



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
Maestría en Ciencias Físicas

Síntesis y caracterización estructural y magnética de nanoaleaciones Pd-Ag y Pd-Ni

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
Maestro en Ciencias

PRESENTA:  
Rebeca Díaz Pardo

Dr. José Israel Betancourt Reyes  
[Instituto de Investigaciones en Materiales](#)  
Dr. Luis Antonio Pérez López  
[Instituto de Física](#)  
Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy  
[Facultad de Ciencias](#)

MÉXICO, D. F. [Abril](#) 2015



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

---

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a un conjunto de personas e instituciones sin las cuales este trabajo definitivamente no hubiera sido posible. En primer lugar quiero agradecer al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por permitirme el uso de sus instalaciones para llevar a cabo este trabajo. A mi asesor el Dr. Israel Betancourt por hacer posible este trabajo y a mi comité tutor por sus comentarios y recomendaciones, así como a todos los miembros de mi jurado.

También me gustaría agradecer al Consejo Nacional del Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la maestría así como a la Dirección General de Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, que a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) con el proyecto IN101412 brindó apoyo económico durante la realización de este trabajo.

Por otro lado me gustaría agradecer también al Dr. José Luis Sánchez Llamazares del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica de San Luis Potosí, por las mediciones magnéticas en función de la temperatura, al Dr. José Elizalde Galindo de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, por las mediciones magnéticas a temperaturas ambiente; al "Kleberg Center for Advanced Electron Microscopy, Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, USA (NSF PREM Grant No.DMR 0934218)", por el uso de equipos de microscopía electrónica de alta resolución.

Le quiero expresar mi profundo agradecimiento a la gente del laboratorio 213 del departamento de química inorgánica de la Facultad de Química de la UNAM por dejarme utilizar sus instalaciones y en particular quiero agradecer al M. en C. Víctor Fabián Ruiz Ruiz por toda su ayuda durante el proceso experimental, así como al Dr. Inti Zumeta Dubé por su ayuda durante la interpretación de resultados. A mi papá por toda su guía y consejos durante la realización del trabajo y en general durante la vida que llevamos de conocernos.

Igualmente quiero agradecer al Dr. Raúl Valenzuela por toda su paciencia para responder mis dudas y por su guía durante mi formación magnética. A toda la pandilla magnética del laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas del IIM.

Por último quiero agradecer a todos mis amigos, a los de la maestría por dejarme aprender tanto de ellos, a los de la facultad por todo lo que me han aportado y a los de la vida por seguir formando parte de mi familia después de tanto tiempo. A Diego por todo su apoyo y cariño durante esta etapa de mi vida. Finalmente, quiero agradecer a mi mamá por todo su cariño y dedicación durante 27 años, no sería quien soy sin ella.

# Índice

---

<b>Símbolos y abreviaturas</b>	<b>4</b>
<b>Resumen</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo I. Antecedentes.</b>	<b>6</b>
1.1. Nanopartículas metálicas y nanoaleaciones.	<b>6</b>
1.2. Paladio y nanopartículas de paladio.	<b>10</b>
1.3. Aleaciones y nanoaleaciones de Pd-Ag.	<b>18</b>
1.4. Aleaciones y nanoaleaciones de Pd-Ni.	<b>22</b>
<b>Capítulo II. Motivación y planteamiento del problema.</b>	<b>26</b>
<b>Capítulo III. Técnicas experimentales.</b>	<b>28</b>
3.1. Reactivos utilizados.	<b>28</b>
3.2. Metodología de síntesis.	<b>28</b>
3.3. Técnicas de caracterización.	<b>30</b>
<b>Capítulo IV. Resultados y discusión.</b>	<b>33</b>
4.1. Aleaciones de Pd-Ag.	<b>33</b>
4.2. Aleaciones de Pd-Ni.	<b>53</b>
<b>Capítulo V. Conclusiones.</b>	<b>71</b>
<b>Referencias.</b>	<b>72</b>
<b>Apéndice 1.</b> Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-Vis.	<b>77</b>
<b>Apéndice 2.</b> Difracción de rayos X.	<b>79</b>
<b>Apéndice 3.</b> Efectos de deformación y de crecimiento en cristales FCC.	<b>80</b>
<b>Apéndice 4.</b> Microscopía electrónica.	<b>85</b>
<b>Apéndice 5.</b> Magnetometría SQUID y VSM.	<b>87</b>

# Símbolos y abreviaturas

---

Å	Angstrom ( $10^{-10}$ m).
APW	Ondas planas aumentadas de Slater ( <i>Augmented planar waves</i> ).
DFT	Teoría de funcionales de densidad ( <i>Density functional theory</i> ).
DOS	Densidad de Estados ( <i>Density of states</i> ).
eV	Electron-volt.
$\epsilon(\omega)$	Función dieléctrica.
EDS	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
$E_F$	Energía de Fermi.
emu/g	Unidades electromagnéticas sobre gramo ( <i>Electromagnetic units per gram</i> ).
FCC	Cúbica centrada en las caras ( <i>Face centered cubic</i> ).
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.
LCGO	Combinación lineal de orbitales gaussianos ( <i>Linear combination of gaussian orbitals</i> ).
$\mu_B$	Magnetón de Bohr.
$\mu\text{m}$	Micrómetro ( $10^{-6}$ m)
$n_i$	Número de moles del i-ésimo componente de la aleación.
nm	Nanómetro ( $10^{-9}$ m).
Oe	Oersted ( $10^3/4\pi$ A/m)
PDF	Archivo de difracción de polvos ( <i>Powder Diffraction File</i> )
Ry	Rydberg (1 Ry=13.605 eV)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy).
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy).
(u.a.)	Unidades arbitrarias.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
VSM	Magnetometría de muestra vibrante ( <i>Vibrating sample magnetometry</i> ).

# Resumen

---

Las nanoaleaciones son de gran interés científico y tecnológico ya que presentan propiedades químicas y físicas diferentes a las que presentan las moléculas aisladas, así como las de los materiales en forma macroscópica. Por ejemplo, en materiales nanoparticulados, la fracción de átomos en la superficie con respecto a los átomos interiores es muy grande, lo cual influye significativamente en sus propiedades físicas y químicas. En particular, las nanopartículas de paladio han sido estudiadas ampliamente debido a sus propiedades catalíticas en procesos de hidrogenación, oxidación de CO y NO [1, 2]. También se ha observado comportamiento ferromagnético ya que el paladio presenta paramagnetismo de Pauli incrementado y está cerca de cumplir el criterio de Stoner para ferromagnetismo [3, 4].

El objetivo de este trabajo es determinar las características estructurales y magnéticas de nanoaleaciones de paladio, por un lado con un elemento ferromagnético como el níquel y por otro lado con un metal noble diamagnético como la plata. Así como determinar si existe ordenamiento magnético en dichas aleaciones.

La síntesis de nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  y  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  ( $0 \leq x \leq 10$ ) se llevó a cabo mediante un proceso de activación mecano-química a partir de los precursores  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  y el uso de  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. Se obtuvieron nanopartículas Pd-Ni y Pd-Ag con tamaños promedio menores a 20 nanómetros, las cuales tienden a aglomerarse en estructuras más grandes.

La caracterización de estas nanoaleaciones se hizo mediante difracción de rayos X, espectroscopía de absorción, microscopía electrónica de barrido y transmisión, magnetometría de muestra vibrante y en el caso de las aleaciones de Pd-Ni, análisis termogravimétrico magnético. Se encontró una fuerte correlación entre las propiedades estructurales y la respuesta magnética en ambos casos. En el caso de las aleaciones Pd-Ag se encontró una relación directa entre los parámetros de celda en la fase de la aleación sustitucional Pd-Ag y el momento magnético por átomo. A bajas temperaturas, las nanoaleaciones Pd-Ag presentan ordenamiento magnético, debido a que la presencia de átomos de plata modifica la distancia interatómica entre átomos de paladio y por lo tanto la densidad de estados en el nivel de Fermi. Lo cual no se observa en nanopartículas de Pd de aproximadamente el mismo tamaño.

En el caso de las aleaciones Pd-Ni hay una correlación directa entre la magnetización por unidad de masa y el porcentaje de níquel diluido en la matriz mayoritaria de átomos de paladio. A temperatura ambiente, hay una superposición de una fase paramagnética y una fase ferromagnética, que es consecuencia de la dilución de los átomos de níquel en la estructura cristalina del paladio.

# 1. Antecedentes

---

## 1.1. Nanopartículas metálicas y nanoaleaciones.

Las nanopartículas son cúmulos de átomos, iones o moléculas de tamaños típicamente entre 1 y 100 nm. Este intervalo de tamaños tiene características interesantes ya que es un tamaño intermedio entre átomos y moléculas aisladas (con estados de energía discretos) y la materia con arreglo macroscópico (con niveles de energía continuos).

Así mismo, las nanopartículas son de gran interés ya que generalmente presentan propiedades químicas y físicas diferentes a las que presentan las moléculas aisladas así como la materia macroscópica. La dependencia de estas propiedades del tamaño y la forma de las nanopartículas se deben a diversos fenómenos: i) longitudes críticas asociada a algún fenómeno físico comparables al tamaño de partícula, ii) un porcentaje elevado de átomos superficiales con esferas de coordinación incompletas, lo cual puede generar diversos efectos en la reactividad de la partícula o alterar la simetría cristalina de la superficie [6]. Típicamente estos cambios ocurren en partículas de diámetros entre 1 y 100 nm aunque estas dimensiones pueden variar dependiendo del fenómeno que se trate y de las condiciones de temperatura, presión y medio que interactúe con la partícula.

La fracción de átomos en la superficie con respecto a los átomos interiores es muy grande en las nanopartículas, esto hace que la mayor parte de los átomos en ellas sean equivalentes a los que están en la superficie de un material macroscópico. Más aún, los átomos en la superficie tienen esfera de coordinación incompleta con respecto a aquellos que están en el interior, de modo que existe la posibilidad de que los átomos en la superficie se rearreglen de manera distinta a la que lo hacen los átomos en la superficie de los materiales macroscópicos.

Algunos ejemplos de tipos de nanopartículas son las semiconductoras con enlaces covalentes, nanopartículas iónicas con enlaces electrostáticos y de elementos metálicos.

Los elementos metálicos forman una gran variedad de nanopartículas, desde los metales alcalinos y alcalinotérreos que involucran orbitales  $s$  en sus enlaces, hasta los que involucran orbitales  $s$  y  $p$ , incluyendo a los elementos de transición que también involucran orbitales  $d$  [1, 6, 7].

Las nanopartículas metálicas han sido utilizadas por varios siglos debido a sus propiedades ópticas principalmente. Por ejemplo, las nanopartículas de bismuto covalente se utilizan para teñir cerámicas y vidrios. Más recientemente las nanopartículas de plata se utilizaban durante los procesos de revelado de fotografías [8].

En 1857 Michael Faraday identificó que las partículas finas de oro eran la fuente de los colores particulares en las suspensiones coloidales metálicas. En 1908, Mie mostró que los colores en las suspensiones de nanopartículas metálicas se debían a la absorción en la región visible del espectro de luz. Posteriormente se mostró que dicha absorción era causada por plasmones de superficie que son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción [6, 8].

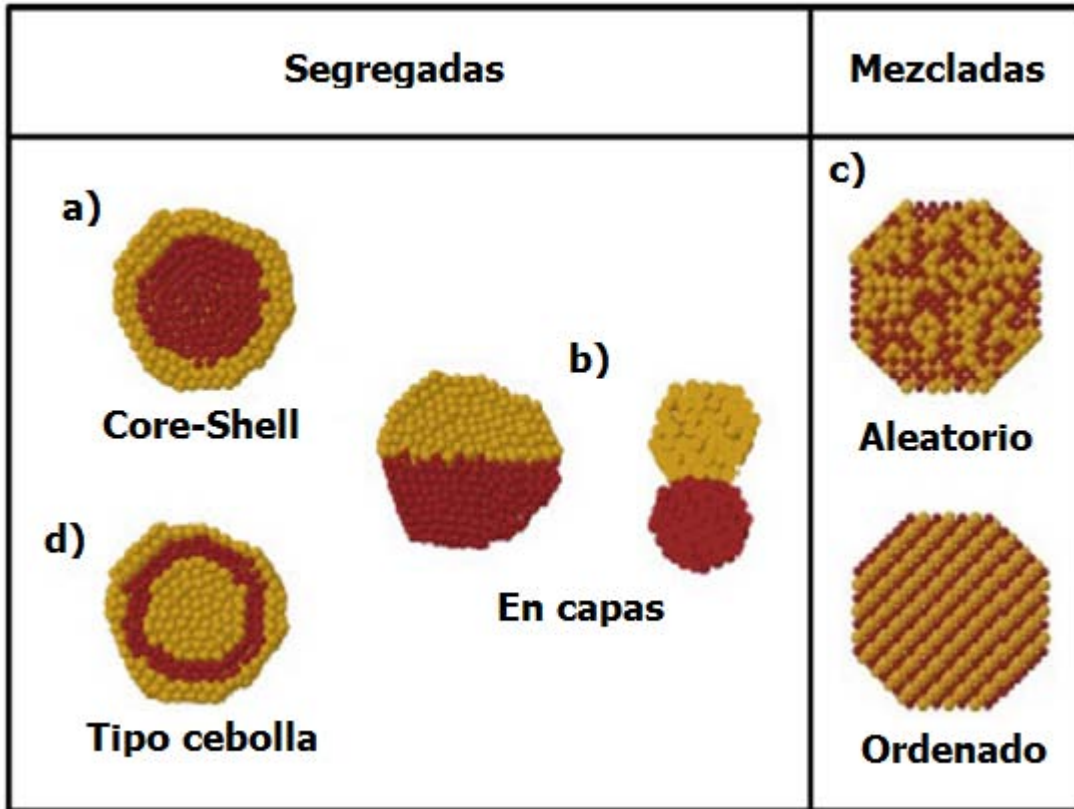
En 1909 Pawlow predijo que la temperatura de fusión de un metal debería de decrecer con el tamaño de la partícula metálica y en 1976 Buffat y Borel mostraron que la temperatura de fusión de nanopartículas de oro disminuía con el inverso del radio de partícula  $R$  (es decir,  $1/R$ ). De hecho, hay otras propiedades como la energía de ionización, la afinidad electrónica, la energía de cohesión, la conductividad eléctrica y la reactividad química que cambian con el tamaño de partícula como  $1/R$  si se consideran nanopartículas esféricas o bien como  $1/N^{1/3}$  donde  $N$  es el número de átomos presentes en un cúmulo [6].

En las últimas décadas se han publicado múltiples trabajos sobre síntesis y caracterización de nanoaleaciones metálicas. En particular, nanoaleaciones basadas en metales como Au, Ag, Pd y Pt han sido extensamente estudiadas debido a su elevada actividad catalítica [1, 2, 9].

De acuerdo al ordenamiento que puede existir en las nanoaleaciones, éstas se pueden clasificar de la siguiente manera [1]:

- Segregadas del tipo "core-shell" o núcleo-cáscara. Consiste en una capa externa de un tipo de átomos que rodean un núcleo de otro tipo de átomos como se muestra en la figura 1.1 a).
- Segregadas del tipo "multishell". Presentan alternancia concéntrica tipo cebolla. Algunas de estas estructuras fueron predichas de simulaciones para aleaciones Cu-Ag, Ni-Ag y Pd-Ag. Experimentalmente se han producido nanopartículas de tres capas de Pd-Au [6].
- Segregadas como capas. Consiste en subcúmulos A y B con una interfase mezclada como se muestra en la figura 1.1 b).
- Nanoaleaciones mezcladas. Figura 1.1 c) Pueden tener ordenamiento pseudocristalino, o no tener orden.





**Figura 1.1.** Tipos de ordenamiento observados en las nanoaleaciones. Adaptada de [14].

Las nanopartículas metálicas y las nanoaleaciones se pueden generar en una variedad de formas: en fase gaseosa, en solución, sobre un sustrato, dentro de una matriz o incluso dentro de células de ciertas bacterias [6]. Muchas de las propiedades ópticas, catalíticas, magnéticas, etc. de las nanopartículas dependen fuertemente de su tamaño, forma, composición y fase cristalina. En principio, estas características pueden controlarse con las condiciones de reacción del método de síntesis utilizado. Este tipo de métodos se agrupan principalmente en métodos físicos, químicos y biológicos.

Los métodos físicos (*top down*) incluyen técnicas como descargas de arco eléctrico, pirolisis, deposición física de vapor, depósito de capas atómicas y ablación láser [7].

Los métodos químicos (*bottom up*) incluyen métodos en los que los iones metálicos se reducen a átomos neutros y se lleva a cabo el crecimiento de partículas. Durante este tipo de procesos es posible controlar la forma, el tamaño, la composición química y generalmente, no requieren infraestructura muy sofisticada [7].

También existen métodos biológicos donde las nanopartículas obtenidas son biocompatibles y los métodos utilizados son de bajo costo.

En particular para la síntesis de nanoaleaciones y nanocúmulos metálicos, los métodos de síntesis más utilizados son descomposición térmica de complejos metálicos, síntesis electroquímica, sonoquímica, procesos de sol-gel y reacciones de reducción química [6, 7, 11].

El método más utilizado que permite controlar el tamaño de nanopartículas es el de reducción química, que generalmente se lleva a cabo en una dispersión coloidal y requiere de una sal metálica, un agente reductor y generalmente un medio que controle el crecimiento de la partícula. También se puede llevar a cabo esta reacción de reducción inducida por molienda, es decir, en sólido sin la presencia del medio coloidal; esta variante recibe el nombre de activación mecano-química [7, 11].

Este método tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, no es necesario utilizar hornos ni mecanismos de calentamiento, no es necesario utilizar disolventes y pueden prepararse cantidades relativamente grandes de polvo nanoestructurado en poco tiempo en comparación con otros métodos químicos [11-13].

Este tipo de reacciones se llevan a cabo mediante diferentes mecanismos, como difusión de calor, y vibraciones en las redes cristalinas lo cual a su vez, genera mayor intercambio de posiciones atómicas en la red y mayor difusión [11, 12].

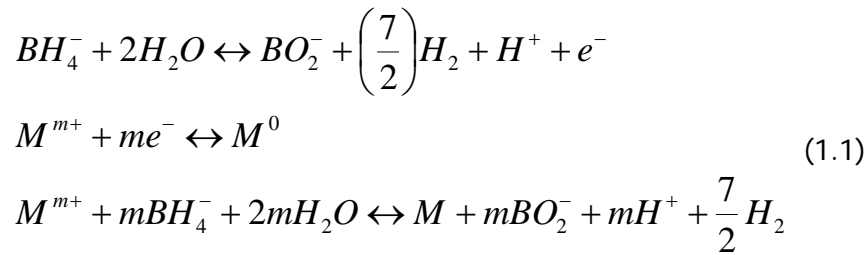
Existen diferentes modelos que explican diferentes etapas en el proceso de reacción durante el proceso de mecano-síntesis, uno de ellos es el Modelo Esférico desarrollado por Thiessen [11] el cual explica los diferentes efectos que causan el estrés durante la molienda. El estrés está limitado a áreas pequeñas y cortos periodos de tiempo y este estado se denomina "triboplasma". Como ocurre en cortos periodos de tiempo, no se alcanza el equilibrio termodinámico y la generación de estos estados es de naturaleza estocástica. El estado más alto de excitación de energía cambia dinámicamente al siguiente estado caracterizado por la relajación del plasma. Durante este proceso se llevan a cabo procesos como la propagación de dislocaciones, propagación de fotones y emisión de electrones y fotones que provocan el inicio de la reacción química.

Otra etapa en el proceso de reacción es que la acción mecánica genera dislocaciones en la superficie las cuales se convierten en áreas de alta reactividad química [11]. El movimiento de las dislocaciones está acompañado de la formación de fonones debido a las interacciones entre dislocaciones y defectos.

Durante el tratamiento mecánico se forman nuevas superficies que no se estabilizan en el periodo en el que dura la excitación térmica ( $10^{-9}$  -  $10^{-11}$  s). La estabilización dura de  $10^{-4}$  s a  $10^{-7}$  s, en este periodo los enlaces químicos pueden rearrreglarse y después hay un periodo de relajación. La interacción de las nuevas superficies con las moléculas de los alrededores son las responsables de la relajación. Este es un fenómeno exotérmico que puede ser acompañado por luminiscencia u otros fenómenos que involucren radiación de energía [11].

En cuanto a los agentes reductores para producir nanopartículas los más utilizados son la hidracina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), litio o sodio metálicos y el borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>). El NaBH<sub>4</sub> reacciona rápidamente con alcoholes y con agua. Esta reacción genera hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) y una sal llamada borato de sodio (NaB(OH)<sub>4</sub>).

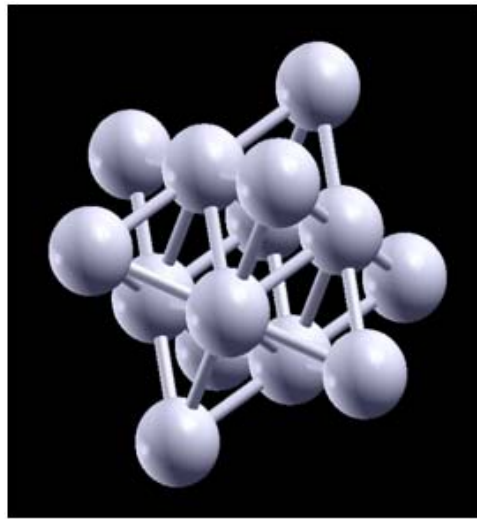
La reducción de una sal de un metal M<sup>m+</sup> con NaBH<sub>4</sub> en metanol se puede describir como [12, 31]:



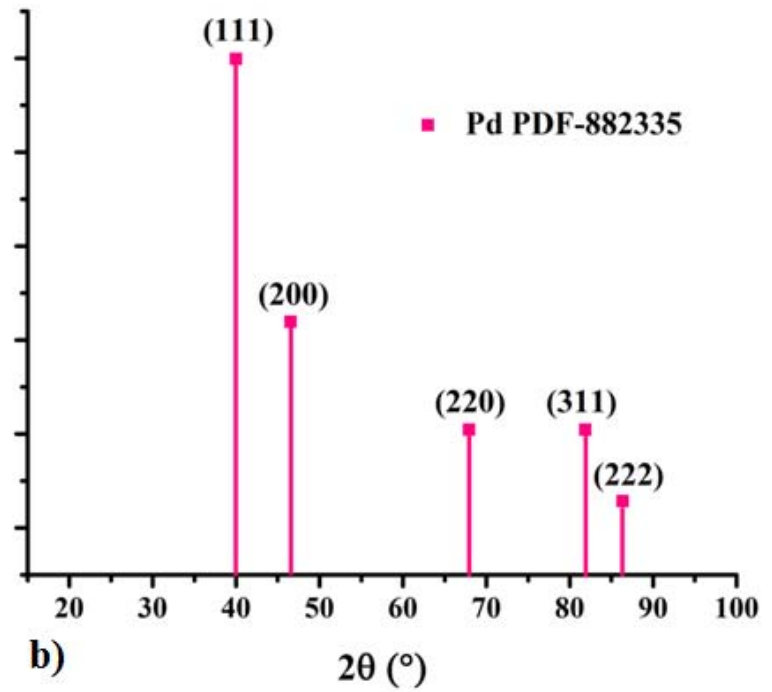
## 1.2. Pd y nanopartículas de Pd.

El paladio es un elemento con número atómico 46 y radio atómico aproximado de 138 Å. En estado macroscópico, tiene una apariencia plateada y metálica y fue descubierto en 1803 por William Hyde Wollaston. Recibió su nombre del asteroide Pallas que a su vez fue bautizado así en honor de la diosa griega de la sabiduría Pallas Atenea. Forma parte del grupo del platino que comprende elementos como el rodio, el iridio, el rutenio y el osmio, los cuales comparten propiedades químicas similares. De todos ellos, el paladio tiene la menor densidad (12.023 g/cm<sup>3</sup>) [8] y también el menor punto de fusión (1554.9 °C) [8].

Su configuración electrónica es [Kr] 4d<sup>10</sup>. Tiene una configuración muy atípica en sus capas electrónicas más externas: tiene menos capas electrónicas llenas que los elementos que lo preceden y su capa de valencia tiene 10 electrones más que los gases nobles [18]. Sus estados de oxidación más comunes son 0, +1, +2 y +4. El paladio tiene una estructura cristalina FCC con un parámetro de red de 3.8898 Å [8] como se muestra en la figura 1.2.



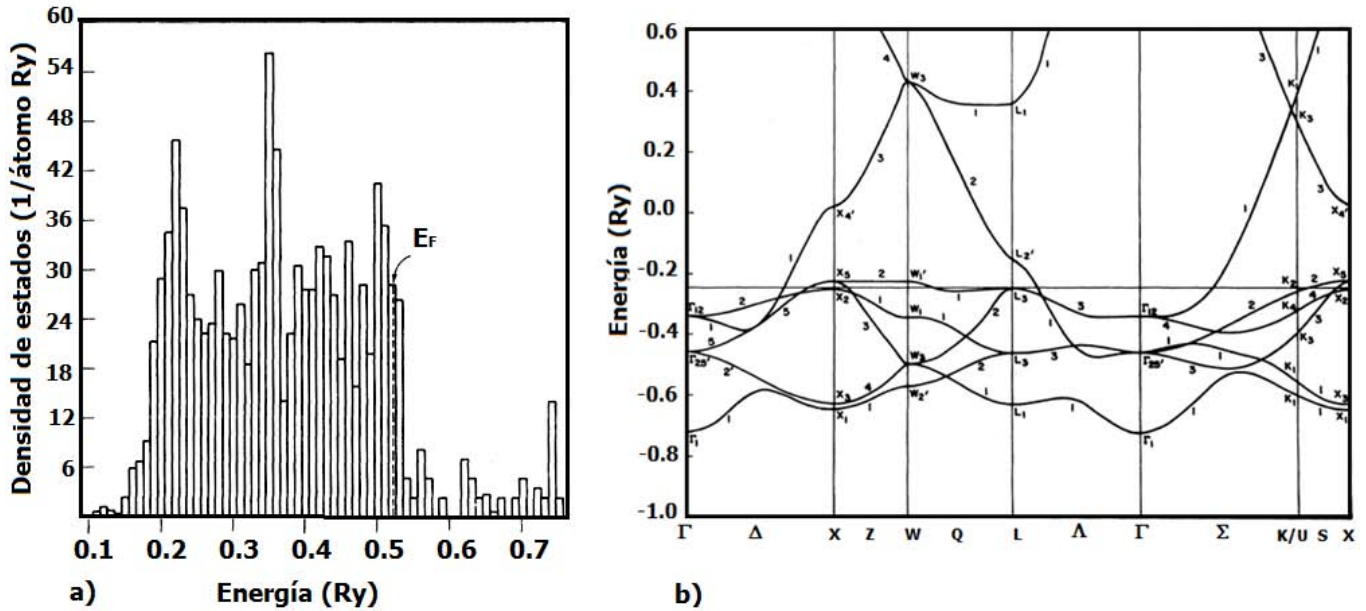
a)



$2\theta$ (°)	$I_0$	(h k l)
<b>40.010</b>	999	(1 1 1)
<b>46.535</b>	439	(2 0 0)
<b>67.925</b>	209	(2 2 0)
<b>81.851</b>	209	(3 1 1)
<b>86.346</b>	57	(2 2 2)

**Figura 1.2.** a) Celda unitaria del Pd. Presenta una estructura FCC con parámetro de red de  $a=3.8898$  Å. b) Estándar utilizado para la identificación del paladio. En la tabla insertada se encuentra el ángulo de difracción, intensidades e índices de Miller correspondientes.

La densidad de estados del paladio macroscópico se muestra en la figura 1.3 a). Los picos más intensos están debajo del nivel de Fermi ( $E_F=0.24704$  Ry) [4]. Hay un valor relativamente alto de la densidad de estados en la energía de Fermi ( $g(E_F) = 28.2$  1/(átomo\*Ry) o bien  $g(E_F)=2.281$  estados/eV átomo como se muestra en la figura 1.3 [10].



**Figura 1.3.** a) Densidad de estados del paladio macroscópico obtenido utilizando el método de ondas planas aumentadas de Slater (*APW*). Adaptado de [10]. b) Estructura de bandas del paladio FCC macroscópico a lo largo de ejes de simetría. Adaptado de [18].

Como átomo libre, el paladio tiene una banda electrónica *d* llena por su configuración electrónica  $[\text{Kr}]4d^{10}$ . Sin embargo en estado sólido, la hibridación entre las bandas *d* y *sp* genera un pequeño aunque considerable número de huecos  $n_h^d$  en la banda *d* [10, 18].

