



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estudio espectroscópico, magnético y estructural de  
nanopartículas semiconductoras de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .**

**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:**

**Darío Rigoberto Rivera Calzadilla**



**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.

## **Agradecimientos**

A la Dra. América R. Vázquez Olmos, por su paciencia, el gran apoyo que me brindó desde que la conocí, por la enseñanza y por haber heredado un corazón tan grande para ayudarme a realizar esto, lo cual estoy seguro que sin ella no hubiera sido posible, mil gracias.

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

Agradezco el apoyo a proyecto Conacyt 124407 (Red de Nanociencias y Nanotecnología).

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

Al Dr. Roberto Sato Berrú por asesorarme en la utilización del equipo Raman y por sus sugerencias y comentarios.

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.

A ti Papá, gracias por tu apoyo a pesar de de los problemas que nos separan, por el apoyo económico que me brindaste todo este tiempo y por estar siempre pendiente de mis necesidades MIL GRACIAS PAPÁ.

A ti Mamá, por tu enorme cariño, apoyó, consejos y educación. Porque aunque te es difícil expresármelo, se que siempre estarás orgullosa de mi, porque de ti aprendí que la paciencia y humildad son una de las mejores virtudes de un ser humano.

A mis hermanos, Cristian, Areli, Erica, Cruz, Efren, Cuauhtémoc y Miguel por que se que están orgullosos de mi, por todos los momentos buenos y malos que hemos

pasado como hermanos, de los que hemos aprendido, y estar siempre ahí, juntos, ayudándonos.

A Marlen, gracias por estar conmigo en momentos muy difíciles de mi vida, por brindarme tu apoyo, por los consejos que me diste, gracias por este tiempo tan maravilloso que pasamos juntos, por toda tu comprensión gracias.

A ti Juan Carlos, gracias por dejarme ser como un hermano para ti, por los momentos maravillosos que pasamos como amigos durante la licenciatura, por tu apoyo, por aconsejarme, gracias amigo.

A mis grandes amigos de la facultad Raúl, Gibran, José Luis, Analyn, Erika, Israel, y Mariana por todos los momentos inolvidables vividos y por su apoyo, gracias amigos.

### **Dedicatorias.**

A mis papas Ángela y Felipe, por que esperaron con paciencia ver realizado el sueño de tener a un profesionista en la familia, después de grandes dificultades familiares y económicas. Por que se que siempre estarán orgullosos de mi.

Para las personas que me gustaría estuvieran para ver realizado esto:

A ti abuelita Aurelia, por que fuiste como una segunda mamá para mí. Donde quiera que te encuentres te dedico este logro en mi vida.

Índice de Tablas y Figuras	VI
Abreviatura	X
Presentación	1
<b>1</b> Introducción	<b>3</b>
<b>1.1</b> Materiales nanoestructurados	<b>3</b>
<b>1.2</b> Síntesis de materiales nanoestructurados	<b>5</b>
<b>1.2.1</b> Mecanosíntesis	<b>5</b>
<b>1.3</b> Espintrónica	<b>6</b>
<b>1.3.1</b> semiconductores magnéticos diluidos (SMD)	<b>7</b>
<b>1.4</b> óxido de Indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )	<b>8</b>
<b>2</b> Objetivos	<b>11</b>
<b>3</b> Parte Experimental	<b>12</b>
<b>3.1</b> Reactivos	<b>12</b>
<b>3.2</b> Métodos de síntesis	<b>12</b>
<b>3.2.1</b> Nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3$	<b>12</b>
<b>3.2.2</b> Nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3$ dopadas con 0.5% y 5% en peso de Hierro (II) o Hierro (III)	<b>13</b>
<b>3.3</b> Técnicas de caracterización	<b>14</b>
<b>3.3.1</b> Difracción de rayos-X	<b>14</b>
<b>3.3.2</b> Microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	<b>16</b>
<b>3.3.3</b> Espectroscopia de absorción óptica	<b>19</b>
<b>3.3.4</b> Espectroscopia infrarroja	<b>22</b>
<b>3.3.5</b> Espectroscopia Raman	<b>22</b>
<b>3.3.6</b> Análisis magnético	<b>24</b>
<b>4</b> Resultados y discusión	<b>27</b>
<b>4.1</b> Características por difracción de rayos-X en polvo	<b>27</b>
<b>4.1.1</b> Óxido de Indio	<b>27</b>
<b>4.1.2</b> Óxido de Indio dopado con Hierro	<b>28</b>
<b>4.2</b> Caracterización por espectroscopia de absorción óptica (UV-visible)	<b>31</b>
<b>4.3</b> Espectroscopia IR	<b>32</b>

<b>4.4</b>	<b>Espectroscopía Raman</b>	<b>34</b>
<b>4.5</b>	<b>Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución HR-TEM</b>	<b>37</b>
<b>4.6</b>	<b>Análisis magnético</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>42</b>
<b>Apéndice A</b>		<b>46</b>
<b>A1.</b>	<b>Reflectancia difusa (teoría de Kubelka-Munk)</b>	<b>46</b>
<b>A2.</b>	<b>Teoría de la dispersión Raman</b>	<b>50</b>
<b>A3.</b>	<b>Difracción de rayos-X y estructura cristalina</b>	<b>57</b>
<b>A4.</b>	<b>Coherencia temporal y monocromaticidad</b>	<b>62</b>
<b>A5.</b>	<b>Experimento de Young</b>	<b>66</b>
<b>A6.</b>	<b>Coherencia espacial</b>	<b>68</b>
<b>A7.</b>	<b>Estructura cristalina</b>	<b>69</b>
<b>A8.</b>	<b>Microscopia electrónica de alta resolución (HR-TEM)</b>	<b>74</b>
<b>Apéndice B</b>		
<b>B1.</b>	<b>Fundamentos teóricos de la espectroscopia infrarroja</b>	<b>82</b>
<b>B2.</b>	<b>El espectro infrarrojo</b>	<b>87</b>
<b>B3.</b>	<b>El ancho de los picos</b>	<b>88</b>
<b>B4.</b>	<b>Ensanchamiento natural</b>	<b>88</b>
<b>Apéndice C</b>		<b>90</b>
<b>C1.</b>	<b>Magnetismo</b>	
<b>Apéndice D</b>		
<b>D1.</b>	<b>Tarjetas cristalográficas</b>	<b>95</b>

# Índice de tablas y figuras

**Tabla 1.** Cantidades en gramos de las sales metálicas de hierro(II) y hierro(III) empleadas en las síntesis de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas.

**Tabla 2.** . Diámetros promedio calculados para todos los sistemas nanoestructurados obtenidos.

**Tabla 3.** *Band gap* indirecto en eV, para todos los sistemas nanoestructurados obtenidos.

**Tabla 4.** Vibraciones In-O para todas las nanoestructuras obtenidas.

**Figura 1.** Esquema en donde se presentan las formas, número de átomos y tamaños de diferentes sistemas.

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

**Figura 3.** Estructura cristalina bcc del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

**Figura 4.** Difractómetro *Siemens* D5000.

**Figura 5.** Interacción de un haz de electrones con una lamina delgada

**Figura 6.** Microscópio analítico FasTEM JEOL 2010

**Figura 7.** Luz atravesando una muestra de longitud  $l$ .

**Figura 8.** Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000

**Figura 9.** Espectrofotómetro Raman Dispersivo Nicolet Almega XR

**Figura 10.** Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600

**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos-X en polvo de hidróxido de indio obtenido por mecano-síntesis a temperatura ambiente

**Figura 12.** Patrón de DRX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecano-síntesis y después de calentar a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hr.

**Figura 13.** Patrón de DRX en polvo de nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecano-síntesis dopados al 0.5% y 5 % en Fe (II), a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

**Figura 14.** Patrón de DRX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados con 5 % y 0.5 % en peso de Fe (III).

**Figura 15.** Espectros de absorción electrónica UV-Visible (izquierda) y gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs E (eV) (derecha).

**Figura 16.** Espectros de IR de todas las nanoestructuras obtenidas (izquierda) y acercamiento de la región en donde aparecen las vibraciones In-O para el óxido de indio en fase cúbica (derecha).

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

**Figura 18.** Espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , obtenido con una potencia láser del 100%.

**Figura 19.** Imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecano-síntesis a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 20.** Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden al  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fase cúbica (JCPDS 88-2160).

**Figura 21.** Imágenes obtenidas por (HR-TEM) de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con Fe(III) obtenidas por mecano-síntesis a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

**Figura 22.** Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con Fe (III) y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden con los informados para  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS 88-2160).

**Figura A2.1.** Interacción de la radiación con la estructura molecular de la materia.

**Figura A2.2.** Ejemplo; molécula diatómica A-B y desplazamiento vibracional.

**Figura A2.3.** Polarizabilidad de A-B como una función del desplazamiento vibracional a través del equilibrio.

**Figura A2.4.** Energía vibracional.

**Figura A2.5.** Conservación de energía para la dispersión Raman (corrimiento Stokes).

**Figura A3.1.** Esquema de Young para observar la interferencia.

**Figura A3.2.** Interferencia en el infinito.

**Figura A3.3.** Interferencia de ondas, distribución resultante.

**Figura A3.4.** Difracción de rayos-X por una red cristalina.

**Figura A4.1.** Longitud de onda de coherencia finita (izquierda) y longitud de onda de coherencia infinita.

**Figura A4.2.** Superposición parcial de dos paquetes de onda.

**Figura A5.1.** Interferencia de dos ondas esféricas.

**Figura A7.1.** Red plana.

**Figura A7.2.** Red espacial.

**Figura A7.3.** Parámetros cristalográficos.

**Tabla A7.1.** Sistemas cristalinos.

**Figura A7.4.** Redes de Bravías.

**Figura A7.5.** Redes de Bravías.

**Figura A7.6.** Red bidimensional mostrando distintas familias de planos reticulares.

**Figura A8. 1.** Esquema de un TEM.

**Figura A8.2.** Imagen TEM.

**Figura A8.3.** Difracción de electrones de un cristalito de MgO (estructura cúbica centrada en las caras tipo NaCl) desde tres direcciones diferentes.

**Figura A8.4** Foto TEM mostrando dislocaciones en GaAs.

**Figura B1.1.** Absorción y emisión entre dos estados  $m$  y  $n$ .

**Figura C1.1.** Curva  $B$  contra  $H$  para un material ferromagnético.

**Figura C1.2.** Curva de histéresis.

## **Abreviaturas**

**OAc:** anión acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

**Nps:** Nanopartículas.

**Bulk:** Estado másico.

**p.f.:** Punto de fusión.

**TEM:** Microscopía de Transmisión Electrónica.

**XRD:** Difracción de rayos-X.

**FTIR:** Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier.

**VSM:** Magnetometría de Muestra Vibrante.

**IR:** Espectroscopía Infrarroja.

**HR-TEM:** Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución.

**T.A.:** Temperatura Ambiente.

**UV-Vis:** Ultravioleta-visible.

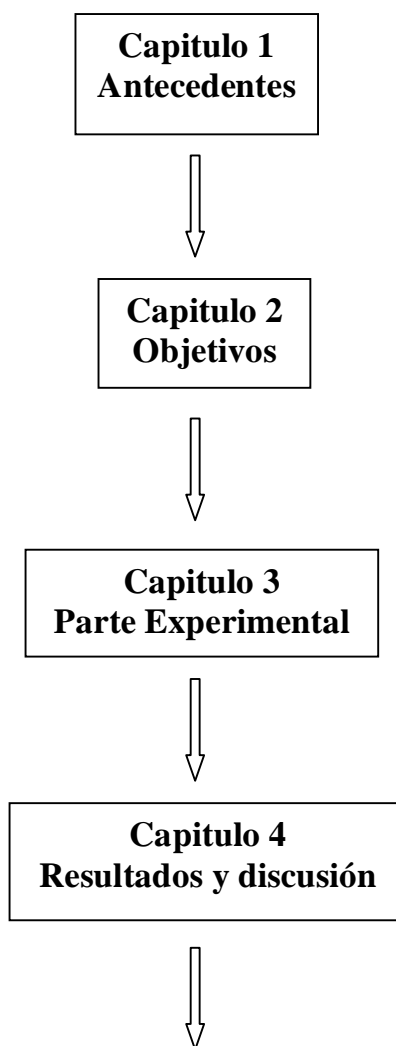
# **PRESENTACIÓN**

---

Los semiconductores magnéticos diluidos son materiales formados por un semiconductor no magnético, en donde algunos de los cationes que lo constituyen han sido sustituidos aleatoriamente por cationes magnéticos.

En este sentido, el óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) es un buen candidato para la síntesis de dichos materiales, ya que es un semiconductor no magnético de *band gap* amplio (3.7 eV). En esta tesis se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas (con diámetro promedio de 11 nm) de óxido de indio y de óxido de indio dopadas con hierro. Las nanoestructuras fueron caracterizadas por diferentes técnicas espectroscópicas, microscopía de transmisión electrónica de alta resolución y se obtuvieron sus curvas de histéresis magnética a temperatura ambiente. Dichas nanoestructuras fueron obtenidas por un método libre de disolventes, por lo que se considera amigable con el medio ambiente, además de ser un método sencillo y de bajo costo.

La tesis consta de 5 capítulos, organizados de la siguiente manera:



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



**4.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa (absorción UV-visible)**



**4.3 Espectroscopía IR**



**4.4 Espectroscopía Raman**



**4.5 Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución HR-TEM**



**5 Conclusiones**



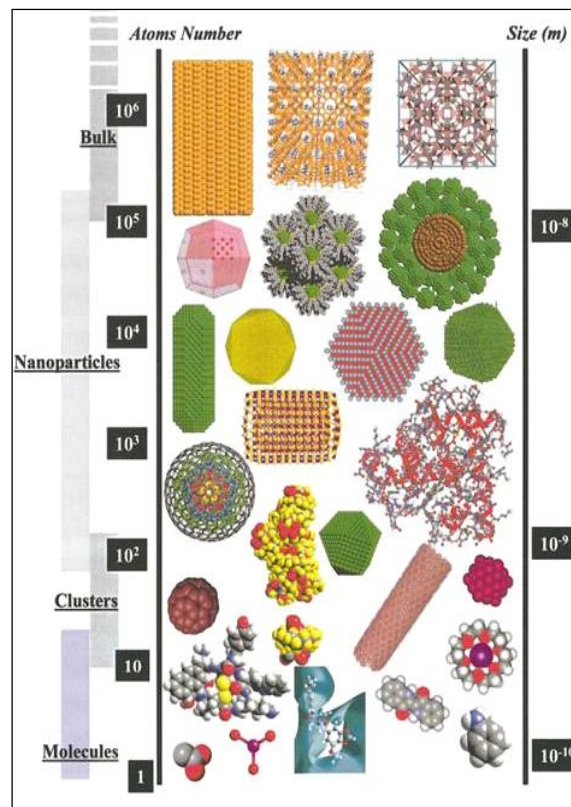
**Bibliografía**



**Apéndices**

## 1.1 Materiales nanoestructurados

Los materiales en donde al menos una de sus tres dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nanómetros, son considerados nanoestructurados. Estos materiales adoptan formas diferentes a las que presentan en estado másico (*bulk*), ya que adoptan diferentes configuraciones mínimas locales, que corresponden a una gran variedad de estructuras (Figura 1)<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.** Esquema 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  $10^5$ <sup>[1]</sup>

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 áreas como la catálisis, la conversión de energía solar, la biomedicina, el almacenamiento de información y en nano electrónica, [2-17] por mencionar solo algunas.

La disminución del tamaño se refleja principalmente en:

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

En el año 2000, Efros y Rosen [18] llevaron a cabo una clasificación de los materiales semiconductores nanoestructurados, de acuerdo a sus dimensiones y a su correspondiente radio de Bohr. Cuando el radio de un material (**a**), se aproxima al radio de Bohr (**a<sub>B</sub>**), aparecen regiones bien definidas las cuales podemos dividir en tres grupos:

1. régimen de confinamiento intenso (**a < a<sub>B</sub>**)
2. régimen de confinamiento intermedio (**a ≈ a<sub>B</sub>**)
3. régimen de confinamiento débil (**a > a<sub>B</sub>**)

El radio de Bohr para el primer estado excitado, se define de la siguiente manera:

$$a_B = \frac{\hbar^2 \kappa}{\mu e^2} \quad (1)$$

Donde:

$\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$

$\kappa$  es la constante dieléctrica del material

$\mu$  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 opuesta generada en el estado basal.

El trabajo de Efros y Rosen resulta muy importante, ya que es la primera vez que se trata de clasificar a los materiales nanoestructurados, empleando parámetros físicos que dependen de cada material.

## **1.2 Síntesis de materiales nanoestructurados**

Existen dos aproximaciones para la generación de objetos manométricos, conocidas como “top-down” y “bottom-up”. La primera como su nombre lo indica, es la fragmentación por métodos físicos, de objetos macroscópicos hasta llegar a objetos manométricos, mientras que la segunda se refiere al ensamblado ó autoensamblado de bloques atómicos ó moleculares, para construir objetos manométricos. Esta última involucra los métodos de obtención conocidos como sol-gel, coloidal, hidrotérmicos y la mecano-síntesis, que fue el método de síntesis empleado durante la realización de esta tesis.

### **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.<sup>[19]</sup> 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. El método de activación mecanoquímica consistente básicamente, en la molienda enérgica y continuada de los reactivos de partida en estado sólido. Se ha comprobado que la activación mecanoquímica de sólidos cambia su reactividad debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo cual repercute en la disminución de las energías de activación para que se lleven a cabo algunas reacciones químicas. La acción mecánica que se ejerce sobre los reactivos, permite llevar a cabo una verdadera reacción química (mecanosíntesis) que permite obtener nuevos compuestos, con dimensiones nanométricas.

En general, la energía mecánica que se aporta a los reactivos en estado sólido puede acumularse en la deformación plástica de los cristales, produciendo defectos



cristalinos, que en consecuencia, producen regiones de especial reactividad química que facilitan el desarrollo de los procesos en fase sólida. Según el sistema y las condiciones de activación, pueden producirse reacciones en fase sólida durante el tratamiento mecánico a temperatura ambiente y/o pueden generarse cambios estructurales, reduciéndose la temperatura necesaria para que se lleven a cabo ciertas reacciones. Este método presenta ciertas ventajas sobre otros métodos químicos empleados comúnmente en la síntesis de materiales nanoestructurados, como son: la estabilización de fases que por otros métodos resultarían meta-estables, las reacciones son químicamente limpias, dependiendo de la concentración de los reactivos de partida es posible obtener compuestos con un tamaño de partícula controlado, se obtienen buenos rendimientos de los productos y al no emplear disolventes durante la síntesis, se reducen los costos y posible contaminación posterior.

### **1.3 Espintrónica**

La espín-electrónica, también conocida como espintrónica ó magnetoelectrónica, es un campo relativamente nuevo, que combina elementos de magnetismo en pequeña escala con materiales semiconductores empleados comúnmente en electrónica. En dichos sistemas, dos grados de libertad; la carga y el espín, están estrechamente ligados y son utilizados simultáneamente para crear nuevas funciones <sup>[19-24]</sup>. En la electrónica tradicional, los espines de los electrones se encuentran orientados al azar y no participan en la operación de un dispositivo. La novedad de los dispositivos espintrónicos es que las corrientes están formadas por espines polarizados y éstos son empleados para controlar el flujo de corriente y/o el almacenamiento de datos.

La espín-electrónica, nace a finales de los años ochenta, con el descubrimiento del efecto de magnetorresistencia gigante <sup>[25]</sup>. La resistencia mide la oposición de un material al flujo de una corriente eléctrica, el efecto gigante ocurre cuando un campo magnético se emplea para alinear los espines de los electrones en el material, induciendo un gran cambio en su resistencia. Desde la perspectiva de la memoria magnética, la importancia de la espintrónica está asociada a la posibilidad de variar la imanación con corrientes eléctricas y la de producir una polarización de espín de la corriente, como consecuencia de la imanación.

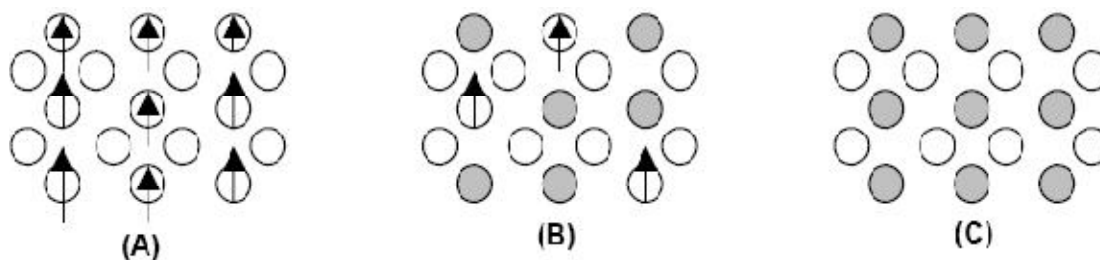
En las computadoras, la memoria magnética coexiste con la memoria rápida de los semiconductores. La memoria almacenada en el disco duro es magnética y por lo tanto, permanece con el dispositivo desconectado del suministro. Mientras la computadora funciona, se utiliza la memoria de semiconductores que trabajan como transistores MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) los cuales tienen la capacidad de presentar dos estados, conductor y aislante, que se asocian a los dos dígitos binarios 0 y 1<sup>[26]</sup>. La memoria semiconductor es rápida pero volátil ya que se borra al detenerse el suministro de energía. La transferencia de información entre ambos sistemas y todo lo que implica la coexistencia de dos tecnologías tan distintas podría desaparecer si contáramos con semiconductores magnéticos. Los átomos de cierto volumen de la red semiconductor se encontrarían imanados según una dirección fija y los electrones de conducción de esa región polarizarían su espín por interacción con el momento magnético de los átomos. Cuando se generara la corriente eléctrica, la medida de su polarización de espín nos informaría del estado de imanación de esos átomos. La lectura y la escritura podrían hacerse mediante los electrones de conducción y el papel de los *bits* actuales lo harían los grupos de átomos de la red<sup>[27]</sup>. Estos principios generales han potenciado un creciente interés por la búsqueda de semiconductores magnéticos.

