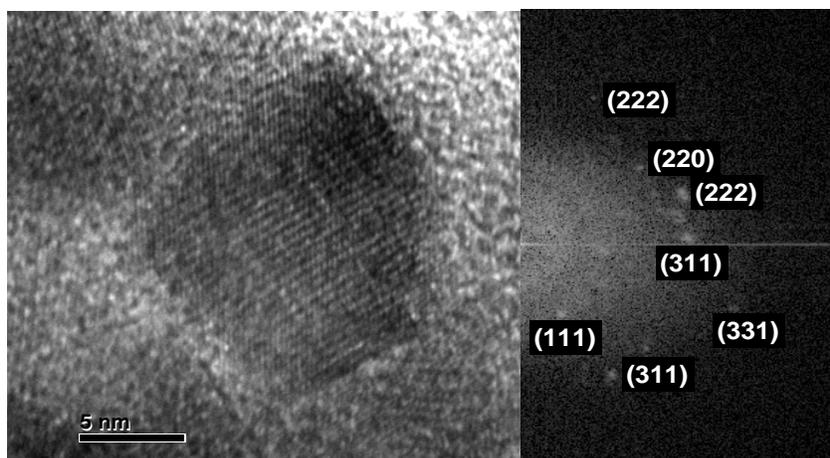


Figura 30. Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 calentadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Los planos cristalográficos identificados en su correspondiente FFT corresponden al CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086)

Cuando las nanopartículas de la ferrita de cobalto obtenidas a temperatura ambiente, se calientan a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora, el tamaño de éstas se incrementa. En la figura 29 se aprecia un conjunto de nanopartículas con dimensiones de $14 \times 24\text{ nm}$. Al igual que en las muestras anteriores, los planos cristalográficos identificados en su FFT corroboran la composición de estas nanoestructuras.

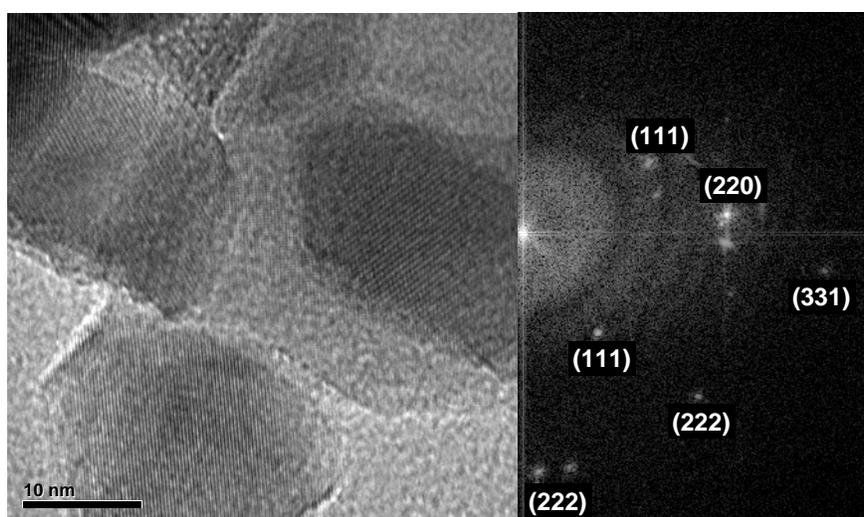


Figura 31. Imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de CoFe_2O_4 calentadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Todos los planos cristalográficos identificados corresponden al CoFe_2O_4 (JCPDS 22-1086).

4.4.3 Ferrita de níquel ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Como se mencionó previamente, la ferrita de níquel no se obtuvo como fase única ya que en los patrones de difracción de rayos-X de estas nanopartículas siempre se observaron difracciones correspondientes a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hematita. En la figura 30 se presenta una imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de ferrita de níquel obtenida después de calentar a 600 °C durante 1 h. En esta imagen se puede observar una nanopartícula aislada con dimensiones de 11 X 12 nm. En su correspondiente FFT se identificaron los planos característicos de la ferrita de NiFe_2O_4 $\mathbf{F(h,k,l)}$ (JCPDS 74-2081), así como un plano de la hematita $\mathbf{H(h,k,l)}$ (JCPDS 89-0599)

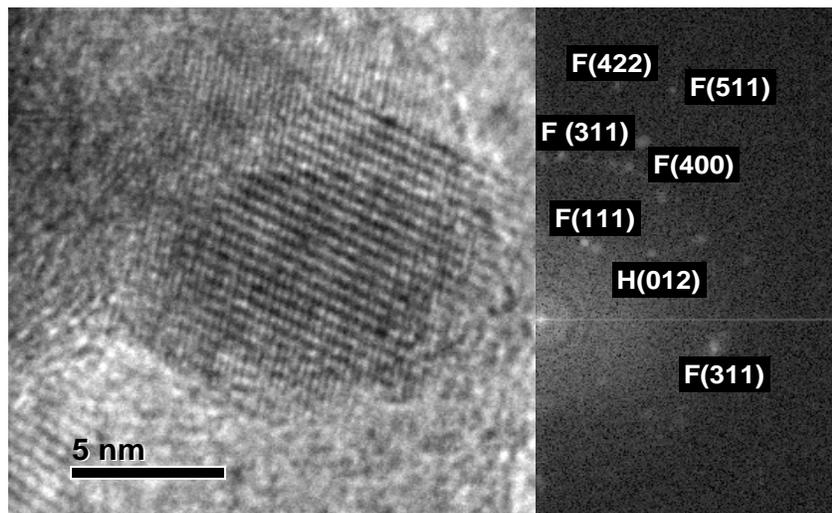


Figura 32. Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de NiFe_2O_4 calentadas a 600 °C. En su correspondiente FFT se identificaron los planos característicos de la ferrita de níquel, NiFe_2O_4 (JCPDS 74-2081), así como un plano correspondiente a la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-0599).

4.4.4 Óxidos de Fe(III), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Los óxidos de Fe^{3+} se obtuvieron como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), a temperatura ambiente, y como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), después de calentar a 400 y a 600 °C, durante 1 hora. En la figura 31 se presenta una imagen de HR-TEM de una nanopartícula aislada de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con un diámetro cercano a 5 nm, en su FFT se identificaron planos cristalográficos característicos de esta fase (JCPDS 39-1346)

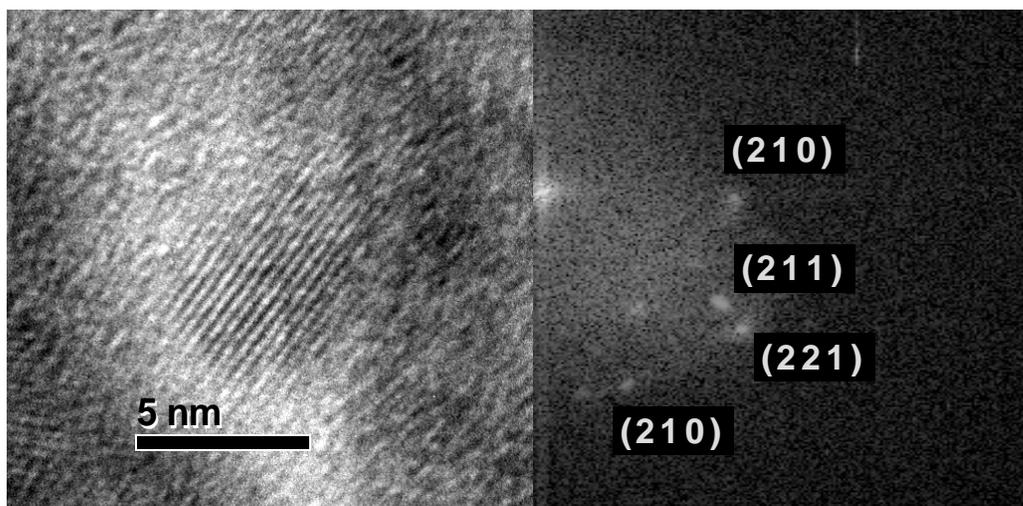


Figura 33. Micrografía obtenida por HR-TEM a partir de una muestra de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas a temperatura ambiente. Los planos cristalográficos identificados corresponden a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 39-1346)

Finalmente, en la figura 32 se muestra una imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas después de calentar a 400 °C, durante 1 h. Los planos identificados corresponden a al fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-0599).