En metales no magnéticos la susceptibilidad total se puede expresar como la suma de varios términos:

$$\chi_{tot} = \chi_{dia} + \chi_{Landau} + \chi_{Pauli} + \chi_{orb}^{S.O.} + \chi_{orb}^{K.O.} \quad (1.2)$$

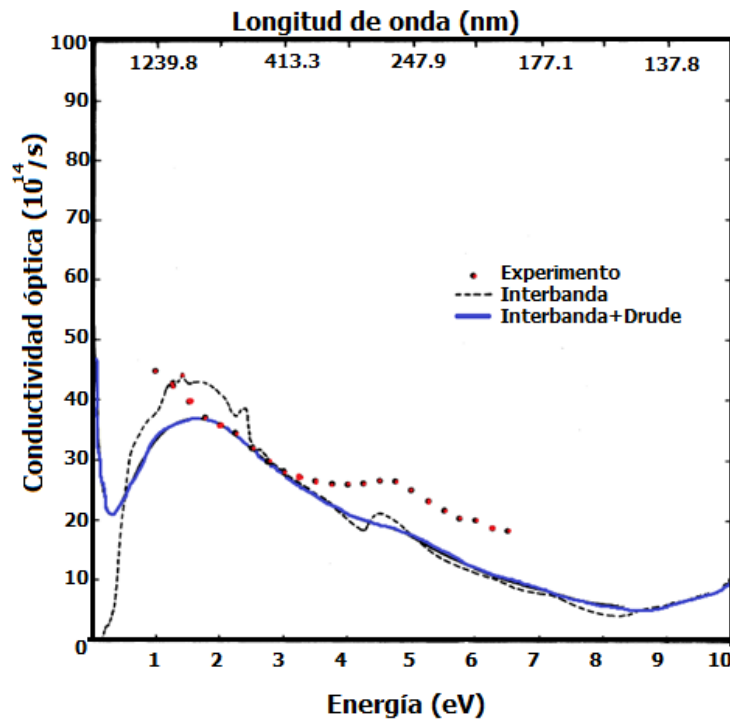
Donde  $\chi_{dia}$  es la susceptibilidad diamagnética de los electrones de las capas cercanas al núcleo,  $\chi_{Landau}$  es la contribución diamagnética debida a la banda de conducción la cual se separa en orbitales transversales discretos de Landau cuando se aplica un campo magnético externo,  $\chi_{Pauli}$  es la contribución del paramagnetismo de Pauli debido a los espines cerca de la energía de Fermi,  $\chi_{orb}^{S.O.}$  es la componente paramagnética debido al acoplamiento espín órbita y  $\chi_{orb}^{K.O.}$  es la contribución paramagnética de Kub-Obata debido a la perturbación de segundo orden de los electrones itinerantes [19].

El oro y la plata macroscópicos tienen una respuesta diamagnética bajo un campo aplicado ya que los términos diamagnéticos son considerablemente mayores que los paramagnéticos. En cambio, en metales como el paladio y el platino que son paramagnéticos, los términos paramagnéticos predominan sobre los diamagnéticos.

La aproximación de considerar la estructura de bandas como una banda  $d$  combinada con la banda de conducción es razonable en estos metales donde los electrones de la banda  $d$  tienen una contribución muy importante a la densidad de estados y las bandas  $s$  y  $p$  prácticamente no contribuyen.

En la figura 1.3 b) se muestra la estructura de bandas del paladio macroscópico. Este tipo de estructuras son típicas de sólidos constituidos por elementos de transición  $4d$ . Hay hibridación de las bandas  $s$  y  $d$ , en particular a lo largo de las direcciones  $\Delta$  y  $\Lambda$ . El ancho entre las bandas  $s$  y  $d$  se presenta por  $\Gamma_{25}-\Gamma_1$  y es de  $0.262 \text{ Ry}$  [18,19]. Esta hibridación es crucial para modificar las propiedades magnéticas del paladio con respecto a las que presenta el paladio metálico macroscópico.

Así mismo, a partir de la estructura de bandas se pueden calcular algunas propiedades ópticas del paladio [19]. Se puede obtener la conductividad óptica interbanda y la función dieléctrica  $\epsilon_2(\omega)$  con energías de fotones de  $30 \text{ eV}$ . H. Chen, Berner y Callaway [18] calcularon la conductividad óptica dependiente de la frecuencia de la luz incidente como se muestra en la figura 1.4. La línea punteada muestra la conductividad óptica calculada con combinación lineal de orbitales gaussianos (LCGO) y la línea continua representa el mismo cálculo pero teniendo en consideración la conductividad óptica de Drude [19]. Los puntos son resultados experimentales obtenidos con mediciones de transmisión y reflexión en películas policristalinas con luz de energía dentro del intervalo entre  $0.5\text{-}6.5 \text{ eV}$  [29].



**Figura 1.4.** Conductividad óptica del paladio, los puntos rojos son datos experimentales, la línea punteada y la línea azul son cálculos hechos con LCGO. Adaptado de [19].

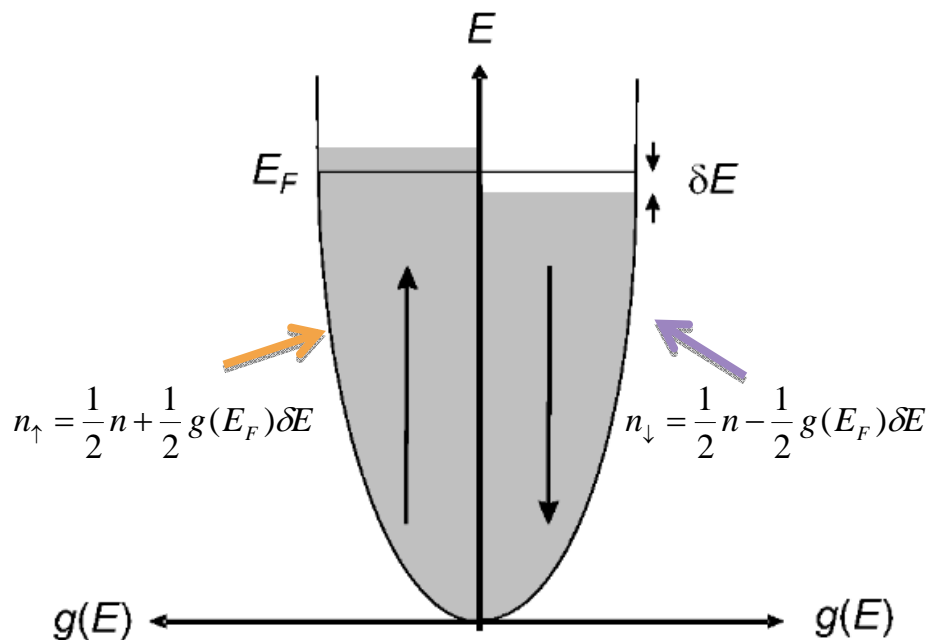
Puede observarse en la figura 1.4 que el paladio presenta mejor conductividad óptica en longitudes de onda de alrededor de 800-1000 nm que está en el intervalo de luz infrarroja en el espectro óptico.

El paladio macroscópico presenta paramagnetismo de Pauli mejorado y una susceptibilidad magnética grande. Sin embargo se han observado sistemas de paladio que presentan ferromagnetismo. El ferromagnetismo en el paladio y en otros elementos de transición  $4d$  se ha investigado continuamente tanto teóricamente [20, 21] como experimentalmente [20].

En general, una aproximación posible de por qué algunos materiales son ferromagnéticos, es decir, presentan ordenamiento magnético intrínseco es la teoría de campo molecular donde un campo promedio  $\lambda M$  afecta a todos los espines; sin embargo, esta explicación es redundante ya que el campo molecular, es a su vez generado por la magnetización del gas de electrones presente en un metal [17].

Otra posible manera de explicar este fenómeno es a través de la minimización de energía de un sistema.

Para que exista un momento magnético por átomo diferente de cero, debe haber un corrimiento de electrones con espín hacia arriba con respecto a los electrones con espín hacia abajo alrededor de la energía de Fermi, es decir, los espines hacia abajo cuya energía esté entre  $E_F - \delta E$  y  $E_F$  deben voltear su espín integrándose a un conjunto de espines con espín hacia arriba que tendrán energía entre  $E_F$  y  $E_F + \delta E$  [17] como se muestra en la figura 1.5.



**Figura 1.5.** Esquemización de la densidad de estados para espines hacia arriba y espines hacia abajo que exhiben una magnetización espontánea. Adaptado de [17].

La ganancia de energía por electrón es de  $\delta E$  y el número de electrones que cambian la orientación de su espín es  $1/2g(E_F)\delta E$ . Por lo tanto el incremento de energía cinética es:

$$\Delta E_{kin} = \frac{1}{2} g(E_F)(\delta E)^2 \quad (1.3)$$

El incremento de energía cinética es compensado debido al intercambio de la magnetización con el campo molecular como sigue. Después de que algunos espines voltearon su orientación de espín, el número de electrones con espín hacia arriba y con espín hacia abajo es:

$$\begin{aligned} n_{\uparrow} &= \frac{1}{2}n + \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \\ n_{\downarrow} &= \frac{1}{2}n - \frac{1}{2}g(E_F)\delta E \end{aligned} \quad (1.4)$$

Donde  $n$  es el número de electrones en la energía de Fermi en el caso paramagnético. Como cada electrón tiene un momento magnético de  $1 \mu_B$  la magnetización se puede escribir como:

$$M = \mu_B(n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) \quad (1.5)$$

Donde  $\mu_B$  es el valor del magnetón de Bohr. La energía potencial o la energía del campo molecular es:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}\mu_0 M \cdot \lambda M = -\frac{1}{2}\mu_0 \mu_B^2 \lambda (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2 \quad (1.6)$$

Que se puede escribir como:

$$\Delta E_{pot} = -\frac{1}{2}U \cdot (g(E_F)\delta E)^2 \quad (1.7)$$

Donde  $U = \mu_0 \mu_B^2 \lambda$  que es una medida de la energía de Coulomb. De manera que el cambio total de energía es:

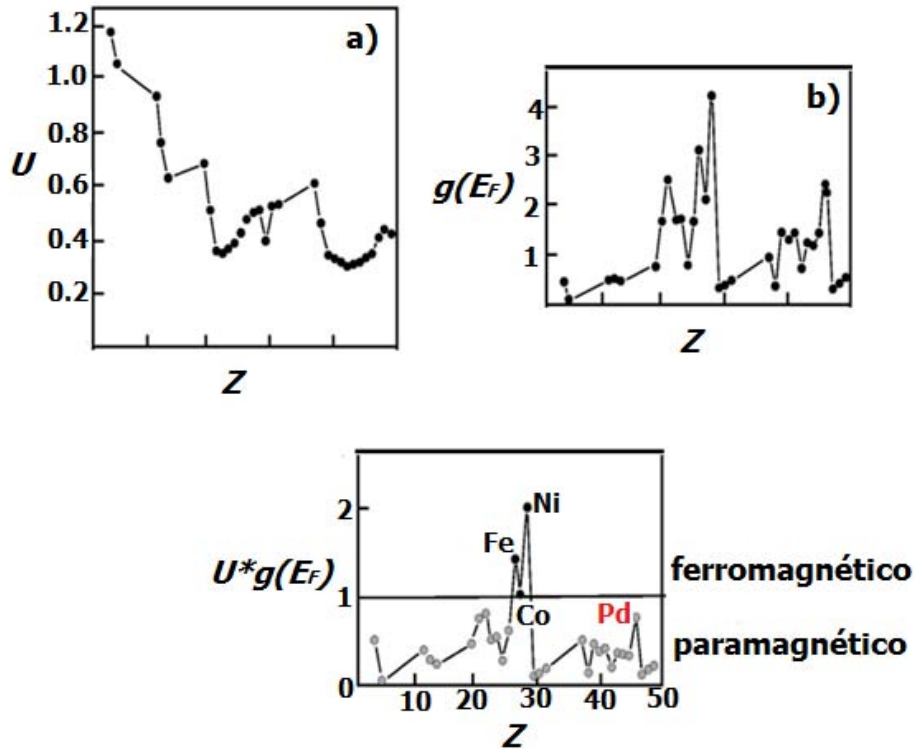
$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} = \frac{1}{2}g(E_F)(\delta E)^2(1 - U \cdot g(E_F)) \quad (1.8)$$

Por lo tanto para que haya corrimiento entre los espines  $\Delta E < 0$ , es decir:

$$U \cdot g(E_F) \geq 1 \quad (1.9)$$

Esta última expresión recibe el nombre de criterio de Stoner [17] para ferromagnetismo. Diferentes valores de la expresión (2.9) se muestran en la figura 1.6.





**Figura 1.6.** Valores del parámetro de a) Stoner  $U$ , b) densidad de estados por átomo  $g(E_F)$  en la energía de Fermi y c) el producto de ambos como función del número atómico  $Z$ . Adaptado de [17].

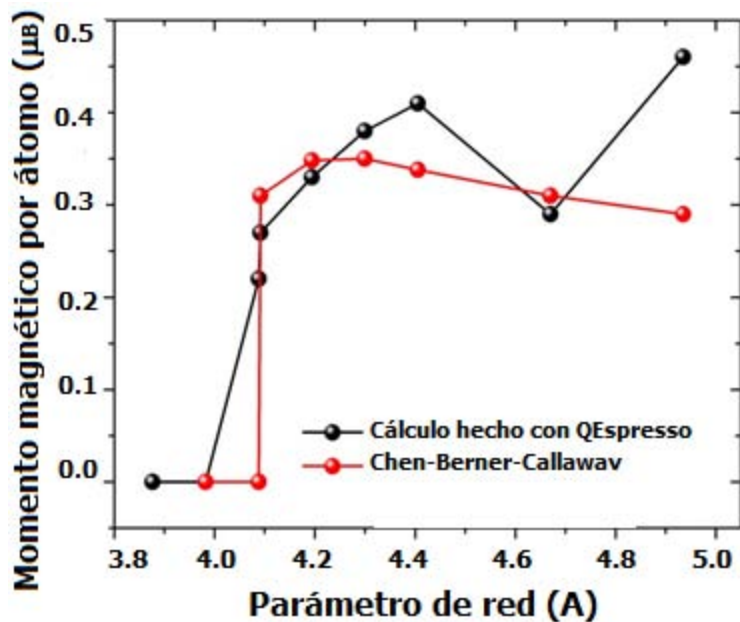
El paladio macroscópico no cumple con el criterio de Stoner; sin embargo la expresión (1.9) para este elemento es mucho mayor que cero por lo que presenta susceptibilidad de Pauli "incrementada". Es decir el Pd es un elemento "casi" ferromagnético. La densidad de estados del Pd es grande en la energía de Fermi como se muestra en la figura 1.3 a) lo cual indica que hay un comportamiento "casi" ferromagnético. En cambio en los metales como el Cu, la densidad de estados en la energía de Fermi indica que se trata de un elemento no magnético.

En general, los factores que pueden afectar el sistema de manera que éste presente ferromagnetismo espontáneo son aquellos que incrementan  $g(E_F)$  [20], es decir:

- i) Efectos de confinamiento asociados a un número de coordinación reducido, lo cual se ha estudiado en sistemas como películas delgadas y cúmulos pequeños formados por unos cuantos átomos.
- ii) Cambios en la simetría local como por ejemplo vacancias o el incremento del porcentaje de átomos en las fronteras de granos cristalinos.
- iii) Incremento del tamaño del parámetro de red lo cual provoca que la banda  $d$  se adelgace. Más aún la hibridación de los orbitales  $s$  y  $d$  es muy sensible al parámetro de red [20].

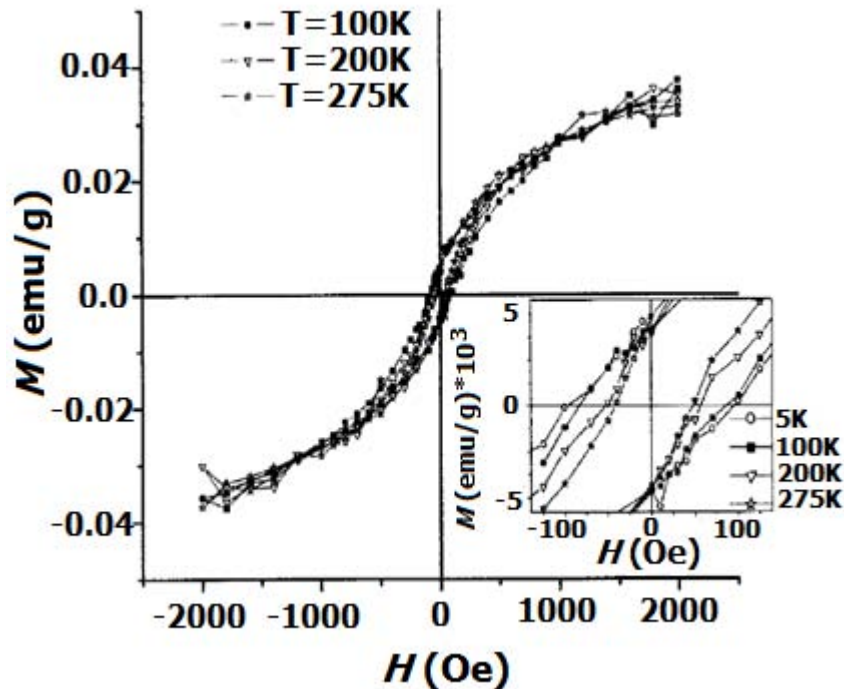
El hecho de que el níquel, que es isoelectrónico con el paladio, sea ferromagnético ha generado interés en estudiar las propiedades magnéticas del paladio. Se han hecho cálculos con polarización de espín modificando el parámetro de celda del paladio [4] observando que para un parámetro de celda de 7.735 u. a. ó 4.409 Å el momento magnético por átomo es de  $0.31 \mu_B$  y la magnetización se comporta de acuerdo a la gráfica en la figura 1.7 [18, 20, 21].

En los cálculos hechos por Chen, Berner y Callaway [18], el máximo del momento magnético corresponde al parámetro de celda 4.233 Å para el cual el momento magnético es de  $0.35 \mu_B$  y luego el momento magnético vuelve a decrecer a medida que el parámetro de red sigue aumentando [18]. En este trabajo se realizó el cálculo de los momentos magnéticos del paladio vs. el tamaño del parámetro de red con el software *Quantum Espresso* [25] a manera de comparación con trabajos ya existentes [4, 5]. Dicha comparación se muestra también en la figura 1.7.



**Figura 1.7.** Momento magnético por átomo calculado para diferentes tamaños de parámetros de red  $a$  de la celda cúbica FCC del paladio. [18]

Experimentalmente se ha observado ferromagnetismo en nanopartículas de paladio de aproximadamente 2.4 nm de diámetro, con un promedio de 530 átomos por partícula [20]. Éstas fueron obtenidas mediante reacciones redox selectivas de tamaño. Las curvas de magnetización obtenidas se muestran en la figura 1.8.



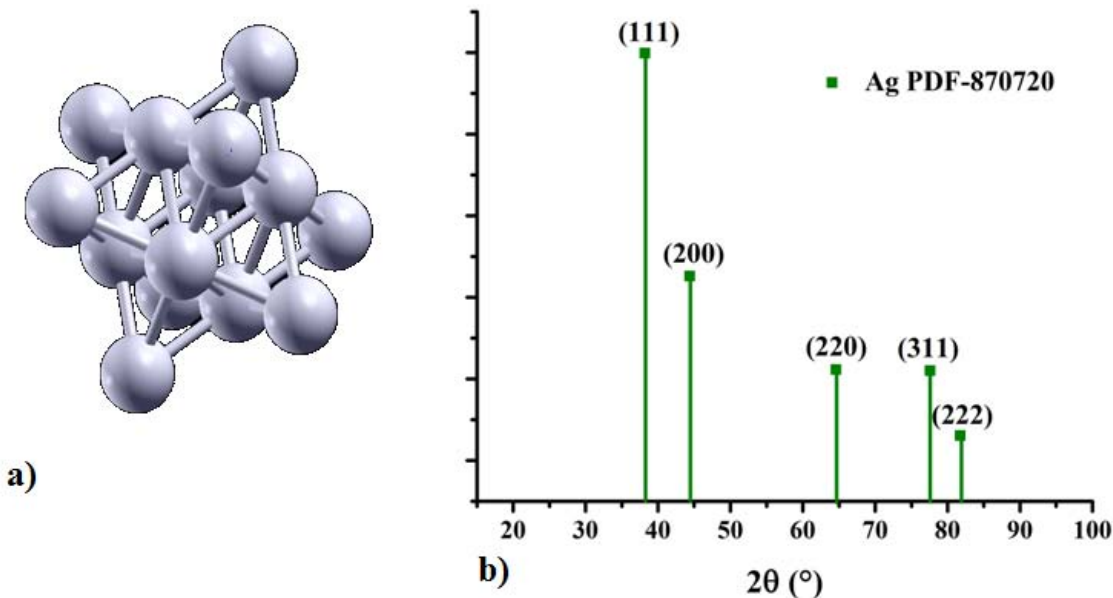
**Figura 1.8.** Curvas de histéresis a diferentes temperaturas de nanopartículas de paladio de 2.4 nm de diámetro. Adaptado de [20].

La magnetización de saturación obtenida a 100 K, 200 K y 275 K en todos los casos es de aproximadamente 0.3 emu/g. En este caso el surgimiento de un momento magnético diferente de cero se debe a que los átomos de la superficie no tienen simetría FCC. Más aún se incrementa la densidad de estados en las superficies de las partículas debido al aumento de electrones en esta zona, así como de la interacción eléctrica con las moléculas del surfactante [20].

### 1.3. Aleaciones y nanoaleaciones Pd-Ag.

La plata es un metal de transición con número atómico 47 y configuración electrónica  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ , tiene un radio atómico promedio de 1.65 Å y, en estado macroscópico tiene apariencia brillante y clara. Posee la conductividad eléctrica y térmica más altas entre los elementos puros. También es el elemento con mayor reflectividad de la luz.

Su estructura cristalina es FCC como se muestra en la figura 1.9 y tiene un parámetro de celda  $a=4.0853 \text{ \AA}$ .



2q (°)	I <sub>0</sub>	(h k l)
38.202	999	(1 1 1)
44.402	452	(2 0 0)
64.602	223	(2 2 0)
77.600	220	(3 1 1)
81.758	61	(2 2 2)

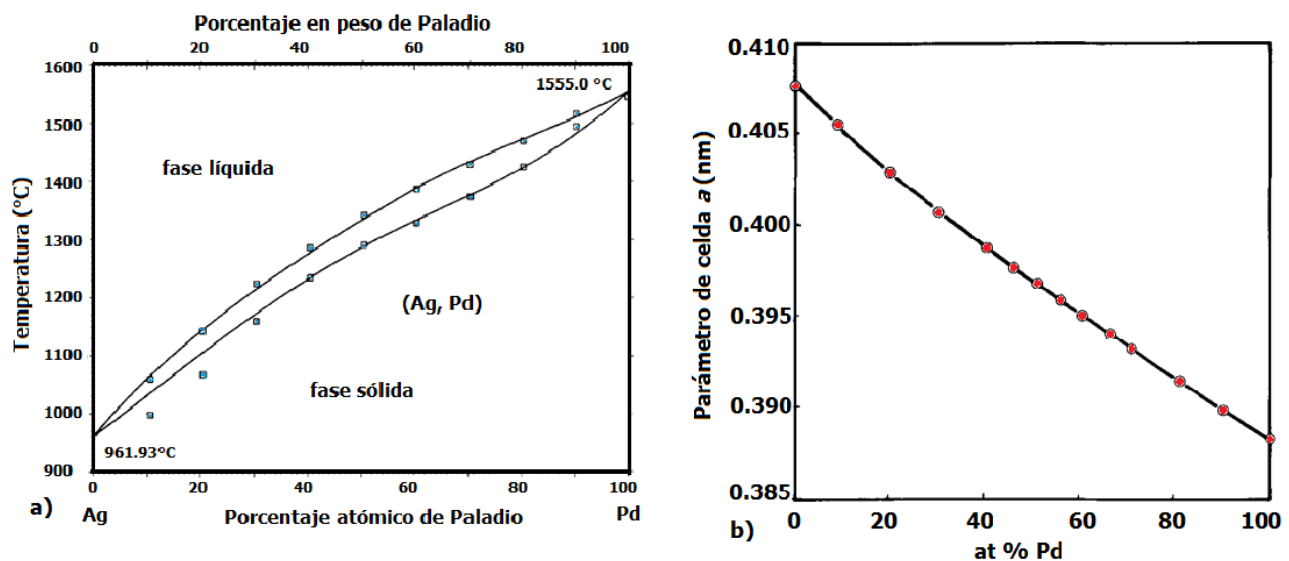
**Figura 1.9.** a) Celda unitaria de la Ag. Presenta una estructura FCC con parámetro de red de  $a=4.0853 \text{ \AA}$ . b) Estándar utilizado para la identificación de la plata. En la tabla insertada se encuentra el ángulo de difracción, intensidades e índices de Miller correspondientes.

Existen muchas aplicaciones de las aleaciones basadas en plata. La plata aleada con metales del grupo del paladio se ha usado para películas reflectoras por ejemplo. Históricamente el paladio, el platino y el oro han sido añadidos a la plata para aumentar la nobleza del metal [16]. El término metal noble tiene diferentes significados según el contexto en el que se esté utilizando. En química, los metales nobles son aquellos que son resistentes a la corrosión y a la oxidación en aire húmedo. Desde este punto de vista los metales nobles son rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro.

En física del estado sólido los metales nobles son aquellos que tienen la banda  $d$  llena en su estructura de bandas. Desde esta perspectiva los únicos metales que cumplen con esa condición son el cobre, el oro y la plata ya que todas sus bandas tipo  $d$  están llenas y no rebasan el nivel de Fermi. En el caso de paladio y platino, tienen bandas de tipo  $d$  que rebasan el nivel de Fermi lo cual ayuda a explicar el comportamiento químico de dichos metales y el hecho de que sean buenos catalizadores [30].

La caracterización de la aleación Pd-Ag como catalizador se ha estudiado desde la década de los 70's tanto experimentalmente como teóricamente [14]. La aleación Pd-Ag tiene propiedades físicas y químicas distintas a las de los metales que lo componen. Los estudios de las propiedades electrónicas de esta aleación concluyen que la banda  $d$  del paladio gana carga a medida que se añade plata a la aleación y se incrementa la ocupación de la banda  $4d$  y el máximo de ésta banda se desplaza a energías menores.

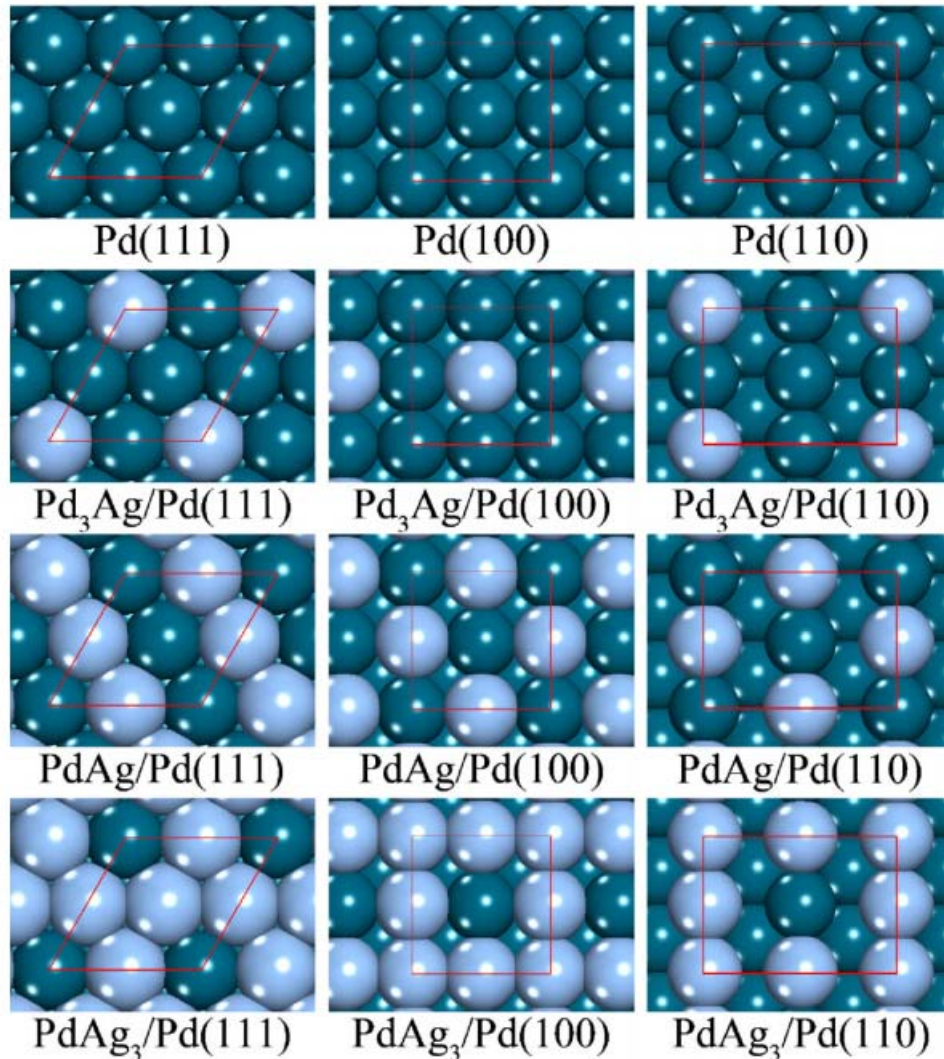
Las fases de equilibrio del sistema Pd-Ag son el líquido, una solución sólida FCC y vapor. El sistema muestra miscibilidad total para las tres composiciones [22]. En la figura 1.10 se muestra el diagrama de fases así como el parámetro de celda en función de la proporción de Pd-Ag.