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

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

- a)** aleaciones metálicas ferromagnéticas
- b)** obtención de películas multicapa formadas por secuencias sucesivas de una película de un semiconductor no magnético, seguida de una película de un material ferromagnético. La investigación alrededor de estos materiales, está enfocada en cómo elegir una buena combinación de películas, cómo mantener el comportamiento ferromagnético dentro del semiconductor a temperatura ambiente y cómo hacer más eficiente la inyección de espines y mantener las corrientes de espines polarizados a través de las uniones de diferentes materiales semiconductores.
- c)** Semiconductores magnéticos diluidos (SMD). También conocidos como semiconductores semimagnéticos<sup>[28]</sup> (figura 2), son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que los componen son reemplazados

aleatoriamente por cationes de metales de transición (V, Ti, Fe, Ni, Mn, Co, Cr y Cu) ó bien, por cationes de tierras raras (Eu, Gd, Er) <sup>[29-37]</sup>. La característica más importante de estos materiales es que los estados de magnetización influyen en las propiedades electrónicas y viceversa, a través de una interacción de intercambio de los espines entre los momentos magnéticos locales y los acarreadores de carga del semiconductor (huecos ó electrones). Estos materiales han sido estudiados principalmente en semiconductores III-V como son el arseniuro de galio (GaAs) y el arseniuro de indio (InAs) y más recientemente, sobre óxidos semiconductores como son el óxido de cinc (ZnO), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>), óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O), óxido cúprico (CuO), óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

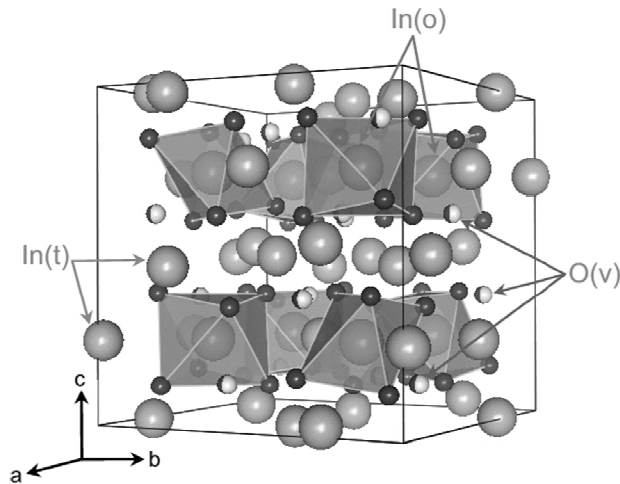


**Figura 2.** Tres tipos de semiconductores,

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

## 1.4 Óxido de indio In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El óxido de indio es un material semiconductor intrínseco tipo n, transparente, con una energía de brecha prohibida ó *band gap* de  $E_g = 3.6-3.75$  eV <sup>[38]</sup> y un radio de Bohr de 2.14-2.4 nm <sup>[39, 40]</sup>. Se emplea principalmente en la fabricación de celdas solares, en diodos emisores de luz, en la fabricación de pantallas planas, en la detección ultra sensible de gases (NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>) y en la fabricación de dispositivos de cristal líquido <sup>[41-46]</sup>. La fase más estable del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una arreglo cristalino cúbico centrado (ver apéndice) en el cuerpo tipo bixbiyita (MnFeO<sub>3</sub>), con parámetros de red  $a = 10.118$  Å <sup>[47]</sup>. Como se puede ver en su estructura cristalina (figura 3),



**Figura 3.** Estructura cristalina bcc del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

El In (III) ocupa posiciones octaédricas y tetraédricas, mientras que los aniones  $\text{O}^{2-}$ , pueden generar vacancias, representadas por círculos semillenos. Dicha versatilidad estructural puede ser aprovechada en el dopado de este material, ya que al poseer dos sitios de coordinación diferentes, el catión transicional tenderá a adoptar alguno de estos sitios, sustituyendo al In(III), y no a formar cúmulos aislados. Por otro lado, propiedades tales como conductividad, movilidad y concentración de acarreadores del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , pudieran favorecer la inducción del magnetismo.

En 2004 <sup>[48, 49]</sup> se informó por primera vez sobre el estudio de las propiedades magnéticas del  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con cationes metálicos transicionales.

El comportamiento ferromagnético en el óxido de indio ó muestras que pertenecen a la serie  $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$  y  $\text{In}_{2-2x}\text{M}_x\text{Sn}_x\text{O}_3$  siendo M un metal de transición (como Cr, Mn, Fe, Co y Ni), es un fenómeno del que recientemente ha habido muchos informes teóricos y experimentales. Aunque se sabe que las propiedades ferromagnéticas de las nanoestructuras dependen de la naturaleza del compuesto y/o del proceso de síntesis, por lo que de alguna manera se cree que el ferromagnetismo está asociado a las vacancias de oxígeno presentes en el compuesto nanométrico. Sin embargo, el origen exacto del ferromagnetismo sigue sin explicación <sup>[50-53]</sup>.

Se ha informado que el óxido de indio es capaz de adoptar diversas nanoestructuras como son: nanotubos, nanoesferas, nanocintas, nanofibras y nanopartículas. Entre los métodos de síntesis más empleadas se encuentran los siguientes: descarga de arco, irradiación por microondas, oxidación de cristales de  $\text{In}_2\text{S}_3$  bajo diferentes

presiones y ambientes, deposición en base a pulso láser, descomposición térmica, hidrólisis térmica, micro-emulsión, procesos cerámicos, ablación laser, síntesis en medio acuoso, hidrólisis térmica y oxidación por evaporación térmica <sup>[54,56]</sup>. Las nanoestructuras de óxido de indio que han sido obtenidas por dichos métodos de síntesis, presentan dimensiones de 5, 8, 10, 20, 25, 30, 50 y 100 nm.

Con el fin de contribuir al entendimiento del comportamiento que se ha observado en los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) basados en óxido de indio, nos hemos planteado los siguientes objetivos.

## Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), y de óxido de indio dopadas con diferentes concentraciones de hierro (III) ó hierro (II) ( $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ) y estudiar la influencia del dopante en las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de dichas nanoestructuras.

## Objetivos particulares

- Obtener nanoestructuras de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y  $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  a partir de reacciones sólido-sólido en ausencia de disolventes.
- Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por difracción de rayos-X en polvo (DRX), espectroscopia de absorción óptica (técnica de reflectancia difusa) en la región UV-Vis, espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia de 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 Reactivos utilizados para la síntesis de las nanoestructuras

Las nanopartículas de óxido de indio y de óxido de indio dopado con hierro, objeto de estudio de este trabajo, se obtuvieron a partir de los siguientes reactivos:

- Acetato de Indio (III)  $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  (99.9% Aldrich),
- Acetato de hierro (II)  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (99.995% Aldrich),
- Acetilacetonato de hierro (III)  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_3$  (97% Aldrich),
- Hidróxido de potasio KOH,
- Agua tridestilada,
- Acetona  $\text{CO}(\text{OH})_2$  (99.5% Aldrich).

## 3.2 Método de Síntesis

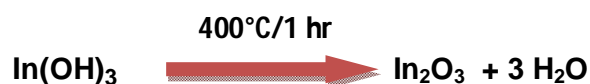
Las nanopartículas de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y de óxido de indio dopadas con  $\text{Fe}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ), se obtuvieron a partir de reacciones sólido-sólido, partiendo de las respectivas sales de acetato de indio, acetilacetonato de hierro (III) y acetato de hierro (II), en presencia de KOH.

### 3.2.1 Nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3$

Se emplearon 0.58392 gramos ( $2 \times 10^{-3}$  moles) de  $\text{In}(\text{OAc})_3$  y 0.33666 gramos ( $6 \times 10^{-3}$  moles) de KOH, los cuales fueron triturados en un mortero de ágata durante 30 minutos en condiciones normales de presión y temperatura. Después de este tiempo se formó un polvo fino de color blanco, el cual 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. El polvo obtenido se caracterizó por difracción de rayos-X en polvo, encontrándose que correspondía al hidróxido de indio (III),  $\text{In}(\text{OH})_3$ .



El polvo blanco limpio y seco, se calentó a 400°C durante 1 hora, obteniéndose un polvo amarillo compuesto de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ .



### 3.2.2 Nanopartículas de $\text{In}_2\text{O}_3$ dopadas con 0.5% y 5% en peso de hierro (II) ó hierro (III).

Las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con hierro, se obtuvieron sustituyendo el 0.5% (0.001148 gr) ó bien el 5% (0.01148 gr) en peso de In(III) por Fe(II) ó Fe(III). Las cantidades en grs. de las sales de hierro empleadas en cada reacción, se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla1.** Cantidades en gramos de las sales metálicas de hierro(II) y hierro(III) empleadas en las síntesis de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas.

Sal metálica	P.M. (gr/mol)	0.5% en peso de In	5% en peso de In
$\text{Fe(OAc)}_2$	262.9	0.001739	0.01739
$\text{Fe(C}_5\text{H}_6\text{O}_2)_3$	173.94	0.002629	0.02629

Las correspondientes sales de indio y hierro se molieron en un mortero de ágata, en presencia de KOH, aproximadamente durante 30 min, tiempo en el que se formó un polvo de color rojizo. Los polvos obtenidos se lavaron y secaron empleando el procedimiento previamente descrito. El patrón de difracción de dichos polvos corresponde al hidróxido de indio (III).







Donde X= 0.005 ó 0.05

El hidróxido obtenido se llevó a 400°C durante una hora, obteniéndose las nanopartículas de  $\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ .



Es importante mencionar que a esta temperatura todo el hierro se oxida a hierro (III).

### 3.3 Técnicas experimentales

#### 3.3.1 Difracción de rayos X

Es el método más general y sus aplicaciones son muy variadas; puede citarse por ejemplo, la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitas, determinación de coeficientes de dilatación térmica, estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura, etc.

Este método también es utilizado para aplicaciones de tipo más específicamente cristalográficas, como pueden ser la asignación de índices a las reflexiones y la determinación de los parámetros de celda, que en algunos casos sencillos conducen a la resolución de la estructura cristalina. Los rayos X de una sola longitud de onda chocan con una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino. Esta muestra debe estar integrada por un número muy elevado de pequeñísimos fragmentos cristalinos idealmente desorientados al azar unos respecto a otros, de forma tal que no exista ningún tipo de correlación en la orientación. La muestra se sitúa sobre una plataforma giratoria. Cuando se coloca la muestra a un ángulo arbitrario con respecto al rayo X incidente, muy poca radiación difractada alcanza el

detector, ya que es posible que a este ángulo no haya plano de la red cristalográfica que satisfaga la condición de Bragg (ver apéndice A3), para que haya una intensidad difractada máxima. Sin embargo, a medida que se hace rotar la muestra, algunos grupos de planos eventualmente llegan a estar alineados a un ángulo que satisface la ecuación de Bragg, y una señal fuerte aparece en el detector. A medida que se va rotando la muestra, esta señal desaparece, pero a otro ángulo que puede aparecer otra señal de difracción cuando una nueva serie de planos de la red satisfaga la ecuación de Bragg.

Dado que hay muchas series de planos paralelos en una malla, la radiación difractada se observa desde muchos ángulos. Sin embargo, sólo los planos de la red que contienen un gran número de átomos reflejarán los rayos X apreciablemente, por lo cual en la práctica se observa solamente la difracción de los planos reticulares más importantes.

En función del tipo de fuente de partículas empleada se puede hablar de difracción de rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones. De éstas, la difracción de rayos X es, sin duda, la técnica de aplicación más general y la más ampliamente utilizada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras cristalinas, etc.

Para estudios de difracción de rayos X, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta manera, el enorme número de pequeños cristales está orientado en todas las direcciones posibles; y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión de todos los espaciados interplanares posibles. De manera general, la técnica de difracción por rayos-X nos da información de la estructura cristalina de la muestra, razón por la cual será utilizada en este trabajo de investigación.

Los patrones de difracción de rayos-X de todas las muestras, se obtuvieron en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente, con una radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.54060$ ), la intensidad de la difracción fue medida entre  $2.5^\circ$  y  $70^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  de  $2\theta$  y 0.8 s por punto, del laboratorio de estado sólido de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, FESC-UNAM, figura 3.



Figura 4. Difractómetro Siemens D5000

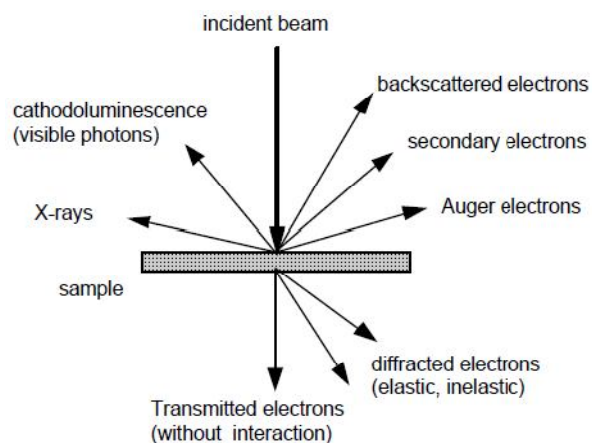
### 3.3.2 Microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión, una muestra en forma de lámina delgada es irradiada por electrones, con una energía del orden de Kev. En el interior de la muestra cristalina los electrones son desviados, dispersados (elástica o inelásticamente) o reflejados. En la dispersión elástica los electrones actúan con el potencial electrostático del núcleo de los átomos. Este potencial desvía la trayectoria de los electrones incidentes sin pérdida de energía apreciable; solo hay un cambio de dirección del haz de electrones. De hecho, una pequeña pérdida ocurre debido al cambio de momento. Sin embargo, debido a la gran diferencia de masa entre el electrón dispersado y el átomo la pérdida es demasiado pequeña ( $\Delta E/E_0 \approx 10^{-9}$  a ángulos de apertura usados en TEM), como para afectar la coherencia del haz (apéndice A7).

En el caso inelástico la energía de los electrones incidentes puede ser transferida a grados internos de libertad en el átomo de varias formas. Esta transferencia puede

causar excitación o ionización de los átomos que se encuentran en el estado base, excitaciones de electrones libre o vibraciones de red.

Lo más común son las interacciones con los electrones en el cristal. En este caso la energía perdida  $\Delta E$  es importante, puesto que las partículas con las que interactúan tienen la misma masa  $m$ . La fracción de energía  $\Delta E$  es pequeña comparada con la incidente  $E$ . Este es el primer proceso primario de excitación que se usa para la microscopia por pérdida de energía electrónica (EELS). Este tipo de microscopia además de diferentes procesos secundarios de subsecuente desexcitación de la emisión de rayos-X, cátodo-luminiscencia, etc., permitidos para conectar el aspecto estructural de la muestra por medio de su naturaleza química, si el microscopio con detectores apropiados, figura 5.



**Figura 5.** Interacción de un haz de electrones con una lamina delgada

Hay un microscopio electrónico cuya característica es la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una pequeña lente auxiliar (aunque en general no siempre se tiene esta lente) que permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución. Por lo que se ha logrado una resolución de 0.17 nm, es decir, resolución atómica, razón por lo cual se le llama de alta resolución. Un microscopio electrónico no utiliza lentes de vidrio como lo es en microscopía de luz. Los electrones son enfocados con lentes electromagnéticas diseñadas por Busch en 1927. Y en 1931 E. Ruska incorporó este sistema para su primer microscopio electrónico construido junto con Max Knoll.

El microscopio de transmisión electrónica funciona irradiando un haz de electrones de densidad de corriente uniforme a la muestra que se va a estudiar. Cuando el haz de

electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Las señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos-X. Los electrones retrodispersados nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos obtener imágenes de ellas. Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos-X nos permiten hacer un análisis químico de ella.

Mientras que los electrones que atraviesan la muestra pueden pasar la muestra sin problema alguno, y también puede ocurrir que algunos de estos electrones sean difractados.

Para la obtención de imágenes de alta resolución la apertura objetivo debe permitir el paso de varios haces difractados y transmitidos junto con el haz transmitido. Permitiendo así que la imagen se forme por la interferencia de un número grande de haces difractados, mientras más grandes sean estos, se tiene más contraste en las características de la muestra.

Los eventos de dispersión inelástica, dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característico, pares electrón-agujero en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en el visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones). Mientras en el microscopio electrónico por difracción clásica la imagen es llevada por solo un haz (difractado o transmitido), la microscopía electrónica de alta resolución usa contraste de fase, resultado de la interferencia de varios haces. Muy a menudo HRTEM trabaja a límite cerrado de resolución.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se llevó a cabo en un microscopio analítico FastTEM JEOL 2010, operado a 200kV, mediante el depósito de una gota del óxido semiconductor disperso en N-dimetilformamida (DMF) sobre una rejilla de Cu (cobre) de 300 divisiones, cubierta con una capa de carbono, perteneciente al 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 6.** Microscópio analítico FastEM JEOL 2010

Para obtener las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con hierro (II) y (III), fue necesario calentar el hidróxido de indio previamente obtenido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1 hora, para lo cual se empleó una mufla Barnstead Thermolyne 1300, del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.

### **3.3.3 Espectroscopia de absorción óptica**

La interacción entre la radiación que incide sobre la materia se explica por tres fenómenos diferentes: absorción, transmisión y reflexión. En general, se cumple que la intensidad de la luz transmitida a través de la materia ( $I_T$ ) es menor que la intensidad incidente ( $I_0$ ). Una fracción de  $I_0$  es reflejada ( $I_R$ ) mientras que otra es absorbida ( $I_A$ ). La técnica más frecuentemente utilizada en la espectroscopia infrarroja se basa en la medición de la intensidad transmitida o absorbida por una muestra. Pero también se han desarrollado técnicas que permiten medir la intensidad reflejada por una muestra, como la reflectancia total atenuada (ATR, *Attenuated Total Reflectance*) y la reflectancia difusa (DRIFTS, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). La técnica de reflectancia difusa se uso en este trabajo para la obtención de los espectros de absorción.

La *espectroscopia por reflectancia difusa* (UV/VIS) es una técnica que involucra fotones. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta

cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. Cuando hay absorción por parte de las moléculas en la muestra sometida a estudio, los electrones que se encuentran en los átomos que componen a las moléculas pasan de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. Todas las sustancias pueden absorber energía radiante. La absorción de las radiaciones UV, visibles e IR depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química. Esta técnica utiliza radiación electromagnética del rango UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm (UV cercano) y de luz visible de 400 a 800 nm, por lo que es de gran utilidad para caracterizar las soluciones en la región ultravioleta-visible del espectro. Esta técnica de caracterización se rige por una ley muy importante: la ecuación de Beer-Lambert.

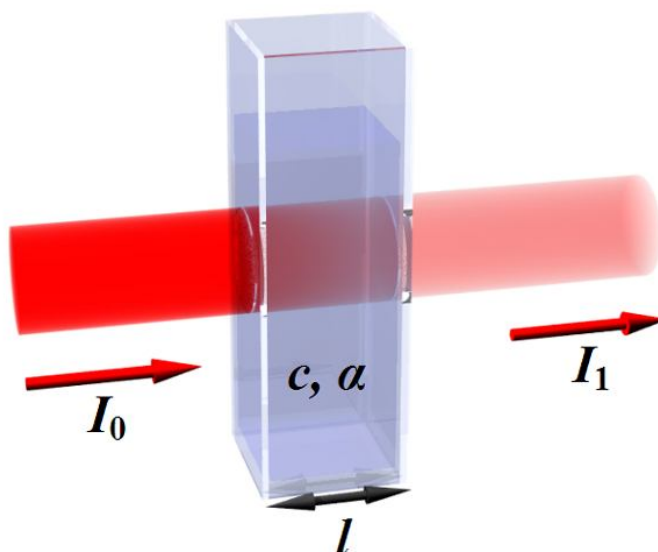
$$I(\lambda) = I_0(\lambda) = e^{-\sigma cl} = I_0 e^{-\alpha(\lambda)l} = e^{-A}$$

Donde  $\alpha(\lambda) = \sigma C$  se conoce como coeficiente de atenuación lineal, este coeficiente es función de la longitud de onda  $\lambda$ . Mientras que la cantidad A llamada absorbancia (aquí se uso el término absorción), está definida como

$$A = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_0(\lambda)e^{-\alpha l}}\right) = \log(e^{-\alpha l})$$

De donde A esta dada por la siguiente expresión

$$A = \alpha l \text{Log}(e) = 0.4343\alpha l = 0.4343\sigma C l = \varepsilon C l$$



**Figura 7.** Luz atravesando una muestra de longitud  $l$ .

Ha  $\varepsilon$  se le conoce como coeficiente de extinción. Para obtener los espectros de absorción en la región del UV-visible se uso la técnica de reflectancia difusa (ver apéndice D) usando un espectrofotómetro a base de fibras ópticas, Ocean Optics modelo USB 2000, trabajando con una fuente de luz DT1000, (deuterio-tungsteno), del laboratorio de materiales y nanotecnología del CCADET-UNAM.



**Figura 8.** Espectrofotómetro Ocean Optics Modelo USB 2000



### 3.3.4 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización que nos muestra que tipo de procesos ocurren con los estados estacionarios de una molécula, cuando estos estados son perturbados por radiación electromagnética de frecuencia  $\nu_0$ . Es de decir, son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales (apéndice B). Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos, es decir, los espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia. Pueden mostrar bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos y a partir de los ellos se pueden inferir las estructuras moleculares. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.

Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.

### 3.3.5 Espectroscopia Raman

En la práctica la espectroscopia Raman generalmente se realiza con un laser como fuente de excitación debido a que la intensidad de la fuente de luz monocromática colimada permite medir corrimientos Raman relativamente pequeños. En general, la intensidad de la señal Raman es del orden de magnitud más débil que la intensidad de la dispersión inelástica, por lo que la luz puede considerarse un problema. Por ejemplo, la molécula nitrógeno diatómica ( $N_2$ ) tiene una sección eficaz de dispersión elástica (apéndice A2, Raleigh scattering) de  $8.9 \times 10^{-28} \text{ cm}^2/\text{sr}$ , y una sección eficaz de dispersión Raman de  $5.5 \times 10^{-31} \text{ cm}^2/\text{sr}$ , a una longitud de onda de 448 nm. Por lo tanto, la señal de dispersión Raman es mil veces más débil que la señal Rayleigh. Para sólidos, esta diferencia puede ser más de  $10^6$  veces mayor. Mientras que los espectrómetros generalmente se usan para separar la dispersión elástica y las señales de dispersión Raman, los desajustes grandes en la intensidad

dispersada pueden permitir luz dispersada elásticamente para dominar la luz Raman vía luz difusa. Por lo tanto, filtros Notch se usan para rechazar la luz dispersada inelásticamente antes de entrar en el espectrómetro.

La selección de la longitud de onda de la excitación (longitud de onda laser) depende de varios factores. La sección eficaz diferencial de dispersión ( $\text{cm}^2/\text{sr}$ ) varía inversamente con la cuarta potencia de la longitud de onda de la excitación con la siguiente fórmula:

$$\sigma \propto (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{vib})^4$$

Donde  $\nu_0$  es el número de onda de la radiación incidente ( $1/\lambda_0$ ) y  $\nu_{vib}$  es el número de onda de modo vibracional ( $\nu_{vib}/c$ ). La unidad común para el número de onda (considerada una unidad de energía)

Es el  $\text{cm}^{-1}$ , y  $\nu_{vib}$  rangos generalmente de 200 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto, eligiendo la longitud de onda más corta de laser se puede incrementar la sección eficaz de dispersión Raman. Sin embargo dado el alcance en las energías laser en la longitud de onda de visible UV, fluorescencia (un proceso diferente de dispersión elástica en el que fotones incidentes se absorben, bajo conversión interna, y son subsecuentemente re-emitidos a longitudes de onda más largas) pueden llegar a ser considerables, las cuales pueden interferir con las señales Raman débiles. Además el corrimiento Raman es constante con respecto a la energía vibracional, por lo que la constante en el número de onda, cosa que no sucede con la longitud de onda.

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  $1800 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de aproximadamente  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

El haz de excitación fue un láser Nd:YVO<sub>4</sub> 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

### **3.3.6 Análisis magnético**

Ha habido reportes de ferromagnetismo a temperatura ambiente, por lo que considerables búsquedas se han concentrado en encontrar nuevos materiales semiconductores que tengan características ferromagnéticas. Dado que los semiconductores magnéticos diluidos (DMSs) se forman cuando iones metálicos de transición, tales como elementos 3d, son dopados en su estructura cristalina (red). Sin embargo debido a la pequeña solubilidad de iones magnéticos en el semiconductor huésped, el ferromagnetismo en algunos casos se atribuye a los cúmulos de dopantes formados durante el procedimiento de preparación de la muestra semiconductor. Razón por la cual es importante crear nuevos semiconductores magnéticos.

Macroscópicamente los materiales diamagnéticos (paramagnéticos) se caracterizan por ser repelidos (atraídos) débilmente hacia una fuente de campo magnético. Para entender este comportamiento es necesario conocer el origen microscópico del momento magnético. Las magnitudes macroscópicas que nos permiten cuantificarlo son la imanación y la susceptibilidad. A diferencia del paramagnetismo, el diamagnetismo aparece en sustancias que no tienen momento magnético permanente (apéndice C2).