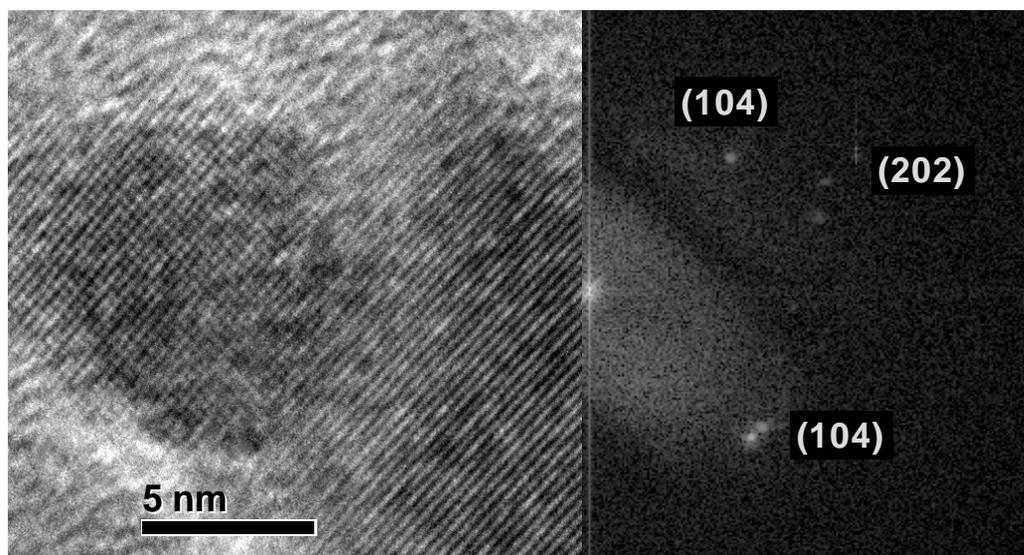


Figura 34. Imagen de HR-TEM de una muestra de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas después de calentar a 400 °C durante 1 hora. En su correspondiente FFT se observan planos cristalográficos característicos de la fase al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 89-0599).

4.5 Estudio Magnético.

Se llevó a cabo el estudio del comportamiento magnético a temperatura ambiente y campo magnético máximo (9400 Oe), de las Nps obtenidas, empleando un magnetómetro de muestra vibrante. Las curvas de histéresis magnéticas se presentan a continuación.

4.5.1 Magnetita.

Las Nps de magnetita (9.7 nm) presentan un comportamiento superparamagnético típico. A partir de su correspondiente curva de histéresis (figura 33), se pudo determinar que este material presenta una coercitividad de 111.75 Oe y una magnetización máxima de 62.21 emu/g.

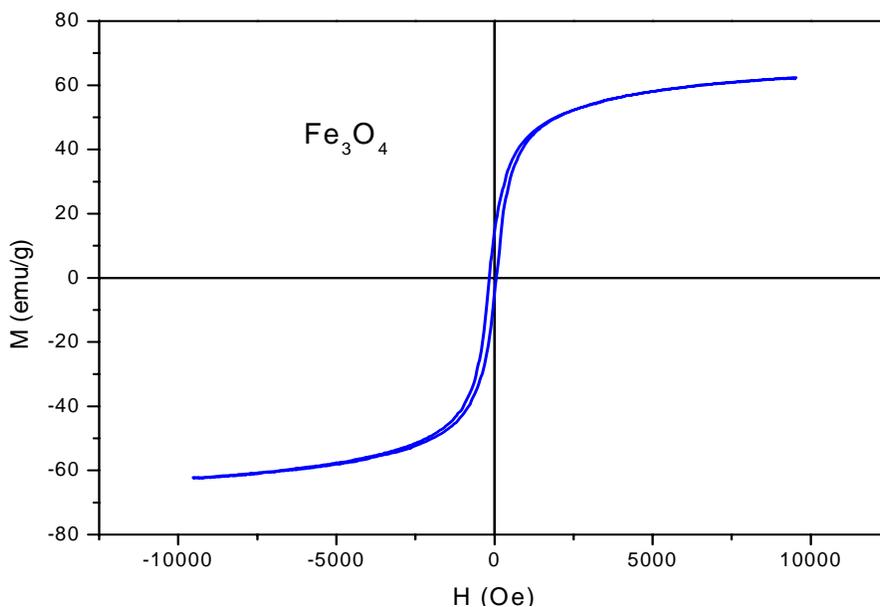


Figura 35. Curva de histéresis de las nanopartículas de Fe₃O₄.

4.5.2 Ferrita de Cobalto, CoFe₂O₄.

Las curvas de histéresis de las ferritas de cobalto, se presentan en la figura 34. En este caso se observa que las Nps de CoFe₂O₄ obtenidas a temperatura ambiente (5.85 nm), también presenta un comportamiento superparamagnético con un valor de coercitividad de 131.3 Oe y una magnetización de saturación de 11.51 emu/g. Por otro lado, la muestra obtenida después de calentar a 400 °C (8.25 nm), comienza a presentar un comportamiento ferrimagnético, su curva de histéresis

magnética presenta una coercitividad de 265.5 Oe y una magnetización de saturación de 31.89 emu/g. Finalmente, la muestra obtenida a 600 °C (11 nm) presenta una curva de histéresis típica de un ferrimagnético, con una coercitividad de 1144.1 Oe y saturación de 64.63 emu/g, ver tabla 5.

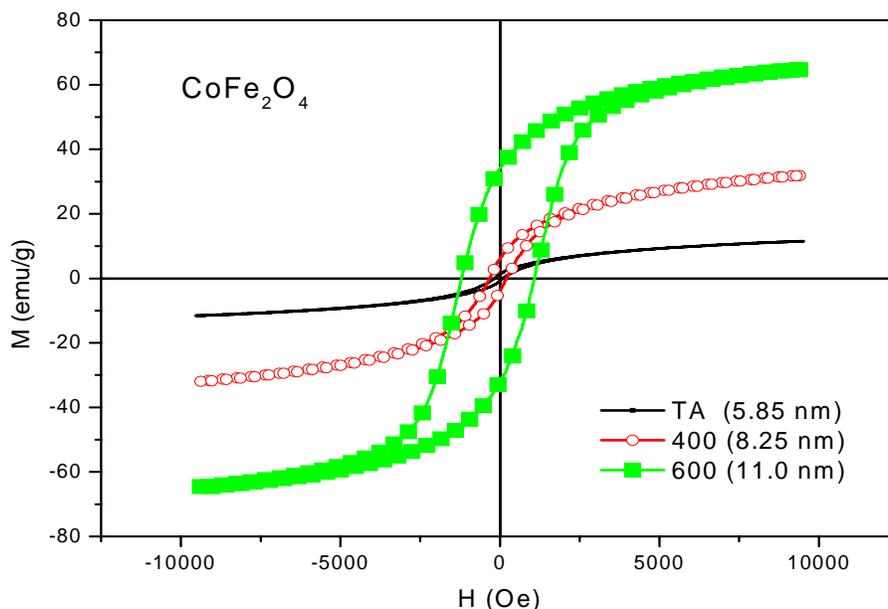


Figura 36. Curvas de Histéresis de las Nps de la ferrita de cobalto obtenidas a diferentes temperaturas.

Tabla 5. Valores de coercitividad y de magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de las ferritas de cobalto

CoFe_2O_4		
Temperatura (°C)	Coercitividad (Oe)	Magnetización Max. (emu/g)
TA	131.3	11.51
400	265.5	31.89
600	1144.1	64.63

4.5.3 Ferrita de Níquel, ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Las curvas de histéresis de las ferritas de níquel obtenidas a temperatura ambiente (4.5 nm) y después de calentar a 400 °C (5.7 nm) presentan un comportamiento paramagnético, debido a que como se mencionó previamente,

esta ferrita no se obtuvo en forma pura ya que siempre se observó la presencia de hematita (Fe_2O_3). Sin embargo, la muestra obtenida a 600 °C (7.4 nm) presenta una curva característica de un superparamagnético, con una coercitividad de 59.13 Oe y una saturación de 13.32 emu/g (ver figura 35 y tabla 6). Este último comportamiento podría deberse a un aumento en la cristalinidad de la muestra.