**Figura 1.10.** a) Diagrama de fases calculado y puntos obtenidos experimentalmente, b) Efecto de la composición de la solución sólida Pd-Ag en el parámetro de celda. Adaptado de [22].

La estructura cristalina y los tamaños de los parámetros de red varían con el porcentaje de plata en la aleación. El parámetro de red disminuye linealmente de 4.075 Å a 3.889 Å a medida que la aleación tiene más paladio como se muestra en la figura 1.10 b) [22].

Se han llevado a cabo estudios hechos con teoría de funcionales de densidad (*DFT*) donde se ha concluido que los átomos de plata tienden a segregarse en la superficie para superficies de bajos índices de Miller, mientras que la superficie de empaquetamiento compacto (111) no es tan estable como las menos densas (100) y (110) [14] como se muestra en la figura 1.11.



**Figura 1.11.** Vista de las superficies (111), (100) y (110) de diferentes proporciones de la aleación Pd-Ag. Los círculos azul oscuro representan los átomos de paladio y los círculos azul claro representan los átomos de plata. Adaptada de [14]

La formación de una fase de aleación en la superficie por la sustitución de átomos de plata adsorbidos en la red de paladio conduce a que la red se “arrugue” o deforme [14] ya que los átomos de plata no pueden ocupar un sitio coplanar a los de paladio, de modo que se formará un mayor espaciamiento entre las capas atómicas del paladio. Este fenómeno se puede adjudicar tanto a la estructura del átomo de plata como a la estructura electrónica del mismo, cuyo radio (1.65 Å), es mayor al del radio del átomo de paladio. La plata ( $4d^{10}5s^1$ ) tiene más electrones externos del que el paladio ( $4d^{10}5s^0$  o  $4d^95s^1$ ). Este espaciamiento mayor entre capas atómicas se hace más notorio a medida que se añaden átomos de plata y conduce a un ambiente electrónico más localizado en las capas más superficiales. [14].

El ancho de la banda  $d$  de los átomos de plata se incrementa cuando aumenta el porcentaje de plata en la aleación para la superficie (111). Estos resultados demuestran que los electrones de la banda  $d$  de los átomos de plata se vuelven estables pero deslocalizados a medida que el porcentaje de plata aumenta. [14] La densidad de estados de la banda  $d$  del paladio (DOS) en el nivel de Fermi disminuye a medida que aumenta el porcentaje de plata en la aleación pero la plata aporta un electrón más, aumentando la densidad de electrones libres. Una parte de esta densidad ocupará el nivel  $4d$  del paladio [14].

Las nanoaleaciones basadas en plata tienen muchas aplicaciones en catálisis, electrocatálisis y óptica debido a la banda de resonancia plasmónica que aparece en la región visible [15, 16]. La síntesis de Pd-Ag generalmente se lleva a cabo mediante reducción química, radiación de rayos  $\gamma$ , método solvotérmico y poliol [8].

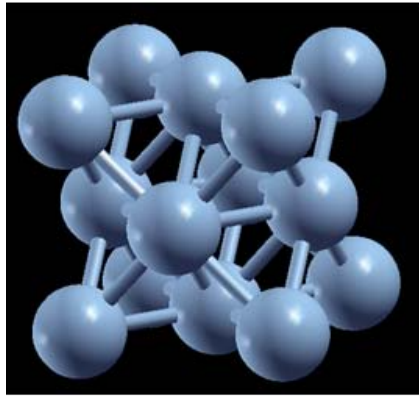
Las nanopartículas de Pd-Ag exhiben otras propiedades no presentes en la aleación macroscópica, en particular catalíticas. Por ejemplo, las nanopartículas que tienen Pd como componente son atractivas ya que tienen mejor solubilidad y permeabilidad de hidrógeno, las más utilizadas son las de Pd-Ag [8].

También se han sintetizado nanopartículas de Pd-Ag depositadas en una película de  $\text{TiO}_2$ , la actividad catalítica fue evaluada con para hidrogenación de metil acrilato y comparado con el paladio metálico y nanopartículas de paladio y se estimó que la actividad catalítica es de aproximadamente  $1.65 \text{ mol H}_2 \text{ mol/Pd s}$  que es 367 veces mayor que la del paladio comercial y 1.6 veces más grande que la de las nanopartículas de paladio metálico. Este tipo de partículas es de tipo *core-shell* donde aproximadamente 3 capas atómicas de paladio están sobre un núcleo de plata. El diámetro aproximado de éstas nanopartículas es de 3.5 nm. Este tipo de actividad se explica debido a la gran fracción de átomos de paladio con esfera de coordinación insatisfecha en la superficie. [13]

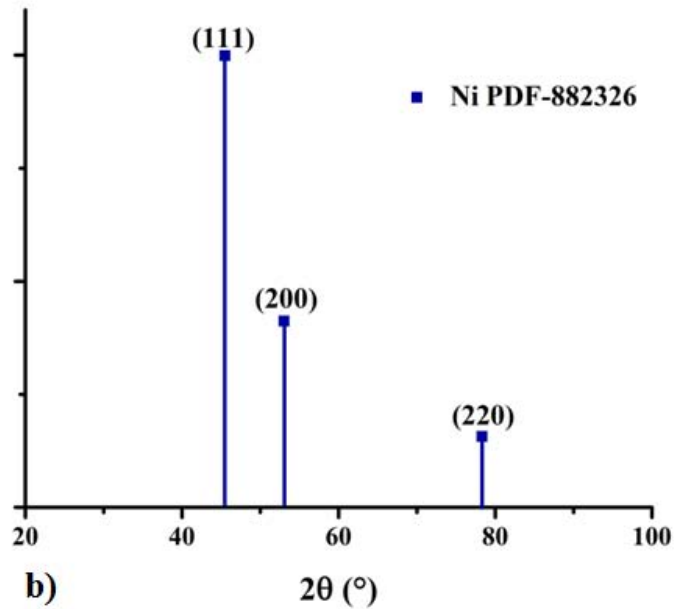
Por otro lado, los polvos de aleaciones de Pd-Ag también se han utilizado en la industria electrónica para la preparación de electrodos internos en capacitores cerámicos de multicapas [14].

## 1.4. Aleaciones y nanoaleaciones Pd-Ni.

El níquel es un metal de transición de número atómico 28 y configuración electrónica  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ , tiene un radio atómico medio de 1.49 Å. Tiene un color blanco plateado. Sobresale por su ductilidad y su maleabilidad, también es buen conductor de electricidad y calor. Es uno de los únicos tres elementos que presenta ferromagnetismo a temperatura ambiente. Su estructura cristalina es FCC con un parámetro de red  $a=3.524 \text{ Å}$  como se muestra en la figura 1.12. Por otro lado, el óxido de níquel tiene una entalpía de formación de  $-240 \text{ kJ/mol}$  que es relativamente baja comparado con el óxido de plata que es de  $-31 \text{ kJ/mol}$ .



a)



$2\theta$ (°)	$I_0$	(h k l)
45.502	999	(1 1 1)
53.045	412	(2 0 0)
78.324	157	(2 2 0)

**Figura 1.12.** a) Celda unitaria del Ni. Presenta una estructura FCC con parámetro de red de  $a=3.524 \text{ \AA}$ . b) Estándar utilizado para la identificación del níquel. En la tabla insertada se encuentra el ángulo de difracción, intensidades e índices de Miller correspondientes.

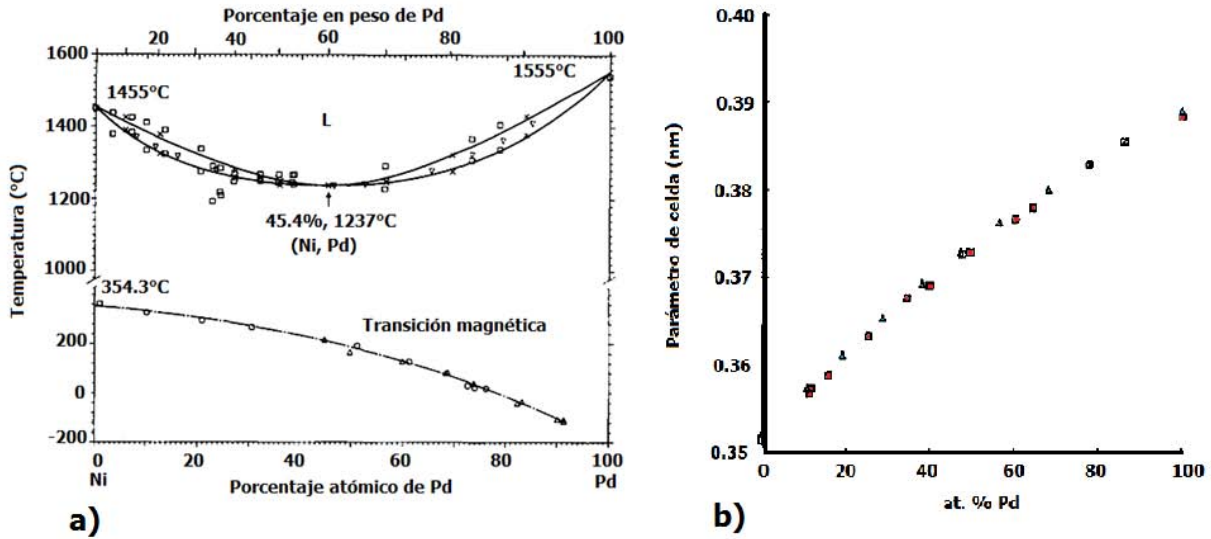
En general las aleaciones a base níquel tienen muchas aplicaciones. Aproximadamente el 65% de níquel se emplea en la fabricación de acero inoxidable, otro 10% se emplea en aleaciones de alto rendimiento (son aleaciones con resistencia mecánica notable). Tiene aleaciones con aplicaciones en catálisis, baterías, imanes permanentes como el Alnico y para acuñación de monedas [31, 32].

Se ha examinado la estructura de las soluciones sólidas Pd-Ni para todas las composiciones y se ha encontrado que tiene una estructura cristalina FCC [23] así como que el parámetro de red varía linealmente desde 0.35nm cuando hay 100% de níquel hasta 0.3889nm cuando hay 100% de paladio cuando se mide a 25°C como se muestra en la figura 1.13 b).

El sistema Pd-Ni consiste en una solución sólida continua con un mínimo en los líquidos como se muestra en el diagrama de fases de la figura 1.13 a).

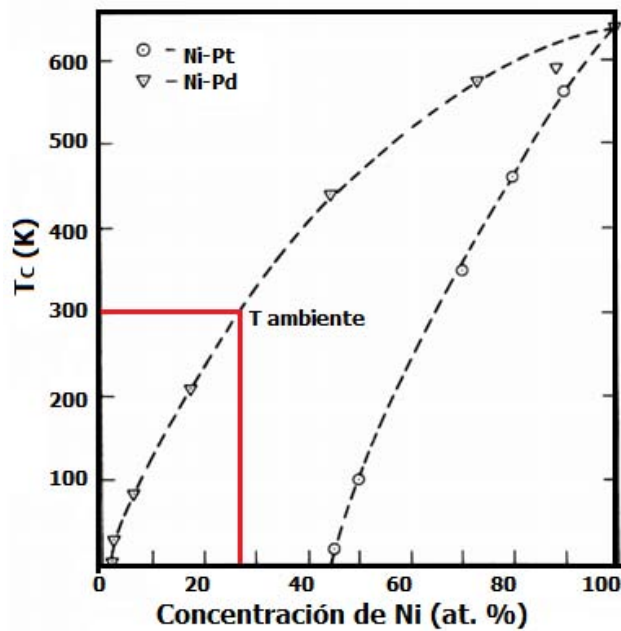
La transición magnética se extiende desde el lado del níquel casi hasta el lado donde sólo hay paladio con un decremento continuo en la temperatura.





**Figura 1.13.** a) Diagrama de fases de la solución Pd-Ni con datos experimentales. b) Parámetro de celda de la solución sólida Pd-Ni en función de la composición. Adaptado de [23].

Para las aleaciones macroscópicas de Pd-Ni hay una concentración crítica en la que el régimen cambia de ferromagnético a paramagnético a temperatura ambiente. Dicha concentración crítica está alrededor de 23% de Ni como se muestra en la figura 1.14 [21, 23,26].



**Figura 1.14.** Gráfica de la temperatura de Curie vs. concentración de níquel en los sistemas Pd-Ni y Pt-Ni. Adaptado de [26]

Se han sintetizado nanoaleaciones de Pd-Ni en diferentes concentraciones. Las propiedades catalíticas de estos compuestos son muy atractivas ya que presentan una alta selectividad de H<sub>2</sub> [4]. Mientras que las contrapartes monometálicas no presentan tal actividad.

Estas modificaciones en la estructura electrónica tienen repercusiones en el comportamiento catalítico del sistema. Un ejemplo es la generación de hidrógeno en materiales de almacenamiento de hidrógeno y celdas electrocatalíticas, entre otras [4].

La formación de un enlace heterometálico al introducir un segundo metal produce una transferencia de carga o hibridación orbital en los metales. Debido a que tanto el paladio como el níquel pertenecen al mismo grupo VIII de la tabla periódica, las interacciones entre los electrones del níquel ( $3d^8 4s^2$ ) y los del paladio ( $4d^10 5s^0$ ) son muy probables en los enlaces intermetálicos, lo cual genera un aumento en el momento magnético [4, 26, 27].

Se han medido curvas de histéresis para nanoaleaciones de Ni-Pd sintetizadas por el método de polioliol para concentraciones de Ni por encima de 37% con respecto a la concentración de paladio y se encontró que el momento magnético aumenta a medida que crece la fracción Ni/Pd, sin embargo mientras más disueltos estén los átomos de Ni, se genera interacción de intercambio lo cual incrementa el campo coercitivo [5].

## 2. Motivación y planteamiento del problema

---

En las últimas décadas ha habido un gran interés en la obtención de nanoaleaciones debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes áreas desde catálisis hasta electrónica pasando por dispositivos de energía sustentable como celdas solares [1].

Las nanopartículas bimetálicas son de gran interés ya que ofrecen una manera de controlar la energía de absorción de la banda plasmónica de la mezcla metálica, lo cual es una buena herramienta por ejemplo en biosensores. También mejoran la actividad catalítica de las partículas con respecto a las aleaciones macroscópicas "bulk". Los cambios estructurales en este tipo de sistemas afectan las propiedades electrónicas y pueden aumentar o disminuir la densidad de estados en el nivel de Fermi [2].

En particular las aleaciones basadas en paladio son materiales atractivos ya que tienen mejor solubilidad y permeabilidad de hidrógeno que el paladio puro [3]. Los polvos de Pd-Ag han sido utilizados en la industria electrónica, en particular en la preparación de electrodos internos para capacitores multicapas cerámicos [3]. Las nanopartículas de Pd-Ag han sido sintetizadas por métodos como irradiación UV y de rayos  $\gamma$  y método solvotérmico [3], así como por métodos de reducción química en dispersiones coloidales.

También se han realizado estudios sobre la alta actividad catalítica de nanopartículas bimetálicas Pd-Ni que además presentan alta selectividad de  $H_2$  en comparación con las nanopartículas monometálicas de paladio y de níquel respectivamente [4]. Sin embargo, no se tiene reporte hasta ahora de nanopartículas basadas en paladio sintetizadas por métodos de reducción química sin la presencia del medio coloidal o mediante molienda mecánica.

Tanto paladio como níquel pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica, de modo que es muy probable que las interacciones entre la configuración  $3d^84s^2$  del níquel y  $4d^{10}5s^0$  del paladio estén involucradas en los enlaces intermetálicos causando un incremento en el momento magnético e incluso en algunos casos pueden desarrollar un efecto de momento magnético gigante y consecuentemente la nanoaleación puede exhibir efecto magnetocalórico [10]. Además las aleaciones Pd-Ni tienen temperaturas de Curie relativamente bajas lo cual es deseable para aplicaciones de hipertermia magnética autoregulada [5].

Por otro lado, el paladio es un elemento que no cumple con el criterio de Stoner, sin embargo dicho criterio para este elemento es mucho mayor que cero por lo que presenta susceptibilidad de Pauli incrementada. Es decir el Pd es un elemento "casi" ferromagnético. Como se mencionó en la sección anterior algunos factores que modifican su comportamiento magnético son el

tamaño de partícula, el tamaño de celda unitaria y cambios en la simetría local de la estructura cristalina.

Los métodos químicos conocidos como bottom-up son ideales para producir nanomateriales debido a su versatilidad y su bajo costo [1]. Los métodos físicos como ablación láser o epitaxia de haces moleculares requieren de una infraestructura más complicada y costosa para producir materiales a gran escala. En este contexto, y teniendo en cuenta la posibilidad y variedad de aplicaciones de este tipo de nanoaleaciones, resulta de gran interés científico y tecnológico encontrar métodos rentables alternativos de síntesis que permitan obtener nanopartículas de Pd de forma sencilla y controlada, sobre todo en términos de tamaño y composición de las nanopartículas que no han sido estudiados aún.

El método que se propone en este trabajo de tesis además de ser un método de bajo costo, realizable con material básico de laboratorio y amigable con el medio ambiente, es un método eficiente que permite obtener un porcentaje alto de material sintetizado con respecto a los reactivos utilizados que no ha sido utilizado para producir nanopartículas de Pd ni aleaciones de este metal.

## **Objetivos:**

El objetivo principal de esta tesis es sintetizar de manera sencilla y reproducible, nanoaleaciones binarias Pd-Ag y Pd-Ni en cantidades apreciables (del orden de varios gramos) mediante el método de activación mecano-química sin disolventes y determinar su estructura. Así como determinar si la inclusión de porcentajes bajos de Ag (metal noble diamagnético) o Ni (metal ferromagnético) inducen ordenamiento magnético en las nanopartículas de Pd.

### **Objetivos particulares:**

Obtener nanoaleaciones de sistemas binarios Pd-Ag y Pd-Ni mediante activación mecano-química.

Determinar la estructura de los nanomateriales obtenidos mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica SEM y TEM y espectroscopía de absorción UV-visible.

Determinar las propiedades magnéticas de los nanomateriales obtenidos mediante técnicas de magnetometría de muestra vibrante y, en el caso de las nanoaleaciones Pd-Ni, análisis térmico.

# 3. Técnicas experimentales

---

A continuación se describe la metodología experimental, los reactivos y disolventes utilizados así como las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de la microestructura y las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas.

## 3.1. Reactivos utilizados.

Cloruro de Paladio ( $\text{PdCl}_2$ , SigmaAldrich , 99%)

Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ , Stream Chemicals, 99.9%)

Cloruro de Níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma Aldrich)

Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ , 98%)

Metanol (J.T. Baker, 99.95%).

Acetona (J.T. Baker, 99.95%).

El  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  fue calentado a  $120^\circ\text{C}$  antes de ser utilizado.

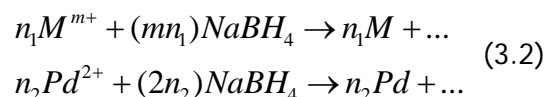
## 3.2. Metodología de síntesis.

La síntesis se llevó a cabo mediante activación mecano-química en un mortero de ágata como se muestra en la figura 3.1 partiendo de diferentes sales para obtener los elementos que se buscaban.

Las fracciones molares usadas para cada sistema se obtuvieron de acuerdo a la fórmula 3.1:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.1)$$

Donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$ ,  $n_i$  es el número de moles del  $i$ -ésimo componente. Los sistemas binarios sintetizados son los siguientes  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  y  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  ( $x=2, 5, 8$ ). En este caso  $i=1, 2$  y asignaremos el 1 a Ag ó Ni y el 2 al Pd. Las ecuaciones de reducción química para metales son:

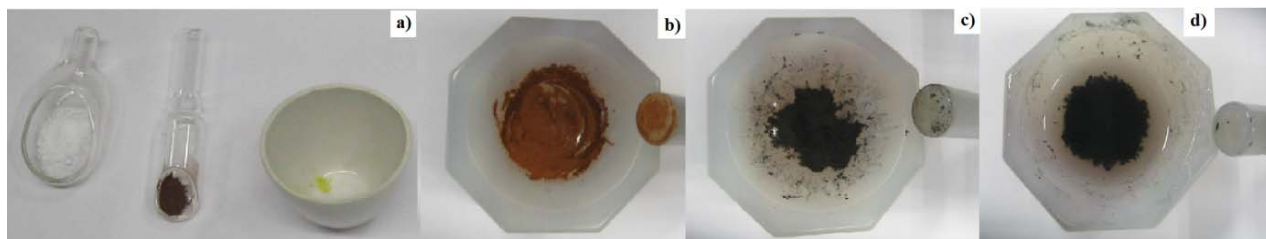


En el caso de los sistemas binarios, la cantidad necesaria de  $\text{NaBH}_4$  ( $n_3$ ) para llevar a cabo la reducción de los dos metales está dada por:

$$n_3 = mn_1 + 2n_2 \quad (3.3)$$

Se utilizó  $3/2$  de la cantidad  $n_3$  con el fin de asegurar la reducción de los metales. A continuación se describe el proceso general de síntesis:

Se pesan las sales de partida de acuerdo a la fracción mol obtenida en la ecuación 3.1. Se coloca el  $\text{PdCl}_2$  en el mortero de ágata y se tritura suavemente, después se añade la sal de partida de  $\text{AgNO}_3$  o de  $\text{NiCl}_2$  y se trituran junto con el  $\text{PdCl}_2$  como se muestra en la figura 1 b), se muele con movimientos circulares hasta que la mezcla quede homogénea. Después se añade el  $\text{NaBH}_4$  ya pesado, se tritura y se revuelve con la mezcla homogénea color ladrillo que se tenía. En este punto la mezcla cambia de color a un gris oscuro (figura 1 c)) y se desprende gas, en varios casos apareció una pequeña chispa. Posteriormente se adiciona unas gotas de metanol y se continúa con la molienda, en este punto continúa desprendiéndose gas. Conforme se añade más metanol como se muestra en la figura 3.1 d) el desprendimiento de gas se detiene y la muestra se ve como un polvo negro al fondo del mortero.



**Figura 3.1.** Secuencia del procedimiento de molienda en un mortero de ágata: a) Sales de partida, de izquierda a derecha:  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$  (ésta última es una sal hexahidratada y es necesario hacerla reaccionar de forma anhidra de manera que se calentó previamente a  $60^\circ\text{C}$ ), b) Mezcla de sales de Pd y Ni después de haber sido trituradas y homogeneizadas, c) Mezcla de sales después de haber añadido el  $\text{NaBH}_4$  y haberlo mezclado y triturado con las otras sales, d) Adición de metanol.

La muestra obtenida se traspasa a un tubo Falcon limpio, se centrifuga durante 10 minutos y se retira el metanol, la muestra que queda se lava con una mezcla de agua y acetona y se vuelve a centrifugar durante 10 minutos. Finalmente se retira el exceso de acetona y se deja que se seque a temperatura ambiente. Todas las muestras se sintetizaron 3 veces para garantizar que fueran reproducibles. En las tablas 3.1 y 3.2 se muestran las fracciones de mol para los sistemas Pd-Ag y Pd-Ni.

$x_{Pd}$	PdCl <sub>2</sub> (g)	AgNO <sub>3</sub> (g)	NaBH <sub>4</sub> (g)
100	0.10101	0	0.03333
98	0.099	0.00192	0.088
95	0.09615	0.00488	0.06516
92	0.09331	0.00766	0.08827
0	0	0.15728	0.05252

**Tabla 3.1.** Cantidades expresadas en gramos de reactivos utilizadas para las diferentes fracciones de mol sintetizadas para los sistemas Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub>.

$x_{Pd}$	PdCl <sub>2</sub> (g)	NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (g)	NaBH <sub>4</sub> (g)
99	0.09966	0.00141	0.06643
98	0.09842	0.00269	0.0883
97	0.09699	0.00442	0.06607
95	0.09435	0.00666	0.08741
92	0.09038	0.01055	0.08654

**Tabla 3.2.** Cantidades expresadas en gramos de reactivos utilizadas para las diferentes fracciones de mol sintetizadas para los sistemas Pd<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>.

### 3.3. Técnicas de caracterización.

#### **Espectroscopía de absorción e electrónica en la región UV-v visible, en el modo de reflectancia difusa.**

Con la espectroscopía de absorción electrónica en el intervalo visible en el modo de reflectancia difusa se pueden estudiar algunas propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas y sus aleaciones. El espectro de absorción brinda información de la distribución atómica. Esta técnica se utilizó para la caracterización de los dos tipos de sistemas. En el apéndice 1 se describe con más detalle el funcionamiento y los principios físicos detrás de esta técnica. Los espectros que se midieron obedecen la ecuación de Kubelka y Munk (ec. A1.2) Las mediciones se llevaron a cabo con un espectrofotómetro OceanOptics Modelo DT 1000 CE UV/vis.

#### **Difracción de rayos X en polvos.**

La caracterización por difracción de rayos X proporciona información acerca de las fases presentes, tamaño promedio de granos cristalinos, así como de otros datos estructurales de las nanoaleaciones. Los principios físicos detrás de ésta técnica y la fórmula de Scherrer se describen brevemente en el apéndice 2. La difracción de rayos X se utilizó para los dos tipos de sistemas. Las mediciones se realizaron en un equipo Bruker D2 PHASER, con radiación K $\alpha$ 1 de una lámpara de cobre cuya longitud de onda es  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ , operando a 30kV y 10mA.

Los difractogramas obtenidos se procesaron con el software Match!CrystalImpact versión 1.9, con el cual se sustrajo el fondo y la aportación por radiación  $K\alpha_2$ . Posteriormente los datos experimentales se graficaron en el software OriginPro v8.0724.

Las imágenes y esquemas de las estructuras cristalinas se realizaron con el software XCrystal 1.5.

Así mismo se realizó un análisis de la probabilidad de encontrar defectos de crecimiento y de deformación a partir de los difractogramas obtenidos para los dos tipos de sistemas de acuerdo a la teoría de Patterson y Warren sobre defectos en cristales FCC [33,34]. Donde  $\alpha$  es la probabilidad de encontrar defectos de sustitución entre planos cristalinos y  $\beta$  es la probabilidad de encontrar defectos de apilado entre planos cristalinos.

$$\begin{aligned}\Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111})^\circ &= \frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\tan \theta_{200}}{2} - \frac{\tan \theta_{111}}{4} \right) \\ \Delta(2\theta_{400} - 2\theta_{222})^\circ &= \frac{+90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\tan \theta_{400}}{4} - \frac{\tan \theta_{222}}{8} \right)\end{aligned}\quad (3.4)$$

Donde  $\theta_{hkl}$  son los ángulos donde difracta el plano con los índices  $(hkl)$ . Las mediciones deben hacerse en la posición del máximo ya que el centro de masa del pico puede estar desplazado por la asimetría causada por defectos de crecimiento.