El abordar el estudio desde un punto de vista cuántico (cosa que esta fuera de los objetivos de esta tesis), no introduce grandes cambios en el diamagnetismo. En el

caso del paramagnetismo solo se define el estado fundamental de un ion, que se determina utilizando las reglas de Hund.

El principio de funcionamiento de la magnetometría de muestra vibrante (MMV)) es la Ley Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético.

La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán. El campo magnético inducido por un sólido inmerso en un campo magnético externo es:

$$\vec{B}_i = \vec{B}_a + \vec{B}_m$$

El campo magnético de la muestra es proporcional a su momento magnético  $m$

$$\vec{B}_m = gm$$

Donde  $g$  es una constante proporcional que depende de la posición del punto en el espacio.

$$\vec{B}_i = \vec{B}_a + gm$$

Cuando el campo magnético es variado, las bobinas sensores no captan tal variación debido a que están ubicadas perpendicularmente al campo y además porque su arrollado está en direcciones opuestas.

Cuando la muestra se mueve cerca a las bobinas sensores, el voltaje inducido en ellas se expresa:

$$V = -NS \frac{dB_i}{dt} = -NS \frac{d}{dt} (\vec{B}_a + gm)$$

Donde  $S$  es el área transversal y  $N$  el número de espiras. Puesto que  $B_a$  permanece constante en el tiempo:

$$V = -NS \frac{d}{dt} (gm)$$

Nótese que  $g$  no es constante dado que depende de la posición de la muestra, y consecuentemente, está en función del tiempo. Como la muestra es vibrada senoidalmente, podemos escribir:

$$V = -NShA \frac{d}{dt} (e^{j\omega t} m)$$

Donde  $h$  es una constante de proporcionalidad. Absorbiendo el signo menos,  $N$ ,  $S$ , y  $h$  dentro de una constante  $k$  (*constante de sensibilidad de las bobinas*), y haciendo la derivada obtenemos:

$$V = kAj\omega e^{j\omega t} m$$

Como podemos ver, un voltaje proporcional al momento magnético  $m$  es inducido en las bobinas sensores.

Si tomamos  $k$ ,  $j\omega$ ,  $A$  y  $e^{j\omega t}$ , y cualquier amplificación aplicada posteriormente a la señal como una sola constante  $K$  (*constante de calibración del VSM*) tenemos:

$$V = Km$$

Dado que el momento magnético  $m$  está relacionado con la magnetización  $M$  y con el volumen de la muestra  $v$ , podemos obtener también:

$$V = vKM$$

De donde podemos despejar directamente la magnetización de la muestra como:

$$M = \frac{V}{vK}$$

Para obtener la magnetización, basta con conocer el volumen de la muestra y la constante  $K$  que depende tanto de la geometría de las bobinas, como de su ubicación en el espacio.

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



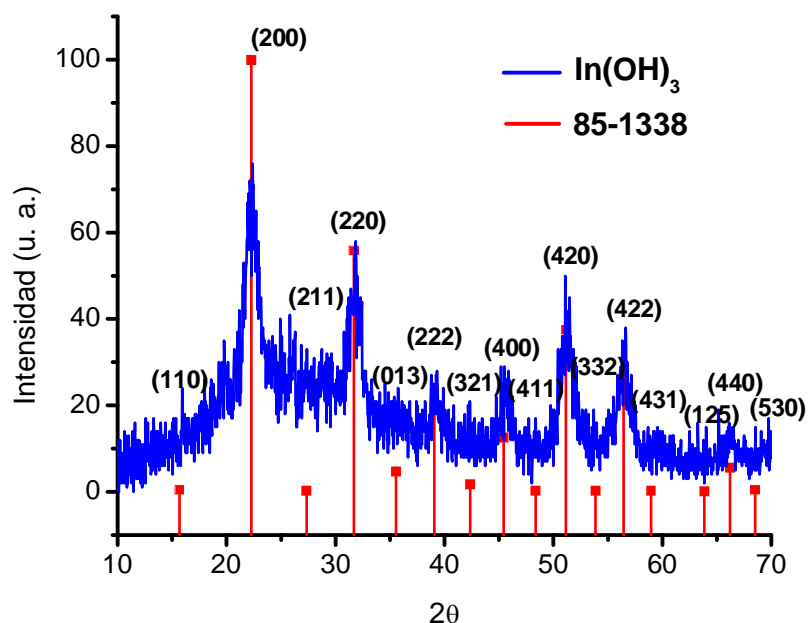
**Figura 10.** Magnetómetro de muestra vibrante, modelo LDJ 9600

# Resultados y discusión 4

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.

## 4.1 Difracción de rayos-X en polvo

El producto obtenido por mecano-síntesis a temperatura ambiente, en forma de polvo blanco, fue caracterizado por difracción de rayos-X en polvo. En la figura 11 se presenta el difractograma correspondiente. En éste se puede observar que todas las reflexiones corresponden a las del hidróxido de indio (JCPDS No. 85-1338).

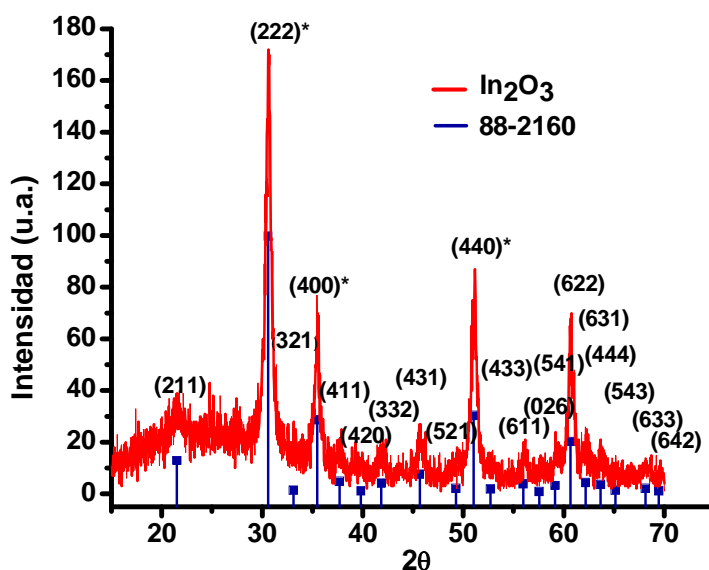


**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos-X en polvo de hidróxido de indio obtenido por mecano-síntesis a temperatura ambiente

### 4.1.1 Óxido de indio

En la figura 12, se presenta el difractograma del producto obtenido después de calentar a 400°C durante 1 hr. En éste se puede observar que todos los picos de

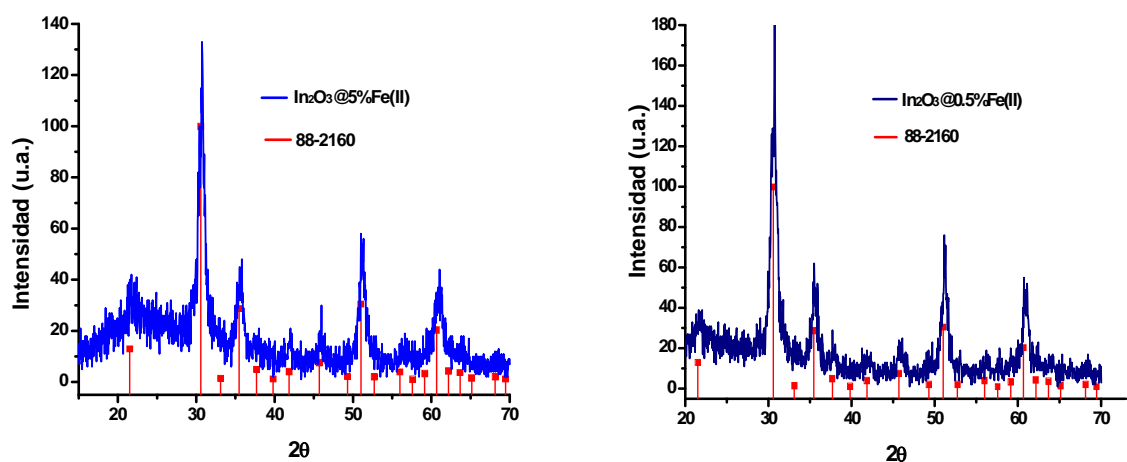
difracción corresponden perfectamente con los informados para el óxido de indio, (JCPDS No. 88-2160).



**Figura 12.** Patrón de DRX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecano-síntesis y después de calentar a  $400^\circ\text{C}$  durante 1 hr.

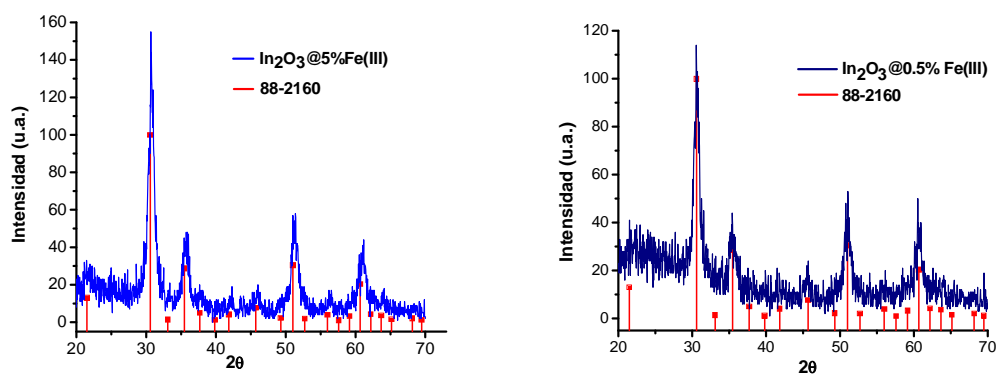
#### 4.1.2 Óxido de indio dopado con Hierro

Con la finalidad de estudiar la influencia del hierro en la respuesta magnética de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$ , éstas fueron dopadas con 0.5 y 5 % en peso de Fe(II). En la figura 13 se muestran los patrones de difracción de rayos-X en polvo, de los compuestos obtenidos. En éstos solo se aprecian las reflexiones correspondientes al óxido de indio. El hecho de no observar ninguna reflexión correspondiente a alguna especie de hierro, nos sugiere que realmente se llevó a cabo la sustitución, ó al menos la inclusión de Fe (III) en la red cristalina del  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Es importante recordar que después de calentar a  $400^\circ\text{C}$ , todo el hierro se oxida a Fe(III). Sin embargo, al partir de Fe(II), podría favorecer la sustitución de éste, por los cationes de In(III).



**Figura 13.** Patrón de DRX en polvo de nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecanosíntesis dopados al 0.5% y 5 % en Fe (II), a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

Por otro lado, en la figura 14, se presentan los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de óxido de indio dopadas con 5% y 0.5% en peso de Fe (III). De la misma forma que en el caso anterior, solamente se observan las reflexiones correspondientes al  $\text{In}_2\text{O}_3$ .



**Figura 14.** Patrón de DRX en polvo de las nanopartículas de óxido de indio  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopados con 5 % y 0.5 % en peso de Fe (III).



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

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

En donde:

$\theta$  = Ángulo de difracción

$\beta$  = ancho total del pico

B = ancho de pico en radianes,  $1^\circ$  (grado) =  $1.74 \times 10^{-2}$

d = diámetro de partícula

$\kappa$  = constante del equipo = 0.9

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos x = 1.5406 Å

Por ejemplo, en el caso del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , se emplearon los picos de difracción correspondientes a los planos (222), (400) y (440), obteniéndose diámetros de 8 nm, 9 nm y 14 nm, respectivamente, de tal manera que el diámetro promedio calculado fue de 10 nm para dicho sistema. En la siguiente tabla se concentran los diámetros promedio calculados, de todos los sistemas obtenidos.

**Tabla 2.** Diámetros promedio calculados para todos los sistemas nanoestructurados obtenidos.

Compuesto	Diametro promedio en (nm)
$\text{In}(\text{OH})_3$	7
$\text{In}_2\text{O}_3$	10
$\text{In}_2\text{O}_3 @ 0.5\%\text{Fe}(\text{II})$	9
$\text{In}_2\text{O}_3 @ 5\%\text{Fe}(\text{II})$	10
$\text{In}_2\text{O}_3 @ 0.5\%\text{Fe}(\text{III})$	9
$\text{In}_2\text{O}_3 @ 5\%\text{Fe}(\text{III})$	9

## 4.2 Espectroscopia de absorción óptica.

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

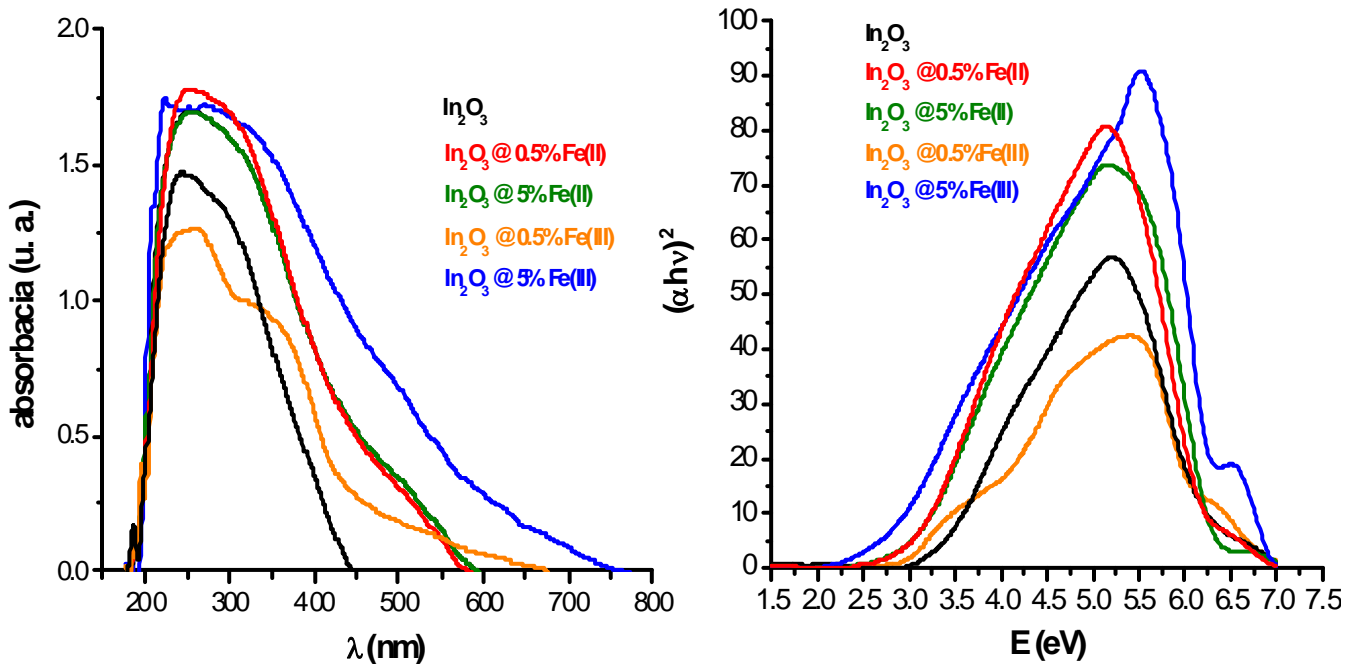
En la figura 15 se presentan los espectros obtenidos para cada sistema, así como la

gráfica  $(\alpha h\nu)^2$  vs E (eV). En la tabla 3 se resumen los valores del *band gap* indirecto de dichos sistemas, obtenidos de acuerdo a M.Shokooh-Saremi y colaboradores [48-50]. Como se puede apreciar en dicha tabla, todos los valores (2.7-3.6) son mayores al informado para el  $\text{In}_2\text{O}_3$  en *bulk* de 2.4 eV, debido al efecto de confinamiento en las nanoestructuras obtenidas.

No obstante que en los difractogramas solamente se observan las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos del óxido de indio, en los espectros de absorción electrónica se aprecian diferencias considerables en función de la concentración y del estado de oxidación del hierro de partida (II ó III). Se puede apreciar que cuando el catión empleado es el Fe(II), los espectros de absorción son prácticamente iguales sin importar la concentración de partida, lo que sugiere una sustitución del hierro por el indio. Sin embargo, cuando la especie de partida es el catión Fe(III), se observan diferencias considerables. Cuando la concentración de partida de Fe(III), fue de 0.5%, se observa un espectro con dos bandas bien definidas, mientras que cuando la concentración fue de 5 %, el espectro presenta una banda de absorción muy ancha. Las diferencias observadas pueden atribuirse al Fe(III) en un ambiente oxigenado. En particular los óxidos de Fe(III), presentan las siguientes transiciones electrónicas [51 y 52]:

a) 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  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  ( ${}^4P$ )

b) entre 485 y 550 nm, se presentan transiciones electrónicas debidas a la excitación simultánea de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  adyacentes, acoplados magnéticamente,  ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$ .



**Figura 15.** Espectros de absorción electrónica UV-Visible (izquierda) y gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs E (eV) (derecha).

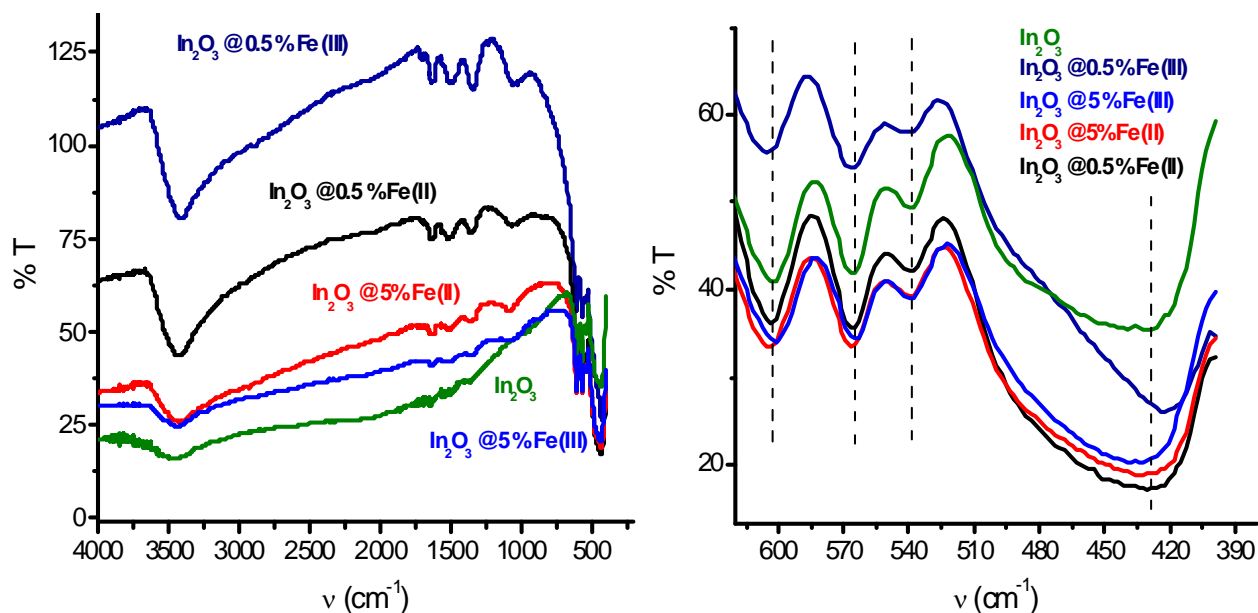
**Tabla 3.** *Band gap* indirecto en eV, para todos los sistemas nanoestructurados obtenidos

Compuesto	band-gap (eV)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.3
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @0.5%Fe(II)	3.0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @5%Fe(II)	3.0
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @0.5%Fe(III)	3.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @5%Fe(III)	2.7

### 4.3 Espectroscopia IR

Las nanoestructuras obtenidas también fueron caracterizadas por espectroscopia IR. En sus correspondientes espectros (figura 16) se observan las vibraciones características del In-O para el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase cúbica, informadas en 413, 537, 564 y 601 cm<sup>-1</sup>. En la tabla 4 se resumen los valores observados para cada uno de los sistemas obtenidos, en general no existe un desplazamiento significativo de estas bandas respecto a las observadas en el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar, debido a que la

sustitución de Fe(III) por In(III) en la red cristalina, no tendría por qué modificar drásticamente las vibraciones esperadas. Por otro lado, la banda que se presentan alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de agua en las muestras.



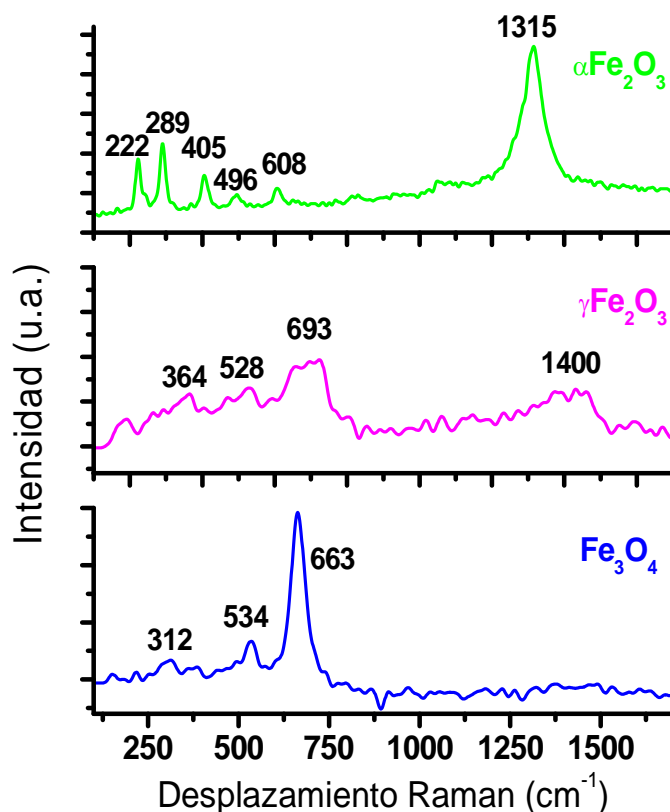
**Figura 16.** Espectros de IR de todas las nanoestructuras obtenidas (izquierda) y acercamiento de la región en donde aparecen las vibraciones In-O para el óxido de indio en fase cúbica (derecha).

**Tabla 4.** Vibraciones In-O para todas las nanoestructuras obtenidas

$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3@0.5\%\text{Fe(III)}$	$\text{In}_2\text{O}_3@0.5\%\text{Fe(II)}$	$\text{In}_2\text{O}_3@5\%\text{Fe(II)}$	$\text{In}_2\text{O}_3@5\%\text{Fe(III)}$
602.3	605.6	603.9	604.4	600.6
565.4	567.5	566.7	566.7	564.2
539.3	541.0	538.5	538.5	538.9
428.4	422.14	426.3	427.17	428.4

#### 4.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que recientemente ha sido empleada satisfactoriamente en la caracterización de nanoestructuras (ver apéndice). Se llevó a cabo el estudio Raman a temperatura ambiente, de todos los compuestos obtenidos, durante la realización de esta tesis, así como de los óxidos metálicos más estables de hierro (figura 12): magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con la finalidad de comparar los espectros obtenidos con los de estos óxidos y así poder descartar la formación de especies aisladas de Fe(III). Entre éstos se pueden observar diferencias significativas; la magnetita presenta una banda intensa en  $663\text{ cm}^{-1}$  característica de las espinelas, mientras que la hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta señales Raman bien definidas, distinguiéndose una señal muy intensa en  $1315\text{ cm}^{-1}$ .