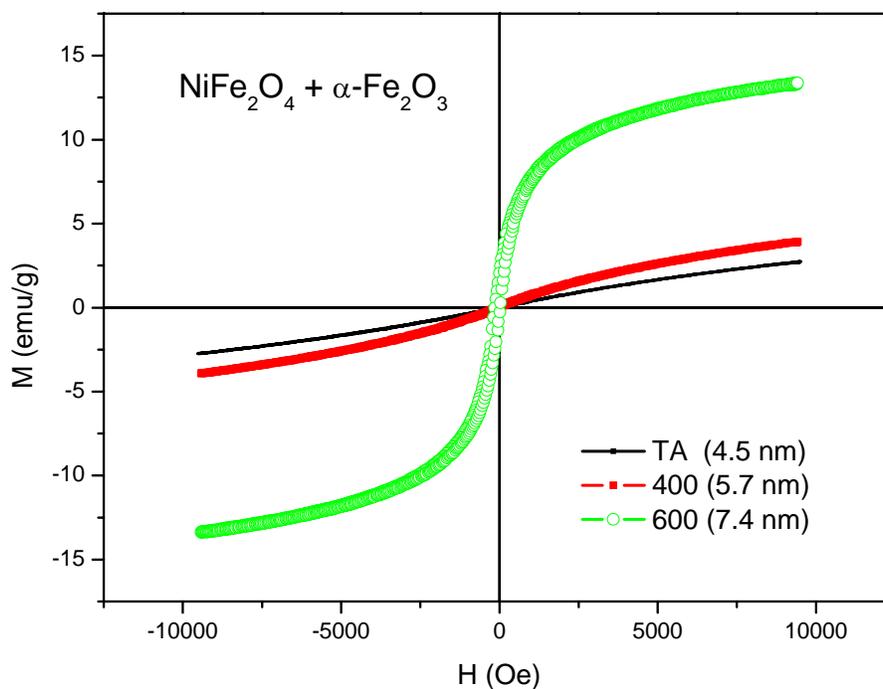


Figura 37. Curvas de histéresis de las Nps de la ferrita de níquel obtenidas a diferentes temperatura.

Tabla 6. Valores de coercitividad y magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de las ferritas de níquel.

$\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
Temperatura (°C)	Coercitividad (Oe)	Magnetización Max. (emu/g)
TA	0	2.7
400	45.83	3.88
600	59.13	13.32

4.5.4 Óxidos de hierro (III), α -Fe₂O₃ y γ -Fe₂O₃.

Como en los casos anteriores, se realizó el estudio magnético de las Nps de los óxidos de Fe (III) obtenidos durante la realización de esta tesis. En la figura 36 se presentan sus correspondientes curvas de histéresis.

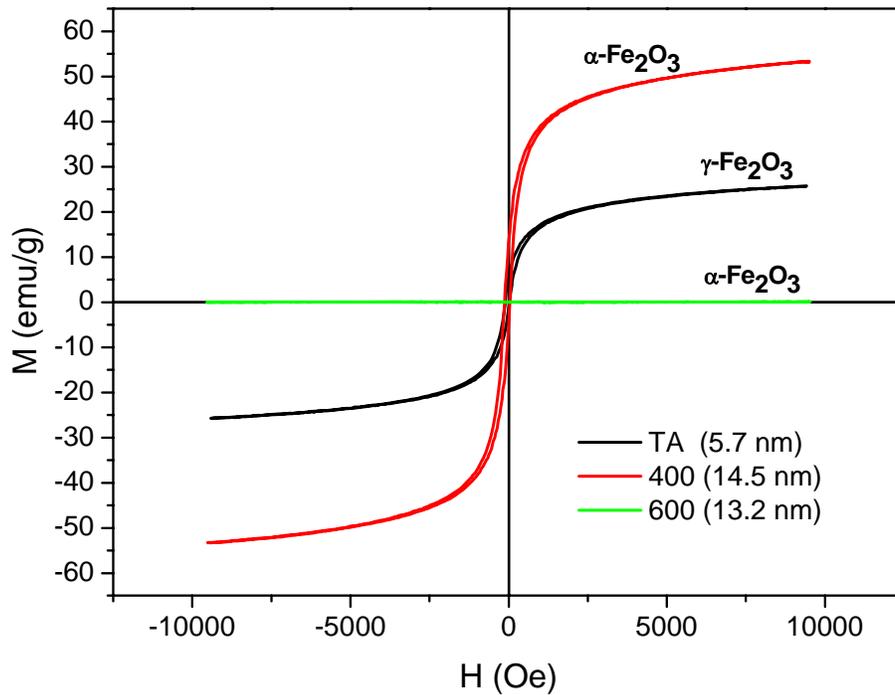


Figura 38. Curvas de histéresis de las Nps de óxido de hierro obtenidas a diferentes temperaturas.

En primer lugar, las Nps de maghemita (5.7 nm) obtenidas a temperatura ambiente, presentan un comportamiento superparamagnético, al llevar estas a 400 °C y a pesar de haber un cambio de fase a hematita (14.5 nm) dichas Nps siguen presentando un comportamiento superparamagnético con un aumento en la magnetización y en la coercitividad. Finalmente, cuando dichas Nps se llevan a una temperatura de 600 °C (13.2 nm) pierden esta propiedad y dan lugar a un fase puramente antiferromagnética. En la siguiente tabla se presenta los resultados correspondientes a la coercitividad y saturación, obtenidas a partir de las curvas de histéresis.

Tabla 7. Valores de coercitividad y de magnetización máxima obtenidos a partir de las curvas de histéresis de los óxidos de Fe(III), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Fe₂O₃			
	Temperatura (°C)	Coercitividad (Oe)	Magnetización Max. (emu/g)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	TA	39.76	25.60
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	400	49.31	53.02
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	600	0	0

- 1.- Se obtuvieron verdaderas nanoestructuras de ferritas de hierro (Fe_3O_4) y cobalto (CoFe_2O_4), así como de las fases $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (maghemita) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (hematita) de hierro (III), por un método de síntesis sencillo, en ausencia de disolventes (mecanosíntesis).
- 2.- Por este método, la ferrita de níquel (NiFe_2O_4) no se obtuvo como fase única, ya que en todo momento se observó la presencia de hematita.
- 3.- Las nanoestructuras obtenidas durante la realización de esta tesis, presentaron diámetros promedio entre 5 nm (para las más pequeñas obtenidas a temperatura ambiente) y 16 nm (para las mayores, obtenidas después de calentar a 600 °C, durante una hora), esto es debido a un proceso de nucleación.
- 4.- Las ferritas de cobalto y la mezcla de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con níquel permanecieron estables hasta 600 °C, observándose un incremento en el diámetro promedio de partícula, en función de la temperatura.
- 5.- La ferrita de hierro (Fe_3O_4), así como la fase gamma de hierro (III) ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita), se obtuvieron a temperatura ambiente. Estas fases no son estables a 400°C, ya que en ambos casos, pasan a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), la cual permanece estable hasta 600 °C.
- 6.- La caracterización de todas las nanoestructuras a partir de las espectroscopias de absorción electrónica y Raman, así como por microscopía electrónica de transmisión de gran resolución, confirman las fases obtenidas.
- 7.- Las nanopartículas de Fe_3O_4 (9.7 nm), CoFe_2O_4 (5.85), $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4.5), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (7.4) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (14.5), exhiben un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Las nanoestructuras de Fe_3O_4 presentaron el valor de magnetización de saturación más intenso (62.21 emu/g).
- 8.- La ferrita de cobalto manifiesta un comportamiento ligeramente ferrimagnético cuando el diámetro promedio fue de 8.25 nm, y claramente ferrimagnético cuando el diámetro promedio se incrementa hasta 11.0 nm, como era de esperarse. Para la mezcla de $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se observó un comportamiento paramagnético en las muestras obtenidas a temperatura ambiente (4.5 nm) y después de calentar a 400 °C (5.7 nm). Finalmente las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, después de calentarlas a 600 °C, durante 1 h, presentan un comportamiento antiferromagnético. Este resultado es contrario al que se esperaría en un compuesto macrocristalino. Esto puede ser debido a una reestructuración en el sistema.