Una manera sencilla de determinar  $\beta$  proviene de la reflexión en 200 midiendo el valor de la ordenada en dos puntos equidistantes (a una distancia horizontal  $x_2$  del máximo) a la posición del máximo ( $y_1$  y  $y_2$ ). La expresión para  $\beta$  está dada por [33]:

$$\beta = \frac{\sqrt{3}\pi x_2 (y_1 - y_2)}{2A} \left\{ 1 + \left[ \frac{\lambda}{4\pi D(\text{eff}.200)(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)} \right]^2 \right\} \quad (3.5)$$

Donde  $A$  es el área debajo del pico 200,  $\lambda$  es la longitud de onda de la lámpara utilizada en el difractómetro que este caso es  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ,  $D(\text{eff}.200)$  es el tamaño efectivo de cristalita que tiene contribución tanto del tamaño promedio de la partícula  $D$  como de la presencia de defectos que actúan como un efecto de tamaño de partícula. En el apéndice 3 se puede ver una descripción más detallada de cómo se obtienen estas expresiones [34].

Se realizó la deconvolución de picos para ángulos grandes en los difractogramas de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  y  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  con el software *OriginPro* 9.0 mediante un proceso iterativo. Los datos obtenidos se ajustaron a una distribución gaussiana. De tal manera que los picos observados experimentalmente se pueden representar como una suma de gaussianas.



### **Microscopía electrónica de barrido.**

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron con un microscopio JEOL JSM-7600F operando a 5.0 kV. El microscopio está equipado con un detector INCA para análisis elemental de la muestra por medio de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (EDS).

### **Microscopía electrónica de transmisión.**

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio TEM Jeol 1230, operando a 120 kV. La magnificación del equipo se calibró usando un estándar de oro.

Las imágenes se procesaron con el software *DigitalMicrograph* 3.4 con el cual se realizaron histogramas tomando aproximadamente 60 partículas de diferentes imágenes para una misma muestra.

Los principios físicos y el mecanismo utilizado por esta técnica se describen con más detalle en el apéndice 4.

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HR-TEM) se tomaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión modelo Jeol 2010F, con emisión de campo a 200kV, equipado con cámara CMOS-Gatan.

### **Magnetometría de muestra vibrante.**

Las mediciones de magnetometría de muestra vibrante se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante VersabLab VSM a temperatura ambiente para las muestras con composición  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ .

Para las muestras de la composición  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  se llevó a cabo la medición de las curvas de histéresis a 300K. Las muestras  $\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$  y  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$  y  $\text{Pd}^0$  (es decir de nanopartículas de paladio puro) se midieron también a 5K. Así mismo se llevó a cabo la medición de las curvas de magnetización contra temperatura en un sistema de medición de propiedades físicas equipado con un magnetómetro SQUID de módulo PPMS-9T Evercool 1. Quantum DesignPlatform.

### **Análisis Termogravimétrico (TGA) magnético.**

El análisis termogravimétrico (TGA: ThermogravimetricAnalysis) es un método en el que se miden propiedades químicas y físicas de los materiales como funciones de la temperatura que aumenta con una tasa de cambio constante. Se hicieron mediciones de TGA magnético para las muestras del sistema  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  en un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263 en atmósfera de argón en un intervalo de temperatura de 100 a 400°C con una rampa de calentamiento constante de 20 °C/minuto en un portamuestra de alúmina.

# 4. Resultados y discusión.

---

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras sintetizadas como se describió en la sección anterior.

Durante la síntesis se registró en todos los casos calentamiento de la muestra durante el proceso de molienda, desprendimiento de vapor y surgimiento de una chispa. Esto se debe a que tanto el paladio como el níquel retienen  $H_2$  en la superficie. El paladio es un elemento que disocia la molécula de hidrógeno.

## 4.1. Nanoaleaciones Pd-Ag.

### **Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible, mediante reflectancia difusa.**

Mediante reflectancia difusa se registraron los espectros de absorción electrónica de las muestras preparadas de las diferentes composiciones sintetizadas  $Pd_{100-x}Ag_x$ , así como de nanopartículas preparadas de  $Pd^0$  y  $Ag^0$ .

Cuando se irradia una partícula conductora con una onda electromagnética, se produce una oscilación colectiva de electrones de conducción en la superficie de la partícula como producto de la interacción de dichos electrones con la componente eléctrica de la onda y por la fuerza inducida con la polarización del plasma. Si la frecuencia de la radiación externa se aproxima a la frecuencia de oscilación de los electrones del material y el tamaño de la partícula es lo suficientemente pequeño (comparable a  $\lambda$ ), se producirá una intensa absorción de la radiación [1].

En la figura 4.1 se presentan los espectros obtenidos para las nanoestructuras de  $Pd^0$ ,  $Ag^0$   $Pd_{100-x}Ag_x$ , no se observa ningún máximo en la región visible de los espectros  $Pd_{100-x}Ag_x$ . Las composiciones Pd-Ag y  $Pd^0$  sintetizadas no presentan resonancia dentro de la región visible del espectro.

Se sabe que el Pd nanoestructurado presenta resonancia en longitudes de onda dentro de la región de rayos X a una energía de 24.350 eV que es equivalente a 50.914 nm [5]. Para estas mediciones es razonable esperar que no se observe absorción en las nanopartículas de Pd ya que la medición fue hecha en la región del visible.

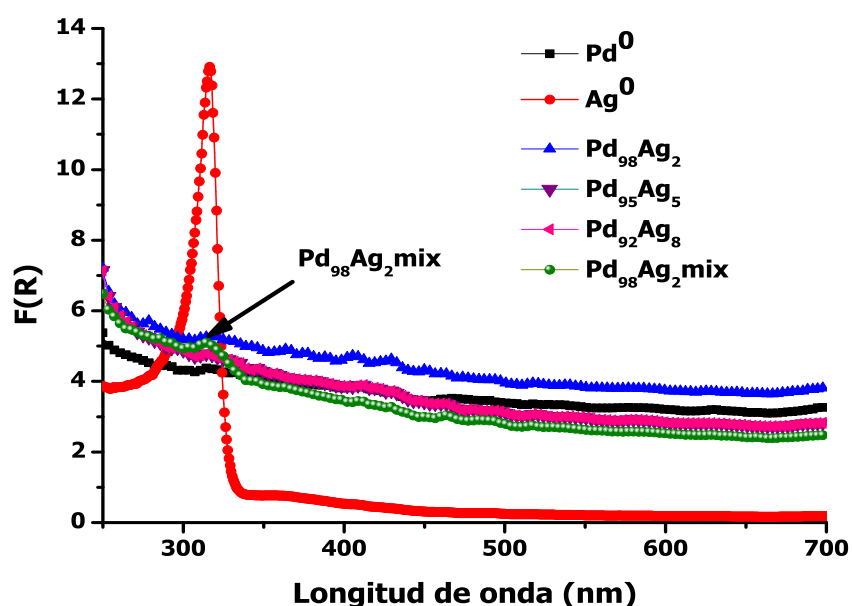
La plata, en cambio presenta una banda de resonancia plasmónica dentro de la región visible del espectro electromagnético como se muestra en la figura 4.1. El espectro de absorción de la Ag presenta un máximo en 316 nm y 360 nm, este resultado coincide con datos

encontrados en la literatura donde se ha registrado absorción a 315 nm y a 355 nm para nanopartículas de este metal [1, 9].

También en la figura 4.1 se presenta el espectro de absorción de la mezcla física de 98% de nanopartículas de paladio y 2% de nanopartículas de plata indicado como "Pd<sub>98</sub>Ag<sub>2</sub> mix". En este caso se observa un máximo de poca intensidad en 315 nm que coincide con la longitud de onda de resonancia más intensa de la plata nanométrica. En contraste con las composiciones sintetizadas de Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>98</sub>Ag<sub>2</sub>, Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub> y Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub> que no presenta resonancia alguna en estas longitudes de onda.

De estas mediciones se infiere que en las muestras con las composiciones Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> no hay cantidades considerables de plata (al menos no mayores o iguales al 2%) segregada cuya longitud de onda de absorción pueda ser observada en longitudes de onda visibles.

Más aún, los resultados de espectroscopía de absorción para estas muestras indican que la plata se disuelve en la red cristalina del paladio.



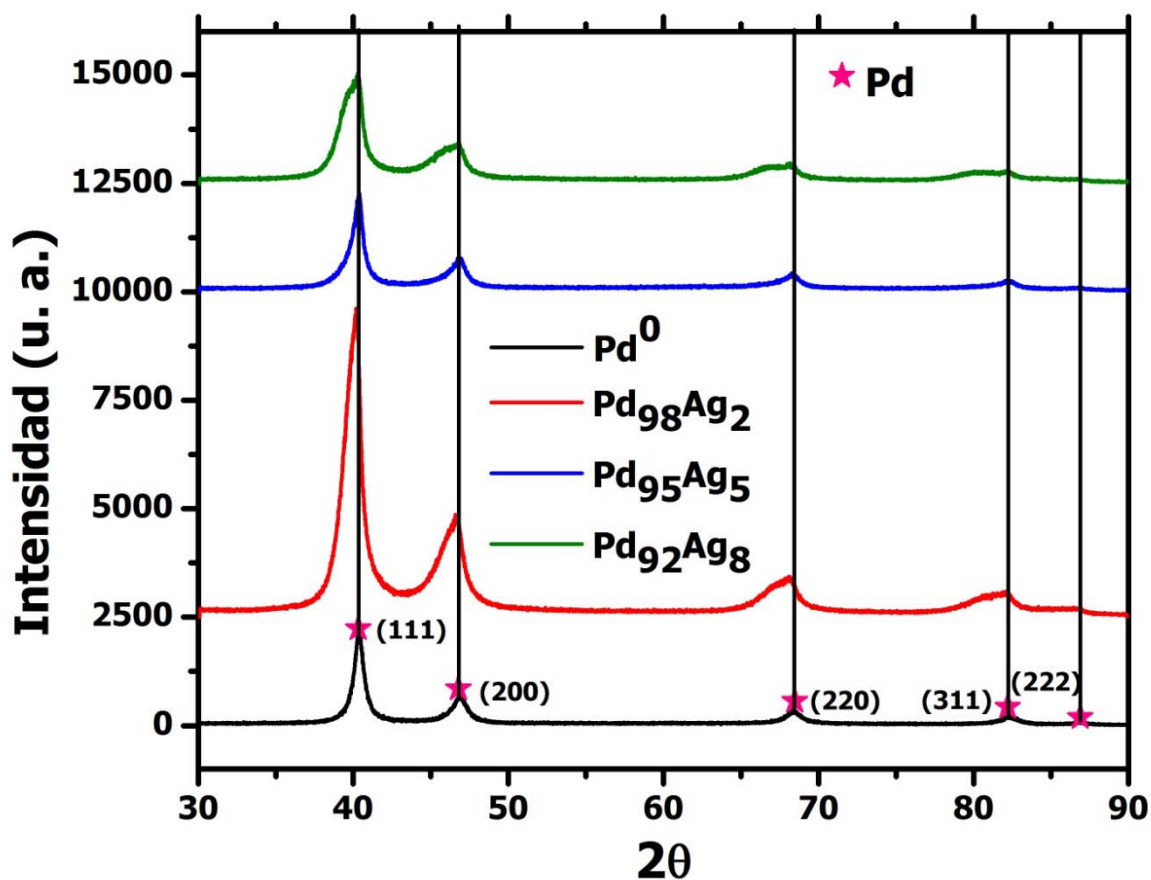
**Figura 4.1.** Espectros de absorción electrónica por la técnica de reflectancia difusa para las muestras de composición Ag<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup> y Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub>.

Con la evidencia presente en los espectros de absorción de las muestras Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> de la figura 4.1 contrastados con los de plata y la mezcla física de Pd y Ag se puede determinar que no hay partículas de plata metálica presentes en la muestra, es decir, si la plata formara enlaces metálicos plata-plata y se formaran partículas con la estructura cristalina de plata, se presentaría la banda de resonancia plasmónica en longitudes de onda visible aún con cantidades de plata menores a 10%. Por lo tanto se puede afirmar que solamente hay

partículas de paladio metálico o bien, partículas bimetálicas de Pd-Ag. En general, el hecho de que los espectros de absorción de partículas bimetálicas sean distintos a los espectros de absorción de partículas de los metales componentes se debe al cambio en la función dieléctrica cuando éstos se mezclan.

### Difracción de rayos X en polvos.

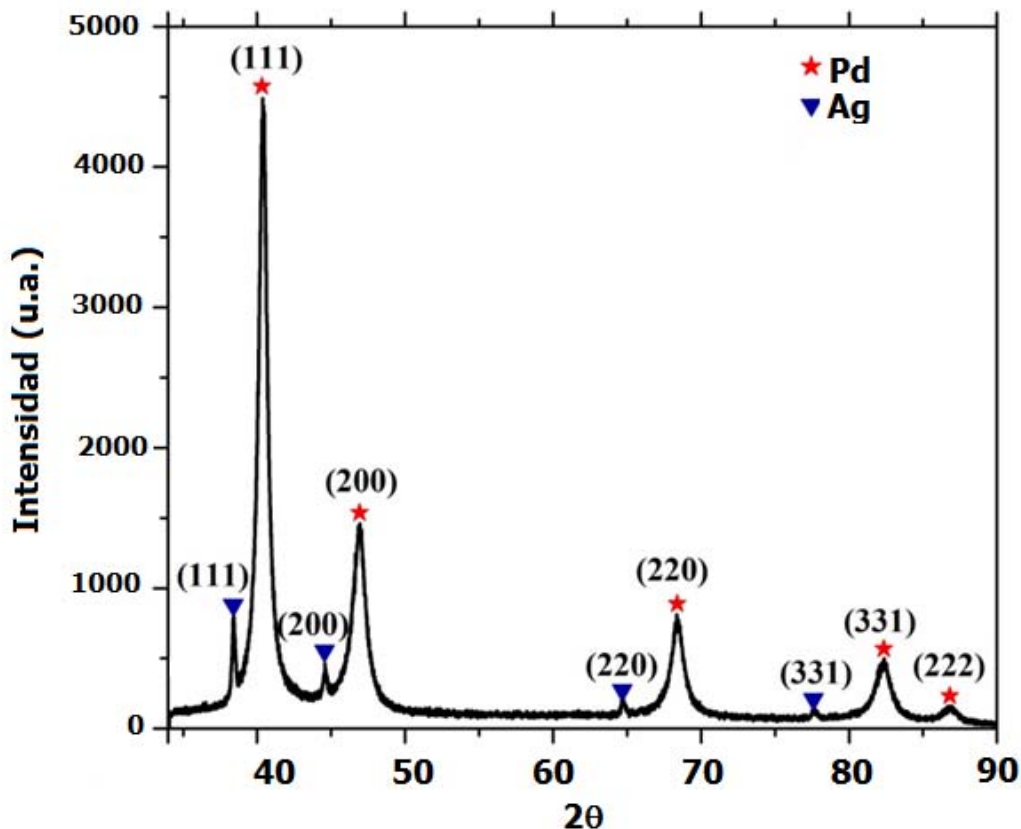
En la figura 4.2 se muestran los difractogramas obtenidos para las composiciones Pd<sup>0</sup> y Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> y puede observarse que los ángulos de difracción de los picos de mayor intensidad de las muestras corresponden a los ángulos de difracción del paladio metálico. No se observan picos correspondientes a los ángulos de difracción de la plata. Lo cual corrobora los resultados obtenidos en espectroscopia de absorción que indican que la plata se disuelve dentro de la red cristalina del paladio.



**Figura 4.2.** Difractogramas de las composiciones Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub>, las estrellas rosas representan los ángulos de difracción del Pd, así como los planos de difracción correspondiente.

En contraste con este resultado, en la figura 4.3 se observa el difractograma de una muestra que contiene la mezcla física de nanopartículas de Pd<sup>0</sup> y Ag<sup>0</sup> en las proporciones 98% y 2% respectivamente y se ven claramente diferenciados los picos de paladio y de plata aún para

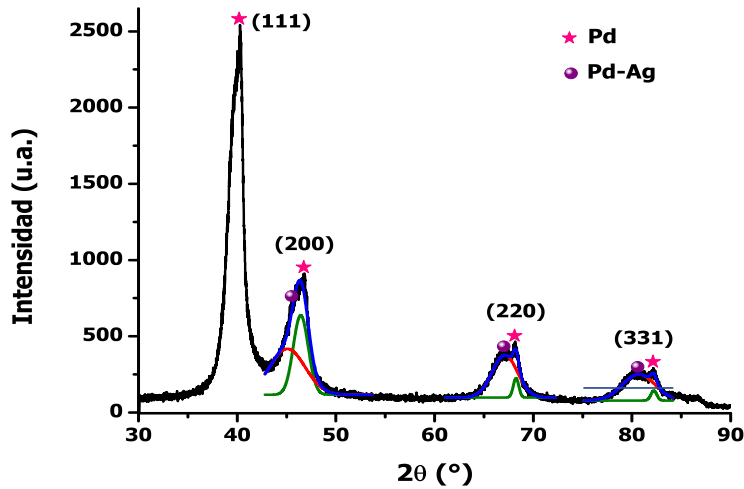
fracciones pequeñas de plata. Por esta razón, si la plata estuviera segregada se observaría en los difractogramas un resultado como el de la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Difractograma obtenido para la mezcla física de 2% de  $\text{Ag}^0$  y 98% de  $\text{Pd}^0$ . Las estrellas indican los ángulos donde difracta el paladio metálico, los triángulos, donde difracta la plata metálica y están indicados los índices de Miller respectivamente.

La segunda observación es que los picos de difracción están ensanchados en todos los casos, lo cual indica que los granos cristalinos son de tamaño nanométrico. Sin embargo para composiciones que contienen plata (en particular para la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ ) se observa que el ensanchamiento ocurre hacia ángulos más pequeños y más aún, en ángulos mayores a  $60^\circ$  se observan dos máximos en los picos de difracción.

Se realizó la deconvolución de éstos picos en dos Gaussianas y se obtuvieron los ángulos de difracción correspondientes a una fase de la aleación PdAg, los cuales crecen en intensidad y se desplazan hacia ángulos más pequeños a medida que se añade plata como se muestra en la figura 4.4 para la muestra con composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ .



**Figura 4.4.** Deconvolución de los picos correspondientes a los planos (200), (220) y (331) de la fase de Pd<sup>0</sup> y la aleación Pd-Ag en la muestra con composición Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub>.

Tomando en cuenta el ancho a la mitad de la altura de los picos correspondientes a la fase de Pd en cada uno de los patrones de difracción, y utilizando la ecuación de Scherrer se obtuvo el tamaño de cristallita promedio de las nanoaleaciones de Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub> así como la de Pd<sup>0</sup> como se muestra en la tabla 4.1.

Se observa también que los picos de difracción de la celda FCC del paladio no se mueven a medida que se añade plata pero sí decrecen en intensidad, de manera que la fase de Pd disminuye a costa de que la fase Pd-Ag crezca como se observa en la figura 4.2. Sabiendo que la estructura cristalina corresponde a la estructura FCC, se obtuvo el parámetro de celda  $a$  con la ley de Bragg y la ecuación [14]:

$$d_{hmn} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + m^2 + n^2}} \quad (4.1)$$

Donde  $d$  es la distancia entre planos cristalinos,  $a$  es el parámetro de celda cúbico y  $h$ ,  $m$  y  $n$  son los índices de Miller correspondientes al plano de difracción de cada pico. En todos los casos se obtuvo un parámetro de celda de  $3.890 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$  para la fase de Pd<sup>0</sup>. En cambio para la fase de Pd-Ag, el parámetro de celda cambia linealmente como se muestra en la tabla 4.1.

Se observa que el parámetro de celda calculado a partir de los difractogramas es mayor aproximadamente ( $0.03 \text{ \AA}$ ) que el parámetro de celda que establece la ley de Vegard (ver figura 1.10 en la sección de antecedentes). Esto se debe a que el porcentaje de plata en las muestras sintetizadas no necesariamente se distribuye homogéneamente en todas las partículas bimetalicas. Una fracción de las partículas bimetalicas tiene una fracción de plata mayor a la fracción estequiometrica.

Así mismo se calculó el porcentaje de átomos en la frontera de cristalita con respecto al número de átomos en el volumen de la nanopartícula tomando en cuenta las siguientes consideraciones.

Un átomo en una celda FCC tiene 12 vecinos que rodean el átomo, éstos 13 átomos constituyen, teóricamente, la nanopartícula más pequeña posible para un cristal FCC. Si se añade otra capa de átomos que rodee éste cúmulo, se formaría el siguiente cúmulo más grande posible que estaría constituido por 55 átomos, 42 en la superficie y 13 en el centro. Si se continúa con esta construcción de nanopartículas añadiendo capas atómicas, las siguientes nanopartículas que sería posible construir para un cristal FCC tendrían 147, 309, 561... átomos sucesivamente [65]. Para  $n$  capas atómicas alrededor del átomo central, el número total de átomos en la nanopartícula y el número de átomos en la superficie, que es  $N(n) - N(n-1)$  están dados por:

$$N(n) = \frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3) \quad (4.2)$$

$$N_{\text{sup}}(n) = 10n^2 - 20n + 12$$

Adicionalmente el diámetro de la nanopartícula está dado por [65]:

$$D_{\text{nano}} = (2n - 1)d \quad (4.3)$$

Donde  $D_{\text{nano}}$  es el diámetro de la nanopartícula y  $d$  es el diámetro promedio del átomo que constituye la partícula. Considerando el diámetro promedio obtenido con la ecuación de Scherrer y considerando que el diámetro promedio atómico del paladio es 0.138 nm. Se calculó el número de átomos en el volumen de la nanopartícula, el número de átomos en la superficie y la fracción entre ambos como se muestra en la tabla 4.1.

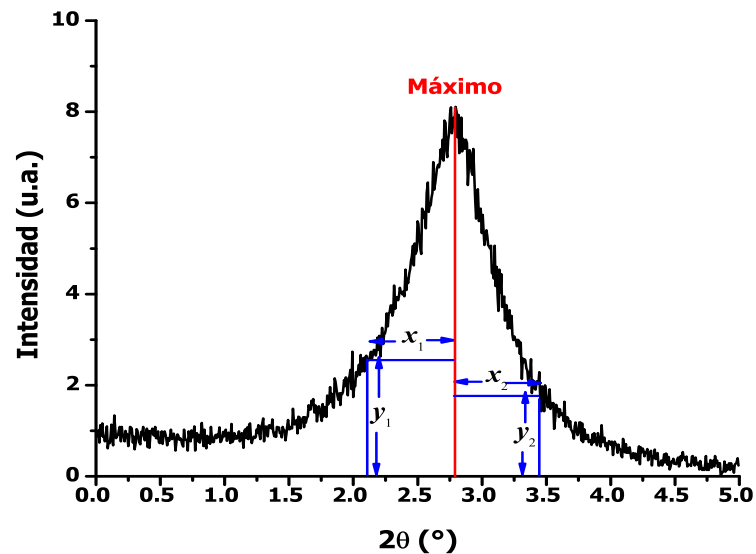
Puede observarse que el porcentaje de átomos en la superficie de las nanopartículas  $\text{Pd}_{1-x}\text{Ag}_x$  es en todos los casos superior al 5%, llegando a porcentajes de hasta 9.1% en el caso de la composición  $\text{Pd}^0$ .

Composición	Tamaño promedio (nm)	átomos en la superficie / átomos en el volumen	Parámetro de celda de la fase Pd-Ag (Å)
$\text{Pd}^0$	<b>8.73±3.54</b>	<b>0.091</b>	<b>3.890</b>
$\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$	<b>12.27±2.43</b>	<b>0.065</b>	<b>3.920</b>
$\text{Pd}_{95}\text{Ag}_5$	<b>9.19±2.59</b>	<b>0.087</b>	<b>3.930</b>
$\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$	<b>14.91±2.83</b>	<b>0.054</b>	<b>3.940</b>
$\text{Ag}^0$	<b>33.45±9.98</b>	<b>0.024</b>	<b>4.070</b>

**Tabla 4.1.** Tamaños promedio de partículas obtenidos de los difractogramas de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  con la fórmula de Scherrer y porcentaje de átomos en la superficie.

Se obtuvieron dos parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  que representan respectivamente la probabilidad de encontrar defectos sustitucionales o de crecimiento entre dos planos cristalinos para la fase de  $\text{Pd}^0$  de acuerdo a la teoría de B. E. Warren y M. S. Patterson [14, 15]. Se pueden calcular  $\alpha$  y  $\beta$  de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.5 de la sección de técnicas de caracterización. Los resultados obtenidos son  $\alpha=0.0017$  y  $\beta=0.13858$  lo cual quiere decir que la probabilidad de encontrar defectos sustitucionales es muy baja (menor al 2%), sin embargo la probabilidad de encontrar defectos de apilado es más grande (del 13%) debido al proceso de síntesis en el cual se aplica presión mecánica y estrés a la estructura cristalina del paladio.

Para obtener los parámetros a partir de los difractogramas se hace lo siguiente: Se renormaliza el pico 200 de manera que todos los picos 200 de todos los difractogramas sean comparables en intensidad, se traslada el pico correspondiente al plano 200 y se localiza su máximo. Se obtienen sus coordenadas  $(x_{max}, y_{max})$ ; se obtienen dos puntos equidistantes al máximo:  $(x_i, y_i)$   $x_i$  es la distancia horizontal a la coordenada  $x_{max}$  del máximo del pico y la coordenada  $x_i$ ,  $y_1$  y  $y_2$  son las alturas de las coordenadas  $x_i$  que son equidistantes al máximo del pico como se muestra en la figura 4.5.



**Figura 4.5.** Pico 200 renormalizado de la muestra de  $\text{Pd}^0$ . Se muestra el máximo del pico y dos puntos equidistantes al máximo en el eje de las abscisas.

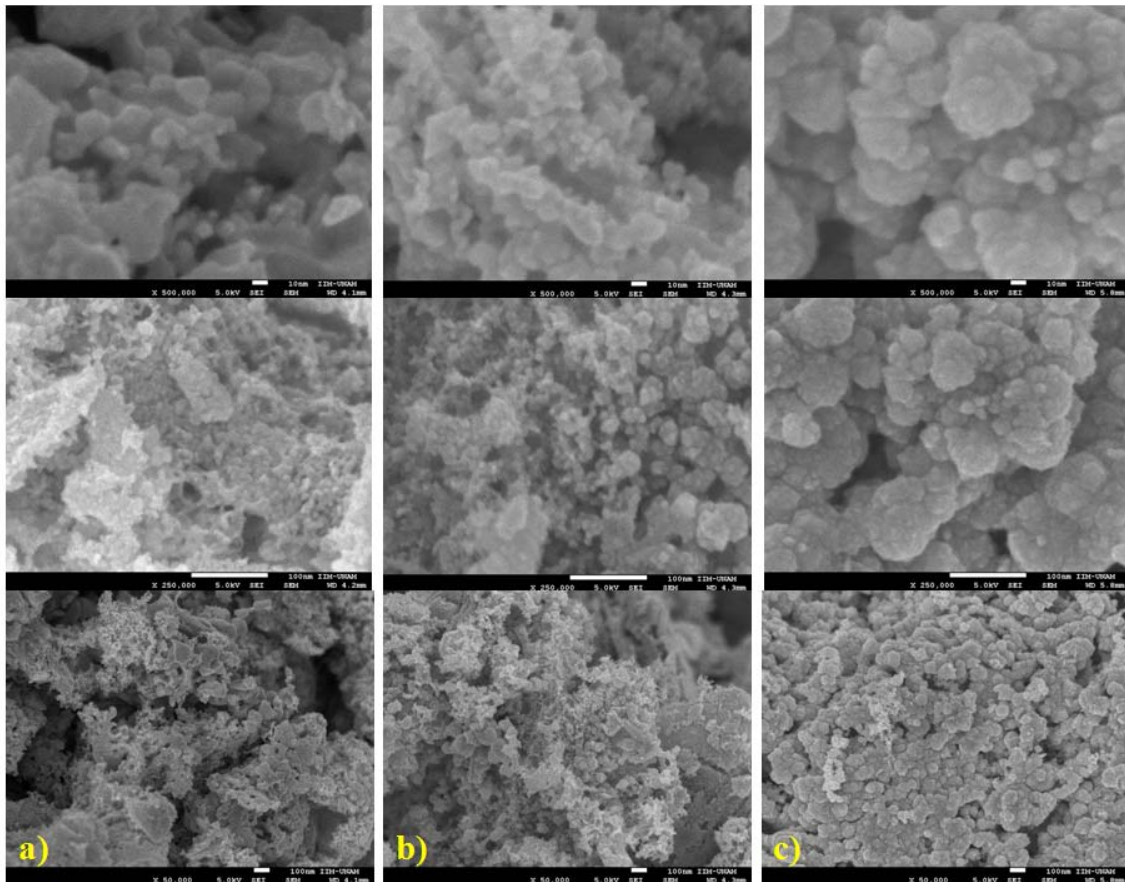
### Microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se obtuvieron micrografías que muestran la microestructura de las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$ . No se logró hacer un mapeo de elementos ya que la plata y el paladio son elementos cuyos ángulos de difracción son muy cercanos.