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

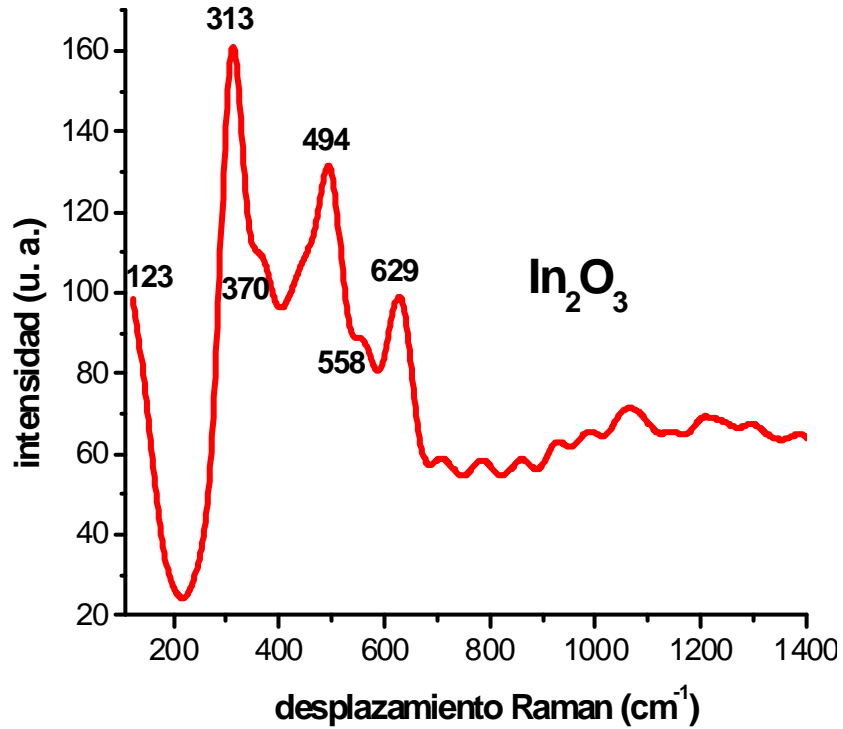
Por otro lado, a diferencia de la magnetita y la hematita, la maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) presenta señales Raman anchas y poco intensas, estas diferencias en los

espectros Raman de los diferentes óxidos de hierro, permiten llevar a cabo su caracterización de manera inequívoca, figura 17.

De acuerdo a los datos cristalográficos el óxido de indio con estructura cúbica centrada en el cuerpo, pertenece al grupo espacial  $Ia\bar{3}$  con un grupo puntual  $T_h$  y de acuerdo a la teoría de grupos presenta 52 modos ópticos, teniendo la siguiente representación irreducible:

$$\Gamma_{\text{opt}} = 5A_{1g} + 5E_{1g} + 5E_{2g} + 17T_g + 20T_u$$

Los modos con simetría  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$ ,  $E_{2g}$  y  $T_g$ , son activos en Raman y los modos con simetría  $T_u$  son activos en IR. Por lo tanto, se esperan 32 modos activos en Raman para el  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fase cúbica. Sin embargo, solamente se han observado siete modos activos en 109, 135, 307, 366, 495, 517 y 630  $\text{cm}^{-1}$  [53]. En la figura 18 se presenta el espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas en este trabajo, en donde se pueden observar 6 señales características del óxido de indio. Es importante mencionar que realmente no se pudo observar el máximo de la primera señal debido a la óptica del equipo Raman empleado. Por otro lado, no se observaron ni en este espectro ni en los espectros correspondientes a los sistemas sintetizados, ninguna señal debida a la presencia del algún óxido de hierro aislado, ó bien, que éste se formara en la superficie de las nanopartículas. Todos los espectros fueron obtenidos con una potencia láser del 100%.



**Figura 18.** Espectro Raman de las nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenido con una potencia láser del 100%

En la tabla 5 se concentran los valores del desplazamiento Raman observado para cada una de las nanoestructuras sintetizadas. En general se puede apreciar un desplazamiento de las señales Raman en las nanopartículas dopadas, respecto a las nanopartículas sin dopar, debido a la presencia de hierro (III). Los modos vibracionales más afectados por la presencia del hierro (III), son los de simetría  $E_{2g}$  (370 y 558 cm<sup>-1</sup> para el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar)).

**Tabla 5.** Desplazamientos Raman en cm<sup>-1</sup>, de las nanopartículas de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con hierro.

Simetría	*	$E_{1g}$	$E_{2g}$	$A_{1g}$	$E_{2g}$	*
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123	313	370	494	558	629
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @0.5%Fe(II)	124	315	364	492	550	626

$\text{In}_2\text{O}_3@5\%\text{Fe(II)}$	124	313	364	494	553	630
$\text{In}_2\text{O}_3@0.5\%\text{Fe(III)}$	128	311	360	492	547	630
$\text{In}_2\text{O}_3@5\%\text{Fe(III)}$	128	314	360	497	550	631

\*No se ha informado sobre la simetría de estos modos vibracionales

## 4.5 Microscopía de transmisión electrónica de alta

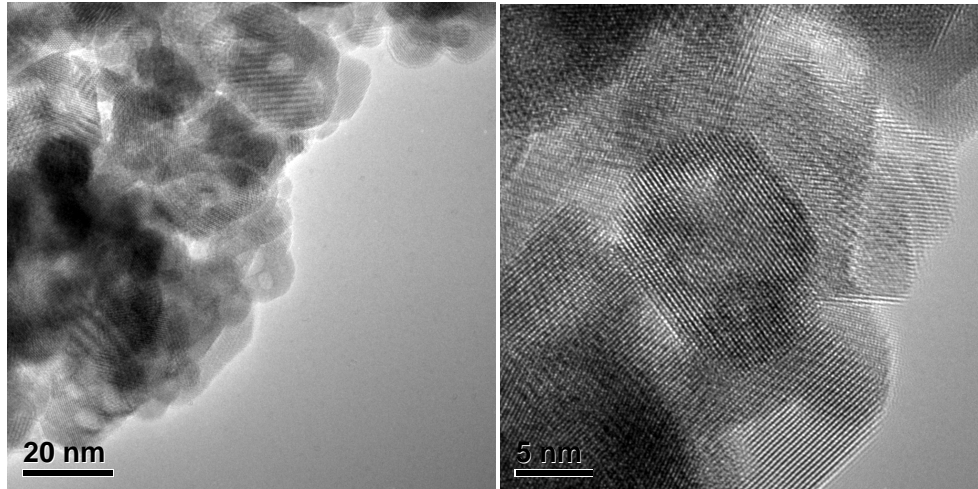
### Resolución HR-TEM

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

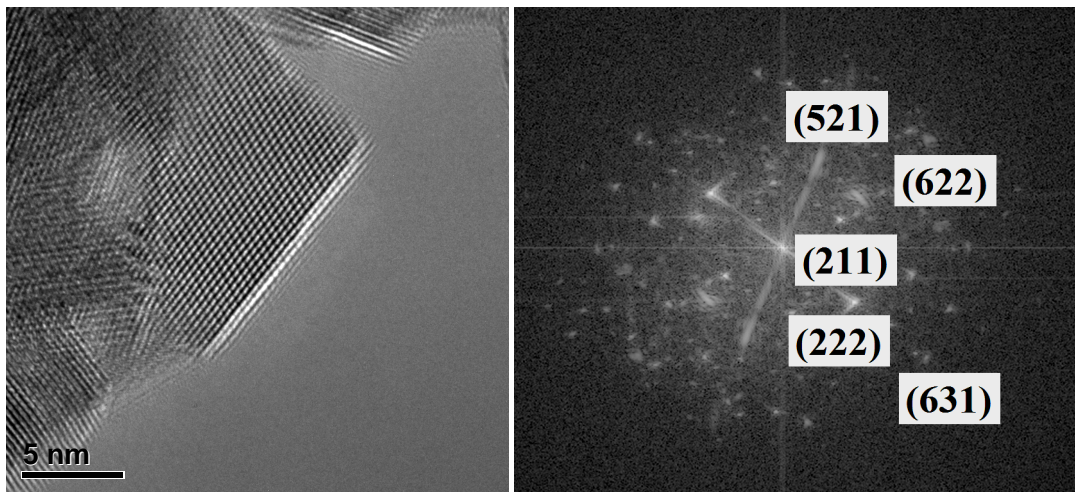
A partir del análisis realizado sobre éstas y sus correspondientes patrones de difracción de electrones, se determinaron las distancias interplanares características del  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

En las figuras 19 a 22 se presentan algunas de las micrografías más representativas de las Nps de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con hierro (III), obtenidas por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM). En éstas imágenes se pueden observar nanoestructuras con una morfología cúbica que van desde los 10 nm hasta los 20 nm. Sus correspondientes patrones FFT confirman que estos nanocristalitos están formados por óxido de indio en fase cúbica centrada en el cuerpo (ver apéndice A7) obtenidas con la rutina del Digital Micrography.

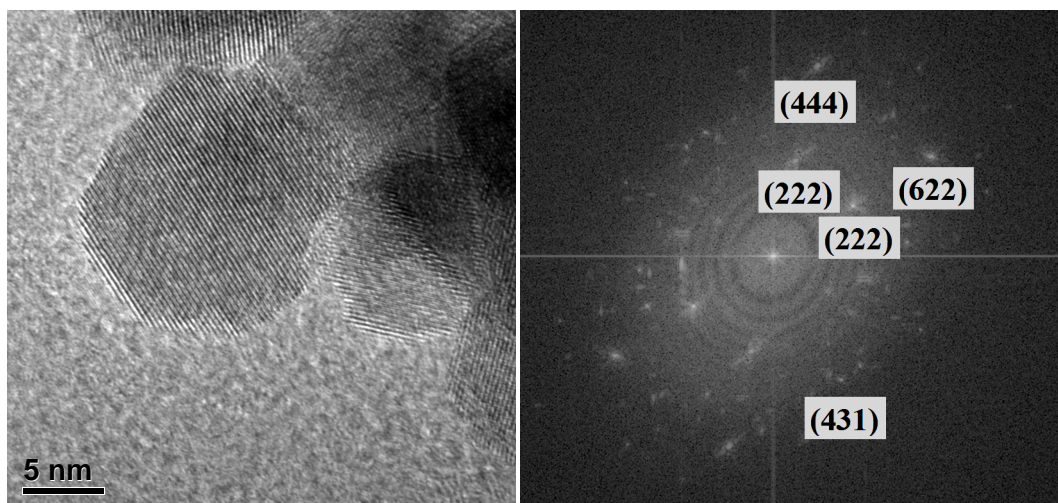




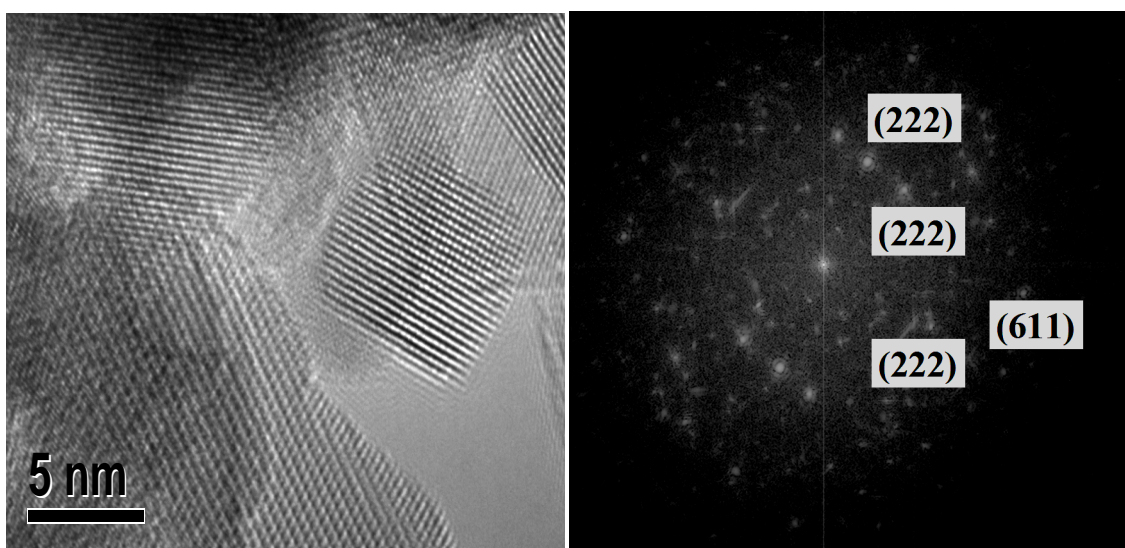
**Figura 19.** Imágenes obtenidas por microscopía de transmisión electrónica de alta resolución, de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  obtenidas por mecanosíntesis a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 20.** Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$  y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden al  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fase cúbica (JCPDS 88-2160).



**Figura 21.** Imágenes obtenidas por (HR-TEM) de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con Fe(III) obtenidas por mecano-síntesis a una temperatura de  $400^\circ\text{C}$ .

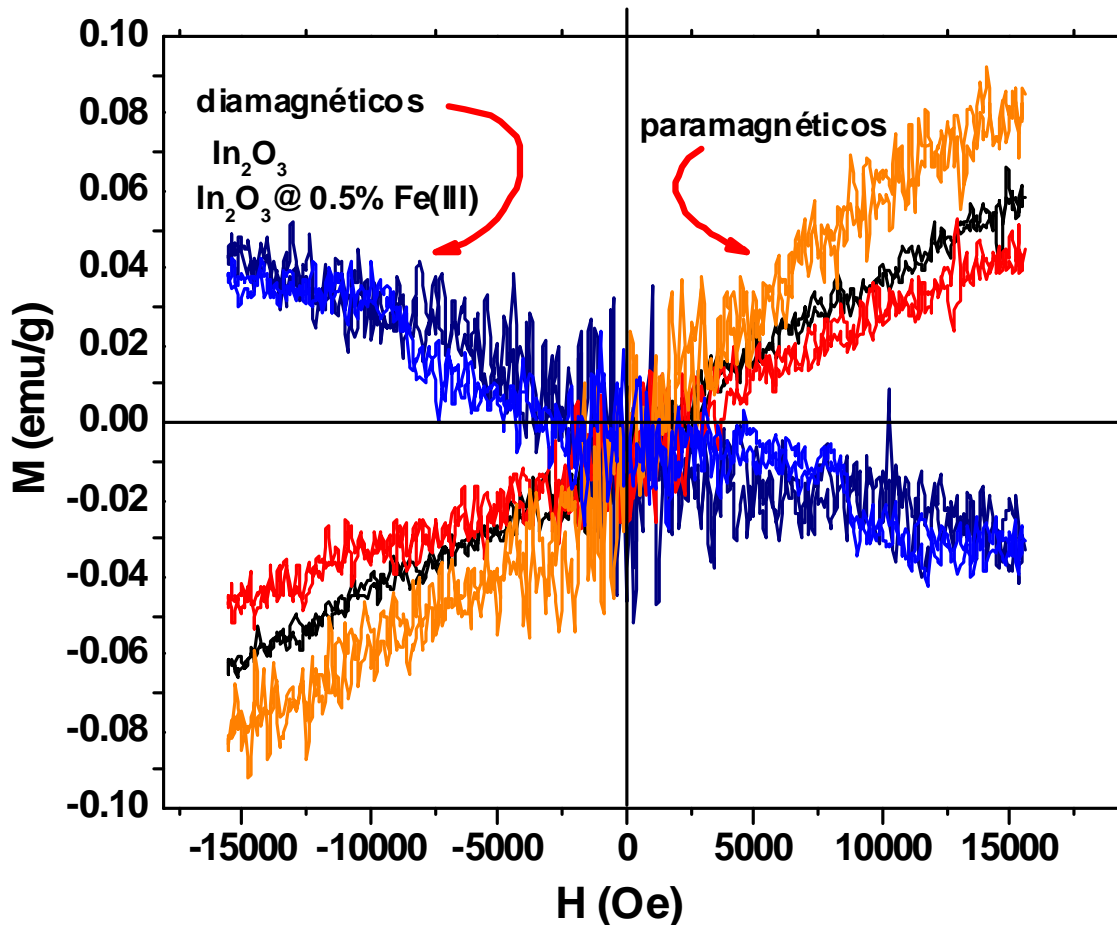


**Figura 22.** Imagen de HR-TEM obtenida a partir de una muestra de nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con Fe (III) y su correspondiente FFT. Los planos cristalográficos identificados corresponden con los informados para  $\text{In}_2\text{O}_3$  (JCPDS 88-2160).

#### 4.6 Análisis Magnético

A continuación se presentan las curvas de histéresis magnética obtenidas a temperatura ambiente (figura 19), de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  y de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con 0.5 y 5 % de Fe (III), recordemos que para obtener el óxido de indio

es necesario calentar a 400°C, por lo tanto, aunque se partió de Fe(II), éste termina oxidándose a Fe(III). Como era de esperarse, las nanorátículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  presenta un comportamiento diamagnético, así como las Nps de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con 0.5 % de Fe (III). El resto de las Nps de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con Fe(III), presentan claramente un comportamiento paramagnético. Este comportamiento sugiere claramente la sustitución aleatoria de In(III) por Fe(III) en la red cristalina del óxido de indio. Sin embargo, como era de esperar, con las concentraciones que se trabajo no se obtuvo el ferromagnetismo (como ya se menciona anteriormente) que se ha reportado en otras investigaciones.



**Figura 23.** Comportamiento diamagnético y paramagnético del  $\text{In}_2\text{O}_3$ , y el  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado al 0.5 y 5% de Fe(II) y Fe(III), respectivamente.

- Se obtuvieron nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  en fase cúbica centrada en el cuerpo, con diámetros promedio de 10 nm, a partir de una reacción sólido-sólido en ausencia de disolventes formando como primer producto  $\text{In}(\text{OH})_3$ , el cual, después de ser calentado a  $400^\circ\text{C}$  durante una hora, se transforma en  $\text{In}_2\text{O}_3$ .
- Empleando el mismo método de síntesis, se obtuvieron nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  en donde se sustituyó el 0.5% y el 5% en peso de  $\text{In}(\text{III})$  por  $\text{Fe}(\text{III})$ . Las sales de partida fueron acetato de  $\text{Fe}(\text{II})$  y acetylacetonato de  $\text{Fe}(\text{III})$ . Los diámetros promedio de las Nps obtenidas fueron de 9 y 10 nm.
- Los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas espectroscópicas empleadas para la caracterización de todas las Nps, sugieren que el  $\text{Fe}(\text{III})$  sustituye de manera aleatoria al  $\text{In}(\text{III})$  dentro de la red cristalina del óxido de indio.
- El paramagnetismo presente en la mayoría de las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopadas con  $\text{Fe}(\text{III})$ , es probable que se deba a las concentraciones de hierro con las que se trabajó durante la realización de esta tesis, por lo que se sugiere como trabajo futuro probar con un intervalo más grande de concentraciones.
- Consideramos que será mejor partir de la sal de acetato de hierro (II), el cual se oxidará a  $\text{Fe}(\text{III})$  después de calentar a  $400^\circ\text{C}$  y no del acetylacetonato de  $\text{Fe}(\text{III})$ , el cual después de esta experiencia, parece no reaccionar tan fácilmente y por lo tanto se incluye de manera poco eficiente, esta podría ser la respuesta del diamagnetismo observado en las nanopartículas de  $\text{In}_2\text{O}_3@0.5\%\text{Fe}(\text{III})$ .

- [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 Fengqi, 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., Grösinnger 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 Magnetic 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 America Ceramic Society* **91**, (2008), 4145-4147.
- [18] A. L. Efros, M. Rosen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 475 (2000).
- [19] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [20] S. Das sarma, J. Fabian, X. Hu, Z. Zutic, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 2821 (2000).
- [21] M. L. Roukes, *Nature*, **411**, 747 (2001).
- [22] R. Coehoorn Novel magnetoelectronics materials and devices, lecture notes, 1999-2000
- [23] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. Von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [24] S. J. Pearton, M. F. Chisholm, T. Steiner, *Materials Today* **7**, 34, (2004).
- [25] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [26] A. Quesada, M. A. García, P. Crespo, A. Hernando, *J. Magn. Magn. Mater.* **304**, 75 (2006).
- [27] A. Hernando, "Semiconductores magnéticos y magnetismo de nanopartículas. ¿Podremos fabricar imanes monoatómicos?" resúmenes de las lecciones "Nuevas fronteras en magnetismo". Curso de verano de la Universidad de Zaragoza. 2-7 de julio de 2007.
- [28] A. I. Savchuk, M. P. Gavaleshko, A. M. Lyakhovich, P. I. Nikitin, *IEEE Trans. Magn.* **29**, 3399 (1993).
- [29] H. Ohno, *Science* **281**, 951 (1998).
- [30] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [31] J. K. Furdyna, *J. App. Phys.* **64**, R29 (1998).
- [32] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Japan J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2000).
- [33] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, *J. Phys. Condens. Matter.* **15**, R1583 (2003).

- [34] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *J. App. Phys.* **93**, 1-13 (2003).
- [35] S. K. Kamilla, S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 541 (2002).
- [36] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, D. P. Norton, A. F. Hebard, Y. D. Park, L. A. Boatner, J. D. Budai, *Mat. Sci. Eng.* **R40**, 137 (2003).
- [37] P. Kacman, *Semicond. Sci. Technol.* **16**, R25 (2001).
- [38] R. L. Weiher, R. P. Ley, *J. Appl. Phys.* **37**, 299 (1996).
- [39] J. Philip, N. Theodoropoulou, G. Berera, J. S. Moodera, B. Satpati, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 777 (2004).
- [40] I. B. Shim, C. S. Kim, *J. Magn. Mater.* **272**, e1571 (2004).
- [41] A. Gurlo, M. Ivanovskaya, A. Pfau, U. Weirman, W. Gopel, *Thin Solid Films* **307**, 288 (1997).
- [42] K. Maki, N. Komiya, A. Suzuki, *Thin Solid Films* **445**, 224 (2003).
- [43] R. G. Gordon, *MRS Bull.* **25**, 52 (2000).
- [44] K. G. Gopchandran, B. Joseph, J. T. Abraham, P. Koshy, V. K. Vaidyan, *Vacuum* **48** 547 (1997).
- [45] P. Feng, X. Y. Xue, Y. G. Liu, T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243514 (2006).
- [46] H. B. Jia, Y. Zhang, X. H. Chen, J. Shu, X. H. Luo, Z. S. Zhang, D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4146 (2003).
- [47] M. Marezio, *Acta crystallogr.* **20**, 723 (1966)
- [48] Ch. Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, Th. Kups, G. Ecke, Th. Stauden, M. Ali, V. Lebedev, J. Poldt, and O. Ambacher. *Applied Phys. Lett.* **89**, 011904 (2006).
- [49] P. D. C. King, T. D. Deal, F. Fuchs, Ch. Y. Phys. Review B **79**, 205211 (2009).
- [50] D. Bérardan, E. Guilmeau, D. Pelloquin, *Journal of Magnetism and Magnetic materials* **320** (2008) 983-989.
- [51] G. Peleckis, X. Wang, and S. Xue Dou, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **89**, 022501 (2006).
- [52] D. Bérardan and E. Guilmeau, *J. Phys.; Condes. Matter* **19** (2007) 236224 (9pp).
- [53] G. Peleckis, X. Wang, and S. Xue Dou, *APPLIED PHYSICS LETTERS* **88**, 132507 (2006).
- [54] H. Zhu, X. Wang, L. Qian, F. Yang, X. Yang, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4486 (2008).