- [1] Yacaman M. J., Ascencio J.A., Liu H.B., Gardea-Torresdey J., *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, (2001), 1091-1103
- [2] Compeán-Jasso M. E., Ruiz Facundo, Martinez J.R., Herrera –Gomez A., *Material Letters* **62**, (2008), 4248-4250
- [3] Ge Gao, Zhai Yongai, Liu Fengqui, Zhang Quin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **332** (2009) 98-102
- [4] Insausti M., Salado J., Gil de Muro I., Lezama I., Rojo T., *Journal of Non-Crystalline Solids* **354** (2008) 47-51
- [5] Qianwang Chen, Jun Wang, Jingjun Sun, Qian Sun, *Materials Research Bulletin* **38**, (2003), 1113-1118
- [6] S. S. Umare, Ningthoujam R.S., Sharma S.J., Shrivastava S., Kurian Sajith, Gajbhiye N.S., *Hyperfine Interactions* **184**, (2008), 235-243
- [7] Klaus Dieter Becker, Sepelak Vladimir, Bergmann Ingo, Kipp Stefan, *Ang. Allg. Chem.* **631**, (2005), 993-1003
- [8] Manorama Sunkara V., Baruwati Babita, *Materials Chemistry and Physics* **112**, (2008), 631-636
- [9] Marquina V., Saez Puche R., Torralvo Fernandez M.J., Blanco Gutierrez V., Gomez R., Marquina M. L., Perez Mazariego J. L., Ridaura R., *Ceramica y Vidrio* **47(3)**, (2008), 133-137
- [10] Sato Turtelli R., Duong Diap V., Nunes W., Grösinger R., Knobel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, (2008), e339-e342
- [11] Markovich Gil, Meron Tal, Rosenberg Yuri, Lereah Yossi, *Journal of Magnetism and Magnetism Materials*, **292**, (2005), 11-16
- [12] Feng-Li, Gun Zhijun, Xiang Xi, Fan Gouli, *Journal of Physical Chemistry C*, **112 (47)** (2008) 18459-18466
- [13] Arif Mumtaz, Maaz K., Hasanain S. K., Ceylan Abdullah, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **308**, (2008), 289-295
- [14] Yong Cai Zhang, Tang Jing Yuan, Hu Xiao Ya , *Journal of Alloys and Compounds* **462**, (2008), 24-28

- [15] Wei Wang, Howe Jane Y., Gu Baohua, *Journal of Physical Chemistry C* **122** (25), (2008), 9203-9208.
- [16] Miranda M.A.R., de Menezes A. S., Remedios C. M. R., Sasaki J.M., da Silva L.R.D., Goes J.C., Jardim P.M., *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, (2007), 1091-1094
- [17] Narendra Nath Gosh, Sarangi Prita Pant, Naik Bhanudas, *Journal American Ceramic Society* **91**, (2008), 4145-4147
- [18] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000)
- [19] Elizalde Emilio, "Investigación y Ciencia", 2009, 54-63
- [20] V. V. Boldyrev, *Russian Chem. Revs.* **75**, 177 (2006)
- [21] L. Frazer, *Environmental Health Perspectives*, **111**, A534 (2003)
- [22] A. Aláčová, J. Ficeriová, M. Golja, *Metalurgica*, **43**, 305 (2004)
- [23] Punnose A., Magnone H., Seehra M. S., *Phys. Rev. B* **64**, 17420 (2001)
- [24] Ichiyonagi Y., Yamada S., *Polyhedron* **24**, 2813 (2005)
- [25] Makhlof S. A., *J. Magn. Mater.* **246**, 184 (2002)
- [26] Chen H. R., Shi J. L., Li Y.S., Yan J. N., Hua Z. L., Chen H. G., Yan D. S., *Adv. Mater.* **15**, 1708 (2003)
- [27] Perkas N., Kolytyn Y., Palchik O., Gedanken A., Chadrsekaran S., *Appl. Catal. A: Gen.* **209**, 125 (2001)
- [28] Pinna N., Neri G., Antonietti M., Niederberg M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4345 (2004)
- [29] Pillai S. C., Kelly J. M., McCormack D. E., Ramesh R., *J. Mater. Chem.* **14**, 1572 (2004)
- [30] Seo W. S., Jo H. H., Lee K., Kim B., Oh S. J., Park J. T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1115 (2004)
- [31] Cotton Albert F., "Química Avanzada Inorganica", Ed. Limusa, 1999, U.S.A.
- [32] Novegil-Anleo F.J., García K.E. y Barrero C.A., *Revista Colombiana de Física* **35**, 2003, 279-282
- [33] Shackerfold James F., "Ciencias de Materiales para Ingenieros", 97-99, New York, Macmillan, 1988

- [34] Barron López, José Francisco, Tesis “Efectos de la interacción magnética en las partículas de ferrita de cobalto obtenidas por el método de sol-gel”, UNAM, México, 2007
- [35] <http://www.minerals.net/mineral/oxides/magnetit/magnetit.htm>
- [36] Evart Robert C., “Crystal Chemistry”, Cambridge University, 1964
- [37] <http://www.minerals.net/mineral/oxides/hematit/hematit.htm>
- [38] <http://www.galleries.com/minerals/oxides/hematite.htm>
- [39] Sherman David M. y Waite T. David, *American Mineralogist* Vol. **70**, 1985, 1262-1269
- [40] Mitra Subarna, Das Soumen, Mandal Kalyan, Chaudhuri Subhadra, *Nanotechnology* **18**, 2007, 1-9
- [41] Tang Jing, Myers Matt, Bosnick Ken A., y Brous Louis B., *J. Phys. Chem.B*, **107**, 2003, 7501-7506
- [42] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, “Chemistry of the Elements”, Pergamon Press, 1984, U. K.

A1. Rayos X

En 1895, Wilhelm Roentgen hizo la observación de que una radiación altamente penetrante de naturaleza desconocida se produce cuando electrones rápidos inciden sobre la materia. Estos *rayos X* tienen la propiedad de propagarse en línea recta, aun a través de un campo eléctrico o magnético, de atravesar fácilmente materias opacas, de hacer relucir sustancias fosforescentes y de impresionar placas fotográficas.

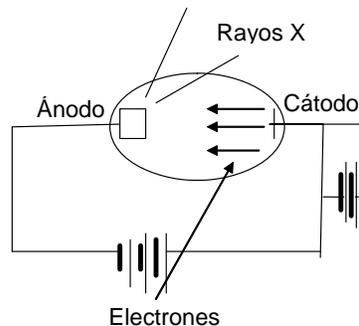


Figura A1. Diagrama de un tubo de rayos X.

En la figura 1, se muestra un tubo de rayos X. Un cátodo calentado por un filamento adyacente, por el que pasa una corriente eléctrica, produce una gran cantidad de electrones por emisión termoiónica. La alta diferencia de potencial V , existente entre el cátodo y un blanco metálico o ánodo metálico acelera los electrones. La superficie del ánodo forma un ángulo con el haz de electrones, y los rayos X que salen del ánodo atraviesan la parte superior del tubo.

La mayor parte de los electrones que inciden sobre el ánodo pierden su energía cinética en numerosos choques; sus energías se transforman en calor. (Este es el motivo por el que los ánodos en los tubos de rayos X son normalmente metales que tienen puntos de fusión muy elevados, y por el que normalmente se emplean eficaces sistemas de refrigeración) Algunos de los electrones pierden toda o la mayor parte de su energía en un solo choque con los átomos del ánodo; esta es la energía que es devuelta en forma de rayos X. La producción de rayos X es, por consiguiente, el fenómeno inverso del efecto fotoeléctrico. En lugar de que la energía del fotón se transforme en energía cinética del electrón, esta se transforma en energía de fotón.

Con fines de clasificación, la radiación electromagnética con longitud de onda comprendida en el intervalo de 10^{-11} a 10^{-8} m (0.1 a 100 Armstrong [A]) se considera actualmente como rayos X.

A1.1 Difracción de rayos X

Un cristal está formado por una distribución regular de átomos, cada uno de los cuales es capaz de dispersar cualquier onda electromagnética que incida sobre él. Un átomo en un campo eléctrico constante se polariza, ya que sus electrones cargados negativamente y sus núcleos con carga positiva experimentan fuerzas en sentido opuesto. Estas fuerzas son pequeñas y el resultado es una distribución de carga irregular equivalente a un dipolo eléctrico. En presencia del campo eléctrico alternó de una onda electromagnética de frecuencia ν , la polarización cambia de signo con la misma frecuencia de ν , y estas ondas secundarias se propagan en todas las direcciones, excepto a lo largo del eje del dipolo. En

terminología ondulatoria, las ondas secundarias tienen frentes de ondas esféricos en lugar de frentes de ondas planos como las ondas incidentes. El proceso de dispersión, por tanto, consiste en que un átomo absorbe ondas incidentes planas y emite ondas esféricas de la misma frecuencia. Existen dos tipos de dispersión, la coherente y la incoherente, las cuales dependen de si las relaciones de fase se mantengan en el tiempo y en el espacio, o no.