En la figura 4.6 se presentan las micrografías obtenidas para las composiciones  $Pd_{100-x}Ag_x$  en la columna a) se presentan las micrografías de la composición  $Pd_{98}Ag_2$ , en la columna b) las de la composición  $Pd_{95}Ag_5$  y en la columna c) las de la composición  $Pd_{92}Ag_8$ .

Pueden observarse partículas aglomeradas de diferentes tamaños y formas pero varias de ellas del orden de 10 nm, se puede observar también que las partículas son menores a 50 nm sin embargo las micrografías con aumento x 500 000 presentan astigmatismo.

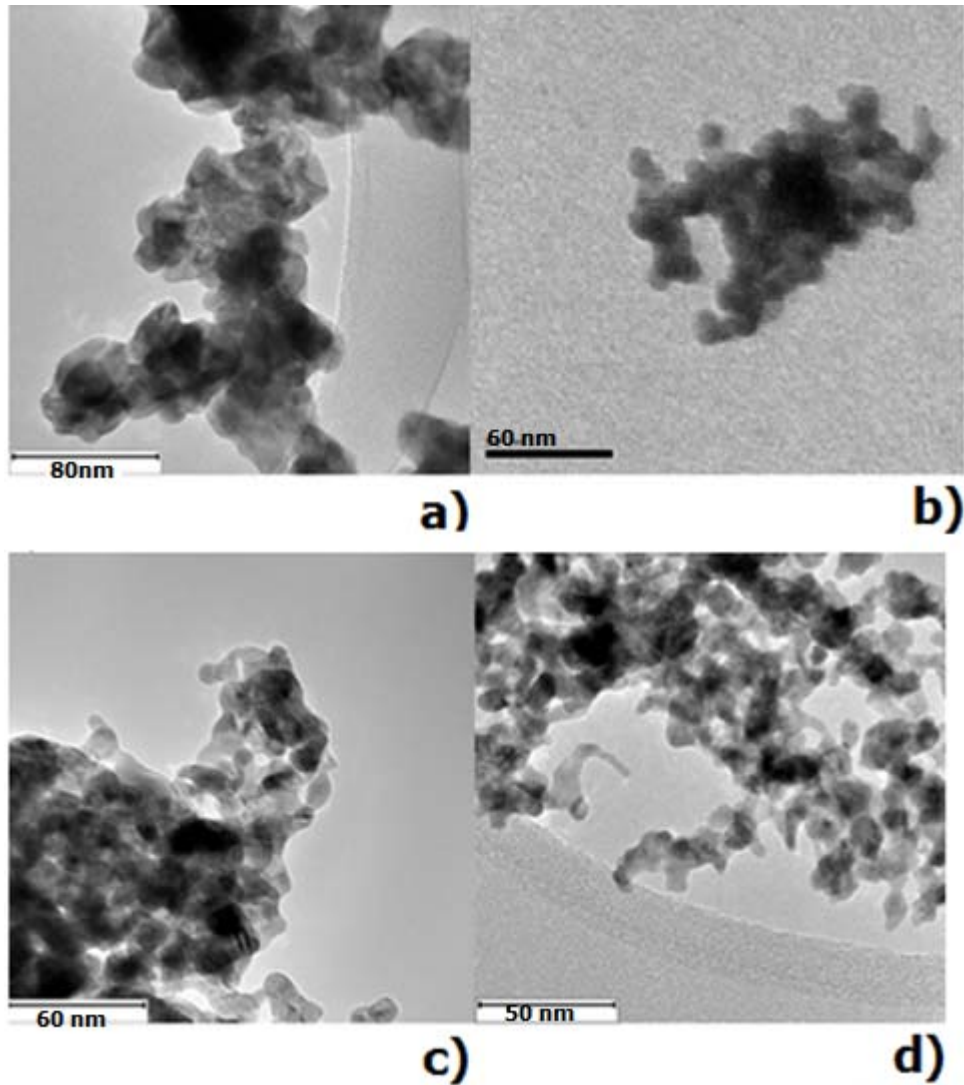


**Figura 4.6.** Micrografías de las composiciones  $Pd_{100-x}Ag_x$ : a) micrografías de la composición  $Pd_{98}Ag_2$ , b) micrografías de la composición  $Pd_{95}Ag_5$  y c) composición  $Pd_{92}Ag_8$ . De arriba abajo el aumento es de x 500 000, x 250 000 y x 50 000. Las barras son de 10nm (las micrografías de la primera fila) y de 100nm las del resto.

Puede observarse en las micrografías nanopartículas conglomeradas de tamaños y formas heterogéneas, debido al proceso de síntesis que no es selectivo en el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo todas se encuentran por debajo de 20 nm lo cual se confirma en las imágenes obtenidas por microscopía TEM en la siguiente sección.

## Microscopía electrónica de transmisión.

Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se obtuvieron imágenes que muestran los tamaños de las nanopartículas de las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  como se muestran en la figura 4.7.



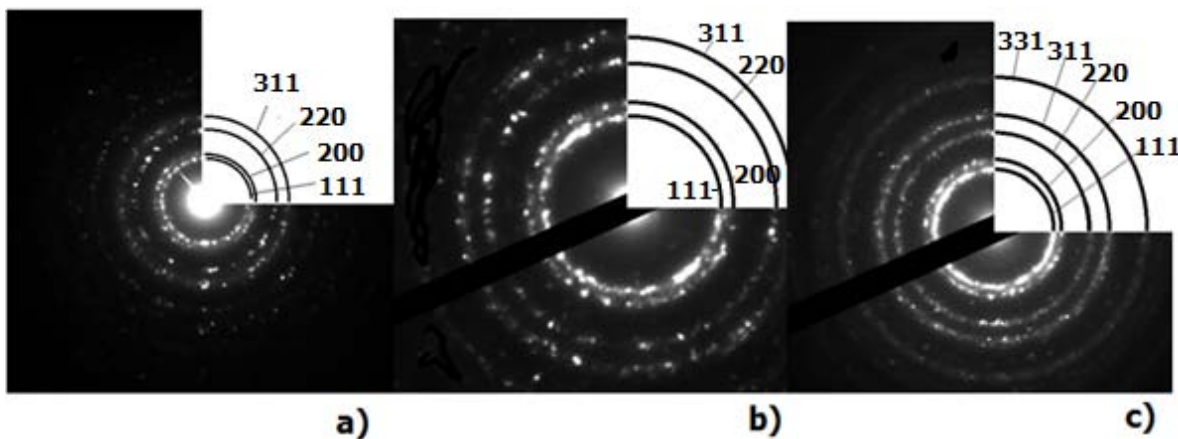
**Figura 4.7.** Imágenes de microscopía TEM de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$ : a) Imagen de la composición  $\text{Pd}^0$ , el tamaño de la barra es de 80nm, b) imagen de la composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$ , el tamaño de la barra es de 60nm c) composición  $\text{Pd}_{95}\text{Ag}_5$ , el tamaño de la barra es de 60nm y d) imagen de la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ , el tamaño de la barra es de 50nm.

En la figura 4.7 pueden observarse nanopartículas congregadas de tamaños heterogéneos, al igual que en las micrografías SEM, debido al proceso de síntesis que no es selectivo en el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, en estas imágenes se observa con claridad que

todas las nanopartículas se encuentran por debajo de 20 nm, lo cual confirma los resultados obtenidos en la sección de XRD.

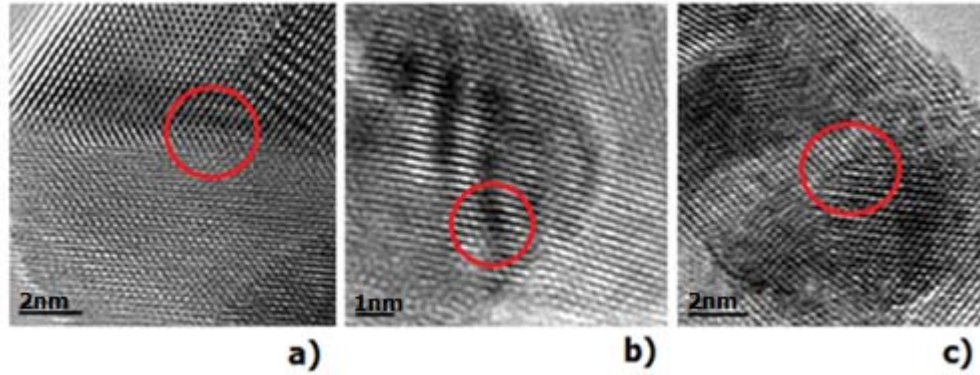
Los patrones de difracción de área selecta (“SAED” por sus siglas en inglés) de las micrografías de la figura 4.9 se muestran en la Figura 4.8, en los que fue posible identificar anillos cuyas distancias entre ellos no varían significativamente y que corresponden a planos de paladio puro con alta cristalinidad, lo cual corrobora que el Pd<sup>0</sup> es la fase predominante en todas las muestras observadas y si hay otra fase presente es una fase con la misma estructura FCC y con un parámetro de celda similar, no hay plata metálica segregada la cual presentaría un parámetro de celda más grande, como se observó en espectroscopía de absorción y en los difractogramas de rayos X.

En general se observa que los patrones de difracción están formados por patrones de puntos brillantes, nítidos y contrastados con el fondo. No se observan patrones de anillos anchos ni difusos, por lo tanto no hay desorden cristalino apreciable en las muestras.



**Figura 4.8.** Patrones de difracción de área selecta tomados en las regiones mostradas en la Fig. 4.9: a) Pd<sup>0</sup>, b) Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub>, c) Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub>. Se muestran los patrones de anillos y en cada caso se muestra a qué plano cristalográfico corresponde.

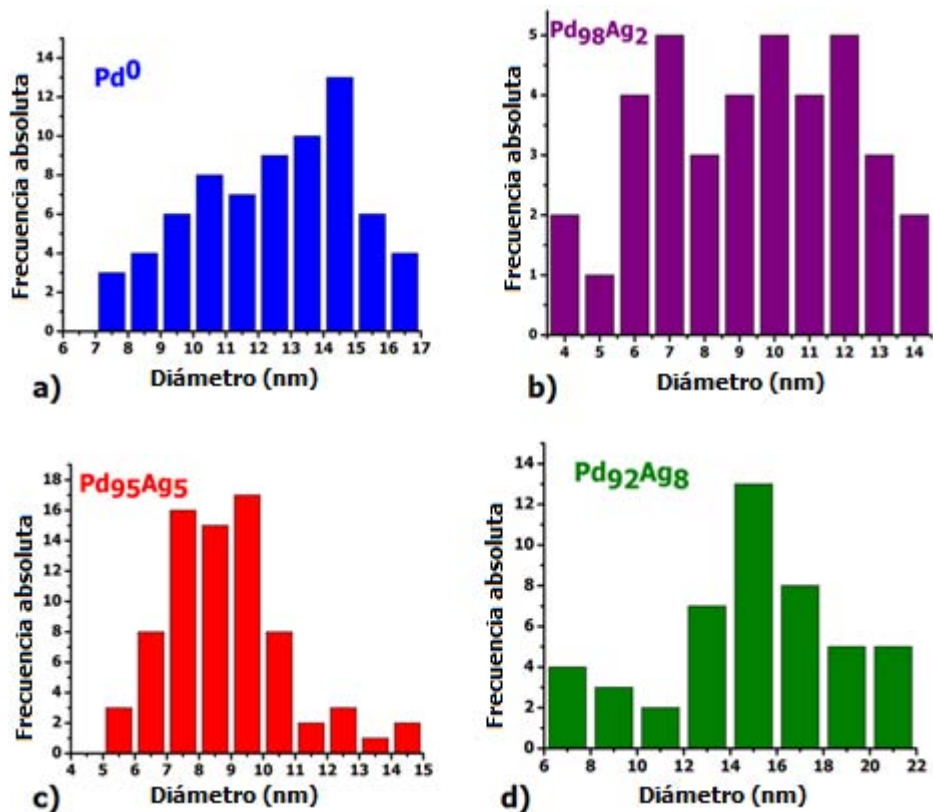
En la figura 4.9 se muestran micrografías HR-TEM de partículas de nanoaleaciones de Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub> y Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub>, en las que se observan los planos cristalinos, la distancia interplanar y algunos defectos de crecimiento, o bien fronteras entre cristalitas.



**Figura 4.9.** Imágenes HR-TEM correspondientes a: a) Pd<sup>0</sup>. Se destaca en el círculo rojo un cambio de dirección cristalográfica (el tamaño de la barra es de 2 nm), b) Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub>. Se marca en rojo una macla (el tamaño de la barra es de 1nm), c) Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub>. Se marca en rojo una macla (el tamaño de la barra es de 2 nm).

En los acercamientos de la figura 4.9 se observan dentro de los círculos rojos defectos de crecimiento o bien fronteras de cristalitas en una misma partícula, lo cual quiere decir que dentro de una misma partícula es posible encontrar más de una dirección cristalográfica, sin embargo, los defectos o fronteras entre cristalitas no son abundantes en las partículas.

Se realizaron histogramas con la distribución de tamaños para cada una de las muestras que aparecen arriba, tomando en cuenta al menos 60 partículas para hacer la estadística. Los histogramas se muestran en la figura 4.10.



**Figura 4.10.** Histogramas de la distribución de tamaños de las muestras de composición a) Pd<sup>0</sup>, b) Pd<sub>98</sub>Ag<sub>2</sub>, c) Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub> y d) Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub>.

Se puede observar que se tiene una distribución heterogénea de tamaños debido a que el método de síntesis utilizado no es selectivo de tamaños, sin embargo no se encontraron nanopartículas con un tamaño mayor a 22 nm. No se observa una discrepancia significativa con respecto a los diámetros promedio obtenidos mediante la ecuación de Scherrer.

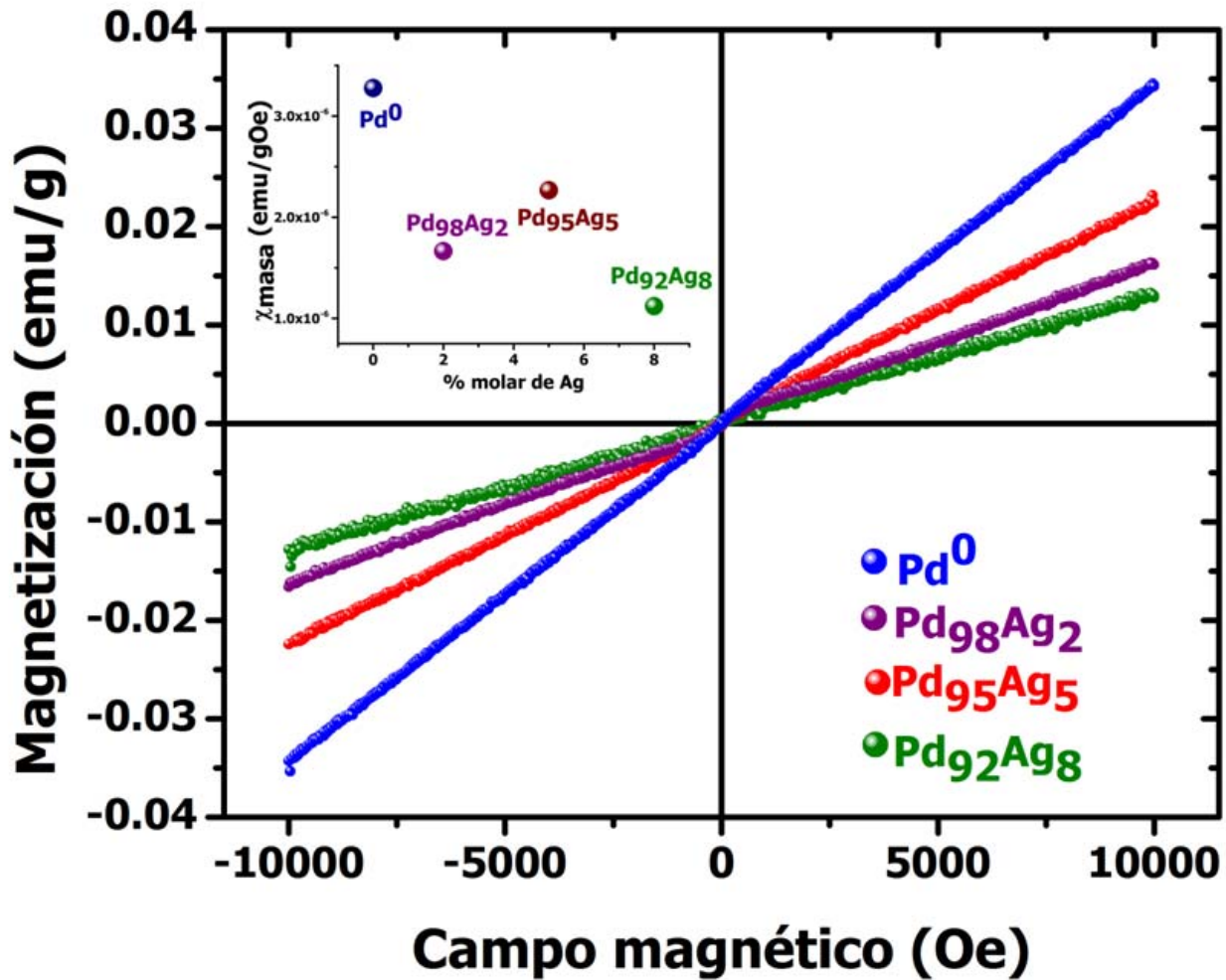
En la tabla 4.2 se muestran los promedios de diámetros de partícula obtenidos y su respectiva desviación estándar. Puede observarse que la desviación estándar es relativamente grande ya que el método de síntesis no es un método selectivo de tamaño lo cual es consistente con la información obtenida de los difractogramas.

	Promedio de diámetro (nm)	Desviación estándar (nm)	#átomos en la superficie/ #átomos en el volumen
<b>Pd<sup>0</sup></b>	<b>11.9</b>	<b>8.02</b>	<b>0.067</b>
<b>Pd<sub>98</sub>Ag<sub>2</sub></b>	<b>9.9</b>	<b>7.97</b>	<b>0.081</b>
<b>Pd<sub>95</sub>Ag<sub>5</sub></b>	<b>8.36</b>	<b>7.90</b>	<b>0.095</b>
<b>Pd<sub>92</sub>Ag<sub>8</sub></b>	<b>14.8</b>	<b>8.87</b>	<b>0.054</b>

**Tabla 4.2.** Diametros promedio de las nanopartículas de las diferentes composiciones Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub>. Así como la proporción de átomos correspondiente en la superficie con respecto a los átomos en el volumen de la esfera.

### Magnetometría de muestra vibrante.

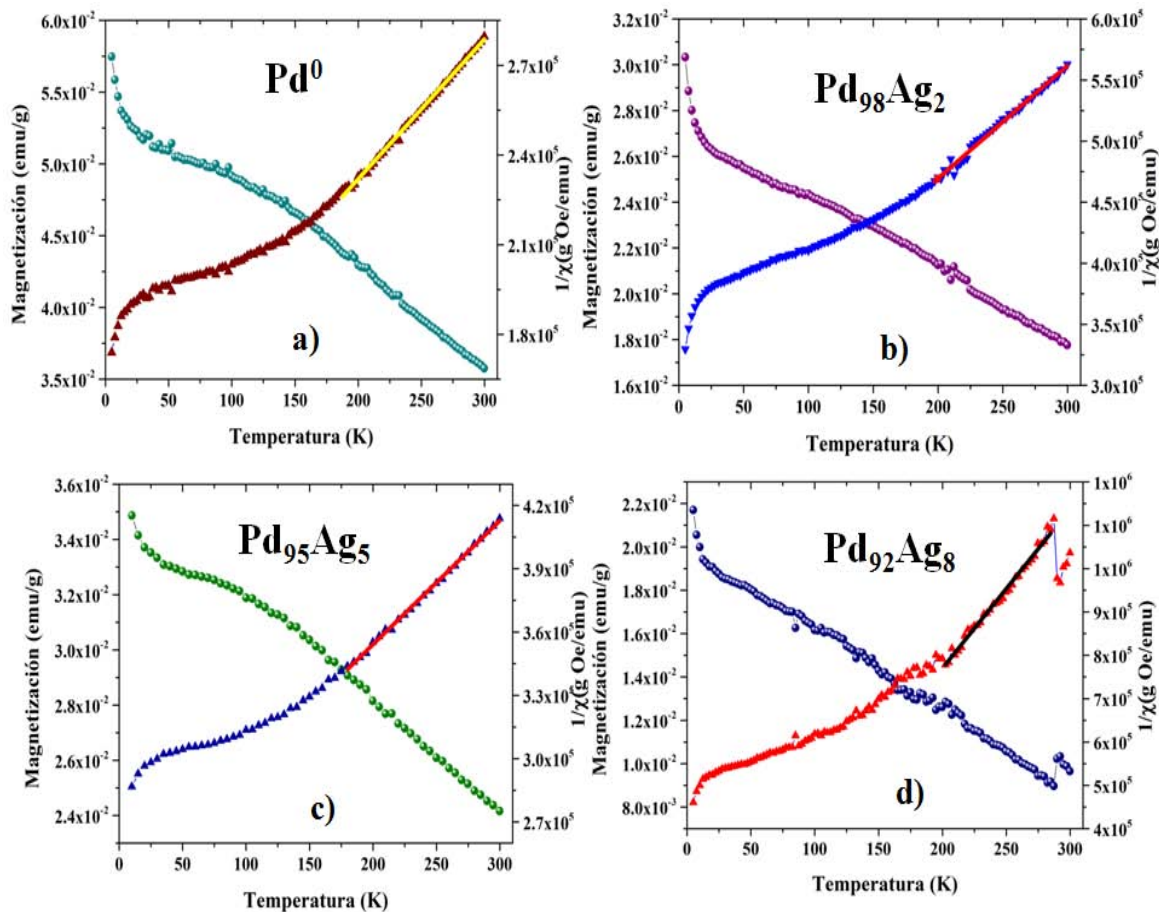
Se obtuvieron curvas de histéresis para las todas las aleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  con un magnetómetro de muestra vibrante operando a un campo máximo de 10 kOe. En la figura 4.11 se observan las curvas obtenidas a 300K para todas las composiciones.



**Figura 4.11.** Curvas de histéresis a 300K para las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$ . En el inset se muestran los valores de la susceptibilidad por unidad de masa para las mismas muestras.

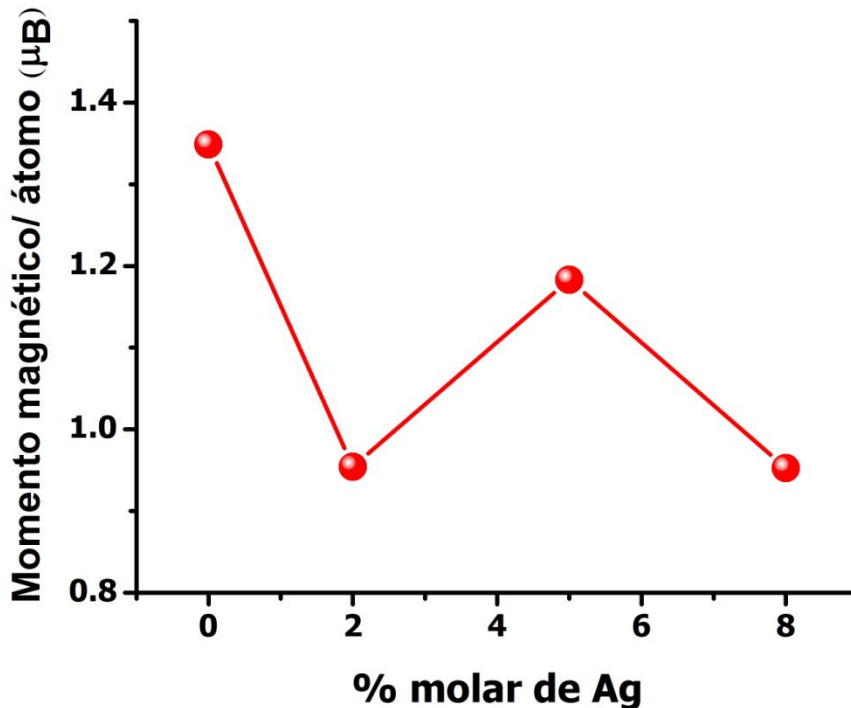
Puede observarse en la figura 4.11 que en todos los casos se tienen gráficas lineales correspondientes a un estado paramagnético, y que la pendiente (que corresponde a la susceptibilidad magnética por unidad de masa) tiende a disminuir en las composiciones que contienen plata con respecto a las nanopartículas de paladio metálico (ver inset de la figura 4.11). Estos resultados indican claramente que los átomos de paladio en las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  presentan un momento magnético resultante.

En la figura 4.12 se muestran curvas de termomagnetización (magnetización vs. temperatura). En la misma figura se grafica también para cada composición, el inverso de la susceptibilidad por unidad de masa ( $1/\chi_m$ ) en función de la temperatura, la cual presenta un comportamiento lineal a partir de 200 K, característico de materiales paramagnéticos de acuerdo a la ley de Curie-Weiss [5] o bien de materiales ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos por encima de la temperatura de Curie y de Néel respectivamente.



**Figura 4.12.** Mediciones de momento magnético vs. temperatura así como el inverso de la susceptibilidad vs. temperatura a 10 kOe para las composiciones a)  $\text{Pd}^0$ , b)  $\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$ , c)  $\text{Pd}_{95}\text{Ag}_5$  y d)  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ . Las rectas representan el ajuste lineal a temperaturas mayores a 200K.

En las curvas del inverso de la susceptibilidad se ajustó una recta en la región claramente paramagnética,  $T > 200$  K. A partir de la pendiente de dichas rectas, se obtuvo la constante de Curie para cada muestra a partir de la ley de Curie-Weiss [5] y de ahí se calculó el momento magnético por átomo en magnetones de Bohr que se muestra en la Figura 4.13 como función del contenido molar de plata. En general, el momento magnético tiende a disminuir con el contenido de plata, lo que es congruente con la gráfica de la susceptibilidad magnética de la Fig.4.11.



**Figura 4.13.** Momento magnético por átomo calculado a partir de la constante de Curie para las composiciones  $Pd_{100-x}Ag_x$ .

Para paladio macroscópico paramagnético, el momento magnético por átomo se ha reportado de  $1.5 \mu_B$  [25]. Este valor se obtuvo midiendo la magnetización de paladio policristalino (producto de Aldrich 20393-9 con impurezas menores al 0.001 at. %). Por otro lado, en nanopartículas de paladio de 2.4 nm de diámetro, se han reportado valores de momento magnético permanente por átomo de alrededor de  $\sim 0.17 \mu_B$  [24, 25]. Estas nanopartículas fueron obtenidas a través de reacciones redox selectiva de tamaños usando  $R_4N^+X^-$  como surfactante en tetrahidrofureno. Se utilizó  $Pd(NO_3)_2$  de Aldrich como precursor en un exceso de acetato de tetrabutilamonio [24, 25]. Como resultado de estas reacciones se obtuvieron cúmulos estables de  $Pd^0$  [23]. El momento magnético determinado en las nanoaleaciones  $Pd_{100-x}Ag_x$  del presente trabajo de tesis es consistente con los valores mencionados.

La disminución promedio que se observa del momento magnético al aumentar el contenido de plata debe atribuirse al hecho de que la plata es un metal diamagnético y por tanto, provoca una disminución del momento magnético de la red de paladio debido a un efecto de "dilución". Este efecto también es visible en las gráficas  $M-H$ , cuyas pendientes (es decir, la susceptibilidad magnética) es decreciente en función del contenido de plata (Fig.4.11). Cabe señalar que tanto en la figura 4.11 como en la 4.13 se observa una recuperación del momento magnético para 5% molar de plata.

Esto podría deberse a efectos de confinamiento asociados a números de coordinación menores para los átomos superficiales (en comparación con los átomos al interior de las



nanopartículas). Esta disminución del número de coordinación es consecuencia de defectos superficiales (enlaces rotos, vacancias, variaciones de red, defectos de apilamiento, "twin boundaries", cambios de simetría localizados, etc.) o de un mayor número de átomos en la superficie de las nanopartículas (es decir, tamaños de partícula muy reducidos).