[55] F. Zeng, X. Zhang, J. Wang, L. Wang, L. Zhang, *Nanotechnology* **15**, 596 (2004).

[56] Ch. Y. Yang, y. Dai, J. Penzoldt, B. Lu. Th. Kups, V. Cimalla, and O. Ambacher. *Crystal Growth and Design*, 2008 Vol. 8, No. 4 (1257-1260).



## A1. Reflectancia difusa (teoría de Kubelka-Munk)

El fenómeno de la reflectancia difusa se usa comúnmente en regiones del espectro electromagnético del UV-Visible y cerca del IR, esta técnica permite obtener información espectroscópica molecular. Los espectros de reflectancia difusa se obtienen por la colección y análisis de la radiación electromagnética reflejada por la superficie como función de la frecuencia.

La reflexión se manifiesta de dos distintas formas: reflexión especular y reflexión difusa. Esta última es una técnica usualmente usada en la caracterización espectroscópica de polvos con un mínimo de muestra. La reflexión difusa ideal requiere que la distribución angular de la radiación reflejada sea independiente del ángulo de incidencia.

El principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra ( $n_1$  y  $n_2$ ). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero) se tiene:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2}$$

Para una superficie irregular, se puede considerar la interface formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles (Figura 24b). Cada pequeña interface refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa). En el caso de muestra de partículas, la interface está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión (Figura

24c). Si además las partículas son capaces de absorber la radiación o sobre la superficie de las mismas se hallan compuestos capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de muestras sufrirá fenómenos de atenuación.

La determinación de la longitud del camino óptico recorrida por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa permite trabajar con este tipo de sistemas, asumiendo una capa en la interface completamente opaca y de grosor infinito.

Una característica notable de algunos materiales es que tienen una alta resistividad eléctrica y, en contraste con los que se observa en los metales, esta resistividad decrece con la temperatura. Aunque el comportamiento de estos materiales, llamados *semiconductores*, era conocido desde hacía mucho tiempo, no se lo comprendió totalmente hasta el desarrollo de la *teoría de bandas* de un sólido, alrededor de 1930. En el marco de esta teoría, un semiconductor es un sólido cuyos electrones se distribuyen en dos bandas de energía separadas por una brecha (*gap*) de energía prohibida. La banda inferior corresponde a los estados de los electrones que participan de la unión de los átomos – generalmente covalente- y se le llama *banda de valencia*. En la banda superior se encuentran los electrones que participan de las corrientes eléctricas y es llamada *banda de conducción*. Si un semiconductor puro estuviese a temperatura absoluta nula ( $T = 0$ ) todos los orbitales de su banda de valencia estarían ocupados y todos los de la banda de conducción estarían vacíos. En una situación de este tipo no puede circular corriente eléctrica, por tanto a  $T = 0$  el semiconductor sería un *aislante*.

A temperaturas distintas de cero la conductividad de un semiconductor no es nula debido a la presencia de electrones en la banda de conducción y de agujeros en la banda de valencia. Esto puede lograrse mediante dos mecanismos. Uno de ellos es por la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Esta excitación existe siempre a  $T \neq 0$  por el movimiento térmico de los portadores de carga, o puede lograrse externamente, por ejemplo, mediante la irradiación con fotones que entreguen la energía suficiente para superar la banda de energía

prohibida. En cualquiera de estos procesos se crean pares de portadores de carga: electrones (negativos,  $n$ ) y huecos (positivos,  $p$ ).

Otra manera de lograr conductividad no nula es por el agregado de impurezas en el material. Si por un proceso de dopaje se introduce en un material semiconductor algún tipo de átomo trivalente (usualmente indio o aluminio), los tres electrones de valencia se unen covalentemente con el material y dejan un agujero o hueco en el cuarto enlace. En esta situación hablamos de un semiconductor *tipo p*. Si la impureza es tal que aporta cinco electrones (usualmente se usa arsénico), cuatro de los cuales se unen mientras que el restante electrón queda libre para moverse en la banda de conducción, lo que tenemos es un semiconductor *tipo n*.

El *band-gap* es una característica importante de los semiconductores con el cual se determina su aplicación en la óptica y la electrónica. Para caracterizar películas delgadas semiconductoras (semiconductors thin films) es común usar la espectroscopia de absorción UV-Visible, consecuencia de la baja dispersión de las películas solidas. En la práctica es común trabajar muestras en polvo en vez de películas delgadas. El espectro de absorción nos permite obtener con facilidad su  $E_g$ .

Cuando se usan muestras en *coloide*, muy a menudo el espectro de absorción se lleva a cabo dispersando la muestra en un medio líquido tal como agua, metanol o etanol. Si el tamaño de la muestra no es lo suficiente pequeño, este se precipita y el espectro de absorción es aun mas difícil de interpretar. Este tipo de problemas se evitan usando la técnica de reflectancia difusa (Diffuse reflectance spectroscopy "DRS").

Lo que hace posible el uso de DRS es la base teórica propuesta por P. Kubelka y F. Munk, ellos propusieron un modelo para describir el comportamiento de un haz de luz viajando en el interior de una muestra dispersora de luz, la teoría se basa en las dos ecuaciones diferenciales que se dan a continuación.

$$\begin{aligned} -di &= -(S + K)idx + Sjdx \\ dj &= -(S + K)jdx + Sidx \end{aligned}$$

Donde  $i$  y  $j$  son las intensidades de la luz viajando en el interior de la muestra (superficie sin iluminar e iluminada, respectivamente),  $dx$  es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz;  $S$  y  $K$  son llamados coeficientes de absorción y dispersión respectivamente. Este modelo es válido cuando el tamaño de partícula es comparable o más pequeño que la longitud de onda de la luz incidente, y la reflectancia difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción. Como ya se mencionó anteriormente, en este caso la teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa permite trabajar con este tipo de sistemas, asumiendo una capa en la interface completamente opaca y de grosor infinito. En este caso las ecuaciones de Kubelka-Munk a cualquier longitud de onda serán:

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

Donde  $R_{\infty}$  es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa. Donde, como ya se mencionó anteriormente  $\epsilon=0.4343\sigma$  es el coeficiente de extinción y  $C$  la absorptividad molar, ambos definidos en la ley de Lambert –Beer. Donde  $F(R_{\infty})$  se conoce como remisión o función de Kubelka-Munk

En la práctica la reflectancia difusa se mide con respecto a un estándar no absorbente y a continuación se aplica la función logaritmo a la ecuación anterior y se llega a una relación lineal con la concentración:

$$\log \frac{R_{stand}}{R} = \log \frac{1}{R} + \log r_{stand} \propto \frac{\epsilon C}{S}$$

$R_{stand}$ . Y  $R$  representan las reflectancia del estándar o referencia y de la muestra, respectivamente ( $R_{Stand.}>R$ ). El valor de  $R_{Stand.}$  es constante si la luz es monocromática, entonces

$$C = cte + \frac{S}{\epsilon} \log \frac{1}{R}$$

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida del espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que  $S$  no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva a una reducción de la dispersión ( $s \sim 1/d$ ) y consecuentemente a un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, por lo tanto a un incremento en el valor de  $\log(1/R)$ . Debido a que  $s$  depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de  $R$  no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta el espectro IR por la aparición de las bandas de absorción característica, sino porque se introduce variación en el índice de refracción del medio ( $n_0$ ). Es por esta razón que se debe intentar trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de  $s$  y dificulta el análisis cuantitativo.

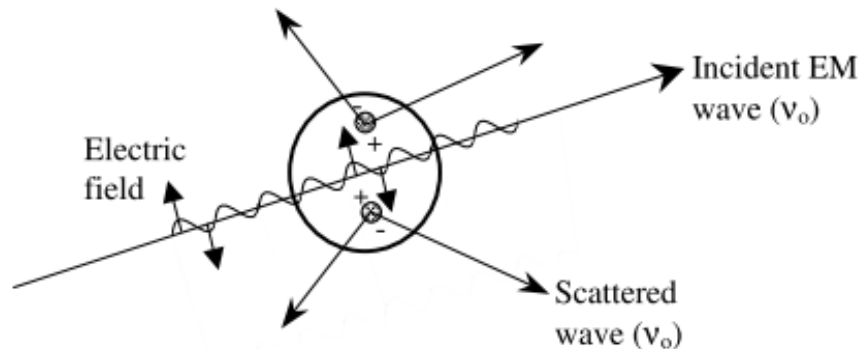
## **A2. Teoría de la dispersión Raman**

Las moléculas absorben energía en el infrarrojo y microondas, convirtiéndola en energía cinética rotatoria. Pero también pueden absorber fotones en la parte infrarroja ( $10^{-2}$  mm hasta los 700 nm), energía que transforman en movimiento vibracional. Y finalmente, absorben también en la región del visible y ultravioleta por mecanismos de transición electrónica. Si el proceso ocurre rápidamente (aproximadamente  $10^{-7}$  s) se llama **fluorescencia**, mientras que si hay un retraso apreciable (en algunos casos se trata de unos segundos, de unos minutos e, incluso, varias horas), se conoce **fosforescencia**. Si se esparce luz cuasimonocromática de una sustancia, de ahí en adelante consistirá principalmente en luz de la misma frecuencia. Sin embargo, es posible observar componentes adicionales muy débiles que tienen frecuencias más altas y más bajas (bandas laterales). El **efecto Raman espontáneo**, como se llama ahora, lo predijo en 1923 Adolfo Smekal y fue observado experimentalmente en 1928 por Sir Chandrasekhara Vankata Raman (1888-1970). Resultó difícil emplear prácticamente este efecto por que se necesitaba fuentes intensas (por lo general,

se usaban descargas de Hg). Así mismo, a menudo el ultravioleta de la fuente complicaba aún más las cosas descomponiendo la muestra. Con la llegada de los láseres todo cambió.

La dispersión de luz puede pensarse como la redirección de esta, que toma lugar cuando una onda electromagnética (EM) encuentra un obstáculo (sólido, líquido o un gas). Como las ondas electromagnéticas interactúan con la materia, las orbitas electrónicas son perturbadas periódicamente con la misma frecuencia ( $\nu_0$ ) del campo eléctrico de la onda incidente. Las oscilaciones o perturbaciones de la nube electrónica ocasionan la separación de cargas dentro de las moléculas, induciendo así un momento dipolar eléctrico, el cual se manifiesta como una fuente de radiación (EM) en forma de luz dispersada. La mayoría de la luz dispersada es emitida a la misma frecuencia ( $\nu_0$ ) de la luz incidente (dispersión elástica). Sin embargo, la luz adicional es dispersada a diferentes frecuencias (dispersión inelástica).

La dispersión Raman es uno de tales ejemplos de dispersión inelástica; es decir, el proceso de la dispersión de luz es una interacción compleja entre la onda (EM) incidente y la estructura molecular del material, figura A2.1.



**Figura A2.1.** Interacción de la radiación con la estructura molecular de la materia

Si la onda (EM) induce un momento dipolar eléctrico durante la interacción con el material. La intensidad del momento dipolar inducido  $\mathbf{P}$  está dada por

$$P = \alpha E$$

Donde  $\alpha$  es la polarización del material y  $E$  es la intensidad del campo de la onda (EM) incidente.

La polarización es una propiedad del material que depende tanto de su estructura molecular y naturaleza del mismo. Para la onda (EM) incidente, el campo eléctrico se puede expresar como

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Por lo que

$$P = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

El que la nube electrónica se perturbe depende de la localización relativa de los átomos individuales, por lo que la polarización es función de la posición instantánea de los átomos constituyentes. Para cualquier enlace molecular, los átomos individuales están confinados a modos vibracionales específicos. En el que los modos de energía vibracional están cunatizados de una manera similar a los niveles de energía electrónica.

La energía vibracional de un modo particular está dada por

$$E_{vib} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu_{vib}$$

Donde  $j$  es el numero cuántico vibracional ( $j=1, 2, 3, \dots$ ),  $\nu_0$  es la frecuencia del modo vibracional, y  $h$  es la constante de Planck. El desplazamiento físico  $dQ$  de los átomos atravez de su posición de equilibrio debido al modo de vibración particular se puede expresar como

$$dQ = Q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

Donde  $Q_0$  es el máximo desplazamiento atravez de la posición de equilibrio. Para una molécula diatómica típica, el máximo desplazamiento es de alrededor del 10%

de la longitud de enlace. Si los desplazamientos son pequeños, la polarización se puede aproximar por una expansión en serie de Taylor, es decir

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos 82\pi\nu_{\text{vib}} t$$

La cual se puede escribir de la siguiente manera

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} \right) \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{vibra}})t] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{vibra}})t] \}$$

De esta última ecuación vemos que, los momentos dipolares inducidos que se crean tienen tres distintas frecuencias:  $\nu_0$ ,  $(\nu_0 - \nu_{\text{vib}})$  y  $(\nu_0 + \nu_{\text{vib}})$  que son resultados de la radiación dispersada en estas mismas tres frecuencias. Donde, la primera frecuencia corresponde a la radiación incidente y es un proceso elástico, mientras las dos frecuencias siguientes tienen frecuencia menor y mayor, respectivamente y corresponden a procesos inelásticos. Estas dos frecuencias son de gran interés, las cuales refieren a lo que se conoce como **dispersión Raman** (Raman scattering).

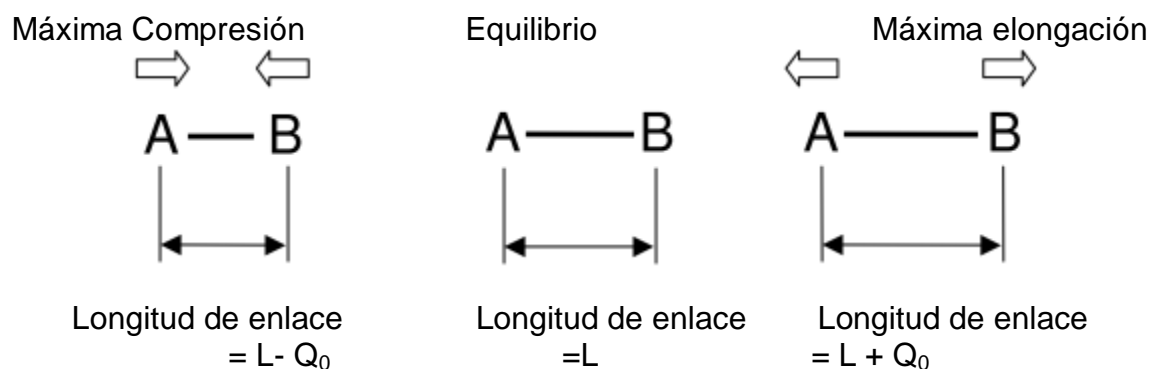
La dispersión de menor frecuencia (mayor longitud de onda) es conocida como **dispersión Stokes** (Stokes scattering), y la de mayor frecuencia (menor longitud de onda) se conoce como dispersión anti-Stokes (anti-Stokes scattering). Hay que notar, sin embargo, la condición necesaria para tener la dispersión Raman es que el término

$$\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$$

Tiene que ser distinto de cero, dicha condición se puede interpretar físicamente como el hecho de que el desplazamiento vibracional de los átomos corresponde a un modo vibracional particular, lo que resulta en un cambio en la polarización



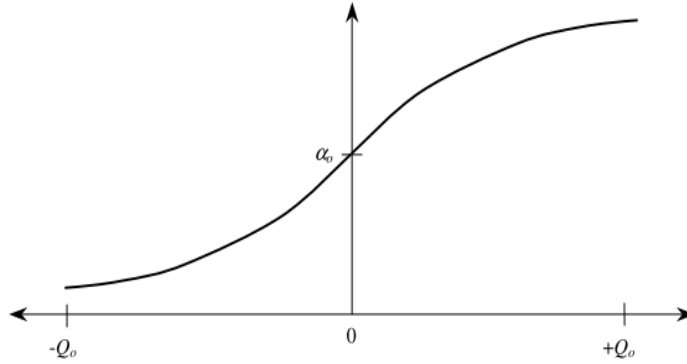
(polarizabilidad). Por ejemplo, si se considera una molécula diatómica A-B, con desplazamiento vibracional máximo  $Q_0$ , figura A2.2.



**Figura A2.2.** Ejemplo; molécula diatómica A-B y desplazamiento vibracional

Por lo que, es aparente que para perturbación de la nube electrónica con un campo eléctrico incidente, esta dependerá de la posición relativa de los átomos. Por ejemplo, cuando A-B esta en un máximo de compresión, los electrones de un átomo dado sienten los efectos de los núcleos atómicos y por lo tanto no se perturban mucho: Por lo que la polarizabilidad se reduce para el caso de esta longitud mínima. En contraste, cuando A-B está en una expansión máxima, los electrones son más fácilmente desplazados por un campo eléctrico debido a una mayor separación de los otros átomos. Por lo tanto, la polarizabilidad se ve incrementada a la longitud de enlace máxima.

Se puede realizar una grafica de la polarizabilidad como función del desplazamiento a través de la posición de equilibrio, la cual tendría la siguiente forma, figura A2.3.

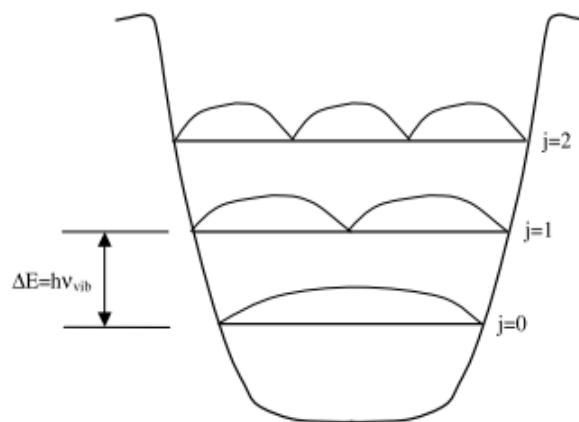


**Figura A2.3.** Polarizabilidad de A-B como una función del desplazamiento vibracional a través del equilibrio.

De la figura, se ve que el valor de  $\partial\alpha/\partial Q$  a través de la posición de equilibrio (en  $dQ=0$ ) es distinta de cero; por lo que el modo vibracional fundamental de la molécula diatómica A-B estaría activo en Raman, generando luz dispersada inelásticamente a las dos frecuencias (Stokes y anti-Stokes). Por lo que la condición necesaria para que la polarizabilidad cambie con el desplazamiento vibracional, se puede pensar como las reglas de selección Raman.

Como se puede ver esta es una forma de ver la dispersión Raman. Sin embargo, también es útil describir la dispersión Raman en términos de los estados energéticos de vibración discretos de cada modo vibracional molecular.

Esto se hace considerando una energía vibracional, tal y como se muestra en la figura A2.4.



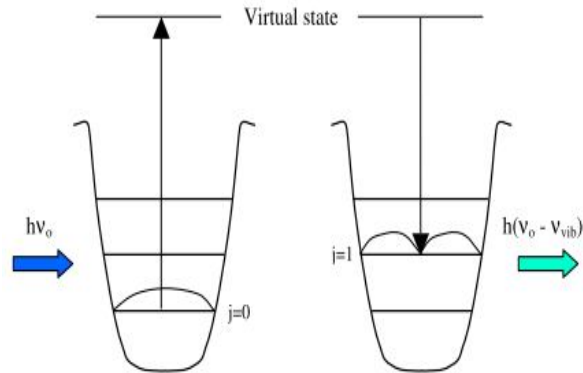
**Figura A2.4.** Energía vibracional.

Donde cada estado vibracional discreto corresponden a los números cuánticos vibracionales descritos por la ecuación ya antes mencionada para la  $E_{vib}$ . De donde

$$\Delta E_{vib} = h\nu_{vib}.$$

Para una población de moléculas, una fracción dada existirá en cada estado vibracional, tal y como lo dicta la función de distribución de Stefan-Boltzmann. Hay que notar que las moléculas en estados cuánticos vibracionales en estados superiores al  $J=0$ , es decir  $J=1$  aun vibra a frecuencia fundamental  $\nu_0$ , aunque la probabilidad de encontrar a los átomos a través de su posición de equilibrio cambia. Por lo que, las curvas incluidas para la energía vibracional para cada nivel cuántico vibracional se pueden interpretar como la función de probabilidad del desplazamiento instantáneo ( $dQ$ ).

La dispersión Raman también puede ser interpretada como un corrimiento en los estados de energía vibracional debido a la interacción de un fotón incidente. La onda electromagnética incidente induce un momento dipolar oscilante, tal y como ya se discutió anteriormente, de este modo se coloca al sistema molecular en un estado de energía virtual. Los niveles de energía de los estados virtuales generalmente son mucho más grandes que los niveles cuánticos vibracionales, pero no necesariamente (generalmente no) igual a cualquier energía cuántica electrónica particular. Por lo tanto, las moléculas permanecen en su estado electrónico base. Sin embargo durante la interacción con el fotón incidente (considerando la energía de la onda EM), algún cuanto de energía igual al modo vibracional puede ser impartido a la molécula, como se muestra en la figura A2.5.



**Figura A2.5.** Conservación de energía para la dispersión Raman (corrimiento Stokes)

Puesto que el sistema molecular es mucho más probable se encuentre originalmente en el estado vibracional base, la dispersión Stokes, tal y como se mostro anteriormente es el proceso más común. Para el caso de la dispersión anti-Stokes, la molécula se encuentra originalmente en un estado vibracional excitado ( $j=1$ ). Durante la interacción fotón y molécula, los estados de energía vibracional se relajan volviendo a su estado de energía más bajo ( $\Delta j=1$ ), y el estado cuántico vibracional de energía asociada con el cambio en estado vibracional es agregado al fotón incidente, el cual resulta en un fotón dispersado de energía  $h(\nu_0 + \nu_{vib})$ . Para un sistema de muchas moléculas se espera que tanto la dispersión Stokes como la anti-Stokes ocurrirán simultáneamente, generalmente la dispersión Stokes es mas intensa que la anti-Stokes.

### A3. Difracción de Rayos-X y estructura cristalina

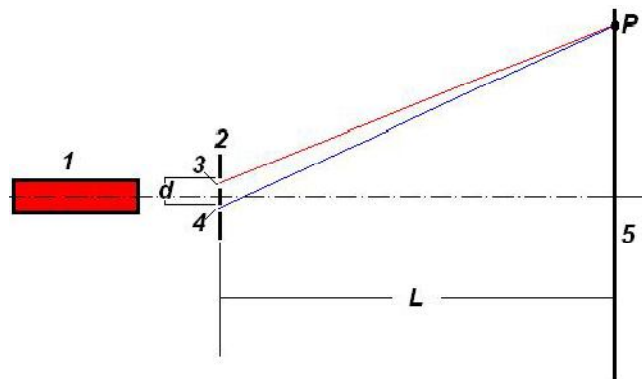
La interferencia de ondas electromagnéticas luminosas es un fenómeno físico que se puede explicar a partir del modelo ondulatorio de la luz, en el cual; la luz se considera como la perturbación de dos campos acoplados **E** y **H** que oscilan en planos perpendiculares y cuya propagación se realiza en una dirección perpendicular a la dirección de oscilación de los dos campos de la onda electromagnética (OEM).

Para ondas electromagnéticas luminosas, así como para todas las ondas de cualquier naturaleza se cumple el principio de superposición. Esto significa que:

las ondas luminosas al coincidir (sumarse) en un punto P del espacio pueden amplificarse ( $Luz + Luz = Luz$ ) o aniquilarse ( $Luz + Luz = oscuridad$ ) de acuerdo a los principios conocidos de la suma de oscilaciones armónicas en la misma dirección.