Un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersara en todas las direcciones dentro de el, pero, debido a la distribución regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente, mientras que en otras interferirán destructivamente. Se puede considerar que los átomos de un cristal pertenecen a grupos que definen familias de planos paralelos. Esta idea fue sugerida por W. L. Bragg en 1913.

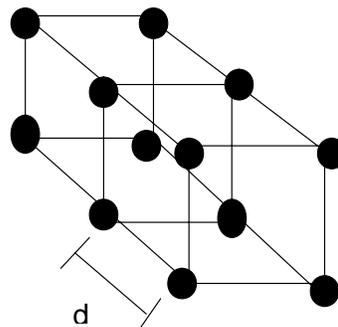


Figura A2. Esbozo de los planos de Bragg.

Las condiciones que debe cumplir la radiación que dispersan los átomos de un cristal para que haya interferencia constructiva se pueden obtener a partir de un diagrama como el de la figura 3.

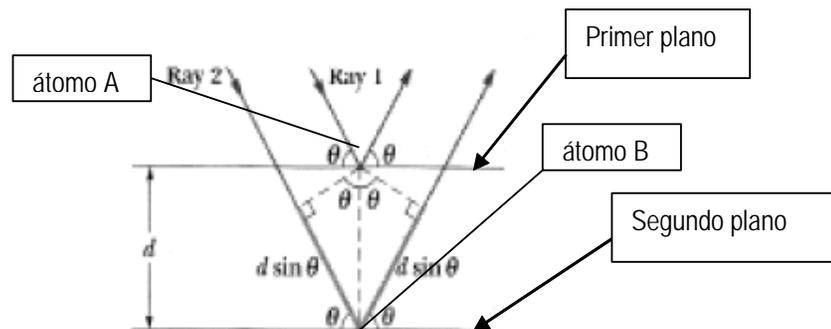


Figura A3. Dispersión de rayos X en un cristal cúbico.

Un haz de rayos X de longitud λ incide formando un ángulo θ con la superficie de un cristal que contiene una familia de planos de Bragg separados entre si por una distancia d . El haz llega a un átomo A en el primer plano y a un átomo B en el siguiente. Cada uno de ellos dispersa parte del haz en todas las direcciones del espacio. La interferencia constructiva tendrá lugar solamente entre aquellos rayos dispersos que sean paralelos y cuyos recorridos difieran exactamente en λ , 2λ , 3λ , etc. La diferencia de recorrido debe ser $n\lambda$, siendo n un número entero. Los únicos rayos dispersados por A y B en los que se cumple esto son los indicados por el rayo 1 y el rayo 2 en la Fig. 3. La primera condición en los rayos es que el ángulo común de dispersión sea igual al ángulo de incidencia θ del haz original. La segunda condición es que

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

ya que el rayo 2 debe recorrer la distancia $2d\sin\theta$ más que el rayo 1. El número n es el orden del haz dispersado. La ecuación (1) es conocida como *ley de Bragg*, así cuando se analiza un cristal con una orientación específica con radiación monocromática, se obtiene un espectro de reflexiones como función del ángulo θ . Si se usa el valor de θ , correspondiente al pico de reflexión y se conoce λ además, se puede calcular la distancia interplanar d de la familia de planos de Bragg que contribuyen al pico.

En el sólido cristalino existen diferentes "planos atómicos", identificados por 3 números (índices de Miller) que representan los cortes en los ejes (x,y,z) del cristal (en unidades del espaciado atómico o constante de la red). Los índices de Miller (h,k,l) para planos cristalográficos se obtienen de la intersección que forman los planos con los ejes coordenados, pero en este caso éstos son proporcionales no a los números que denotan la intersección, si no a sus recíprocos. Por lo tanto, los índices de Miller para los planos son los números enteros más pequeños que tengan la misma relación que estos recíprocos, en algunos casos, los índices son multiplicados o divididos por algún factor común para simplificarlos.

Una herramienta importante que es muy conocida, es la transformada espacial de Fourier, el empleo de ésta lleva a las ecuaciones de Maxwell a un nuevo espacio (recíproco), en el cual la solución de las mismas se simplifica, debido a que en dicho espacio, las ecuaciones diferenciales adquieren un carácter algebraico-vectorial.

Las ecuaciones de Maxwell que gobiernan a cualquier fenómeno electromagnético en el espacio real son:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E} &= -\partial_t \mathbf{B} \\ \nabla \cdot \mathbf{E} &= \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \partial_t \mathbf{E} \end{aligned} \quad (2)$$

Además de la ecuación de continuidad que está implícita:

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (3)$$

Al aplicar la transformada de Fourier para pasar de un espacio real al espacio recíproco tenemos las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{ik} \times \hat{\mathbf{E}} &= -\hat{\mathbf{B}}, \\ \mathbf{ik} \times \hat{\mathbf{B}} &= \frac{1}{c^2} \hat{\mathbf{E}} + \mu_0 \hat{\mathbf{J}} \\ \mathbf{ik} \cdot \hat{\mathbf{E}} &= \frac{\hat{\rho}}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\mathbf{ik} \cdot \hat{\mathbf{B}} = 0$$

Y la ecuación de continuidad pasa a ser:

$$\mathbf{ik} \cdot \hat{\mathbf{J}} + \dot{\hat{\rho}} = 0 \quad (5)$$

Bibliografía: Beiser Arthur, Conceptos de Física Moderna, Mc Graw-Hill, E.U.A. 1988, J. López-Bonilla, C. Mancilla-Flores, I. Miranda-Sánchez, ECUACIONES DE MAXWELL EN EL ESPACIO RECIPROCO, *The general Science Journal*, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica – Zacatenco Instituto Politécnico Nacional, México.

A2. Ecuaciones de Casimir

En el cálculo original realizado por Casimir, éste consideró el espacio entre un par de placas conductoras separadas una distancia a . En este caso, las ondas estacionarias son particularmente fáciles de calcular, ya que la componente transversal del campo eléctrico y la componente normal del campo magnético deben anularse en la superficie de un conductor. Asumiendo que las placas paralelas residen en el plano x-y, las ondas estacionarias son:

$$\psi_n(x, y, z, t) = e^{-i\omega_n t} e^{ik_x x + ik_y y} \sin(k_n z) \quad (6)$$

donde ψ aparece por la componente eléctrica del campo electromagnético, y, como simplificación, la polarización y las componentes magnéticas son despreciadas. Aquí, k_x y k_y son las componentes del vector de onda en direcciones paralelas a las placas, y

$$k_n = \frac{n\pi}{a} \quad (7)$$

es el vector de onda perpendicular a las mismas. Así pues, n es un número entero, que aparece debido a la ligadura de que ψ se anule en las placas metálicas. La energía para esta onda es

$$\omega_n = c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + \frac{n^2 \pi^2}{a^2}} \quad (8)$$

donde c es la velocidad de la luz. La energía del vacío es entonces la suma sobre todos los posibles modos de excitación

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar}{2} \cdot 2 \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} \sum_{n=1}^{\infty} A \omega_n \quad (9)$$

donde A es el área de las placas de metal, siendo un factor 2 introducido debido a las dos posibles polarizaciones de la onda. Esta expresión es claramente infinita, y para poder realizar el cálculo, es conveniente introducir un regulador. El regulador servirá para hacer que la expresión se vuelva finita, eliminándolo del cálculo en pasos posteriores. La versión regularizada de la función zeta de la energía por unidad de área en la placa es

$$\frac{\langle E(s) \rangle}{A} = \hbar \int \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2} \sum_{n=1}^{\infty} \omega_n |\omega_n|^{-s} \quad (10)$$