Cuando los átomos superficiales no siguen la simetría cúbica, el desdoblamiento de los subniveles  $e_g$  y  $t_{2g}$  de la banda  $4d$  no ocurre, lo que ocasiona que dicha banda se adelgace significativamente [23]. Este adelgazamiento de la banda  $4d$  a su vez favorece electrones mas localizados y por tanto, un aumento notorio en la densidad de estados en el nivel de Fermi  $N(E_F)$ . En estas condiciones, el criterio de Stoner para ferromagnetismo,  $N(E_F)*I > 1$ , se satisface cada vez mejor conforme se tienen nanopartículas de paladio cada vez más pequeñas. Para paladio en "bulk" en cambio, el criterio de Stoner no se cumple ya que  $N(E_F) = 1.23$  estados/eV e  $I = 0.7$  eV entonces  $N(E_F)*I = 0.861 < 1$  [29].

La correlación (defectos de crecimiento)-(momento magnético) en nanopartículas de paladio se ha descrito también en términos de la influencia de los defectos sustitucionales y de crecimiento en la respuesta ferromagnética de dichas nanopartículas [9]. Por ejemplo, cálculos teóricos realizados con el método de teoría funcional de densidad (DFT) y con aproximación de densidad local (LDA) sugieren que la respuesta magnética de átomos de paladio depende de la geometría local y de la presencia de fallas de apilamiento de los átomos [27]. En los defectos de apilamiento, cuando se conserva el número de primeros vecinos y las distancias y ángulos entre ellos, se presenta un rearrreglo de las bandas  $d$  que dan origen a estados electrónicos localizados [27].

Como se menciona en el apéndice 1, para la geometría FCC, el apilamiento de átomos es  $ABCABC...$  mientras que para la geometría hexagonal es  $ABAB...$ . Los defectos en la geometría FCC se pueden representar con capas hexagonales, por ejemplo  $ABCACABC...$  y  $ABCACBCABC...$ . Los defectos de crecimiento tienen una capa hexagonal con apilamiento  $ABCACBA...$ . Cuando se presentan este tipo de defectos hay una perturbación importante en las densidades de estados locales con respecto al cristal perfecto FCC. La presencia de capas de apilamientos hexagonales induce estados electrónicos localizados y un aumento en la densidad de estados en la parte superior de la banda de valencia. Esto sugiere cambios en las propiedades magnéticas alrededor de los defectos [27].

Sin embargo, el momento magnético inducido mediante defectos de apilamiento, es relativamente pequeño. Uno de los factores que modifica de manera crucial el ordenamiento magnético es el parámetro de celda ya que la energía de interacción dependiente del espín se puede escribir como [64]:

$$E^{spin} = -J_{12} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.4)$$

Donde  $J_{12}$  es la interacción de intercambio entre los átomos 1 y 2 la cual depende directamente de la distancia entre átomos, es decir, del parámetro de celda, y  $\mathbf{S}_1$  y  $\mathbf{S}_2$  son los espines totales de cada átomo como se muestra en la ecuación 4.5 [64]:

$$J_{12} = 2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)] \left( \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) [\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] \quad (4.5)$$

Donde  $\mathbf{r}_1$  y  $\mathbf{r}_2$  son las posiciones de los electrones 1 y 2 y  $\mathbf{R}_1$  y  $\mathbf{R}_2$  son las posiciones fijas de los iones positivos,  $e$  es la carga electrónica y  $\phi(\mathbf{r}_1)$ ,  $\phi(\mathbf{r}_2)$  son las funciones de onda de los electrones 1 y 2 respectivamente.

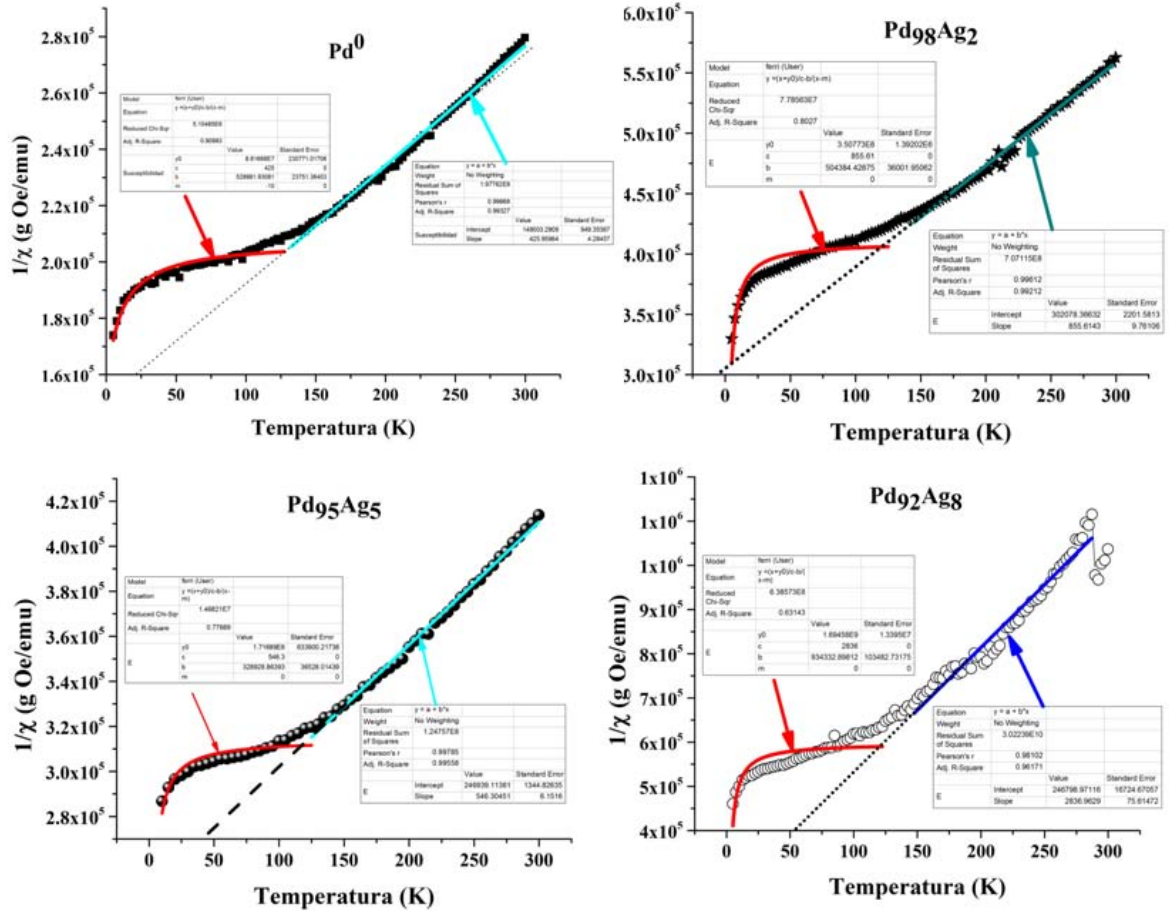
Volviendo a las curvas de termomagnetización de la Fig.4.13, se puede observar para todas las composiciones una clara desviación del comportamiento lineal paramagnético por debajo de 150 K. De hecho, la forma convexa de la curva cuando  $T \rightarrow 0$  sugiere un ordenamiento de tipo ferrimagnético.

Si bien el ordenamiento ferrimagnético es característico de materiales tipo óxidos magnéticos con estructuras cristalinas que contienen dos subredes con momento magnético por átomo diferente, también se ha reportado en aleaciones [5]. Por ejemplo, en aleaciones binarias  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , en las que los átomos de Mn ocupan dos sitios cristalográficos distintos en la celda unitaria tetragonal con momento magnético diferente, por lo que el momento resultante del acoplamiento antiparalelo resulta ser de  $0.94 \mu_B$  por átomo de Mn. Otros ejemplos de aleaciones ferrimagnéticas son  $\text{FeGe}_2$ ,  $\text{FeSe}$  y  $\text{CrPt}_3$ .

La extrapolación de la curva  $1/\chi$  indica una temperatura de Curie ferrimagnética menor a 10 K para todas las composiciones. La respuesta ferrimagnética puede representarse matemáticamente mediante la expresión siguiente [5]:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T + (C/\chi_0)}{C} - \frac{b}{T - \theta} \quad (4.6)$$

Donde  $\chi$  corresponde a la susceptibilidad magnética,  $T$  la temperatura absoluta y  $C$ ,  $b$ ,  $\chi_0$  son constantes del material. El ajuste de los datos de la curvas 4.14 y la ec. 4.6 se realizó con el software *OriginPro* 9.0. Los resultados se muestran en la Fig.4.15, en los que se observa un buen acuerdo datos-ajuste para las composiciones  $\text{Pd}^0$  y  $\text{Pd}_{95}\text{Ag}_5$ , mientras que para el resto de las muestras, el ajuste es razonable. Los parámetros obtenidos de dichos ajustes se muestran en la Tabla 4.3.



**Figura 4.14.** Gráficas de  $1/\chi$  vs. temperatura con su respectivo ajuste de la ecuación 4.4 y de la parte donde predomina la ley de Curie-Wiess.

Composición	C (Kemu/g Oe)	b (g Oe/K emu)	$1/\chi_0$
Pd <sup>0</sup>	425	528981.9	$2.0745 \times 10^5$
Pd98Ag2	855	100000.0	$4.0722 \times 10^5$
Pd95Ag5	549	158126.4	$4.0308 \times 10^5$
Pd92Ag8	2836	334332.0	$5.9946 \times 10^5$

**Tabla 4.3.** Parámetros obtenidos del ajuste de la ecuación 4.4 a las gráficas  $1/\chi$  vs temperatura. En la primera columna se muestra la constante de Curie, en la segunda la constante  $b$ , en la tercera el punto de Curie paramagnético y en la cuarta  $1/\chi_0$ .

En el caso de nuestras nanoaleaciones Pd<sub>100-x</sub>Ag<sub>x</sub>, el posible ordenamiento ferrimagnético podría tener su origen en el incremento del parámetro de celda que se mencionaron en la sección de XRD.

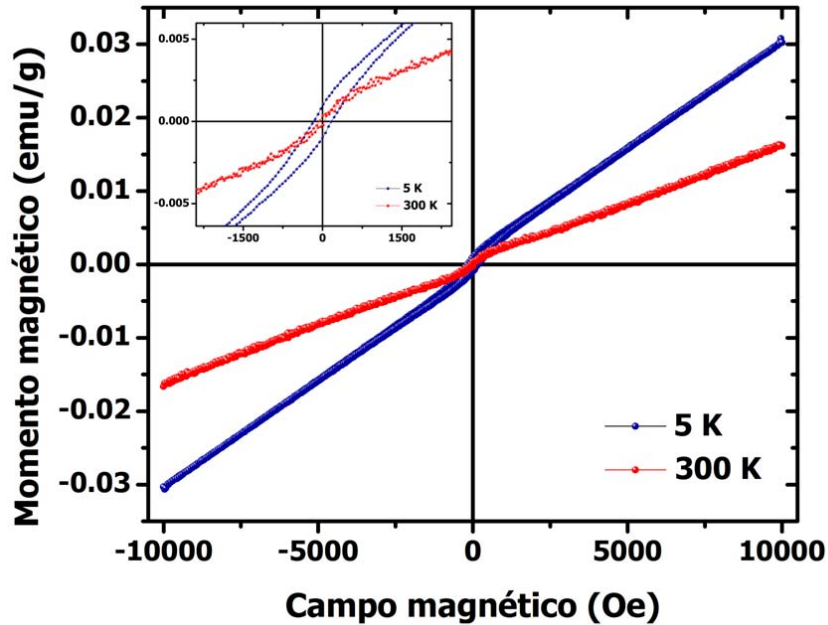
Asimismo, como ya se mencionó, los defectos superficiales tales como enlaces rotos, números de coordinación reducidos o variaciones en la simetría cristalina, pueden afectar

significativamente el ordenamiento magnético superficial, el cual puede variar desde paramagnético hasta ferromagnético, como se ha mostrado en cálculos teóricos de átomos superficiales en nanoestructuras de Pd [27].

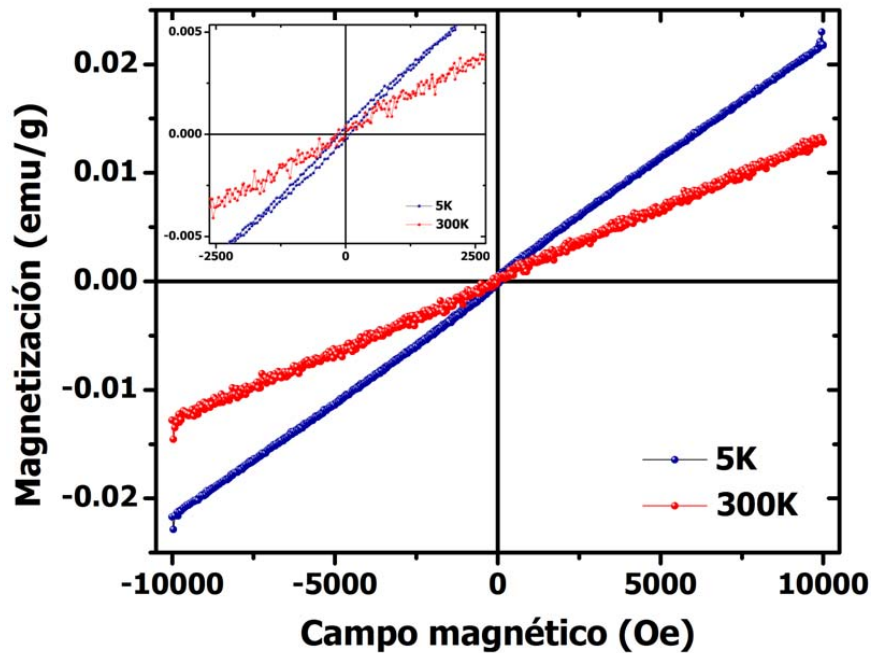
Los átomos superficiales constituyen de hecho, una parte significativa del total de átomos en las nanopartículas, como se vio en la sección de difracción de rayos X y de microscopía. En la literatura especializada se han reportado cambios importantes en las propiedades magnéticas de nanopartículas debido a efectos de superficie. Por ejemplo, en otro tipo de nanoestructuras, como las ferritas nanocristalinas, se presentan propiedades magnéticas diferentes a aquellas en "*bulk*". Tal es el caso de la inversión de la magnetización espontánea en nanoferritas debido al desorden de espín, el cual es un factor importante a considerar en el comportamiento de relajación de nanopartículas de óxidos magnéticos [20-22].

Por ejemplo, en nanopartículas de ferrita  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , se ha propuesto que los espines inclinados en la superficie se "congelan" a bajas temperaturas y adquieren una estructura de tipo vidrio de espines [20]. Hay diversas razones para esperar este desorden de espín en nanopartículas de ferrita. Por ejemplo, aunque la interacción de superintercambio entre cationes magnéticos es antiferromagnética, el orden ferrimagnético de la estructura del compuesto macroscópico se impone debido a que el intercambio entre subredes es más fuerte que el intercambio dentro de ellas [20]. Las variaciones en los números de coordinación en la superficie de los cationes en nanoferritas hacen que la distribución de los campos de intercambio netos sea distinta con respecto a los cationes de las subredes. Debido a que la interacción está mediada por un ión de oxígeno, los enlaces de intercambio se rompen si falta dicho oxígeno en la superficie. Estos enlaces rotos son suficientes para inducir el desorden de espín en la superficie [20].

Por debajo de la temperatura de Curie ferrimagnética, las nanoaleaciones Pd-Ag del presente trabajo presentan una curva de magnetización  $M-H$  con histéresis, incluyendo campos coercitivos diferentes de cero y sin alcanzar la saturación magnética, como se ejemplifican en las Figuras 4.17 y 4.18 para las composiciones  $\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$  y  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ , las cuales presentan un  $H_c=138$  Oe y 101 Oe respectivamente. El hecho de que la saturación magnética no se alcance en las curvas de histéresis sugiere que en las nanopartículas  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$  coexisten dos fases magnéticas: Una fase ferrimagnética con campo coercitivo diferente de cero que predomina a campos externos  $H < 5000$  Oe y una fase paramagnética que predomina a campos  $H > 5000$  Oe, la cual no alcanza la saturación. Este comportamiento se muestra en las figuras 4.15 y 4.16.



**Figura 4.15.** Curva de histéresis a 5K (color azul) y 300K (color rojo) para la composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ag}_2$ . La gráfica interior muestra un acercamiento a la magnetización a campos bajos donde se observa claramente un campo coercitivo de 138 Oe.



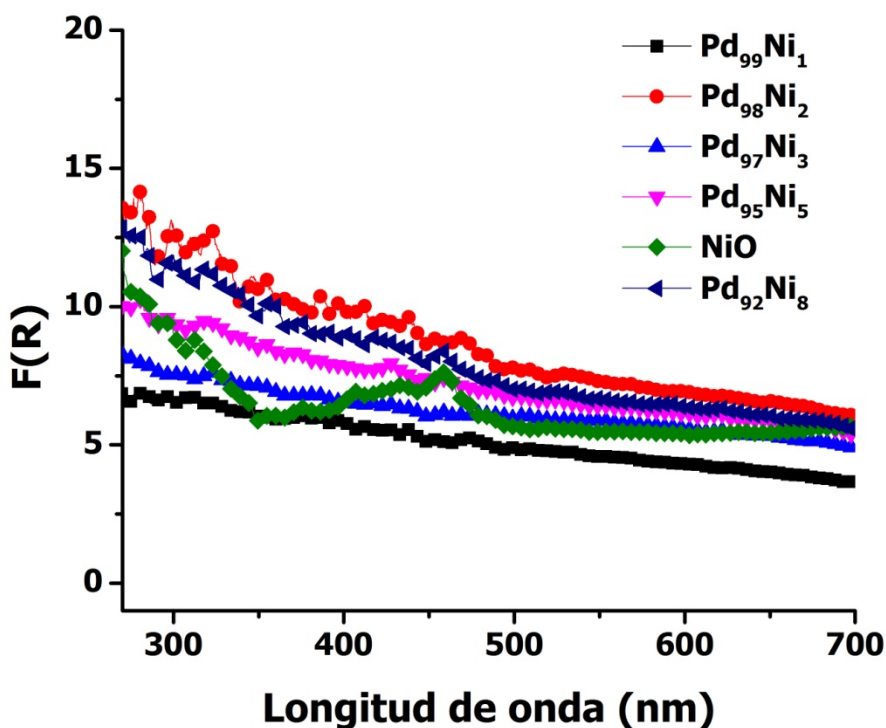
**Figura 4.16.** Curva de histéresis a 5K (color azul) y 300K (color rojo) para la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ag}_8$ . La gráfica interior muestra un acercamiento a la magnetización a campos bajos donde se observa claramente un campo coercitivo de 101 Oe.

## 4.2. Nanoaleaciones Pd-Ni.

### Espectroscopía de absorción e iectrónica en la región U V-visible, mediante reflectancia difusa.

Mediante reflectancia difusa se registraron los espectros de absorción electrónica de las muestras preparadas de las diferentes composiciones sintetizadas. En la figura 4.17 se presentan los espectros obtenidos para las nanoestructuras de  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  y para nanopartículas de NiO, no se observa resonancia en la región visible del espectro para las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ , sin embargo para las partículas de NiO se observa resonancia en 288nm y otro en 461 nm locual concuerda con los valores reportados en la literatura [16] donde se ha medido que los espectros de absorción de éste compuesto tienen máximos en 270 y 350 nm.

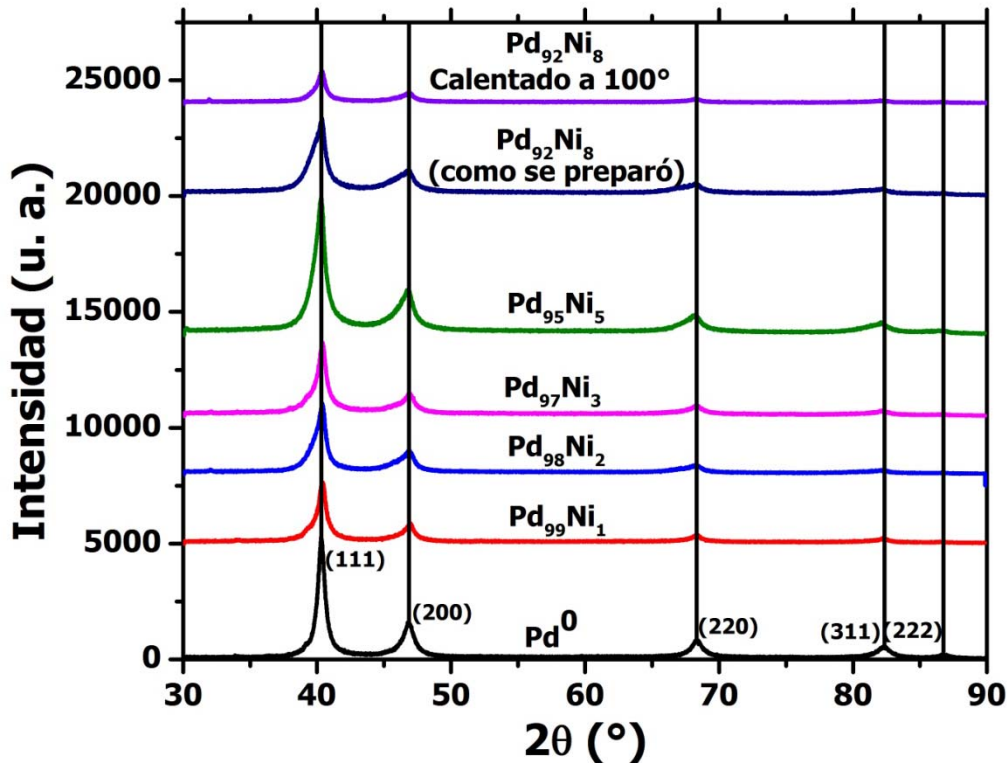
El hecho de que las muestra  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  no presenten resonancia en la región visible indica que no hay indicio de nanopartículas segregadas de Ni ni de NiO. Se hace la comparación con NiO ya que las nanopartículas de Ni se oxidan fácilmente al ser expuestas al aire; la entalpía de formación de éste es de -240.0 kJ/mol [30], lo cual quiere decir que se forma fácilmente. En particular, las nanopartículas de níquel se oxidan fácilmente en la superficie y al tratarse éstas es necesario tomar en cuenta el óxido en las superficies.



**Figura 4.17.** Espectros de absorción electrónica por la técnica de reflectancia difusa para las muestras de composición  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ .

## Difracción de rayos X en polvos.

En la figura 4.18 se muestran los difractogramas obtenidos para las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  y puede observarse que las muestras difractan en los ángulos donde difracta el paladio metálico y que no se presenta otra fase. Lo cual indica que no hay partículas de Ni o de NiO segregadas.



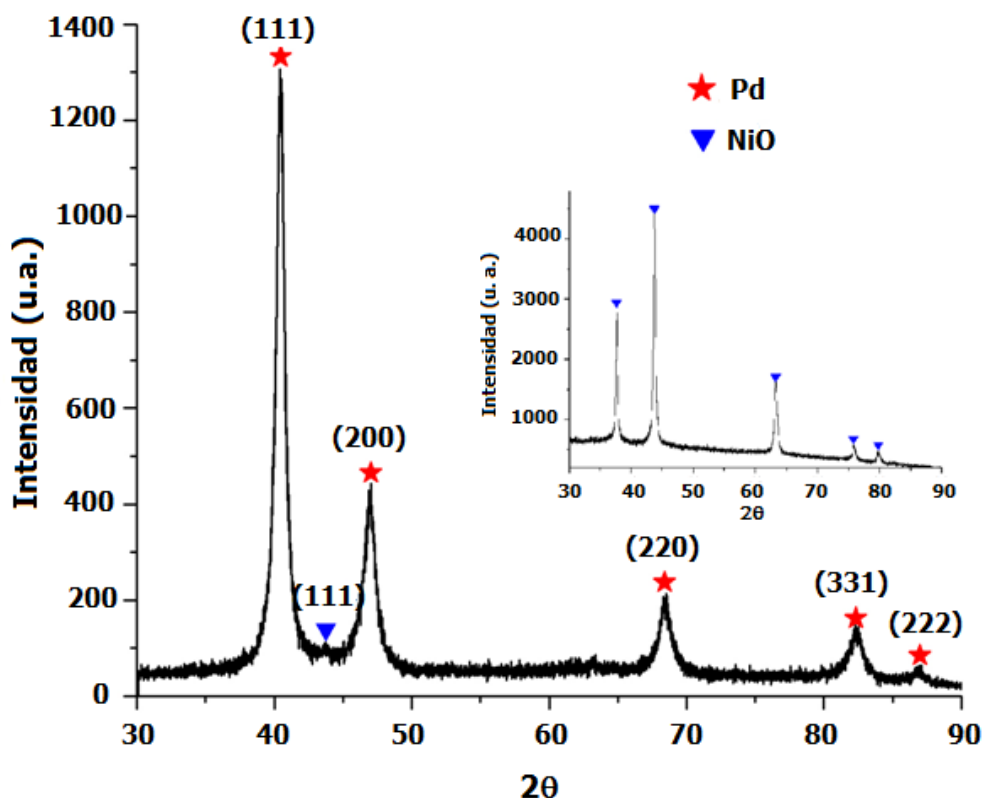
**Figura 4.18.** Difractogramas obtenidos para las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ . Las líneas indican los ángulos donde difracta el paladio metálico; están indicados los índices de Miller respectivamente.

Una vez más, se obtuvieron picos anchos en todos los casos. A medida que se añade níquel los picos se hacen asimétricos hacia la izquierda, sin embargo no son tan asimétricos como en el caso de las aleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ag}_x$ .

No se observan segundas fases ni de níquel metálico ni de NiO. En cambio cuando se mezcló físicamente 95% de  $\text{Pd}^0$  y 5% de NiO se observa el pico más intenso del NiO en el ángulo  $2\theta=43.6^\circ$  aunque no se ve muy intenso, sí se distingue de entre los picos de difracción del paladio, lo cual no ocurre en ninguna de las nanoaleaciones de  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  como se ve en la figura 4.18. Se puede deducir entonces que no hay Ni ni NiO segregado, al menos no en cantidades mayores o iguales a 5%.

Todas las muestras presentan reflexiones características de una celda FCC y los máximos en los ángulos de difracción de la fase de Pd. Los picos se ensanchan a ángulos más bajos

a medida que se añade níquel, sin embargo en la composición Pd92Ni8 el ensanchamiento de los picos se recorre hacia ángulos más altos para la muestra calentada a 100°C, lo cual indica que la red se contrajo debido a la sustitución de Ni (un átomo más pequeño) por Pd. Sin embargo en la muestra sin calentar no se observan reflexiones correspondientes a Ni, a NiO ni a Pd-Ni y el ensanchamiento hacia ángulos más pequeños puede deberse a defectos cristalinos tales como defectos de apilado. Se sugiere que estas muestras tienen un grado bajo de aleación sustitucional y el níquel se localiza entre las cristalitas de Pd ocasionando defectos de apilado en éstas.



**Figura 4.19.** Difractograma obtenido para la mezcla física de 5% de NiO y 95% de Pd<sup>0</sup>. Las estrellas indican los ángulos donde difracta el paladio metálico, los triángulos, donde difracta el NiO y están indicados los índices de Miller respectivamente. Inset: Difractograma de NiO.

En general los picos de difracción están ensanchados como se observa en la figura 4.18, lo cual indica que las cristalitas son nanométricas. Los tamaños promedio de las nanopartículas se muestran en la tabla 4.4. Con la fórmula de Scherrer se obtuvo el tamaño de cristalitas promedio. Los tamaños promedio varían desde  $8.7 \text{ nm} \pm 1.02 \text{ nm}$  en el caso de la composición Pd<sub>99</sub>Ni<sub>1</sub> hasta  $4.76 \pm 1.01 \text{ nm}$  en la composición Pd<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub>.



También se obtuvo una fracción aproximada de átomos en la superficie considerando los diámetros promedios obtenidos con la ecuación de Scherrer. El porcentaje de átomos en la superficie se calculó con la ecuación 4.2 y 4.3 de la sección anterior.