Si en el punto P de la figura K, como resultado de la suma de dos oscilaciones luminosas monocromáticas provenientes de las rendijas 3 y 4, ocurre la amplificación de la luz (máximo de interferencia), y además se obtiene un patrón estable y bien definido; esto puede ser posible solo, si, todas las oscilaciones que se suman son **coherentes**; es decir, que la diferencia de fase  $\Delta$  entre ellas es constante. Con el estudio de la interferencia aparece el concepto de **coherencia**, existen dos conceptos de coherencia: espacial y temporal. La coherencia espacial generalmente tiene que ver con la monocromaticidad de las ondas.

La coherencia temporal está relacionada con las dimensiones de las fuentes de luz y la geometría del esquema de interferencia.



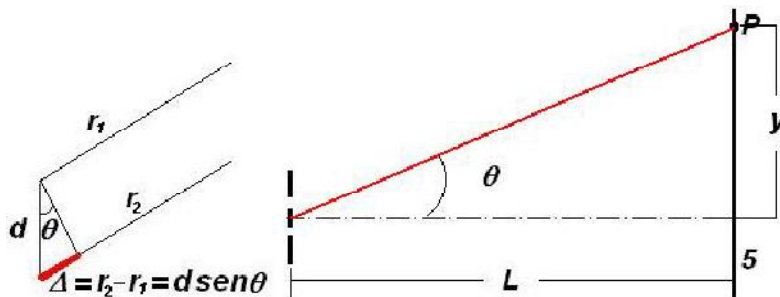
**Figura A3.1.** Esquema de Young para observar la interferencia.

El esquema de Young que utilizaremos para la observación de la interferencia en una rendija doble se muestra en la figura A3.1. Un haz paralelo de la fuente ilumina la pantalla (2) que posee dos rendijas angostas (3 y 4), cuyas longitudes son mayores que la sección transversal del haz incidente de longitud de onda  $\lambda$ . La anchura  $b$  de las rendijas es igual. La distancia entre rendijas vecinas es  $d$ .

Según el principio de Huygens: cuando la onda plana incide sobre el plano que contiene a las dos rendijas, éstas se convierten en fuentes de ondas secundarias, que se propagan en todas direcciones (o sea la luz se difracta en las rendijas), las

ondas difractadas son coherentes, debido a que ellas se formaron por medio de la división del frente de onda de una onda plana, y por lo tanto ellas pueden interferir en la región donde se superponen (punto P de la pantalla 5).

Si consideramos que los haces que salen de las rendijas son paralelos (es decir que interfieren en el infinito), entonces en el esquema anterior se pueden hacer las siguientes aproximaciones: la distancia L de las rendijas a la pantalla es mucho mayor que el ancho **b** y la distancia de separación **d** entre rendijas, y el  $\text{sen}\theta \approx \text{tang}\theta \approx \theta = Y/L$ , ver figura A3.2



**Figura A3.2.** Interferencia en el infinito

**Condiciones de interferencia:** Para que las dos ondas que salen de las dos rendijas 3 y 4 interfieran en el punto P de la pantalla 5, es necesario que cumplan ciertos requisitos: 1) que sean ondas monocromáticas, o sea que tengan una sola longitud de onda. 2) que sean coherentes, es decir que mantengan una relación de fase constante.

**Condiciones para una interferencia constructiva:** cuando las ondas de las rendijas 3 y 4 llegan al punto de encuentro P de la pantalla en fase; se produce un máximo de intensidad (franja brillante), esta condición se cumple siempre y cuando la diferencia de camino entre los dos rayos  $\Delta$  es un múltiplo entero de la longitud de onda, o sea:

$$\Delta = d \sin \theta = m\lambda; m = 0, \mp 1, \mp 2, \mp 3 \dots$$

Los máximos determinados así se llaman máximos principales.

**Condiciones para una interferencia destructiva:** cuando las ondas de las rendijas 3 y 4 llegan al punto de encuentro P de la pantalla en fase opuesta; se produce un mínimo de intensidad (franja oscura), esta condición se cumple siempre y cuando la diferencia de camino entre los dos rayos  $\Delta$  es un múltiplo impar de la mitad de la longitud de onda, o sea:

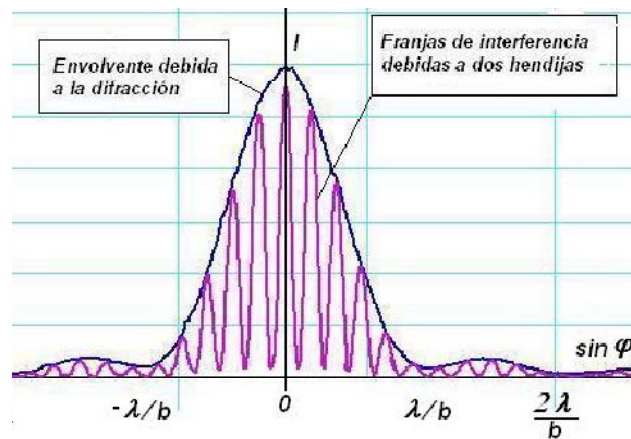
$$\Delta = d \sin \theta = \frac{(2m + 1)\lambda}{2}; m = 0, \mp 1, \mp 2, \mp 3 \dots$$

El ancho de las franjas de interferencia  $y$  es la distancia entre los centros de los máximos o mínimos principales. Con ángulos  $\theta$  pequeños

$$d \sin \theta \approx d \tan \theta \approx d\theta = d \frac{y}{L} = m\lambda$$

$$\lambda = \frac{dy}{mL} \quad d = \frac{m\lambda L}{y}$$

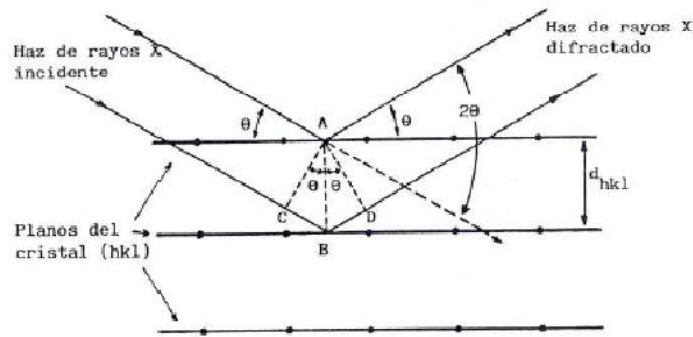
La distribución resultante de las intensidades de las ondas que interfieren se muestra en la figura A3.3. La curva continua corresponde a la distribución de intensidades debida a la interferencia de las ondas provenientes de las rendijas 3 y 4, se puede ver que dicha curva está siendo modulada en amplitud por los efectos de la difracción de las ondas en las respectivas rendijas.



**Figura A3.3.** Interferencia de ondas, distribución resultante.

El fenómeno de difracción con muestras en polvo cristalino o monocristalino fue observado por primera vez por P. Debye y P. Scherrer en 1916 en Alemania. Es una técnica con un uso muy amplio en el estudio de sustancias cristalinas. El proceso de difracción de rayos-X a través de monocristales (o policristales) se puede ver de la siguiente manera, si miramos al cristal como un arreglo regular de

los átomos que lo componen; esto es, la estructura de los sólidos presentan una regularidad o periodicidad constituyendo lo que se denomina una **red cristalina**. Por consiguiente, para comprender la estructura de un sólido, es necesario estudiar solamente la unidad básica o celda de la red, ya que todas se repiten de una celda a la otra.



**Figura A3.4.** Difracción de rayos-X por una red cristalina

Los átomos superficiales del cristal dispersarán las ondas en todas las direcciones y la onda resultante en cada punto será diferente de cero sólo en las direcciones en que se produce interferencia constructiva entre las diversas componentes dispersadas hacia ese punto. El análisis del problema tridimensional es sumamente complicado. Sin embargo, es posible simplificarlo mediante el método propuesto por Bragg, que consiste en analizar la interferencia estudiando la reflexión de la onda por las capas de los átomos, más que por los átomos individuales, ver figura A3.4. De acuerdo con esa idea, se producirá interferencia constructiva cuando la diferencia de los caminos ópticos entre rayos adyacentes sean múltiplos enteros de la longitud de onda. Es decir:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \dots n = 1,2,3, \dots$$

En donde  $\theta$  es el complemento del ángulo de reflexión,  $A=d\operatorname{sen}\theta$  y  $\lambda$  la longitud de onda de la onda incidente, esta es llamada la **ley de Bragg**.



#### A.4. Coherencia temporal y monocromaticidad

Para entender mejor la coherencia espacial y temporal (monocromaticidad). Supongamos que tenemos un sistema físico aislado (un átomo por ejemplo), con sus niveles energéticos perfectamente bien definidos es una idealización que permite explicar la existencia de ondas monocromáticas. Si este sistema se encuentra en el nivel de energía  $E_1$  y pasa al nivel  $E_2$  con  $E_2 > E_1$ , la física cuántica predice que se genera un fotón cuya longitud de onda verifica

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_2 - E_1}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck. Si el sistema considerado no es ideal sus niveles energéticos pueden estar degenerados, y los fotones que se emiten tendrán una longitud de onda que fluctuará en el intervalo  $(\lambda_0 - \Delta\lambda, \lambda_0 + \Delta\lambda)$ . Por lo que se puede definir una distribución  $P(\lambda)$  que indica la probabilidad de generar un fotón con cierta longitud de onda. Algunas causas que hacen que los niveles energéticos puede ser el efecto dopler, como consecuencia de la agitación térmica o bien las colisiones entre las partículas que forman el material que se está estudiando. En estos casos la forma de  $P(\lambda)$  es aproximadamente como la que se muestra en la figura K. Mientras que en caso ideal  $P(\lambda) = \Delta(\lambda - \lambda_0)$ .

El campo eléctrico asociado a una onda plana ideal

$$\vec{E} = \vec{a} e^{i(\omega t - kx)}$$

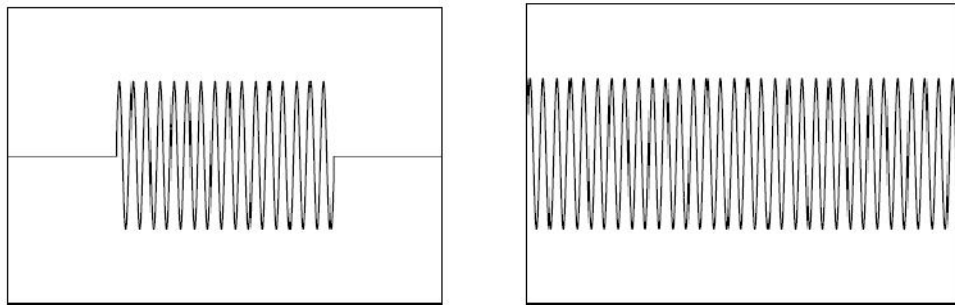
Donde la amplitud  $|\vec{a}|$  será constante, en valor y dirección. En el caso no ideal, la onda que obtenemos se escribirá como superposición de ondas monocromáticas, es decir:

$$\vec{E} = \sum_{\lambda_0 - \Delta\lambda}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} \vec{a}(\lambda) e^{i(\omega(\lambda) - kx)}$$

Donde  $|a(\lambda)|$  se relaciona directamente con  $P(\lambda)$ , y si la longitud de onda en la suma anterior es una variable continua, tenemos una integral.

Una onda real, suma de diferentes contribuciones monocromáticas, está limitada en el espacio y constituye lo que se denomina un paquete de ondas.

La longitud física del paquete de ondas se denomina *longitud de coherencia*  $l_c$  (figura A4.1).



**Figura A4.1.** Longitud de onda de coherencia finita (izquierda) y longitud de onda de coherencia infinita (derecha).

Cuando más monocromática es la onda (cuando más estrecha sea la distribución  $P(\lambda)$  de la figura A3.3), mayor es  $l_c$ : en el límite, una onda plana es perfectamente monocromática y su longitud de coherencia es infinita. Cuando se genera un paquete de ondas, se introduce una fase inicial aleatoria  $\varphi$ . Dos paquetes de ondas tendrán fases iniciales diferentes. Es necesario utilizar iluminación láser en los experimentos de interferencias para evitar los problemas derivados de la coherencia. Los láseres presentan una alta monocromaticidad, y por lo tanto, sus longitudes de coherencia son muy elevadas.

En general, cuando dos ondas  $E_1$  y  $E_2$  se encuentran en el espacio, no interactúan de forma apreciable. Ahora bien, si se verifican unas determinadas condiciones, estas ondas pueden generar una distribución de intensidad con zonas donde la energía se potencia y otras en las que la energía disminuye. Las condiciones para obtener imágenes de interferencia estables son cuatro:

1. Las ondas que interfieren deben ser coherentes.

2. Las ondas deben tener la misma frecuencia.
3. Los campos eléctricos deben ser paralelos.
4. Las amplitudes de los campos deben ser iguales.

Tomamos dos ondas planas de polarización, amplitud, frecuencia, fase inicial y dirección de propagación diferentes, que se superponen en un punto del espacio  $P$ :

$$\vec{E}_1 = \vec{A}_1 e^{i(\omega_1 t - k_1 r_{p s_1} + \phi_1)} \quad \vec{E}_2 = \vec{A}_2 e^{i(\omega_2 t - k_2 r_{p s_2} + \phi_2)}$$

Si captamos la intensidad en ese punto tendremos

$$I \propto \left| \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \right|^2 = \left| \vec{A}_1 e^{i(\omega_1 t - k_1 r_{p s_1} + \phi_1)} + \vec{A}_2 e^{i(\omega_2 t - k_2 r_{p s_2} + \phi_2)} \right|^2$$

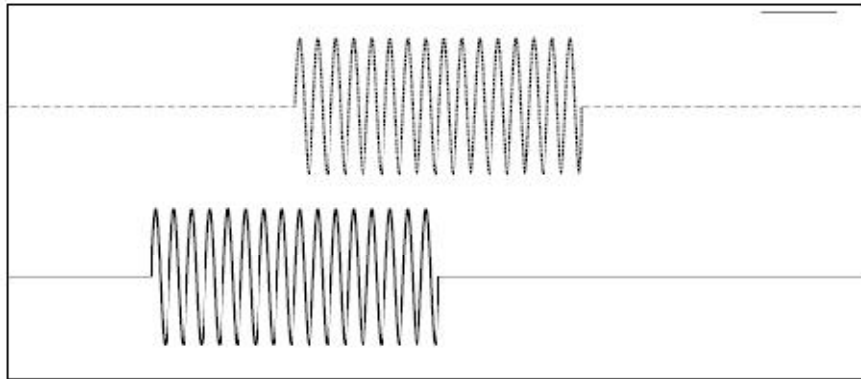
Y desarrollando

$$I \propto \left| \vec{A}_1 \right|^2 + \left| \vec{A}_2 \right|^2 + \left| \vec{A}_1 \right| \left| \vec{A}_2 \right| e^{i(\omega_1 t - k_1 r_{p s_1} + \phi_1)} e^{-i(\omega_2 t - k_2 r_{p s_2} + \phi_2)} \cos(\theta_{12}) + \\ + \left| \vec{A}_1 \right| \left| \vec{A}_2 \right| e^{-i(\omega_1 t - k_1 r_{p s_1} + \phi_1)} e^{i(\omega_2 t - k_2 r_{p s_2} + \phi_2)} \cos(\theta_{12})$$

Donde  $\theta_{12}$  es el ángulo formado por los dos vectores campo eléctrico. Esta intensidad es función del tiempo. Las variaciones que presenta esta función serán muy rápidas en el rango de las frecuencias ópticas. Por lo tanto, la magnitud que se detectara será la media temporal de la intensidad. Para apreciar fenómenos interferenciales deben cumplirse las condiciones expuestas anteriormente:

**Las ondas que interfieren deben ser coherentes entre sí.** Si los dos haces de luz que interactúan son incoherentes, las fases iniciales asociadas a cada onda irán cambiando aleatoriamente. Por lo tanto, la diferencia  $\phi_1 - \phi_2$  que aparece en los términos cruzados de la ecuación anterior variara aleatoriamente. Puesto que la media temporal de una fase que varía al azar es nula, los términos cruzados en la última ecuación también serán nulos. Este problema se evita cuando la diferencia  $\phi_1 - \phi_2$  es constante en el tiempo, es decir, cuando los paquetes de

onda son coherentes. Esto se consigue a partir de un único haz de luz, dividiéndolo en dos y haciendo que cada uno acumule un camino óptico diferente. Los dos haces resultantes llegaran con un determinado desfase. Si la diferencia de camino óptico es inferior a la longitud de coherencia, durante una fracción de tiempo se verificara la condición  $\varphi_1 - \varphi_2 = \text{constante}$  y los dos paquetes de onda se superpondrán parcialmente (figura A4.2). Los paquetes de onda que vengan a continuación también se superpondrán. Cuantos más largos sean los paquetes de onda y mas se superpongan, los fenómenos interferenciales se observaran con mayor facilidad.



**Figura A4.2.** Superposicion mparcial de dos paquetes de onda

**Las ondas deben tener la misma frecuencia.** Si  $E_1$  y  $E_2$  son diferentes, la intensidad dependerá del tiempo y, en este caso, la media temporal también será cero.

**Los campos eléctricos deben ser paralelos.** Si los campos eléctricos no son paralelos, el término  $\cos(\theta_{12})$  actuara haciendo que los términos cruzados tengan una importancia menor respecto a los términos constantes  $|A_1|^2 + |A_2|^2$ . En particular, cuando las polarizaciones están en cuadratura, los términos cruzados desaparecen. Este es el caso que corresponde al estudio de la luz polarizada. Si  $0 < \theta_{12} < \pi/2$ , se superpone luz polarizada a las interferencias. La visualización de fenómenos interferenciales se optimiza cuando los campos eléctricos son estrictamente paralelos.

De la última ecuación para la intensidad, se escribe ahora (se verifica la condición de coherencia, la igualdad de frecuencias y el paralelismo de los campos)

$$I \propto A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(k\bar{r}p(\bar{s}_1 - \bar{s}_2))$$

Se ha prescindido del carácter vectorial de los campos para escribir las amplitudes. Esto es posible ya que se ha impuesto que los campos eléctricos deben tener la misma dirección. La polarización es una información que no aporta nada a la física del problema. Los planteamientos en óptica donde la dirección de polarización no es una información relevante conforman una parte de la óptica que se denomina *teoría escalar de la luz*.

**Las amplitudes de los campos deben ser iguales.** Si, además, la amplitud los campos es la misma, ( $A_1 = A_2 = A$ ), entonces la distribución de intensidad se escribe

$$I \propto 4A^2 \left( \cos \left( \frac{k\bar{r}p(\bar{s}_2 - \bar{s}_1)}{2} \right) \right)^2$$

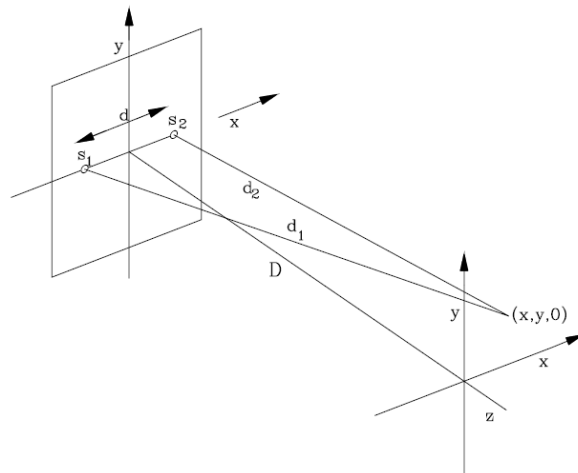
Cuando se verifican las dos primeras condiciones, la figura de interferencia es estable. Si además se asegura el paralelismo de los campos, se puede observar claramente el comportamiento interferencial. La distribución de intensidad tiene un contraste óptimo cuando, además, las amplitudes de las dos ondas que interaccionan son iguales.

### A 5. Experimento de Young

Consideremos el experimento siguiente: dos emisores puntuales  $S_1$  y  $S_2$ , coherentes entre sí, emiten ondas esféricas con igual frecuencia y polarización:  $a_1/r \exp(ikr - \omega t)$  y  $a_2/r \exp(ikr - \omega t)$ . Sea  $d$  la separación entre las dos fuentes. Sea  $z = -D$  el plano que contiene las dos fuentes. Consideramos un punto de observación  $P$  situado en  $(x, y, 0)$ . Supongamos, sin perder generalidad, que el índice del medio es  $n = 1$ . La intensidad que detectaremos en este punto vendrá dada por la ecuación para la amplitud de campos iguales. Aunque las distancias

$S_1P$  y  $S_2P$  son diferentes, si  $D$  es lo suficiente grande, las amplitudes de las ondas en el punto  $P$  se pueden considerar iguales. Intentemos reescribir esta ecuación de forma que resulte más cómoda de utilizar. El producto escalar  $rP$  ( $s_1 - s_2$ ) no es más que  $d_1 - d_2$ , de  $d_1$  y  $d_2$  son las distancias entre las fuentes  $S_1$  y  $S_2$  respectivamente y el punto de observación  $P$  ( $d_1$ , por ejemplo, es la proyección del vector  $rP$  según la dirección fijada por la fuente  $S_1$  y el punto  $P$ ).  $d_1 - d_2$  es la diferencia de camino óptico  $\Delta$ , mientras que  $k(d_1 - d_2) = 2\pi/\lambda (d_1 - d_2)$  es la diferencia de fase. Las fuentes  $S_1$  y  $S_2$  se encuentran en los puntos  $(-d/2, 0, -D)$  y  $(d/2, 0, -D)$ , respectivamente. Aplicando la definición de distancia, tenemos que

$$d_1 - d_2 = \sqrt{\left(x + \frac{d}{2}\right)^2 + y^2 + D^2} - \sqrt{\left(x - \frac{d}{2}\right)^2 + y^2 + D^2}$$



**Figura A5.1.** Interferencia de dos ondas esféricas

En el experimento de Young se toma la distancia de observación  $D$  mucho más grande que la distancia entre las fuentes  $d$ . Si se verifica esta condición  $d \ll D$ , entonces  $d_1 + d_2 \approx 2D$  y la diferencia  $d_1 - d_2$  puede escribirse

$$d_1 - d_2 = \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_1 + d_2} = \frac{2xd}{d_1 + d_2} \approx \frac{xd}{2}$$

Y por lo tanto la ecuación de la intensidad se escribirá como

$$I \propto 4A \left( \cos \left( \frac{kxd}{2D} \right) \right)^2 = 4A \left( \cos \left( \frac{\pi xd}{\lambda D} \right) \right)^2$$

De donde A es la amplitud en el plano de observación,  $A = a_1/d_1 = a_2/d_2$ .

### Análisis de la figura de franjas de Young

- Una vez se ha fijado la geometría ( $d$ ,  $D$ ) y la longitud de onda, la intensidad que se registra es sólo una función de la variable  $x$ ,  $I(x)$ : por lo tanto, todos los puntos con la misma intensidad estarán en rectas paralelas al eje  $y$ .