Al final del cálculo, el límite $s \rightarrow 0$ tendrá que ser tomado. Aquí s es simplemente un número complejo, y no debe ser confundido con variables así denotadas con anterioridad. Esta integral/suma es finita para s real y mayor que 3. La suma posee un polo en $s=3$, pero puede ser analíticamente extensible a $s=0$, donde la expresión es finita. Expadiendo esto, uno obtiene

$$\frac{\langle E(s) \rangle}{A} = \frac{\hbar c^{1-s}}{4\pi^2} \sum_n \int_0^{\infty} 2\pi q dq \left| q^2 + \frac{\pi^2 n^2}{a^2} \right|^{(1-s)/2} \quad (11)$$

donde las coordenadas polares $q^2 = k_x^2 + k_y^2$ son introducidas para transformar nuestra integral doble en una integral simple. La q es el Jacobiano, y el 2π proviene de la integración angular. Esta integral puede ser fácilmente calculada, resultando

$$\frac{\langle E(s) \rangle}{A} = -\frac{\hbar c^{1-s} \pi^{2-s}}{2a^{3-s}} \frac{1}{3-s} \sum_n |n|^{3-s} \quad (12)$$

Esta suma pueda ser interpretada como la función zeta de Riemann, de forma que

$$\frac{\langle E \rangle}{A} = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\langle E(s) \rangle}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{6a^3} \zeta(-3) \quad (13)$$

Sabiendo que $\zeta(-3) = 1/120$, se obtiene

$$\frac{\langle E \rangle}{A} = \frac{-\hbar c \pi^2}{3 \cdot 240 a^3} \quad (14)$$

La fuerza de Casimir por unidad de área F_c / A para placas ideales y perfectamente conductoras con vacío entre ambas es, por lo tanto

$$\frac{F_c}{A} = -\frac{d}{da} \frac{\langle E \rangle}{A} = -\frac{\hbar c \pi^2}{240 a^4} \quad (15)$$

Donde

\hbar (\hbar barra, \hbar) es la constante reducida de Planck,
 c es la velocidad de la luz,
 a es la distancia entre dos placas.

La fuerza es negativa, indicando pues el carácter atractivo de la misma: disminuyendo la distancia entre placas, la energía es reducida. La presencia de \hbar indica que la fuerza de Casimir por unidad de área F_c / A es muy pequeña, siendo su origen puramente inherente a la mecánica cuántica.

A3. Espectroscopía de absorción electrónica

La espectroscopia de absorción electrónica en la región UV-visible, es un método analítico sencillo por lo que es ampliamente usado. El principio de este método espectrocópico es la absorción de energía radiante (200-750 nm) por las sustancias. La longitud de onda de la luz absorbida proporciona información acerca de la naturaleza de la sustancia y de su concentración. Una curva coordinada de la absorción contra la longitud de onda es conocida como espectro de absorción y las regiones de mayor absorción son conocidas como bandas de absorción.

Varios términos de transmisión están relacionados para el pasó rectilíneo de la radiación homogénea a través de un medio plano, transparente de lados paralelos o a través de una celda que tiene ventanas de material semejante y conteniendo una solución homogénea.

En el esquema de la Figura 4, P_1 representa la energía de radiación incidente sobre la primera superficie del medio (por ejemplo la cara de una celda de absorción), P_0 que entra en la muestra de grosor b y concentración c , P que dejando la solución incide en la segunda superficie, y P_2 que dejando la segunda superficie pasa al medio.

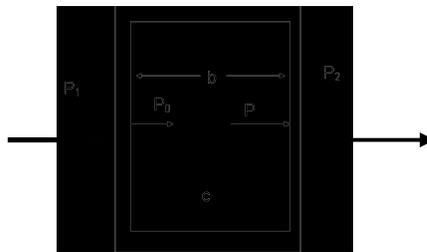


Figura A4. Paso de un rayo de radiación a través de una solución

Tenemos,

$$T_0 = P_2/P_1 = \text{Transmitancia}$$

$$T_i = P/P_0 = \text{Transmitancia interna}$$

$$A = \log_{10} P_0/P = \log_{10} 1/T_i$$

Los componentes esenciales de un espectrofotómetro son (1) una fuente de radiación, (2) un detector de radiación no absorbida, (3) un monocromador para el aislamiento de la banda espectral deseada de radiación, (4) una celda de absorción (si la muestra es gas o líquido), y (5) en muchos instrumentos, un fotómetro. La Figura A5 es un diagrama esquemático de la relación de sus componentes. S es una fuente; p, un prisma dispersor; O, una rejilla; C, una celda de absorción; E, una fotoemisión de la celda; y M, un amplificador con un metro.

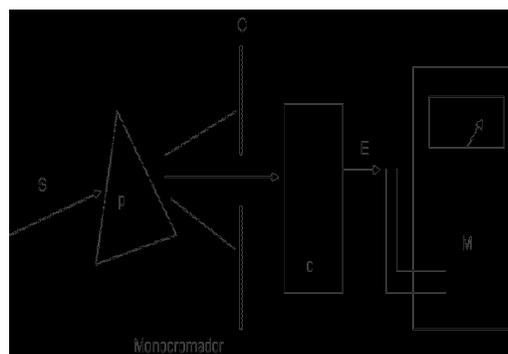


Figura A5. Componentes esenciales de un espectrofotómetro fotoeléctrico.

A3.1 Reflectancia difusa

La técnica de reflectancia difusa estudia la radiación reflejada por la muestra la cual puede ser especular o difusa. La reflectancia especular predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene valores altos de los coeficientes de absorción para la longitud de onda incidente; cuando la penetración de la radiación es muy pequeña en comparación con la longitud de onda y cuando las dimensiones de la superficie reflectante son mucho mayores que la longitud de onda. Por otro lado, la reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

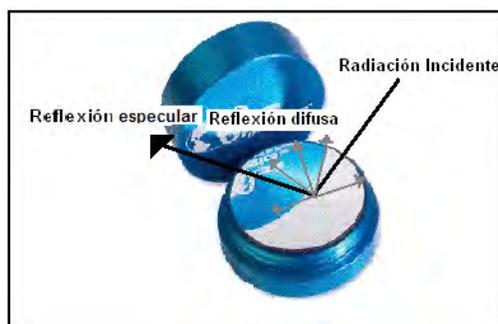


Figura A6. Reflectancia difusa y especular de acuerdo a la radiación incidente

Las medidas de la reflectancia, en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, por lo que es la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica con la teoría de Kubelka-Munk. Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación puede describirse en función de la constante de absorción k y de dispersión s .

Bibliografía: Clark George L., "The Encyclopedia of Spectroscopy", Reinhold Publishing Corporation, 1960, pág. 1 - 3.

A4. Espectroscopía de dispersión Raman

Cuando un rayo de radiación esencialmente monocromática es dispersado por una muestra y esta no absorbe a la longitud de onda del rayo, el espectro de la radiación dispersada incluye una línea a esta longitud de onda y también un número de líneas relativamente débiles (o bandas) a otras longitudes de onda. Estas líneas modificadas constituyen el espectro Raman de la muestra.

El origen del espectro Raman puede ser mejor entendido desde un punto de vista cuántico, en éste el rayo es considerado como una oleada de fotones. Estos, pueden colisionar con las moléculas de la muestra. Muchas de estas colisiones son elásticas; es decir, no hay cambio de energía y el único efecto es un cambio en la dirección de la trayectoria del fotón. Una pequeña porción de estas colisiones son inelásticas ya sea por que el fotón

proporciona energía a la molécula y la excita o bien si esta está excitada, el fotón toma energía de esta y la deja en su nivel más bajo.

En una colisión donde la energía es transferida de un fotón a una molécula, la molécula puede aceptar solo la cantidad de energía necesaria para realizar una transición del nivel más bajo de energía a un nivel de excitación permitido. El tipo de nivel de energía que más importa aquí es el nivel vibracional el cual depende de los movimientos vibracionales de los átomos en las moléculas.

Como la energía de un fotón es proporcional a su frecuencia, la diferencia entre las frecuencias del haz incidente y los fotones modificados, es proporcional a la energía vibracional tomada por la molécula. En la región espectral usada para la espectroscopia Raman las frecuencias no pueden ser medidas directamente, pero las longitudes pueden ser medidas. Entonces, la diferencia de frecuencias esta dada por:

$$\Delta U = c/\lambda_i - c/\lambda_R$$

Donde λ_i y λ_R representan las longitudes de onda del haz incidente y las líneas Raman, respectivamente, y c es la velocidad de la luz. En este caso es habitual que en lugar de usar la frecuencia (número de ondas por segundo) se utilice el número de onda (número de ondas por centímetro), este se obtiene dividiendo la frecuencia por la velocidad de la luz. Entonces,

$$\Delta\omega = \Delta U/c = 1/\lambda_i - 1/\lambda_R$$

La cantidad $\Delta\omega$, es conocida como desplazamiento Raman o frecuencia Raman y es independiente de la longitud de onda incidente.