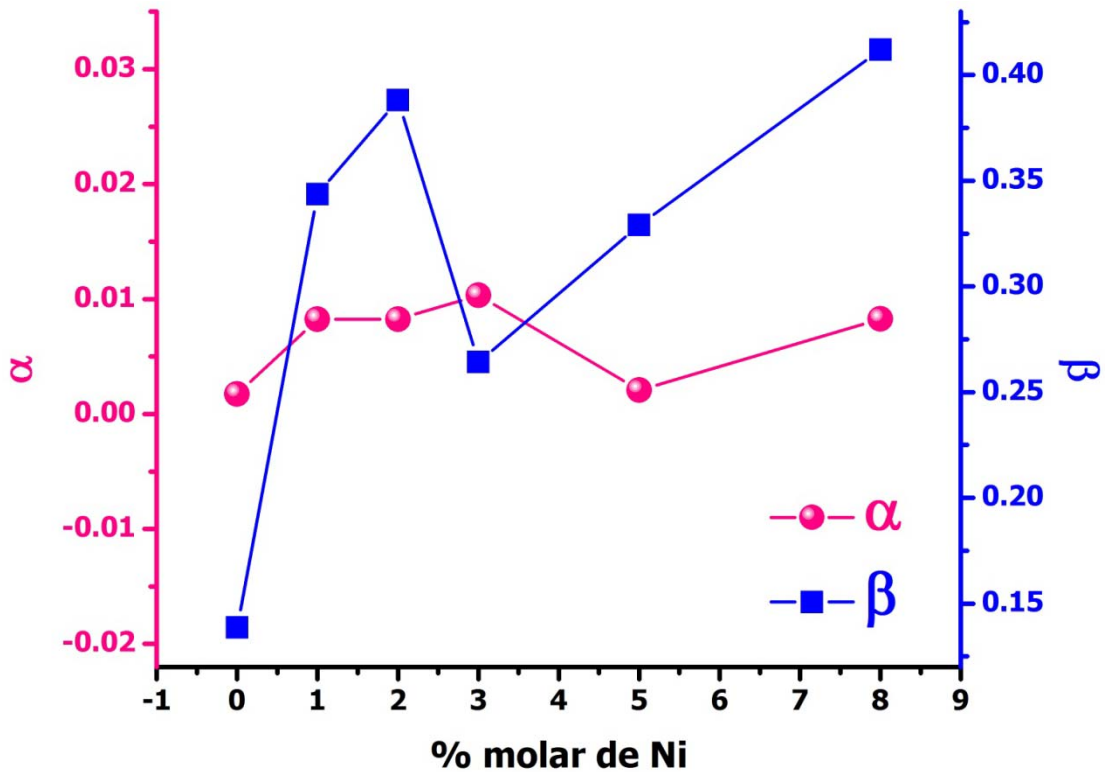
Puede observarse que el porcentaje de átomos en la superficie de las nanopartículas de  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ , es en todos los casos excepto en la composición  $\text{Pd}_{99}\text{Ni}_1$  superior al 10%, llegando a porcentajes de hasta 16.3% en el caso de la composición  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ .

Composición	Tamaño promedio (nm)	# átomos en la superficie / # átomos en el volumen
<b><math>\text{Pd}_{99}\text{Ni}_1</math></b>	<b><math>8.68 \pm 1.02</math></b>	<b>0.092</b>
<b><math>\text{Pd}_{98}\text{Ni}_2</math></b>	<b><math>6.55 \pm 1.69</math></b>	<b>0.121</b>
<b><math>\text{Pd}_{97}\text{Ni}_3</math></b>	<b><math>7.66 \pm 1.64</math></b>	<b>0.104</b>
<b><math>\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5</math></b>	<b><math>4.76 \pm 1.01</math></b>	<b>0.163</b>
<b><math>\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8</math></b>	<b><math>5.07 \pm 1.39</math></b>	<b>0.154</b>

**Tabla 4.4.** Tamaños promedio de partículas obtenidos de los difractogramas de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  con la fórmula de Scherrer.

Se obtuvo el parámetro de celda  $a$  con la ley de Bragg y la ecuación 4.1. En todos los casos se obtuvo un parámetro de celda de 3.89 Å con una desviación estándar menor a 0.007 Å.

Adicionalmente, se obtuvieron dos parámetros  $\beta$  y  $\alpha$  que representan respectivamente la probabilidad de encontrar defectos sustitucionales o de apilado entre dos planos cristalinos de acuerdo a la teoría de B. E. Warren y M.S. Patterson [34]. Se pueden calcular  $\beta$  y  $\alpha$  de acuerdo a las ecuaciones 3.4 y 3.5. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.20.



**Figura 4.20.** Parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente vs. porcentaje molar de níquel en las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ .

En la figura 4.20 se puede observar que el parámetro  $\alpha$  que representa la probabilidad de encontrar defectos sustitucionales o dicho de otra forma la probabilidad de que se “rompa” el orden cristalino del cristal FCC (ver apéndice III) no tiene un valor mayor al 1% en ninguna de las muestras.

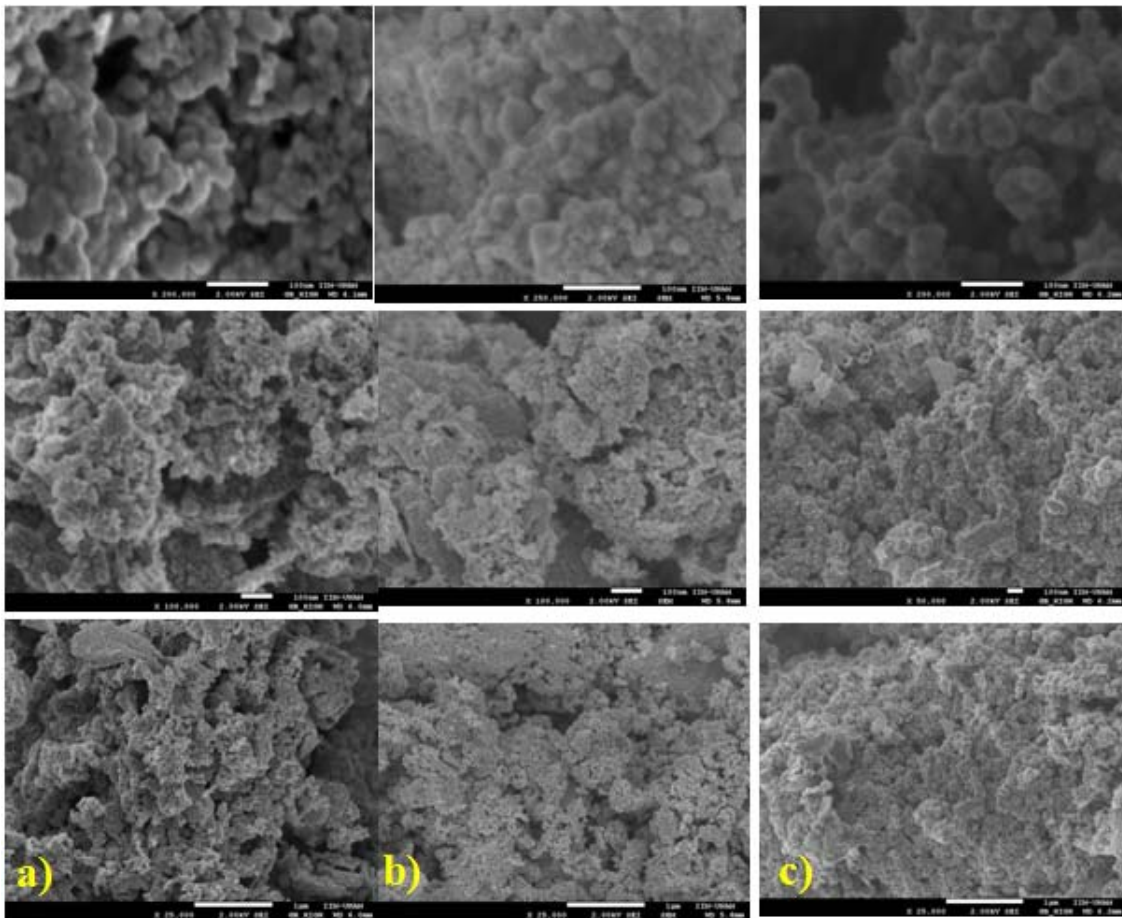
Se puede observar en la figura 4.20 que  $\beta$  es 13.8% para el  $\text{Pd}^0$ , sin embargo cuando se añade 8% de níquel  $\beta$  crece hasta 41.2%. Aún en la composición que no contiene níquel,  $\beta$  es diferente de cero ya que este tipo de defectos se generan también durante el proceso de síntesis en el cual se aplica presión mecánica y estrés a la estructura cristalina del paladio.

Se puede sugerir que los átomos de níquel se localizan intersticialmente entre las capas cristalinas de la estructura FCC del paladio generando defectos en la cristalinidad de la red de Pd o bien, una fracción de éste se encuentre en la superficie de las partículas, ya que el parámetro  $\beta$  que representa la probabilidad de encontrar defectos de apilado aumenta considerablemente a medida que se añade níquel a la aleación.

## Microscopía electrónica de barrido.

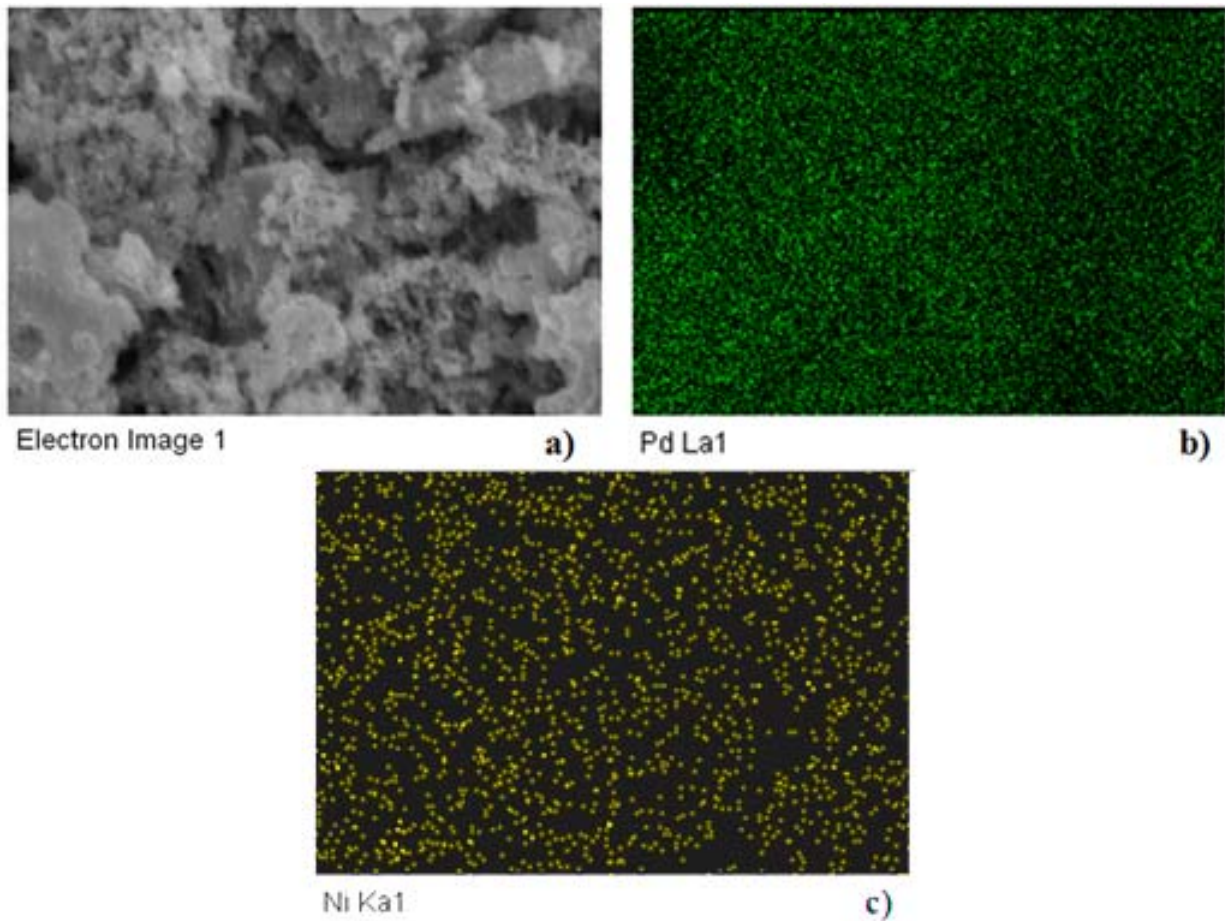
Mediante SEM y con ayuda de mapeo de elementos realizados por EDS para paladio y níquel, se observó que no hay níquel segregado en las muestras correspondientes a las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ .

En la figura 4.21 se presentan las micrografías obtenidas para las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  en la columna a) se presentan las micrografías de la composición  $\text{Pd}_{99}\text{Ni}_1$ , en la columna b) las de la composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ni}_2$  y en la columna c) las de la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ . Pueden observarse partículas de diferentes tamaños pero varias de ellas del orden de 10 nm, se puede observar que las partículas son menores a 30 nm sin embargo las micrografías con aumento x 250 000 presentan astigmatismo. Adicionalmente no se observa níquel segregado en la muestra lo cual brinda pruebas de que el níquel está disuelto en la red de paladio.



**Figura 4.21.** a) Micrografías de la composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ni}_2$ , b) micrografías de la composición  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$  y c) de la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ . De arriba abajo el aumento es de x 250 000, x 100 000 y x 25 000 y el tamaño de la barra es de 1  $\mu\text{m}$  para las micrografías de la fila inferior y 100 nm para el resto.

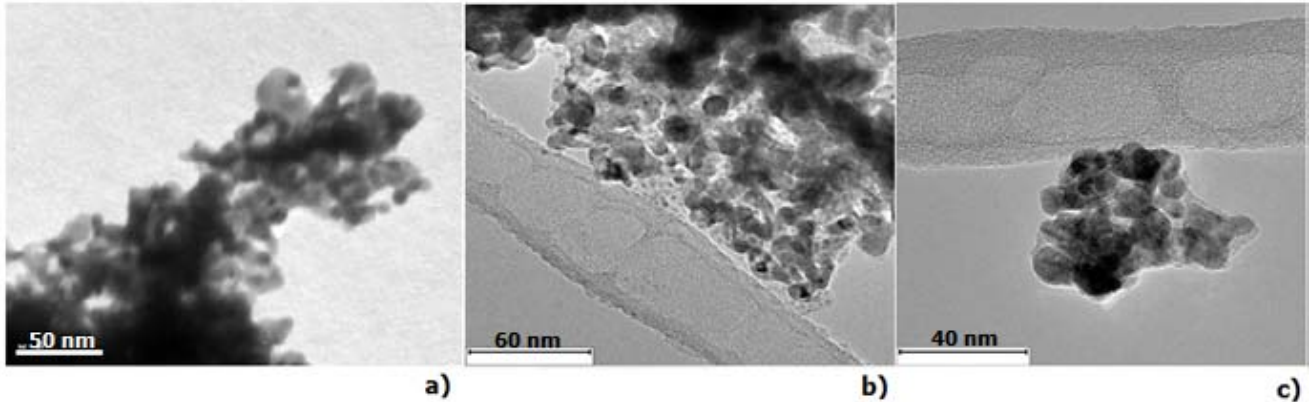
Se realizó un mapeo de elementos que se muestra en la figura 4.22. Se observa que en la muestra predomina la presencia de paladio, sin embargo hay pequeñas contribuciones de níquel.



**Figura 4.22.** a) Imagen obtenida en SEM para una muestra de la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ , el aumento es de  $\times 250\,000$  b) y c) Imágenes teñidas de los mapeos individuales de elementos.

### Microscopía electrónica de transmisión.

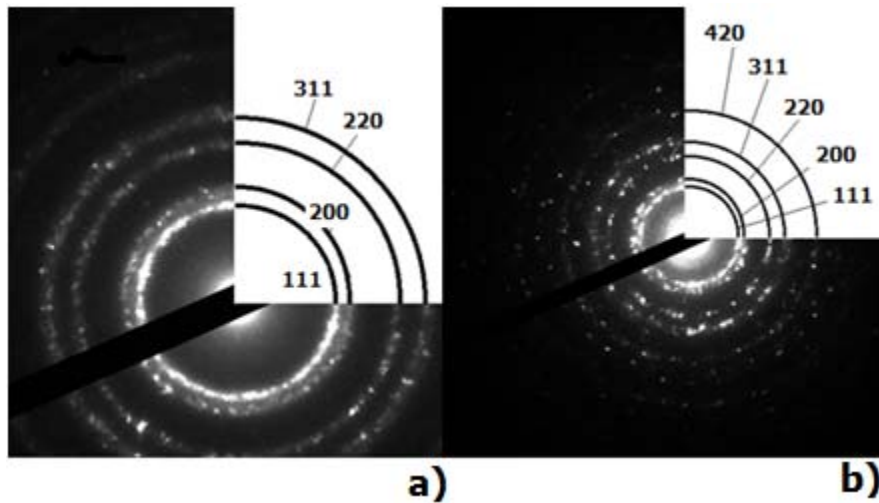
Mediante microscopía TEM se obtuvieron imágenes que muestran los tamaños aproximados de las nanopartículas de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ .



**Figura 4.23.** Imágenes de microscopía TEM de las composiciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ : a) imagen de la composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ni}_2$ , la barra es de 50 nm b) composición  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ , la barra es de 60 nm c) imagen de la composición  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ , la barra es de 40 nm.

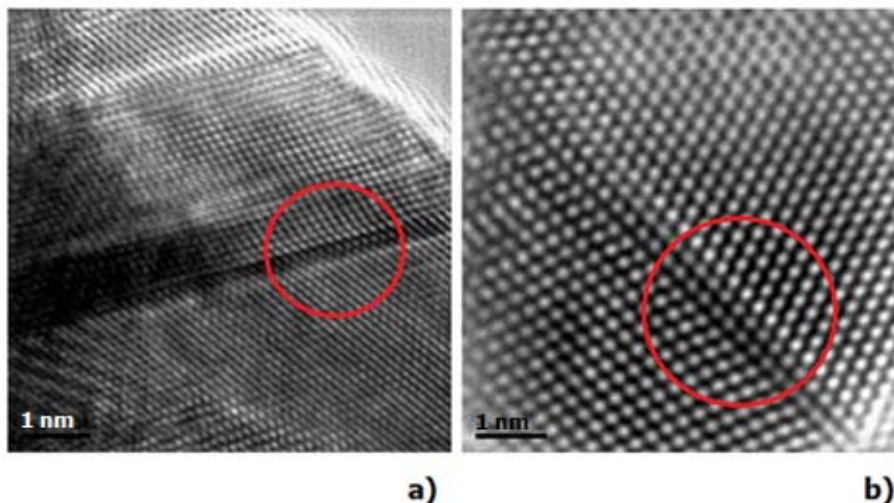
Puede observarse en las imágenes de microscopía TEM de la figura 4.23, nanopartículas  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  muy aglomeradas y de tamaños y formas heterogéneos, al igual que en las micrografías SEM, debido al proceso de síntesis que no es selectivo en el tamaño de las nanopartículas. Sin embargo, en estas imágenes se observa que todas las nanopartículas se encuentran por debajo de 15 nm lo cual confirma los resultados obtenidos en la sección de XRD.

En la figura 4.24 se muestran patrones de difracción de área selecta para las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ , y  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ , tomados en una zona de las micrografías de la figura 4.25. Los anillos de difracción solo corresponden a planos de paladio puro, sin contribuciones de segundas fases, lo cual es consistente con lo observado en los difractogramas de rayos X, donde no se detecta tampoco níquel metálico ni NiO segregado en las muestras. También se observa que las distancias de los anillos no presentan variaciones significativas, lo que confirma los resultados de XRD en el sentido de que el parámetro de red no cambia apreciablemente sino que se preserva el parámetro de la red cristalina del paladio  $a=3.88\text{Å}$ .



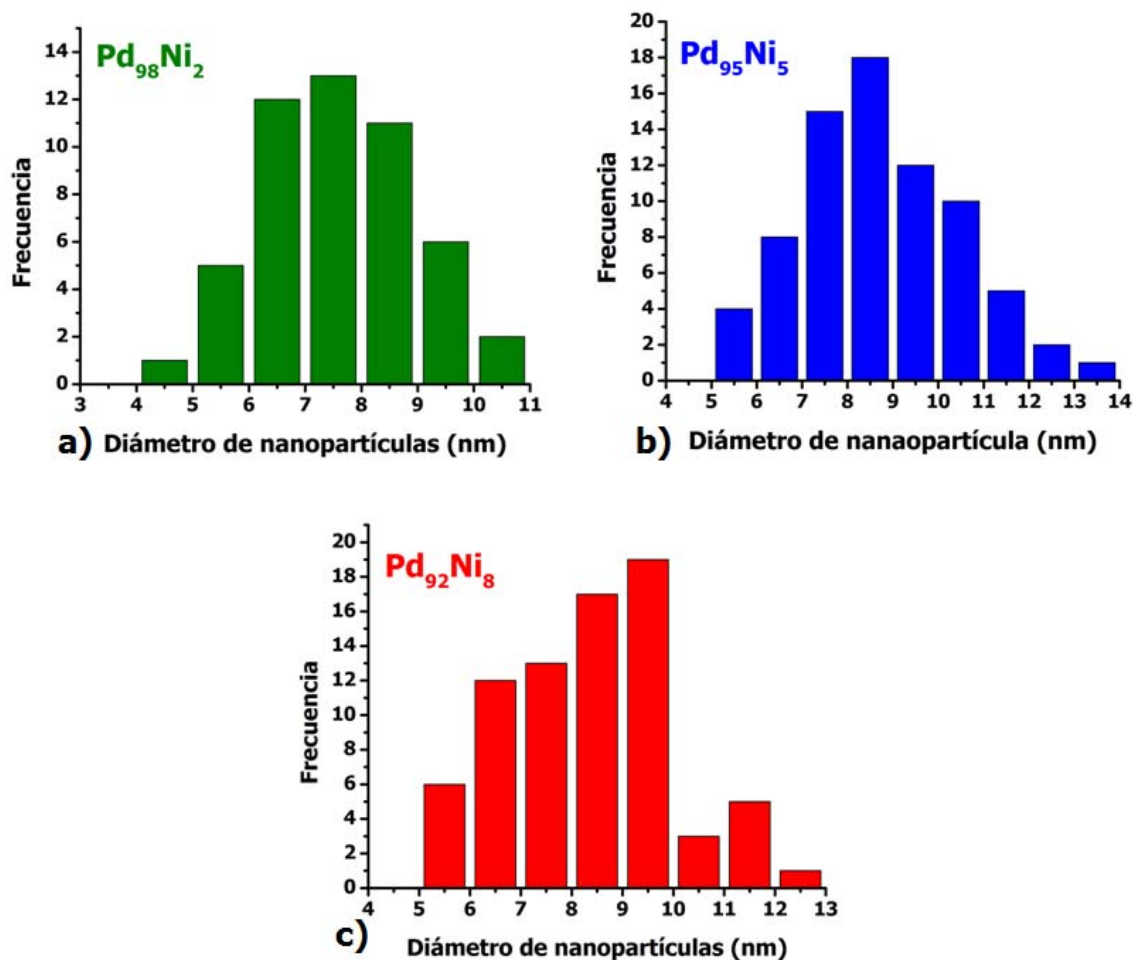
**Figura 4.24.** Las figuras a) y b) corresponden a los patrones de difracción de electrones de las composiciones  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ , y  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$  respectivamente. Se muestran los patrones de anillos y en cada caso se muestra a qué plano cristalográfico corresponde. Los patrones de difracción corresponden a una sección de las micrografías de la figura 4.25.

Se obtuvieron micrografías HR-TEM de las muestras de  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$  y  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$  respectivamente como se muestran en la figura 4.25, en la que se pueden observar los planos cristalinos, la distancia interplanar y los defectos de apilado. Esto corrobora lo que se observó en la sección de difracción de rayos X con respecto a las probabilidades de encontrar este tipo de defectos.



**Figura 4.25.** Imágenes HR-TEM a)  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ . Se marca en rojo una macla (el tamaño de la barra es de 2nm) b)  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ . Se marca en rojo una macla (el tamaño de la barra es de 1nm).

Se realizaron histogramas con la distribución de tamaños para cada una de las muestras que se muestran arriba. Tomando aproximadamente 60 partículas de las imágenes para hacer la estadística. Los histogramas se muestran en la figura 4.26.



**Figura 4.26.** Histogramas de la distribución de tamaños de las muestras de composición a) Pd<sub>98</sub>Ni<sub>2</sub>, b) Pd<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> y c) Pd<sub>92</sub>Ni<sub>8</sub>.

Se puede observar que se tiene una distribución heterogénea de tamaños, sin embargo no se encontraron nanopartículas con un tamaño mayor a 13 nm. Aún así una distribución de tamaños donde el máximo es un poco mayor que el diámetro promedio obtenido con la ecuación de Scherrer. Esta discrepancia se puede explicar en términos de i) que la muestra estadística tomada es relativamente pequeña ya que sólo pudieron medirse las partículas localizadas en las orillas debido a que las partículas en la muestra están muy aglomeradas y ii) que las partículas presentan defectos de crecimiento como se muestran en la figura 4.20 y 4.25 en los que las direcciones cristalográficas cambian, lo que contribuye al ensanchamiento de los picos, es decir, en la ecuación de Scherrer contribuyen como cristalitas distintas ya que dicha ecuación mide el tamaño de un cristallita, no de partícula.

En la tabla 4.5 se muestran los promedios de diámetros de partícula obtenidos y su respectiva desviación estándar. Puede observarse que la desviación estándar es relativamente grande ya que el método de síntesis no es un método selectivo de tamaño lo cual es consistente con la información obtenida de los difractogramas.

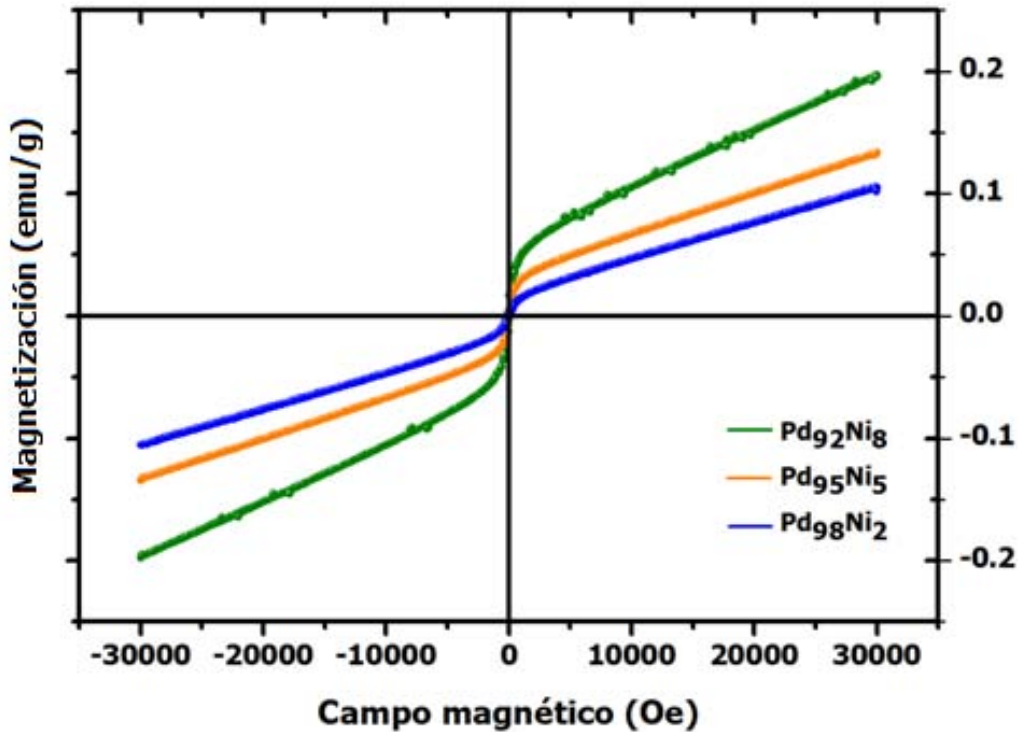
Composición	Diámetro promedio (nm)	Desviación estándar (nm)	#átomos en la superficie/ #átomos en el volumen
<b>Pd98Ni2</b>	<b>7.59</b>	<b>5.83</b>	<b>0.105</b>
<b>Pd95Ni5</b>	<b>8.22</b>	<b>5.10</b>	<b>0.097</b>
<b>Pd92Ni8</b>	<b>7.85</b>	<b>5.39</b>	<b>0.101</b>

**Tabla 4.5.** Diámetros promedio de las nanopartículas de las diferentes composiciones Pd<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>. Así como la proporción de átomos correspondiente en la superficie con respecto a los átomos en el volumen de la esfera.