- El perfil de la intensidad según el eje  $x$  varía como un coseno al cuadrado. Se trata de una función que se hace máxima cuando  $xd/D = m\lambda$  ( $m$  entero), y se hace cero cuando  $xd/D = (2m+1)\lambda/2$ . El máximo de orden  $m$  se encuentra en la posición

$$x_m = m\lambda \frac{D}{d}$$

Y la distancia entre dos máximos (interfranja) será

$$x_m - x_{m-1} = \lambda \frac{D}{d}$$

### **A6. Coherencia espacial**

En el apartado anterior hemos considerado que la fuente de luz original es puntual. En cambio, las fuentes de luz reales tienen unas determinadas dimensiones. Definimos el *contraste de las franjas* (también denominado factor de visibilidad,  $V$ ) como el cociente

$$V = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}$$

Donde  $I_M$  e  $I_m$  son las intensidades máximas y mínimas en una distribución de interferencias. Para un experimento de Young ideal,  $I_m = 0$ , y por lo tanto, el contraste de las franjas será siempre óptimo,  $V = 1$ . En cambio, si las amplitudes de las dos ondas que interfieren son diferentes,  $I_m \neq 0$  y, en este caso,  $V < 1$ . Si no se aprecian interferencias,  $I_m = I_M$ , entonces  $V = 0$ . Si la fuente de luz que ilumina el sistema no es puntual, el factor de visibilidad también puede ser inferior a 1, incluso verificándose estrictamente las cuatro condiciones para obtener imágenes de interferencias estables. El fenómeno de la pérdida de contraste en las franjas a

consecuencia de las dimensiones de la fuente está relacionado con el concepto de *Coherencia espacial*. El estudio de este fenómeno se hace considerando que cada punto de la fuente es un emisor puntual que genera su sistema de franjas de interferencia. Se puede demostrar que cada uno de estos emisores elementales genera un sistema de franjas con un origen diferente (posición del máximo  $m = 0$ ). La superposición de los diferentes términos ( $\cos^2$ ) de la última ecuación para la intensidad, con un pequeño desplazamiento entre ellas, provoca la pérdida de contraste.

## **A 7. Estructuras cristalinas**

En la mayoría de los sólidos, las grandes fuerzas de atracción o cohesión que existen entre las partículas que lo componen, hacen que éstas se distribuyan regular y simétricamente en el espacio. Estos sólidos reciben el nombre de sólidos cristalinos o cristales. Existen algunos sólidos, llamados sólidos amorfos o vidrios, a los que les falta la ordenación de largo alcance de los sólidos cristalinos.

Estructuralmente, podrían considerarse como líquidos con una gran viscosidad, recibiendo a veces el nombre de líquidos sobre-enfriados. Existen también un gran número de sustancias que, en estado líquido, posee una gran regularidad interna (monodimensional o bidimensional), intermedia entre el desorden de un líquido ordinario y la ordenación periódica de un sólido cristalino. Estas fases líquidas reciben el nombre de cristales líquidos.

### Concepto de cristal

Un cristal puede considerarse formalmente descrito por un sistema de átomos o de iones o de moléculas, periódicamente ordenados en el espacio. *Un cristal es una sustancia homogénea*, es decir, en cualquier parte del cristal, cada átomo, ión o molécula tiene un entorno idéntico que puede relacionarse con otros por sencillas operaciones de repetición (simetría). Un cristal con estas características sólo es estrictamente homogéneo si la periodicidad de la repetición se extiende hasta el infinito, en cuyo caso se define un cristal ideal.

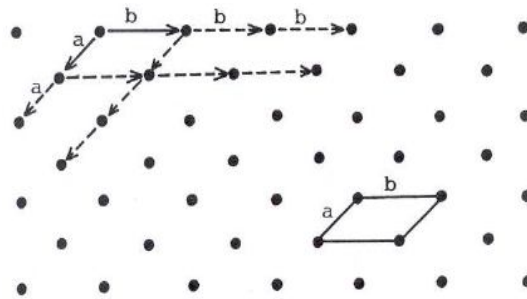
*Un cristal es anisótropo*. Sus distintas propiedades físicas como dureza, dilatación térmica, conductividad, etc., dependen de la dirección en que se midan. Muchas



sustancias cristalinas presentan isotropía (metales, muchos minerales, etc.), pero esto es debido a que están formadas por un elevado número de pequeños cristalitas estadísticamente desorientados unos respecto a otros. Este tipo de sustancias reciben el nombre de *policristalinas*.

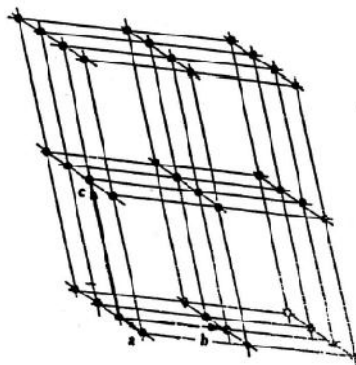
### Red espacial

Un cristal podría representarse por un conjunto infinito de puntos materiales (puntos con masa) homogéneamente ordenados en el espacio. A esta representación se la denomina red espacial. Desde un punto de vista geométrico, una red plana puede considerarse originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones coplanares definidas por los vectores **a** y **b** (figura A7.1).



**Figura A7.1.** Red plana

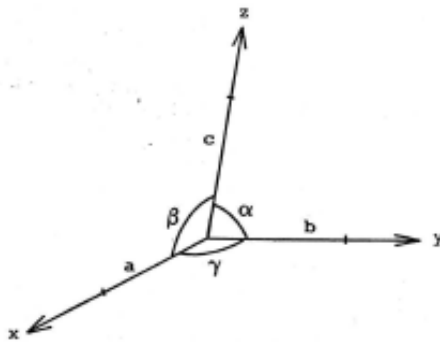
De igual modo, una red espacial puede considerarse originada por la sucesiva aplicación a un punto de una serie de traslaciones no coplanares definidas por los vectores **a**, **b** y **c** (figura c).



**Figura A7.2.** Red espacial

### Celda unidad. Parámetros cristalográficos

Uniendo entre sí los puntos de una red, es posible dividir el espacio en las mínimas secciones (paralelepípedos elementales) con simetría (figura A7.2). La red, por tanto, podría considerarse generada también por traslaciones de uno de estos paralelepípedos, representando cualquiera de ellos las características de la red en todos sus aspectos. A estos paralelepípedos elementales se los denomina *celdilla unidad*. Si tomamos como origen uno de sus vértices, la celdilla unidad queda definida por las direcciones y los módulos de los vectores de traslación **a**, **b** y **c** que definen los ejes cristalográficos. Entonces, para describir una celdilla unidad se necesita conocer las longitudes *a*, *b* y *c* y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que forman entre sí los tres vectores; estas seis magnitudes reciben el nombre de parámetros de celda, parámetros cristalográficos o parámetros de red (figura A7.3).



**Figura A7.3.** Parámetros cristalográficos

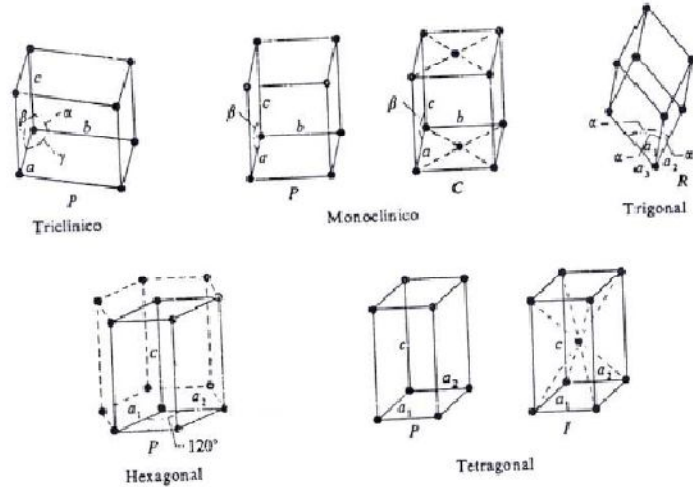
Sólo existen siete posibilidades en cuanto a combinaciones entre los valores de los parámetros de red para un cristal (tabla A7.1). A cada uno de estos sistemas se los denomina sistemas cristalinos.

Sistema cristalino	Relaciones axiales y angulares	Figura representativa
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \Gamma$	Paralelepípedo general
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Paralelepípedo oblicuo
Ortrorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Paralelepípedo rectangular
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \Gamma \neq 90^\circ$ (Ejes rombocédricos)	Rombocentro
	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \Gamma = 120^\circ$ (Ejes hexagonales)	Prisma hexagonal
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Prisma rectangular
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \Gamma = 120^\circ$	Prisma hexagonal
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \Gamma = 90^\circ$	Cubo

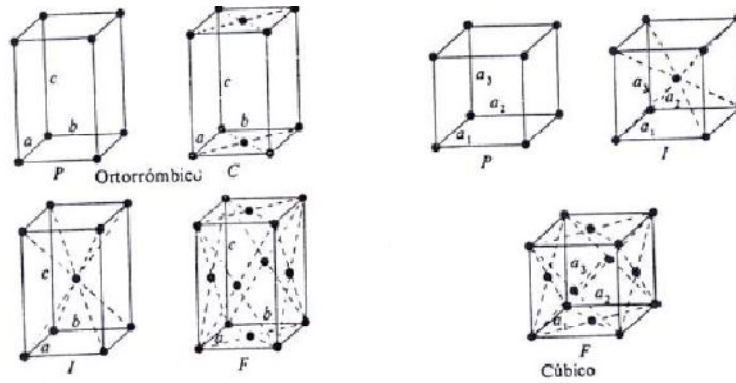
**Tabla A7.1.** Sistemas cristalinos

Tipos de celdillas. Redes de Bravais

- Primitiva (tipo P): Cuando en la celdilla unidad sólo existen puntos de red en los vértices. En este caso la red se genera aplicando las tres traslaciones a un solo punto; por eso se dice que tiene asociado un solo punto de red, es decir, su multiplicidad es 1.
- Centrada en dos caras paralelas (tipo A, B ó C, según las caras en cuyos centros estén los puntos): en la celdilla existen puntos en los vértices y en los centros de dos caras paralelas. Su multiplicidad es dos.
- Centrada en todas las caras paralelas (tipo F): en la celdilla existen puntos en los vértices y en los centros de todas las caras. Su multiplicidad es 4.
- Centrada en el cuerpo (tipo I): en la celdilla existen puntos en los vértices y en el centro del cuerpo. Su multiplicidad es 2. El científico francés A. Bravais demostró, que sólo son posibles 14 redes de traslación tridimensionales y homogéneas, compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino; es decir, sólo hay 14 posibilidades diferentes (figura A7.4 y A7.5) de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal.

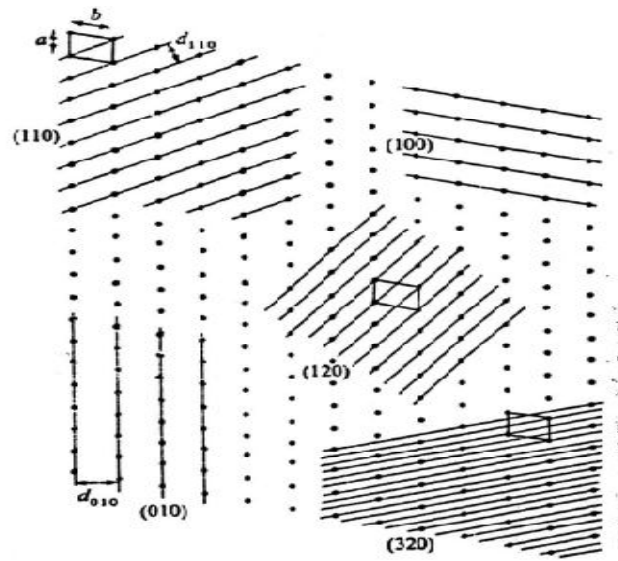


**Figura A7.4.** Redes de Bravías



**Figura A7.5.** Redes de Bravais

Planos reticulares. Índices de Miller. Espaciados En una red cristalina pueden trazarse series de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, conteniendo cada uno de ellos sucesiones lineales de puntos reticulares (figura A7.6). La distancia  $d$  entre dos planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia inter-plano o, simplemente espaciado.



**Figura A7.6.** Red bidimensional mostrando distintas familias de planos reticulares

La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h$ ,  $k$  y  $l$  denominados índices de Miller, y se escriben entre paréntesis  $(hkl)$ . Cada familia de planos paralelos divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales; los índices de Miller se hallan directamente reduciendo a los menores números enteros los valores inversos de las intersecciones fraccionarias del plano con los ejes cristalográficos. Ejemplos: (en la primera columna se dan los puntos de corte con los ejes cristalográficos del plano cuyos índices se quieren calcular, en la segunda se indican sus valores inversos, y en la tercera se dan los índices de Miller).

Es interesante destacar que no existen en la naturaleza dos cristales con distinta composición que posean los mismos valores de los parámetros cristalográficos. Como las distancias entre planos dependen de dichos parámetros, puede decirse también que no existen dos cristales que tengan todos sus espaciados iguales.

### **A8. Microscopía electrónica de gran resolución (HR-TEM)**

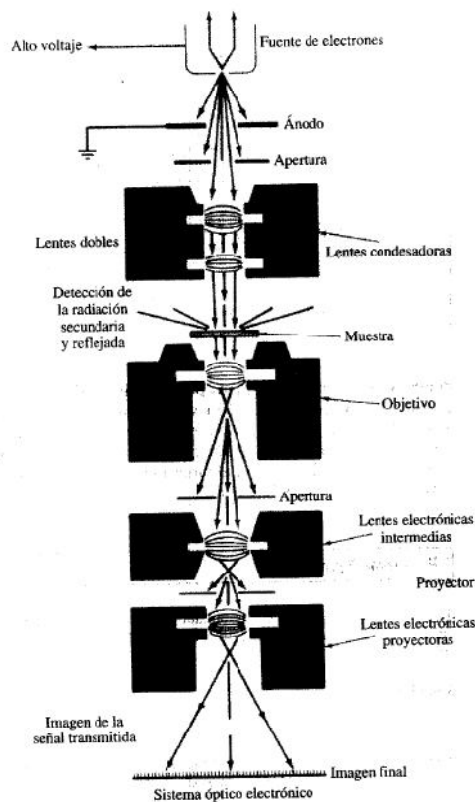
En muchos sentidos, el microscopio electrónico **ME** ofrece una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ( $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) que no pueden obtener resolución atómica ya que la longitud de onda de la radiación incidente es

demasiado grande. Con las lentes adecuadas se puede transformar los electrones difractados en la imagen real.

*TEM del inglés "Transmission Electron Microscopy"*. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla. El esquema se muestra en la figura 14.5. Difractogramas de monocristal (microcristal) similares en apariencia a los de nivel-cero, fotografías de precesión de R-X, se pueden obtener orientando los microcristales de pequeño espesor ( $< 1\mu\text{m}$ ). Uno puede seleccionar un microcristal de la muestra y obtener el difractograma de ese microcristal embebido dentro de la muestra lo cual es una ventaja al estudiar muestras polifásicas ya que la difracción de neutrones y de R X no permiten seleccionar la fase deseada sino que siempre se obtiene la superposición de los difractogramas de todas las fases presentes en la muestra. Con cuidado y un buen **ME**, es posible obtener imágenes con resolución atómica permitiendo que el número adecuado de haces difractados contribuyan a la imagen.

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo (la que producen la primera imagen) siendo  $d_{\text{min}} \propto C_s^{1/3} \lambda^{2/3}$ , donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférico de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente  $1.5 \text{ \AA}$ . Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor  $< 500 \text{ \AA}$ ) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión

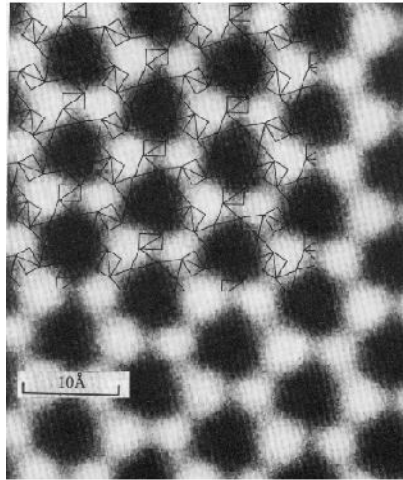
de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas.



**Figura A8. 1.** Esquema de un TEM

Se debe partir de un modelo estructural bastante aproximado y la optimización de las coordenadas atómicas dan errores mucho mayores que los métodos basados en difracción de R-X y de neutrones. El contraste que se observa en las microfotografías TEM se debe a las diferencias en el potencial electrostático en el cristal. Un ejemplo de microfotografía TEM se da en la figura A8.2. Otra limitación de la técnica TEM es que muchos materiales no sobreviven a las condiciones que

existen en la cámara del microscópico: a) alto vacío y b) impacto de electrones acelerados.

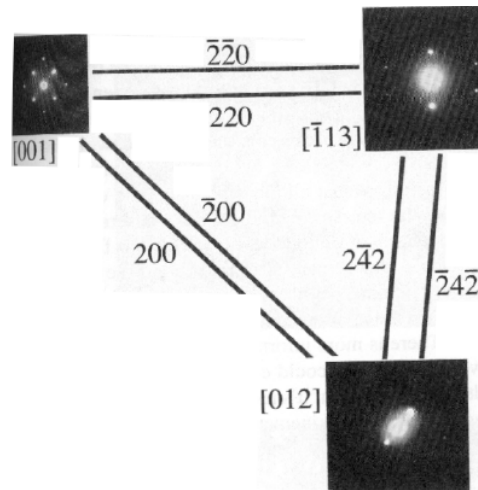


**Figura A8.2.** Imagen TEM

Muchas muestras se transforman ya que pueden perder el agua de hidratación o las moléculas orgánicas se pueden volatilizar o reaccionar. Sin embargo, esta técnica tiene una ventaja fundamental ya que permite mostrar los defectos en los materiales lo que es muy difícil de estudiar con otras técnicas.

En la figura A8.3 se representan los difractogramas de electrones de un cristalito de MgO enfocando el haz de electrones desde tres direcciones diferentes. Esto se consigue experimentalmente, porque la muestra en el microscopio TEM se sitúa en un goniómetro que se puede girar dentro de unos límites. Así se consiguen difractogramas que pueden ser muy útiles para indexar celdas desconocidas ya que se pueden hacer los difractogramas de cristalitos seleccionados dentro de una matriz que puede ser polifásica.

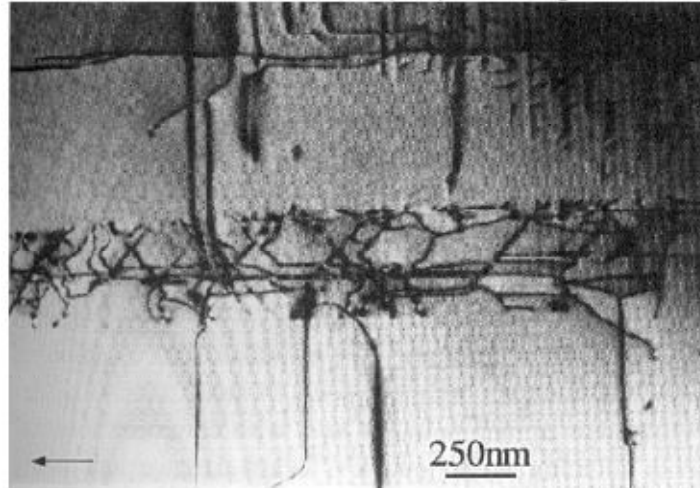




**Figura A8.3.** Difracción de electrones de un cristalito de MgO (estructura cubica centrada en las caras tipo NaCl) desde tres direcciones diferentes.

Caracterización de defectos. La microscopía electrónica es la técnica ideal para estudiar los defectos en los sólidos reales. No solo las frontera de grano y discriminar entre fases, visto anteriormente, sino para entender los defectos en un rango muy amplio desde el orden de  $\mu\text{m}$  hasta escala casi atómica (nm). Se emplea tanto las técnicas SEM como la TEM o STEM

Mediante ME se puede visualizar defectos puntuales (Frenkel y Schottky) así como los defectos lineales (o dislocaciones) siendo los más comunes las dislocaciones de borde y las dislocaciones en espiral. El estudio de estos defectos lineales es muy importante para entender la respuesta de los materiales a esfuerzos mecánicos principalmente en el caso de metales y aleaciones. En la figura A8.4 se muestra una foto TEM donde se observan dislocaciones en GaAs. Las microgrietas (defectos) son claramente visibles en el estudio que analizó el fallo de la aleación. Se han dado dos ejemplos de observación de defectos (dislocaciones y microgrietas) pero se pueden observar muchos más como límites de grano, entrecrecimiento de estructuras relacionadas, dislocaciones en espiral, maclas, etc.



**Figura A8.4** Foto TEM mostrando dislocaciones en GaAs

A primera vista la difracción de electrones ultrarrápidos requerirá de la ecuación de Dirac. Sin embargo, el papel del espín en la interacción se puede ignorar, por lo que es suficiente utilizar la ecuación de Schrodinger, corregida a primer orden para efectos relativistas. Al electrón incidente se le puede asociar una función de onda  $\psi$ . Esta onda es una onda plan, debido a que el electrón no está localizado en el espacio. Y cada electrón se considera aislado, sin interacciones mutuas. Además de que la onda asociada con un electrón puede interferir consigo mismo. La amplitud de la onda después de la interacción con el cristal es el resultado de esta interferencia. La variación de la probabilidad del paso de un electrón está dada por el modulo cuadrado de la función de onda  $\psi\psi^*$ . Correspondiente al hecho de que la energía de los electrones durante la interacción elástica se considera es constante, la estabilidad de la solución es infinita, de acuerdo con la relación de incertidumbre de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \approx h$$

Este es el estado estacionario del sistema completo, estamos buscando una función de onda  $\psi$  de un electrón que satisface la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo:

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Donde E es la energía total del electrón y V(r) su energía potencial en el interior del cristal, si estamos tratando con electrones relativistas ( $E \geq 50 \text{ KeV}$ ), es necesario tomar en cuenta efectos relativistas relacionados con su movimiento.

En la primera aproximación se obtiene para la masa del electrón

$$m = m_0 \left( 1 + \frac{E}{2m_0 c^2} \right) = m_0 \gamma$$

Y para el vector de onda k, tenemos

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0 E + \frac{E^2}{c^2}}$$

Donde  $m_0$  es la masa en reposo del electrón,  $\lambda$  la longitud de onda asociada al electrón y c la velocidad de la luz.

La solución de la ecuación de Schrodinger en el cristal, donde el movimiento del electrón está sujeto a la acción de un potencial variable, es en general muy complicada. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión es una energía muy alta de electrones incidentes ( $\sim 10^5 \text{ eV}$ ) comparado al potencial del cristal ( $\sim 10 \text{ eV}$ ), que permite simplificaciones del problema. Debido a la muy alta energía del haz incidente la isotropía del espacio se rompe: la mayoría de los electrones en el cristal mismo y después interactúan con el propagándose en la dirección del eje z. El espacio se puede dividir en la dirección del eje z y en dos direcciones radiales (x, y). Después de esta separación de variables es posible modificar la ecuación de Schrödinger introduciendo dos técnicas conocidas como:

- Aproximación por dispersión hacia adelante (aproximación de dispersión a ángulo pequeño).
- Aproximación de Glauber (aproximación de potencial proyector).

Estas técnicas abarcan un gran marco teórico y matemático, razón por la cual están fuera de los objetivos de esta tesis. Pero, es importante mencionar su relación con la microscopía (HR-TEM).

## B1. Fundamentos teóricos de la espectroscopía infrarroja

### Modos normales de vibración

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y *frecuencia normal*. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la “elasticidad” de los enlaces químicos.

Consideremos una molécula formada por  $N$  átomos. Si asignamos coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por  $3N$  coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las  $3N$  coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento de la siguiente manera:

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas *modos normales de vibración*. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales.