El espectro Raman de una muestra, es el conjunto de $\Delta\omega$ valores observados y proporciona información acerca de los niveles de energía vibracional de las moléculas en la muestra.

Las ventajas de la espectroscopia Raman son:

1. El espectro Raman de un compuesto es relativamente un patrón de líneas, esto es más específico en otros que son anchos y difusos.
2. El intervalo completo de las frecuencias vibracionales puede ser cubierto con un instrumento.
3. El contenedor de la muestra (tubo Raman) esta hecho de cristal.
4. El agua es un buen disolvente, ya que el espectro Raman del agua es difuso y débil
5. La relación lineal entre la intensidad de las líneas Raman y la concentración, hace de los cálculos cuantitativos un análisis sencillo.
6. Integrar una porción del espectro Raman es relativamente fácil.

Para observar un espectro Raman, una muestra es iluminada esencialmente con radiación monocromática, y la luz reflejada en ángulos rectos es colectada en un espectrómetro para su análisis. El espectro obtenido mostrará a dispersión Rayleigh de líneas paralelas de la fuente con frecuencias inafectadas por la dispersión y un conjunto de líneas débiles a bajas frecuencias, cada una de las líneas paralelas es desplazada por una frecuencia correspondiente al modo de vibración de las moléculas de la muestra. Estas líneas desplazadas son las líneas Stokes del efecto Raman. Un pequeño conjunto de líneas débiles (las líneas anti-Stokes) son observadas con el mismo desplazamiento en frecuencia, que las líneas paralelas en la dirección opuesta.

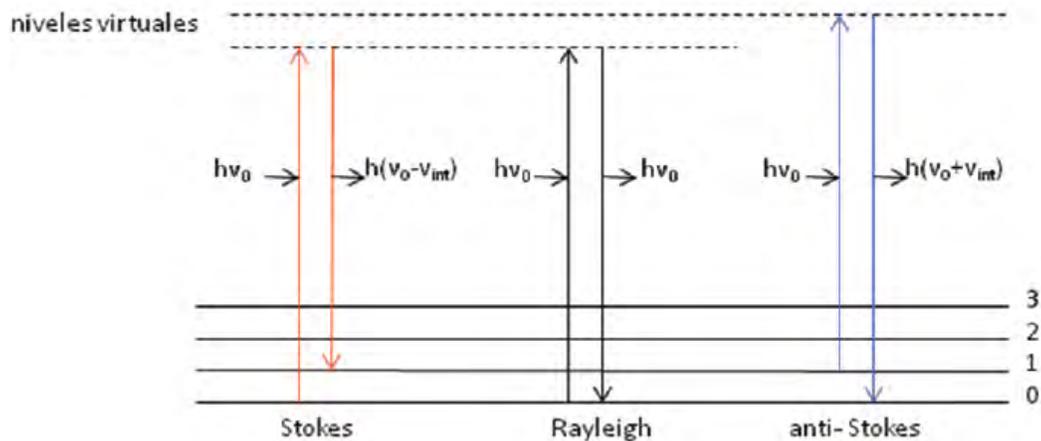


Figura A7. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética.

Bibliografía: Clark George L., "The Encyclopedia of Spectroscopy", Reinhold Publishing Corporation, 1960, pág. 675 - 676.

A5. Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) por sus siglas en inglés

Los microscopios electrónicos son instrumentos que utilizan un rayo de electrones altamente energéticos para examinar objetos a una escala muy fina. Este examen puede aportar los siguientes resultados:

- Topográfico: La superficie característica de un objeto o "como se ve"; la relación directa entre estas características y las propiedades del material.
- Morfológico: El tipo y forma de las partículas que componen al objeto; la relación entre esta estructura y sus propiedades.
- Composición: Los elementos y compuestos de los que el objeto se compone y la relativa cantidad de estos; la relación entre las propiedades del material y sus compuestos.
- Información Cristalográfica: Como los átomos están arreglados en el objeto y su relación directa entre este arreglo y las propiedades del objeto.

Los Microscopios de Electrones fueron desarrollados debido a las limitaciones de los Microscopios de Luz que están limitados por la física de la luz con una magnificación de 500x a 1000x y una resolución de 0.2 micrómetros. A principios de 1930, esta limitante teórica ha sido alcanzada y el deseo científico para ver los detalles finos de la estructura interior de células orgánicas. Esto requería una magnificación de 10,000x que no era posible con los Microscopios de Luz.

Los Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) fueron los primeros Microscopios Electrónicos en ser desarrollados y su funcionamiento es exactamente igual que los Microscopios de Transmisión de Luz, excepto que un rayo incidente de electrones es utilizado para "ver a través" de la muestra. Fueron desarrollados por Max Knoll y Ernst Ruska en Alemania en 1931.

Consiste fundamentalmente en un cañón de electrones, lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio; las demás son lentes electromagnéticas.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la imagen intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales. Estas son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos-X. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistencia del material. Los electrones Auger y los rayos-X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que utiliza la lente objetiva para formar la imagen de la muestra. Si en lugar de enfocar el plano-imagen enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos; este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción. La relación entre el experimento de difracción (espacio recíproco) y la estructura del cristal esta medida por una función del tipo transformada de Fourier.

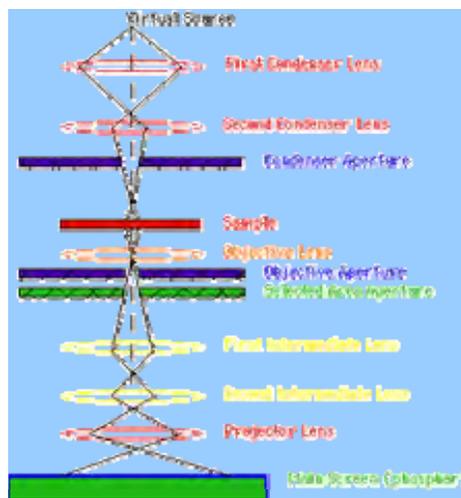


Figura A8. Esquema general de un Microscopio de Transmisión Electrónica.

Existe un microscopio electrónico cuya característica principal es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar que permite disminuir la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución. Por lo tanto a este se le llama de alta resolución. Para obtener las imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el pasó de varios haces difractados junto con el haz transmitido. Mientras mas grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de las muestra.

Bibliografía: <http://www.unl.edu/CMRAcfem/em.htm>, http://www.microscopy.ethz.ch/TEM_HRTEM.htm, Yacamán Jose Miguel, Reyes Jose, *Microscopia Electronica "Una visión del microcosmos"*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.

A6. Ferromagnetismo Nanoestructurado.

A6.1 Bases del Ferromagnetismo.

El valor del momento magnético de un cuerpo mide la fuerza del magnetismo existente. Cuando se forman cristales a partir de átomos con un momento magnético neto, como el hierro, pueden darse diferentes situaciones relacionadas con la forma en que se alinean los momentos magnéticos individuales. Si los momentos magnéticos se ordenan aleatoriamente entre sí, el cristal presenta un momento magnético neto diferente de cero y esta situación se llama paramagnetismo. Por otro lado, en un cristal ferromagnético, estos momentos apuntan en la misma dirección, por lo que el cristal tiene un momento magnético neto y se comporta como una barra magnética que origina un campo magnético exterior. Si se obtiene un cristal a partir de dos diferentes tipos de átomos, cada uno con un momento magnético de distinta fuerza, puede tener lugar el un acoplamiento de los dipolos magnéticos denominado ferrimagnetismo. En un material antiferromagnético, los momentos se ordenan en un esquema antiparalelo; es decir, opuestos entres sí, y por lo tanto el material no tiene un momento magnético neto.