### Análisis de los modos normales

La energía potencial  $V$  de una molécula puede ser descrita en la forma de una serie de Taylor

$$V = V_0 + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots$$

En donde  $q_i, q_j, \dots$  son las coordenadas de los núcleos y el subíndice cero indica el estado de equilibrio de la molécula.  $V_0$  es una constante, ya que es la energía potencial correspondiente al estado de equilibrio, y que podemos considerarla igual a cero. El término  $(\partial V / \partial q_i)_0$  corresponde al mínimo de la curva de la energía potencial y por lo tanto también es cero. Ignorando todos los términos distintos de cero, excepto el primero, tenemos que

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (b)_{ij} q_i q_j$$

En donde

$$b_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

De forma similar la energía cinética  $T$  de la molécula, puede ser escrita como una serie

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (a)_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

En donde las  $a_{ij}$  son funciones de las masas de los átomos.

Las ecuaciones para la energía potencial y la energía cinética pueden ser usadas para construir el hamiltoniano del sistema, pero los productos cruzados  $q_i \dot{q}_j$  y las  $\dot{q}$ 's con punto impiden la separación de variables necesaria para resolver la ecuación de Schrödinger. Este problema puede solucionarse si se utilizan coordenadas normales  $Q$ , de tal forma que

$$q_1 = C_{11}Q_1 + C_{12}Q_2 + C_{13}Q_3 + \dots$$

$$\begin{aligned}
q_2 &= C_{21}Q_1 + C_{22}Q_2 + C_{23}Q_3 + \dots \\
&\quad \vdots \\
&\quad \vdots \\
q_i &= C_{i1}Q_1 + C_{i2}Q_2 + C_{i3}Q_3 + \dots
\end{aligned}$$

Si los coeficientes  $C_{ij}$  de esta transformación lineal se escogen de manera apropiada, es posible escribir T y V en términos de las nuevas coordenadas de la manera siguiente:

$$T = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dots + \dot{Q}_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2$$

Y

$$V = \frac{1}{2}(\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots + \lambda_{3N} Q_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2$$

Las ecuaciones de Schrodinger del sistema son entonces

$$H\Psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \Psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = E\Psi(Q_1, \dots, Q_{3N})$$

Y proponiendo que

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \Psi_1(Q_1) \dots \Psi_{3N}(Q_{3N})$$

Esta ecuación se separa en 3N ecuaciones del tipo

$$\frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 \Psi(Q_i) + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \Psi(Q_i) = E_i \Psi(Q_i)$$

En donde

$$\dot{Q}_i = i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}$$

Entonces, las 3N ecuaciones se pueden escribir como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \Psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \Psi(Q_i) = E_i \Psi(Q_i)$$

Cada una de estas ecuaciones corresponde a la ecuación Schrodinger de un oscilador armónico y la suma de energía vibracional total está dada por

$$E_{vib} = E_1 + E_2 + \dots + E_{3N-5,6} = \sum_{i=1}^{3N-5,6} E_i$$

Donde

$$E_i = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

La función de onda total está dada por

$$\Psi_{vib} = \Psi_n(Q_1) \Psi_n(Q_2) \dots \Psi_n(Q_{13N-5,6}) = \prod_{i=1}^{3N-5,6} \Psi_n(Q_i)$$

En donde el subíndice n denota el nivel de energía de vibración y la i el modo particular de vibración. La función de onda, que es solución de la ecuación de Schrodinger para el oscilador armónico, está dada por

$$\Psi_n(Q_i) = N_n e^{-\left(\frac{\alpha_i}{2}\right) Q_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$$

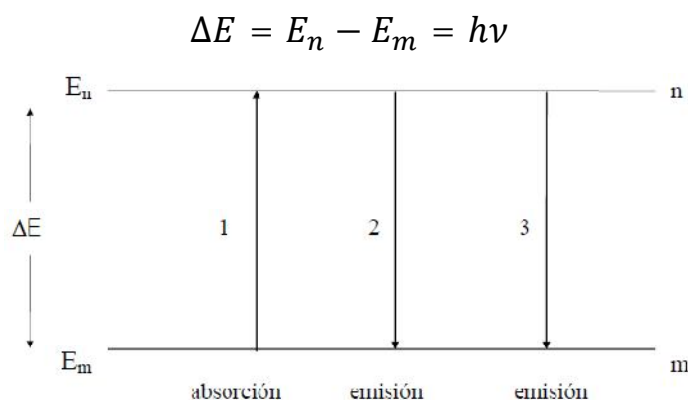
En donde  $N_n$  es una constante de normalización dada por  $N_n = (2^n n! (\pi)^{1/2})^{-1/2}$ ,  $\alpha_i = 4\pi^2 i / h = 2\pi \nu_i / h$  y  $H_n((\alpha_i Q_i))^{1/2}$  es el polinomio de Hermite de orden n. El numero n es el numero cuántico vibracional, el cual es cero para el estado básico, uno para el primer estado, etc.



De esta forma, al suponer el modelo del oscilador armónico simple, se ha separado el momento vibracional de la molécula en  $3N-5$  o  $3N-6$  osciladores armónicos simples en las coordenadas normales  $Q_i$ .

### Absorción y emisión de radiación

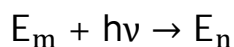
En la figura B1.1 se encuentran representados dos estados estacionarios  $m$  y  $n$  de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales. A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia  $\nu$  correspondiente a la energía  $\Delta E$ , en donde



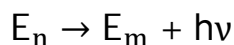
**Figura B1.1.** Absorción y emisión entre dos estados  $m$  y  $n$

Estos procesos son

- 1) Absorción: La molécula  $M$  absorbe un cuanto de luz y es excitada del estado  $m$  al  $n$



- 2) Emisión espontánea: La molécula en el estado  $n$  emite espontáneamente un cuanto de radiación.



- 3) Emisión inducida: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia  $\nu$  para inducir un cambio de estado  $n$  al  $m$ .

$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu$$

Si esta molécula, estando en su estado  $m$ , se irradia con una fuente que tiene un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía  $E_n$ . El espectro así obtenido mostrara una banda de absorción en la frecuencia  $\nu$ .

## **B2. El espectro infrarrojo**

Si esta molécula, estando en su estado  $m$ , se irradia con una fuente que emita un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía. El espectro así obtenido mostrara una banda de absorción en la frecuencia  $\nu$ .

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal, es decir

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0$$

En donde  $\mu$  es el momento dipolar molecular y  $q$  representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal. Si la condición de la ecuación anterior se cumple (lo cual tiene que ver con la simetría de la molécula), entonces se dice que la vibración es *permitida* o *activa* en el espectro infrarrojo; si esta ecuación no se cumple se dice que la vibración es prohibida o inactiva.

Como ya se mencionó, si una molécula presenta un dipolo eléctrico permanente cuando sus núcleos se encuentran en la posición de equilibrio entonces su momento variará periódicamente durante la vibración. Nótese que de acuerdo a las leyes clásicas, la molécula debería emitir radiación electromagnética.

Si una molécula diatómica presenta un movimiento oscilatorio, de acuerdo con las leyes de selección de la mecánica cuántica

$$\Delta v = \mp 1$$

Ya que los niveles de energía son equidistantes, sólo se observará una línea en el espectro infrarrojo. Si el potencial de la molécula no corresponde exactamente al de un oscilador armónico, entonces pueden presentarse transiciones con  $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ , etc. Estas transiciones, las cuales son generalmente muy débiles, son llamadas “sobreamónicos”.

### **B3. El ancho de los picos**

Los picos que aparecen en un espectrograma jamás son infinitamente delgados, aún si pudiéramos disponer de un espectrómetro con una resolución perfecta. A continuación se considerarán tres factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos, así como a su forma.

### **B4. Ensanchamiento natural**

Si el estado  $n$  se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado  $m$  hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito, a primer orden, como:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n$$

En donde  $k$  es la constante de cambio a primer orden y

$$\frac{1}{k} = \tau$$

Donde  $\tau$  es el tiempo necesario para que  $N_n$  decaiga  $1/e$  de su valor inicial ( $\tau$  es la vida media del estado  $n$ ). El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau\Delta E \simeq \hbar$$

Relaciona la vida media del estado  $n$  con la energía. Esta ecuación muestra que el estado  $n$  tendría una energía exacta sólo si  $\tau$  fuera infinita, pero, ya que esto nunca sucede, los niveles de energía abarcan una banda, resultando en un ensanchamiento (del orden de  $\hbar/\tau$ ) del pico observado en el espectrograma.

## C1. Paramagnetismo y diamagnetismo

Casi cualquier fenomeno eléctrico o magnético, puede ser explicado por por la teoría electromagnética. La cual esta basada en un conjunto de ecuaciones llamadas **ecuaciones de Maxwell**.

$$\oiint D \cdot da = \rho_f \quad \oint E \cdot dl = -\frac{\partial}{\partial t} \iint B \cdot da$$
$$\oiint B \cdot da = 0 \quad \oint H \cdot dl = \iint J_f \cdot da + \iint \frac{\partial D}{\partial t} \cdot da$$

Este conjunto de ecuaciones incluye los efectos eléctricos y magnéticos sobre la materia presente. En particular el estudio del comportamiento de un material ante la presencia de un campo magnético se hace a través de las dos últimas ecuaciones de Maxwell.

En particular, los materiales tienen tres tipos de comportamiento ante la presencia de un campo magnético.

- **Materiales Ferromagnéticos:** son aquellos para los cuales es posible escribir el campo **B** en su interior mediante:

$$B = \mu H$$

Donde  $\mu = k_m \mu_0$  ( $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio sin material presente “en el vacío”) es permeabilidad magnética absoluta, es una constante característica del material y  $H = \frac{B}{\mu_0} - M$ , donde **M** es la magnetización, es decir: el momento dipolar magnético por unidad de volumen. Mientras que  $k_m = 1 + \chi_m$  donde  $\chi_m$  es una nueva constante característica que depende del material, llamada susceptibilidad

magnética y cumple que  $-1 < \chi_m < 1$ , mediante la cual se puede definir otros dos nuevos tipos de materiales.

- **Materiales paramagnéticos:** son aquellos que tienen una  $\chi_m > 0$ .
- **Materiales diamagnéticos:** son aquellos para los cuales  $\chi_m < 0$ .

Ya se vio que podemos poner el campo magnético  $B$  en terminos del campo  $H$ , pero podemos tambien su relación en terminos de  $M$ , es decir:

$$B = \mu H = \frac{\mu M}{\chi_m} \xrightarrow{\text{por lo que}} M = \frac{\chi_m}{\kappa_m \mu_0} B = \frac{\chi_m}{(1 + \chi_m)\mu_0} B$$

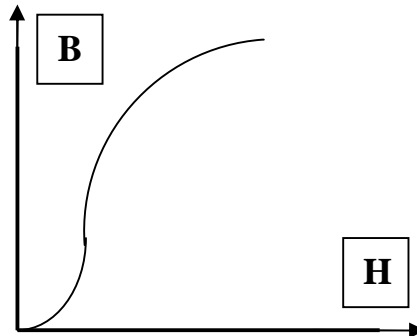
Entre los materiales ferromagnéticos tenemos al fierro, cobalto y níquel. Sin embargo, existen también muchas aleaciones y materiales no metálicos que caen en esta categoría. Aunque las propiedades específicas varían de un material a otro y deben ser evaluadas experimentalmente, las características generales de ellos son muy similares. Y esencialmente no existe una relacion simple entre  $B$  y  $H$  para estos materiales.

Para caracterizar un material ferromagnético, generalmente lo que se hace es aplicar un campo  $H$  externo, producido por corrientes libres externas, y después medir  $B$  en función de  $H$ . La forma más común de hacerlo es utilizando un *anillo de Rowland*, que no es otra cosa que un solenoide, que se construye enrollando  $N$  vueltas de un conductor (comúnmente cobre, por el cual circula una corriente  $I$ ) sobre el material a estudiar, el cual tendrá una forma de dona. Los cálculos muestran que el campo  $H$  en el interior del material estará dado por:

$$H = \frac{NI}{2\pi b}$$

Donde  $b$  es el radio central del toroide, suponiendo que  $b \gg a$  con  $a$  el radio de la sección circular del anillo. Cuando se lleva a cabo el procedimiento de este índole con un  $H$  monótonicamente creciente, el resultado viene a ser una curva de  $B$  contra  $H$  de apariencia parecida a la de la figura C1.1. A una curva como ésta se

le denomina **curva de magnetización**: el nombre se suele dar también a una curva de **M** contra **H**, que contiene sustancialmente la misma información.



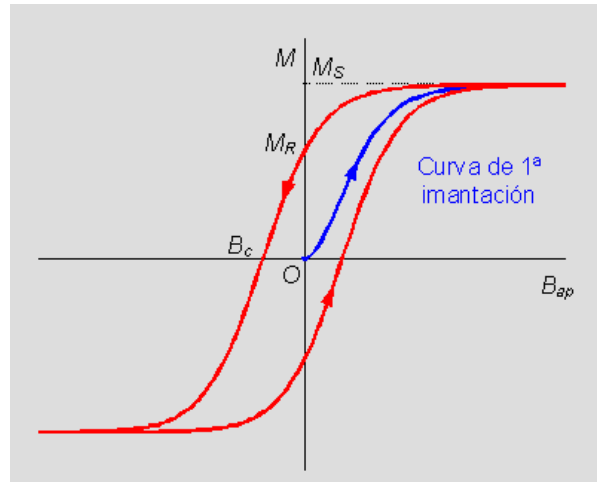
**Figura C1.1.** Curva B contra H para un material ferromagnético.

Se observa que la relación no es lineal. De hecho a medida que  $H \rightarrow \infty$ ,  $M$  alcanzará un valor constante  $M_s$  *magnetización de saturación*, ya que los dipolos se habrán alineado completamente. Para este caso se tiene la relación

$$B = \mu_0(H + M) \rightarrow \mu_0H + \mu_0M_s = \mu_0H + \text{const.}$$

Y la curva B-H se vuelve lineal con una pendiente constante  $\mu_0$ . Para muchos materiales los valores de H que se requieren para llegar a este punto son prácticamente muy grandes.

Si ahora hacemos que B aumente indefinidamente, y sólo lo hacemos que B llegue hasta un valor máximo  $B_1$  (y su correspondiente  $M_s$ ) y después lo hacemos disminuir. Lo que normalmente se encuentra es que, como se indica por la dirección de las flechas, la curva no recorre el mismo camino en reversa, y que M no decrece tan rápidamente como aumentó como a la ida. A este comportamiento general se le denomina **histéresis**.



**Figura C1.2.** Curva de histéresis

se sigue disminuyendo  $B$  hasta que  $B=0$ , se encuentra que  $M \neq 0$ , tal y como lo indica la figura C1.2. A este valor  $M_R$  que queda se llama *inducción remanente, remanencia o retentividad*. De hecho para poder reducir  $M$  a cero se hace necesario aplicar el campo  $B$  en dirección contraria, de modo que  $M=0$  cuando  $B=-B_c$ . A este valor  $B_c$  se le suele llamar **fuerza coercitiva o coercitividad**. Si se continúa este procedimiento decreciente de  $B$  hasta un punto  $-B_1$  y después se cambia la dirección del campo para hacerlo aumentar de nuevo hasta  $+B_1$ , la curva  $B$  contra  $M$  resulta ser una curva cerrada conocida como la **curva de histéresis**.

Las siguientes graficas muestran las curvas de histéresis para un material en particular. La curva esta en términos de  $M/M_r$ - $B$ , pero podemos pasar a  $H$  usando la relación  $M$ - $H$  que ya se presento anteriormente. El resultado sigue siendo una relación lineal.

El diamagnetismo está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a apantallar parcialmente el interior de un cuerpo con respecto a un campo magnético externo. La ley de Lenz explicita como al cambiar el flujo magnético a través de un circuito eléctrico, se induce en éste una corriente que se opone al cambio de flujo. En un superconductor o en una órbita electrónica dentro de un átomo la corriente inducida persiste mientras el campo está presente. El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo externo. El momento magnético asociado a esa corriente es un momento diamagnético.



En el caso del paramagnetismo, en un átomo, los únicos electrones que pueden contribuir al momento magnético total del átomo son los que están en capas incompletas, generalmente electrones de valencia, dado que en las capas electrónicas completas el momento magnético orbital y de spin es cero. Como la mayoría de los átomos tienen capas incompletas, también tendrán momento magnético no nulo. Pero esto sólo es cierto para átomos libres, no para átomos dentro de una red cristalina, ligados entre sí por fuerzas de enlace. La razón es que la energía de canje de los electrones de átomos *vecinos* es normalmente mínima cuando sus spines están dispuestos de forma antiparalela y de ahí que el momento dipolar total de la molécula sea nulo. En los cristales iónicos los electrones externos de un átomo son transferidos para completar la capa de su vecino, ambos iones tendrán capas electrónicas completas y tendremos un momento magnético nulo. Por tanto, el paramagnetismo sólo se dará en sólidos formados por átomos con capas incompletas, además de las ocupadas por electrones de valencia.

Existen cinco grupos de elementos donde ocurre esto:

- grupo del Fe → capa  $3d$  incompleta
- grupo del Pd → capa  $4d$  incompleta
- lantánidos → capa  $4f$  incompleta
- grupo del Pt → capa  $5d$  incompleta
- actínidos → capa  $5f$  incompleta

Además, los metales muestran también **paramagnetismo debido a los electrones de conducción**. Este paramagnetismo muestra la propiedad de que la susceptibilidad es prácticamente independiente de la temperatura. Los materiales empleados para aplicaciones prácticas están hechos de sales de hierro o de tierras raras.

Roald K. Wangsness, Campos electromagnéticos. Limusa Noriega Editores 2001. Pág. 401-402, 412-414.

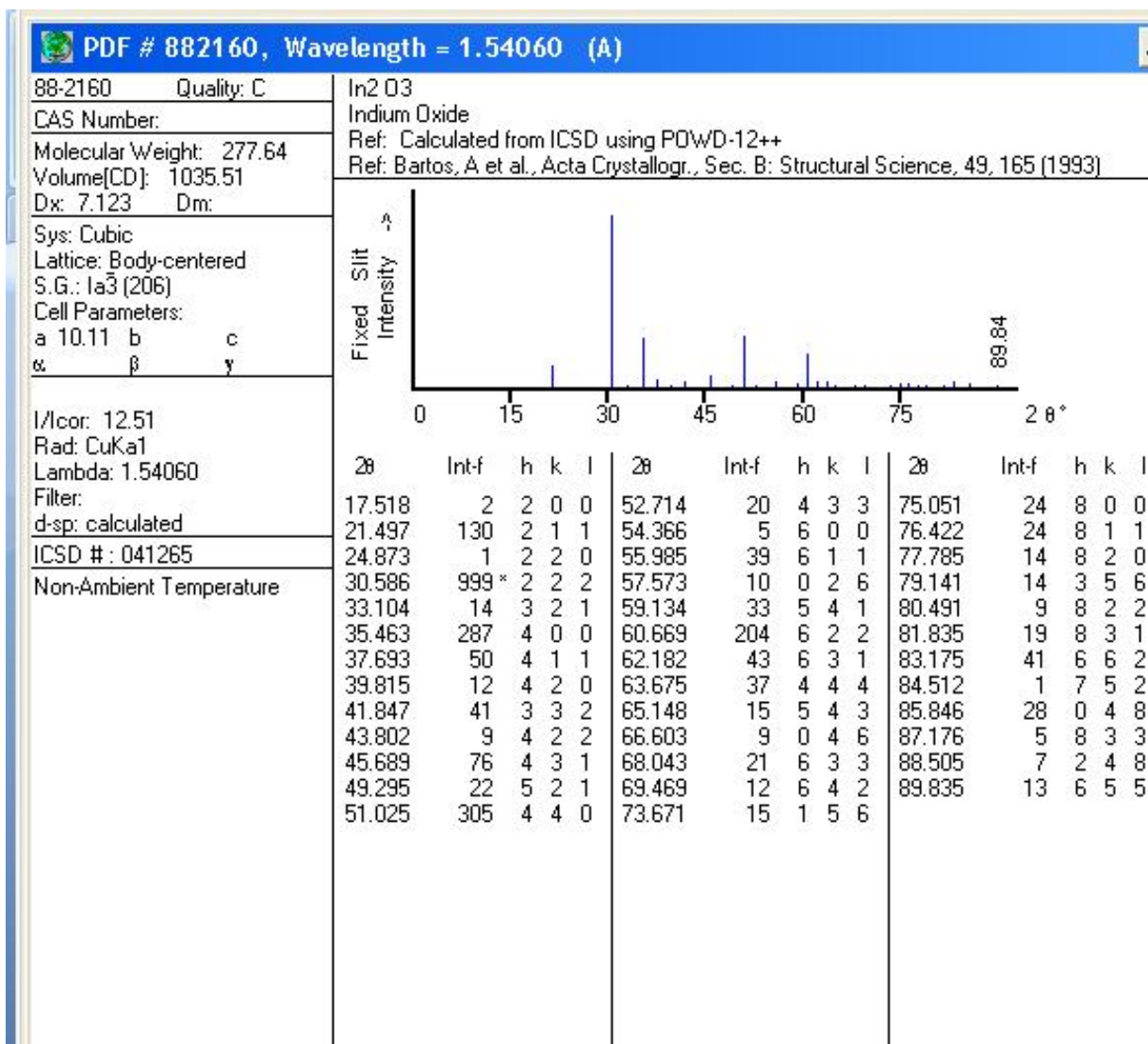
Bibliografía: Eugene Hecht, "Optica" tercera edición. PEARSON Addison Wesley Iberoamericana, Madrid 2002. Pág. 38-42.

# Apendice

# D

## D1. Tarjetas cristalográficas

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



PDF # 851338, Wavelength = 1.54060 (Å)

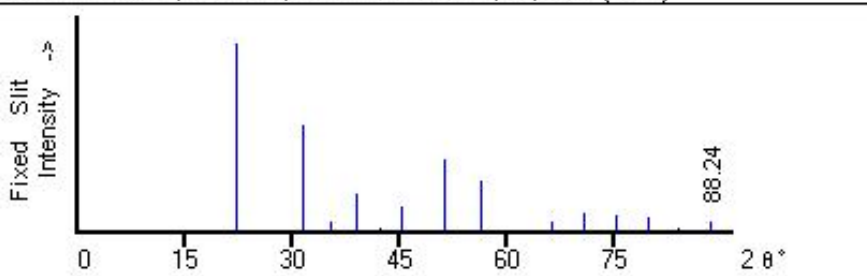
85-1338 Quality: C  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 165.84  
 Volume[CD]: 507.98  
 Dx: 4.337 Dm: 4.410

Sys: Cubic  
 Lattice: Body-centered  
 S.G.: Im $\bar{3}$  (204)  
 Cell Parameters:  
 a 7.979 b c  
 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$

I/Cor: 11.01  
 Rad: CuK $\alpha$ 1  
 Lambda: 1.54060  
 Filter:  
 d-sp: calculated

ICSD #: 064714  
 Mineral Name:  
 Dzhaldite, syn

In(OH)<sub>3</sub>  
 Indium Hydroxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Ref: Christensen, A.N et al., Acta Chem. Scand., 21, 1046 (1967)



2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l	2 $\theta$	Int-f	h	k	l
15.694	5	1	1	0	51.157	375	4	2	0	75.263	80	6	2	0
22.265	999*	2	0	0	53.849	3	3	3	2	77.461	1	1	4	5
27.357	3	2	1	1	56.452	265	4	2	2	79.640	78	6	2	2
31.693	559	2	2	0	58.979	3	4	3	1	81.805	2	1	3	6
35.551	47	0	1	3	63.846	1	1	2	5	83.958	21	4	4	4
39.075	197	2	2	2	66.202	56	4	4	0	86.102	1	5	4	3
42.351	18	3	2	1	68.517	5	5	3	0	88.240	48	0	4	6
45.432	125	4	0	0	70.795	102	4	4	2					
48.358	3	4	1	1	73.042	2	2	3	5					