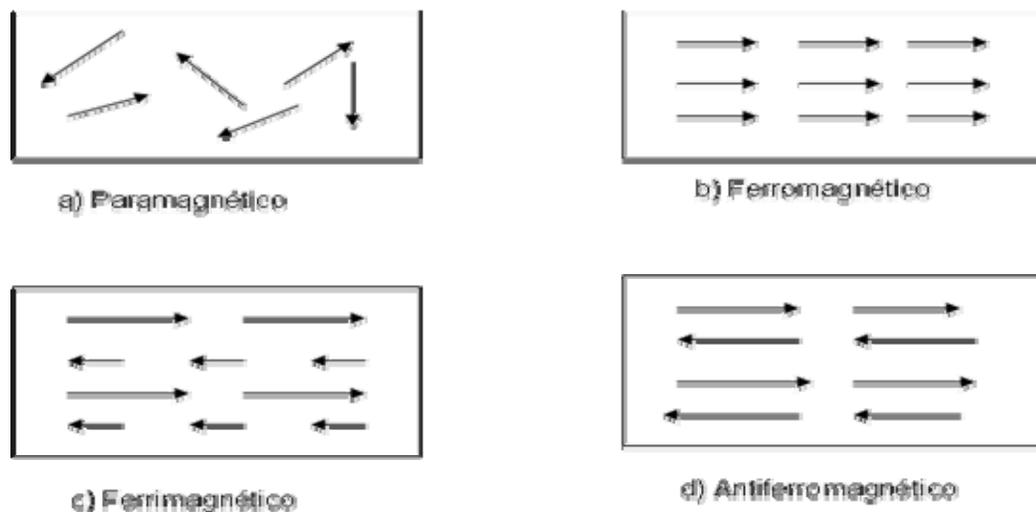


Figura A9. Representación de los diferentes tipos de ordenamientos de los momentos magnéticos de los átomos individuales que constituyen los materiales paramagnéticos (a), ferromagnéticos (b), ferrimagnéticos (c) y antiferromagnéticos (d).

La magnetización M de una muestra voluminosa se define como el momento magnético total por unidad de volumen. La magnetización aumenta fuertemente a la temperatura de Curie, T_c , que corresponde a la temperatura a la que la muestra se hace ferromagnética, y el aumento de la magnetización continua cuando disminuye la temperatura por debajo de T_c . La susceptibilidad X de una muestra se define como la relación entre la magnetización a una temperatura dada y el campo aplicado H ; esto es, $X = M/H$.

La Figura 10, muestra la curva de magnetización para un material ferromagnético, que corresponde a un gráfico de la magnetización M , total de una muestra frente al campo de CD aplicado, de fuerza H . Inicialmente, a medida que aumenta H , M también aumenta hasta alcanzar el punto de saturación M_s . Entonces, cuando H comienza a disminuir por debajo del punto de saturación, M no lo hace en la misma proporción que antes, sino a valores correspondientes a una curva superior. Esto se llama *histéresis*, que se produce por que los dominios que se alinean con un incremento del campo no vuelven a su orientación original si el campo es menor. Cuando el campo aplicado H regresa al valor

cero, el imán aún presenta magnetización, denominada magnetización remanente M_r . Para eliminar la magnetización remanente se debe aplicar un campo H_c en el sentido contrario al campo inicialmente aplicado. Este campo, llamado *campo coercitivo*, hace que los dominios roten nuevamente a sus posiciones iniciales. Las propiedades de la curva de magnetización de un material ferromagnético tienen una fuerte incidencia sobre el uso de los materiales magnéticos y hay un buen número de investigaciones sobre el diseño de imanes permanentes con curvas de magnetización de formas diferentes.

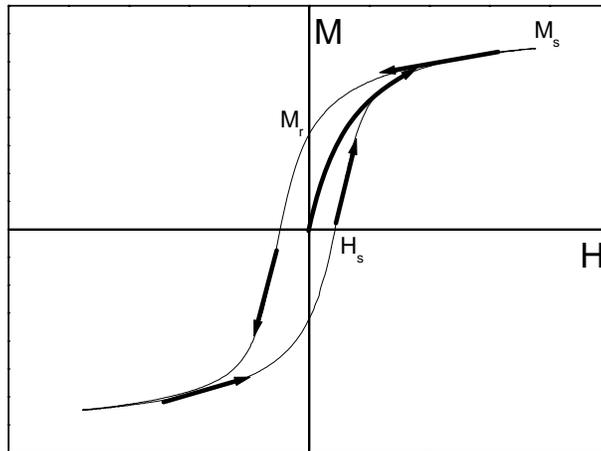


Figura A10. Curva de Magnetización para un Material Ferromagnético.

A6.2 Efecto de la nanoestructuración desordenada en las propiedades magnéticas.

Los imanes usados en los transformadores y en la maquinaria eléctrica rotatoria son sometidos a campos magnéticos de CA rápidamente cambiantes. La temperatura aumenta debido al calentamiento por fricción de los dominios, que continuamente varían su orientación. En estas aplicaciones, para minimizar el área encerrada, es necesario que haya campos coercitivos pequeños o iguales a cero. Tales imanes se llaman “materiales magnéticos blandos”. Por otra parte, en el caso de imanes permanentes usados en sistemas de campo alto, es necesario que hayan fuerzas coercitivas grandes, donde es preferible que el lazo de histéresis sea lo más ancho posible. Tales imanes se llaman “imanes duros”.

A6.3 Dinámica de los nanoimanes.

El estudio de materiales magnéticos, que a veces se llama *magnetismo mesoscópico*, particularmente de películas hechas de nanoimanes, esta impulsado por el deseo de incrementar la capacidad de almacenamiento de los dispositivos magnéticos, como los discos duros de las computadoras. La información básica sobre el mecanismo de almacenamiento implica el alineamiento de la magnetización en una dirección de una región muy pequeña de la cinta magnética, llamada *byte*. Una dificultad que surge cuando los bits son menores a 10 nm de tamaño, consiste en que el vector magnetización puede reorientarse por vibraciones térmicas aleatorias, con el consiguiente borrado de memoria. Una solución a esto se basa en el uso de granos nanométricos con mayores magnetizaciones de saturación y por lo tanto, con interacciones más fuertes entre los granos.

A6.4 Superparamagnetismo

La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, o sea, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud. Es decir, una partícula muy pequeña tendría una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (también conocido como eje fácil).

En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición τ_m de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si $\tau_m \gg \tau$ la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau \gg \tau_m$, la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina bloqueado. La temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo T_B y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$, esta asociada a la barrera de energía, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un dado tamaño, T_B disminuye con el incremento de tiempo característico de medición.

El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, o sea, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más partículas van entrando en el régimen superparamagnético.

Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico τ de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede "saltar" de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontraría en el régimen superparamagnético. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja, la escala temporal τ se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen "congelados", sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema.

Al trabajar con un sistema magnético para mantener informaciones, el límite de miniaturización está básicamente dado por el límite superparamagnético. Es decir, si una partícula magnética es muy pequeña, ésta no conseguiría permanecer estable (guardar un bit de información) por mucho tiempo, pues la activación térmica se encargaría de sacarlo de ese estado, al buscar aumentar la entropía del sistema.

A6.5 Ferrofluidos.

Los ferrofluidos, también llamados magnetofluidos, son coloides formados por partículas magnéticas de unos 10 nm, recubiertas con un surfactante para prevenir la agregación y suspendidas en un líquido como puede ser el aceite de transformador o el queroseno. Cuando se aplica un campo magnético de CD, las magnetizaciones de las nanopartículas individuales se alinean en la dirección del campo y el fluido adquiere una magnetización neta.

Los ferrofluidos tienen propiedades interesantes, como las ópticas anisotrópicas dependientes del campo magnético. La formación de cadenas en las películas de ferrofluidos, cuando se aplica un campo magnético de CD, hace que el fluido sea óptimamente anisotrópico. Los ferrofluidos también pueden formar rejillas de difracción regulables por un campo magnético.

En la actualidad, los ferrofluidos tienen un amplio número de aplicaciones comerciales. Se emplean para sellar discos duros de computadoras para excluir los contaminantes y para sellar al vacío, piezas tipo huso con movimientos a gran velocidad.

Bibliografía: P. Poole Jr. C. y J. Owens Frank, Introducción a la Nanotecnología, Ed. Reverté, Edición en Español 2007, Pag. 179-209

A7. Tarjetas Cristalográficas.

Estas son las tarjetas cristalográficas utilizadas en la realización de las tesis para la identificación de los compuestos obtenidos.