### Magnetometría de muestra vibrante.

Se obtuvieron curvas de histéresis para las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ , éstas se llevaron a cabo a temperatura ambiente. En todos los casos, las curvas no alcanzan la saturación y presentan un campo coercitivo pequeño. La magnetización máxima en cada curva de histéresis aumenta conforme aumenta el contenido  $x$  de Ni.



**Figura 4.27.** Curvas de histéresis para las muestras de composición  $\text{Pd}_{98}\text{Ni}_2$ ,  $\text{Pd}_{95}\text{Ni}_5$ , y  $\text{Pd}_{92}\text{Ni}_8$ .

El aumento progresivo en la magnetización de las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  se debe al aumento gradual de átomos magnéticos por unidad de volumen conforme aumenta el contenido de níquel. El hecho de que las curvas de magnetización para las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  no presenten saturación se debe a la contribución de la respuesta paramagnética de la matriz de paladio, la cual, se sobrepone a la parte ferromagnética de las partículas de níquel, en particular a campos altos.

En este contexto, fue posible ajustar los datos experimentales de las curvas de histéresis de la Fig.4.27 usando para campos altos la ecuación:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (4.7)$$

Donde  $M$  es la magnetización por unidad de masa,  $H$  es el campo magnético aplicado y  $\chi_m$  es la susceptibilidad por unidad de masa que para campos altos es constante donde predomina la fase paramagnética.

Se sabe que la teoría del paramagnetismo conduce naturalmente a la teoría del ferromagnetismo y ferrimagnetismo [5]. Se busca encontrar el número de momentos magnéticos inclinados en un ángulo entre  $\theta$  y  $\theta+d\theta$  en un campo  $H$  en equilibrio térmico a temperatura  $T$ . El momento magnético total en la dirección del campo por unidad de volumen está dado por el número de átomos que contribuyen y se expresa como:

$$M = M_0 \left[ \coth a - \frac{1}{a} \right] \quad (4.8)$$

Donde  $M_0 = n\mu$  donde  $n$  es el número de átomos por unidad de volumen y  $\mu$  el momento magnético por átomo es el momento máximo que el material puede tener que corresponde al alineamiento con el campo de todos los momentos magnéticos atómicos. Y  $a = \mu H / kT$  donde  $k$  es la constante de Boltzman. La ecuación 4.8 se conoce como la función de Langevin [5].

De la ecuación 4.8 se puede deducir que:

1. La saturación ocurrirá si  $a$  es suficientemente grande. (Para  $H$  grande o  $T$  pequeño)
2. Para  $a$  muy pequeño, la magnetización  $M$  varía linealmente con  $H$ .

Las conclusiones principales para la teoría clásica del paramagnetismo se modifican si se toman en cuenta aspectos cuánticos pero no radicalmente. En este caso la energía potencial de los momentos magnéticos de cada átomo  $-\mu H \cos\theta$  no toma valores continuos sino que el ángulo está restringido a ciertos valores discretos, ésta restricción se conoce como cuantización del espacio. Como cada átomo tiene varios electrones, en este caso se considera el momento angular total  $L$  y el momento resultante por espín  $S$ , los cuales se combinan para dar el momento angular total del átomo  $J$ . Entonces el momento magnético neto del átomo se llama  $\mu_{\text{eff}}$ . Si se conocen  $J$  y  $g$  el factor de Landé de los átomos involucrados se puede calcular la magnetización total de un material de igual forma que clásicamente con excepción de:

1. Las componentes cuantizadas de momentos magnéticos en dirección del campo son  $\mu_H = gM_J\mu_B$  en lugar de  $\mu \cos\theta$ .
2. La suma sobre un rango continuo de orientaciones angulares se reemplaza por una suma sobre orientaciones discretas permitidas de los momentos.

Después de manipulación algebraica el momento se puede expresar como:

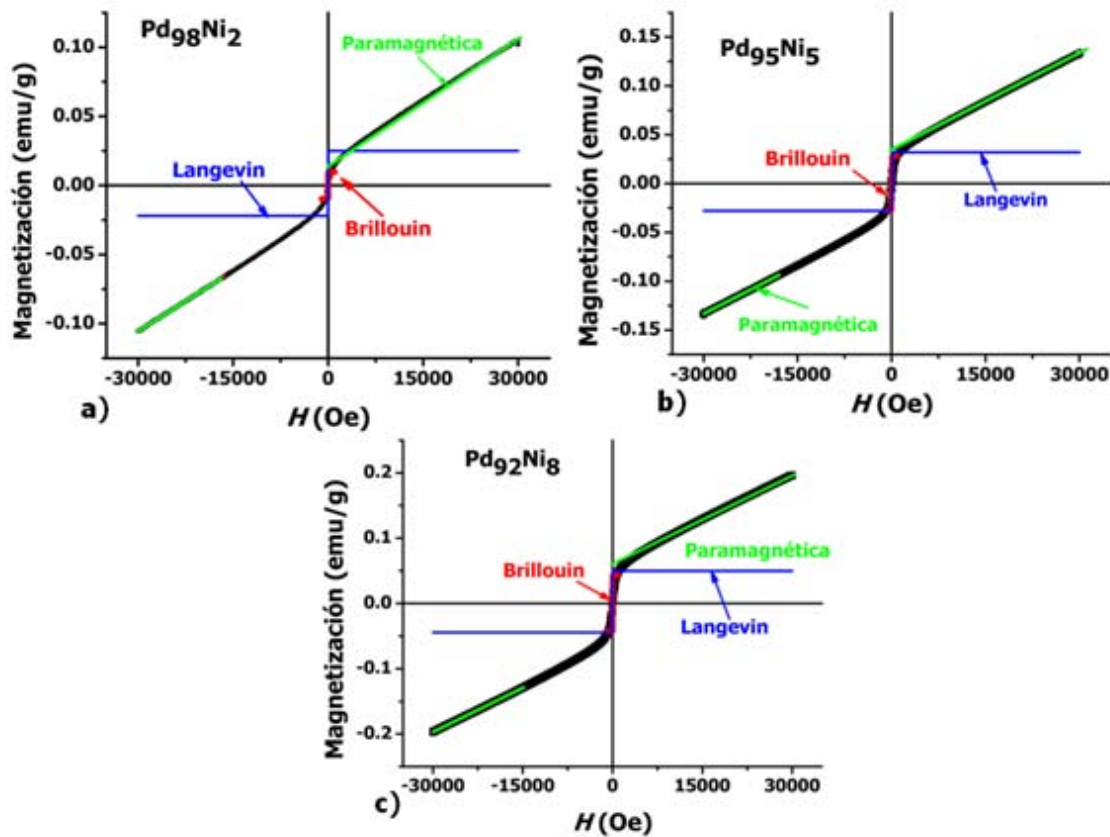
$$M = ngJ\mu_B \left[ \frac{2J-1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} a'\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a'}{2J}\right) \right] \quad (4.9)$$

Donde:

$$a' = \frac{gJ\mu_B H}{kT} = \frac{\mu_H H}{kT}$$

Y  $ngJ\mu_B = n\mu_H = M_0$ . La ecuación 4.9 se conoce como la función de Brillouin. Cuando  $J \rightarrow \infty$ , la función de Brillouin se reduce a la de Langevin [5]. El otro caso es cuando  $J=1/2$  y cada átomo tiene un solo espín la función de Brillouin se reduce a  $M = M_0 \tanh a'$ .

Para las curvas de la figura 4.27 se realizó un ajuste para la magnetización a campos bajos utilizando la función de Langevin (4.8) y la función de Brillouin (4.9). Para la magnetización a campos altos se utilizó la ecuación 4.7. Dicho ajuste se muestra en la figura 4.28



**Figura 4.28.** Ajuste hecho para las curvas de magnetización de la función de Brillouin (en rojo), comparada con la de Langevin (azul) y las rectas correspondientes a la parte paramagnética (verde) para las composiciones a) Pd<sub>98</sub>Ni<sub>2</sub>, b) Pd<sub>95</sub>Ni<sub>5</sub> y c) Pd<sub>92</sub>Ni<sub>8</sub>.

En la tabla 4.6 se muestran los parámetros obtenidos para el ajuste de la parte paramagnética de las composiciones Pd<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>. Puede observarse que  $M_0$  crece a medida que se añade níquel a las nanoaleaciones. Este resultado es consistente ya que el momento magnético por átomo del níquel es de 0.6  $\mu_B$  [5]. Por lo que se espera que entre más níquel haya en la red del paladio, la magnetización correspondiente al estado en el que todos los átomos de níquel estén alineados con el campo magnético, es decir, la magnetización de saturación de la fase ferromagnética sea mayor.

Composición	$\chi_p$ (emu/g Oe)	$M_0$ (emu/g)
Pd <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	<b>2.905x10<sup>-6</sup></b>	<b>0.0135</b>
Pd <sub>95</sub> Ni <sub>5</sub>	<b>3.282 x10<sup>-6</sup></b>	<b>0.0347</b>
Pd <sub>92</sub> Ni <sub>8</sub>	<b>4.507 x10<sup>-6</sup></b>	<b>0.0606</b>

**Tabla 4.6.** Parámetros del ajuste de la parte paramagnética de las curvas de magnetización. La pendiente es  $\chi_p$  y el cruce con el eje de las ordenadas es  $M_0$ .

La susceptibilidad  $\chi_c$  también varía a medida que se añade níquel a las nanoaleaciones. El ajuste paramagnético no es más que la función de Langevin cuando  $T$  es muy grande (en particular  $T > T_C$ ), o bien cuando  $H$  es muy pequeño para que el material alcance la saturación. En este caso, se debe a la presencia de una fase paramagnética, por lo tanto la temperatura es muy grande en esta fase comparada con la temperatura de Curie de la misma. La ecuación de Langevin en estas circunstancias se reduce a:

$$M = \frac{n\mu^2 H}{3kT} \quad (4.10)$$

Por lo que la susceptibilidad por unidad de masa es directamente proporcional al momento magnético por átomo:  $\chi_m = \frac{n\mu^2}{3\rho kT}$  donde  $\rho$  es la densidad del material. En la tabla 4.6 puede observarse que la susceptibilidad por unidad de masa para la fase paramagnética aumenta a medida que aumenta el porcentaje de níquel. También se muestran en la tabla 4.7  $M_0$  parámetros obtenidos para el ajuste de la función de Langevin y de Brillouin respectivamente.

Composición	$M_0$ (Langevin)
Pd <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	<b>0.0235</b>
Pd <sub>95</sub> Ni <sub>5</sub>	<b>0.0300</b>
Pd <sub>92</sub> Ni <sub>8</sub>	<b>0.0471</b>

**Tabla 4.7.** Parámetro  $M_0$  del ajuste de la parte ferromagnética de las curvas de magnetización vs. campo magnético.

Se puede observar que los parámetros obtenidos en la ecuación de Langevin para la fase ferromagnética (Tabla 4.7) son consistentes con aquellos obtenidos en la parte ajustada para la fase paramagnética.

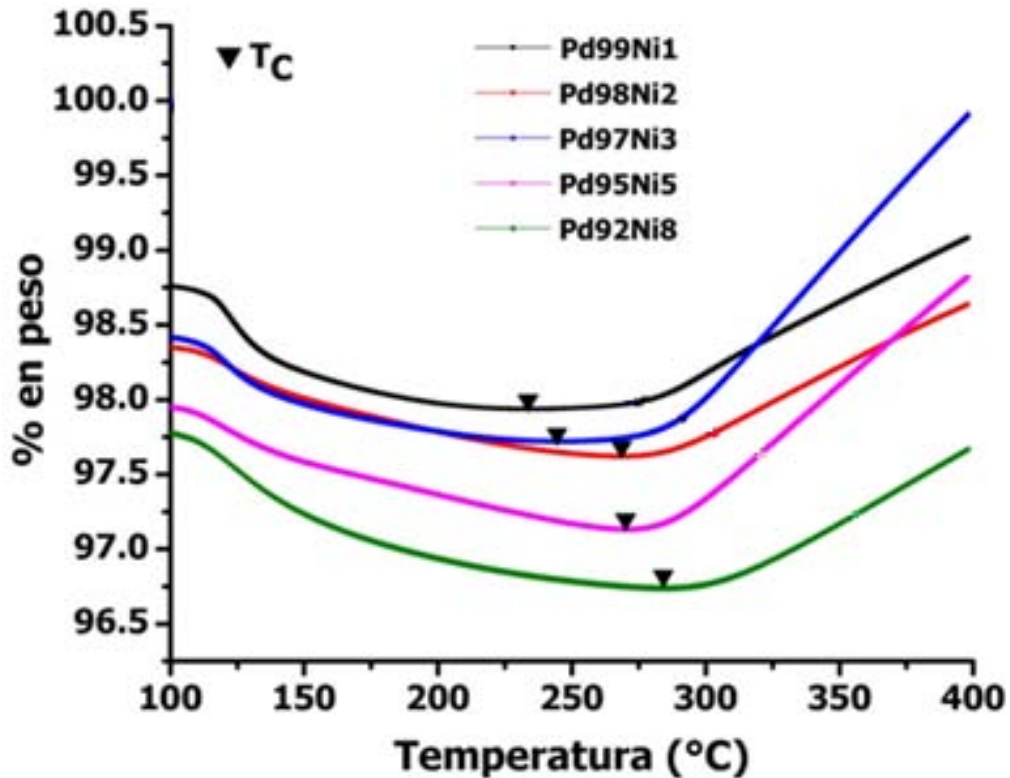
Las propiedades magnéticas obtenidas para las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$  son muy diferentes respecto al comportamiento magnético de las aleaciones macroscópicas (o "bulk) Pd-Ni [17-19, 30]. Cuando el níquel se disuelve en un huésped no magnético en aleaciones convencionales, presenta invariablemente una respuesta no magnética en el límite de dilución, a diferencia de otros metales magnéticos de transición  $3d$  que si preservan su carácter magnético en una matriz diamagnética.

En aleaciones macroscópicas o "bulk", el incremento del intercambio local en la solución se refleja en la susceptibilidad local incrementada, la cual se ha discutido en términos de fluctuaciones de espín [30]. A medida que aumenta la concentración de átomos de níquel, las interacciones tienden a estabilizar las fluctuaciones de espín, de manera que promueve la aparición de un momento magnético resultante.

En las aleaciones macroscópicas Pd-Ni FCC hay una concentración crítica que separa el estado paramagnético del ferromagnético, como se puede ver en la figura 1.14 de la sección de antecedentes. Puede observarse que se requiere 2% de Ni para que haya ferromagnetismo pero en ese caso la temperatura de Curie es de alrededor de 20 K [17]. Para que este tipo de aleaciones tengan comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente la concentración de níquel debe ser por encima de 23% como se muestra en la figura 1.14 de la sección de antecedentes [32].

### **Análisis Termogravimétrico (TGA) magnético.**

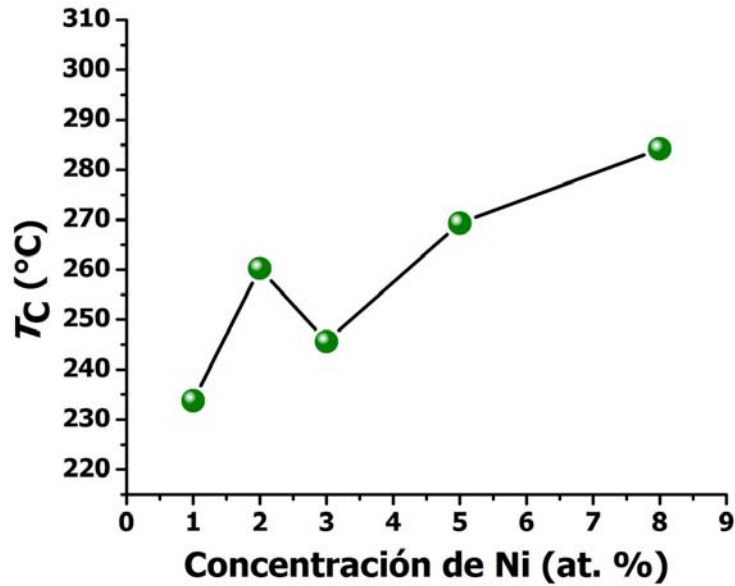
Se obtuvieron curvas de TGA magnético para las nanoaleaciones  $\text{Pd}_{100-x}\text{Ni}_x$ , las cuales se muestran en la figura 4.29. La temperatura de Curie ( $T_c$ ) se asoció con la pérdida de peso más significativa en cada curva. La  $T_c$  presenta un comportamiento creciente conforme aumenta el contenido de Ni en cada nanoaleación (figura 1.14 de la sección de antecedentes), lo cual es consistente con el comportamiento ferromagnético creciente que exhiben las curvas de histéresis de la figura 4.27.



**Figura 4.29.** Curvas TGA magnéticas para las muestras de composición  $Pd_{100-x}Ni_x$ . La  $T_c$  se indica con una flecha en cada composición.

Las  $T_c$  obtenidas para las nanoaleaciones  $Pd_{100-x}Ni_x$  son mucho mayores que las registradas para aleaciones de Pd-Ni macroscópico en las mismas proporciones [17] como se muestra en la figura 1.14 de la sección de antecedentes. La temperatura de Curie para níquel metálico macroscópico es de 358.6°C. [15, 16, 53].

Esto se puede explicar mediante un efecto de tamaño, es decir, en la nanoaleaciones  $Pd_{100-x}Ni_x$  el contenido de átomos de níquel es mayor en proporción al volumen de las nanopartículas, comparado con las aleaciones macroscópicas y por lo tanto los átomos de níquel están más cerca entre sí en las nanopartículas que en las aleaciones macroscópicas. Esto favorece menores distancias Ni-Ni, mejor interacción de intercambio y como consecuencia, mayores  $T_c$ . En el caso de las muestras sintetizadas las temperaturas de Curie están en el intervalo de temperaturas entre 230 y 300 °C como se observa en la figura 4.29 y 4.30.



**Figura 4.30.** Temperatura de transición de la fase ordenada magnéticamente a una fase paramagnética en función de la concentración de níquel.

Puede observarse que la temperatura de transición aumenta a medida que hay mayor cantidad de níquel en la red paramagnética del paladio hasta alcanzar casi 300°C en la composición que contiene 8% de níquel.

Para explicar la dependencia de la concentración de níquel en nanopartículas de Pd-Ni, se puede considerar el siguiente modelo: Cada átomo de níquel forma una región polarizada ferromagnética a su alrededor debido a la estructura de orbitales moleculares en la nanopartícula. La presencia del potencial magnético del átomo de níquel forma un estado "virtual" de polarización de espín en la región de la impureza [27, 63].

El hecho de que una aleación de paladio con bajas concentraciones de níquel muestre ferromagnetismo indica que hay acoplamiento de espín asociado con polarización de espín a largo alcance en el metal anfitrión, así como el hecho de que el paladio presenta una susceptibilidad relativamente grande para un metal paramagnético y debido a que está cerca de cumplir con el criterio de Stoner para ferromagnéticos, presenta también susceptibilidad de largo alcance [63].

## 5. Conclusiones

---

- Se utilizó exitosamente el método de síntesis de activación mecánica, el cual se caracteriza por ser un proceso sencillo, de bajo costo y en condiciones de presión y temperatura ambiente para la obtención de nanoaleaciones binarias de paladio-plata y paladio-níquel, con tamaños promedio de partícula en el intervalo comprendido entre 4 y 20 nm.
- En el caso de las nanopartículas compuestas de Pd-Ag, se obtuvieron nanopartículas agregadas de morfología heterogénea con elevada cristalinidad de estructura FCC de Pd<sup>0</sup> y de una aleación sustitucional de Pd-Ag con bajas concentraciones de Ag. En esta aleación los átomos de Ag sustituyen a los átomos de Pd en la celda cristalina FCC del cristal de Pd<sup>0</sup> con un parámetro de celda entre 3.88 Å y 3.94 Å que se incrementa a medida que se añade plata debido a que los átomos de plata son más grandes que los de paladio.
- La respuesta magnética de las nanopartículas Pd-Ag a temperatura ambiente fue de tipo paramagnético, con momento magnético decreciente conforme aumenta el contenido de Ag debido al efecto de dilución que provoca la incorporación de los átomos diamagnéticos. A bajas temperaturas las nanoaleaciones Pd-Ag presenten ordenamiento magnético e incluso campo coercitivo. El origen del momento magnético y su tipo de ordenamiento se atribuyen principalmente al incremento del parámetro de celda en la red de Pd, adicionalmente a los defectos de apilado y los números de coordinación pequeños en la superficie de las nanopartículas.
- En las nanopartículas Pd-Ni, los átomos de níquel se localizan intersticialmente en la red de paladio y no se observa níquel ni NiO segregado. Se observa un grado pequeño de aleación sustitucional en las muestras como se prepararon y defectos de apilado en la estructura cristalina. Al calentarse la muestra Pd<sub>92</sub>Ni<sub>8</sub> se observa la sustitución de átomos de Ni en la red de Pd.
- La respuesta magnética de las aleaciones Pd-Ni a temperatura ambiente muestra la superposición de una fase paramagnética y una fase ferromagnética, lo que refleja la dilución de los átomos de níquel en la estructura cristalina del paladio.
- En nanoaleaciones Pd-Ni, la magnitud del momento magnético de los átomos de Ni sobrepasa en al menos un orden de magnitud el momento magnético del Pd, por lo que el número de átomos magnéticos de Ni en las nanopartículas es el factor preponderante que determina su comportamiento magnético.



## 6. Referencias

---

- [1] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau, "Nanoalloys. Synthesis, structure and properties". (Eds) Springer. 2012.
- [2] Lahiri D., et. Al., "Bimetallic Pt-Ag and Pd-Ag nanoparticles", *J. of Appl. Phys.*, 2005, 97, 094304 1-8.
- [3] Wang W., Gengyu Cao, "Synthesis and structural investigation of Pd/Ag bimetallic nanoparticles prepared by the solvothermal method", *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 2007, pp. 1153-1161.
- [4] Kumar S. S., Y. Iizuka, Xu Qiang, "Nickel-palladium nanoparticles catalyzed hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36, 11794-11801.
- [5] Ai F., et. al., "Synthesis of PVP-protected NiPd nanoalloys by modified polyol process and their magnetic properties", *Physica E*, 2010, 42, pp. 1281-1286.
- [6] Johnston R.L., J. P. Wilcoxon, "Frontiers in nanoscience, vol. 3: Metal Nanoparticles and Nanoalloys", Elsevier, Holanda-2012, pp. 302
- [7] Bhatnair Nabraj., Tesis de doctorado, "Advanced Electron Microscopy in the Study of Multimetallic Nanoparticles", Nanotechnology Material Science, The University of Texas at San Antonio, 2014
- [8] <http://es.wikipedia.org/wiki/Paladio> (consultada el 11-09-2014)
- [9] Patel K., S. Kapoor, D. Purshottam D., T. Mukherjee, "Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method", *J. Chem. Sci.*, 2005, 4, 311-316.
- [10] Freeman F.M., "Electronic Structure of Palladium", *Phys Rev B*, 1970, 12, 4617-4635
- [11] Baláž P., "Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering", Springer, 2008, pp. 422
- [12] Ruiz V. F. Tesis de Maestría, "Obtención de nanoaleaciones hechas a base de bismuto mediante activación mecano-química", Programa de maestría y doctorado en ciencias químicas, Facultad de Química, UNAM, 2013
- [13] He J. et. al., "Facile fabrication of Ag-Pd Bimetallic Nanoparticles in Ultrathin TiO<sub>2</sub>-Gel Films: Nanoparticle Morphology and Catalytic Activity", *JACS*, 2003, 125, 11034-11040.
- [14] Li Q., et. Al., "Density functional theory studies of electronic properties of PdAg/Pd surface alloys", *Applied Surface Science*, 2014, 288, 69-75.

- [15] <http://www.americanelements.com/pdnp.html> (visitada el 07 de enero de 2015)
- [16] <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=239> (visitada el 8 de enero de 2014)
- [17] Getzlaff, M., "Fundamentals of Magnetism", Springer, Berlin-2008, pp.387.
- [18] Chen, H., N. E. Brener, J. Callaway, "Electronic structure, optical and magnetic properties of fcc palladium", *Phys. Rev. B.*, 40, 1989, 1443-1449.
- [19] Bartolomé J., et. al., "d-band magnetism of Ag, Au, Pd and Pt studied with XMCD", *Solid State Phenomena*, 194, 2013, pp. 92-97.
- [20] Sampedro B., et. al., "Ferromagnetism in fcc Twinned 2.4 nm Size Pd Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91, 237203 1-4.
- [21] Ferrando W. A., A. I. Schindler, "Matriz impurity-Cluster polarization in Ni-Pt and Ni-Pd Alloys", *Phys. Rev. B.*, 1972, 5, 4657-4664
- [22] Karakaya I., W.T. Thompson, "The Ag-Pd (Silver-Palladium) System", *Bulletin Of Alloy Phase Diagrams*, 1988, 9, 237-243.
- [23] Nash, A., Nash P., "The Ni-Pd (Nickel-Palladium) System", *Bulletin Of Alloy Phase Diagrams*, 1984, 5, 446-450.
- [24] Cullity, B. D., "Introduction to Magnetic Materials", 2a ed., J Willey and Sons, 2009, pp. 554.
- [25] Gianozzi, P., et. Al., "Quantum ESPRESSO: A modular and Open Source Software Project for Quantum Simulations of Materials", *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, 21. 395502-395521.
- [26] Murani A. P., A. Tari, B. R. Coles, "Critical concentration for the onset ferrromagnetism in Pd-Ni alloys", *J. Phys. F.*, 1974, 4, 1769-1781
- [27] Nunomura N., et. al., "Magnetic Properties of nanoparticles in Pd/Ni alloys", *Physics Letters A*, 1998, 249, 524-530
- [28] Sharma B. K. A. Gupta, H. Singh, "Compton profile of palladium", *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 6821-6826.
- [29] Johnson P. B., R. W. Christy, "Optical constants of transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe. Co, Ni and Pd", *Phys Rev B*, 1974, 9, 5056-5070
- [30] [http://en.wikipedia.org/wiki/Noble\\_metal](http://en.wikipedia.org/wiki/Noble_metal) (consultada el 13-enero-2015)
- [31] Pal, A.; Shah, S.; Devi, S. "Preparation of silver, gold and silver-gold bimetallic nanoparticles in w/o microemulsion containing TritonX-100". *Colloids and Surfaces A*. 2007, 302, 483-487.

- [32] <http://www.webelements.com/> (consultada el 21 de enero de 2015)
- [33] Paterson, M. S., "X-Ray Diffraction by Face-Centered Cubic Crystals with Deformation Faults", *J. Appl. Phys.*, 1952, 23, 805-811
- [34] Warren, B. E., "X-Ray Diffraction", Dover, 1990, pp. 391
- [35] Evanoff, D. D.; Chumanov, G. "Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays", *ChemPhysChem*, 2005, 6, 1221-1231.
- [36] Maier, S. A., "Plamronics: Fundamentals & Applications", Springer, U.S.A. -2007, pp. 223.
- [37] Lin, Ch. M., et. al., "Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy", *Phys Rev B*, 2007, 75, 125426.
- [38] Kachhava C. M., "Solid State Physics, Solid State devices and electronics", New Age International Publishers, 2003, 1.1-1.68.
- [39] Ordal M. A., et. al. Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared., *Applied Optics*, 1983, 22, 1099-1120.
- [40] [http://es.wikipedia.org/wiki/Condensador el%C3%A9ctrico](http://es.wikipedia.org/wiki/Condensador_el%C3%A9ctrico) (consultada el 07-08-2014)
- [41] Chen, L. J. Chi-Chao Wan, Yung-Yun Wang, "Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition", *J. JCIS*, 2006, 297, 143-150
- [42] Ziyauddin K., et. al. "Hierarchical 3D NiO-CdS heteroarchitecture for efficient visible light photocatalytic hydrogen generation", *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 12090-12095
- [43] Kodama R. H., et. al., "Surface spin disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, pp. 394-397.
- [44] Maaz K., et. Al., "Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, 321, pp. 1838-1842
- [45] Valenzuela R., "Novel Application of Ferrites", *Hindawi Publishing Corporation, Physics Research International*, 2012, 591839, pp. 9.
- [46] Hernando A., et. Al., "Palladium: A localized paramagnetism", *arxiv.org*, 2003. Pp. 11
- [47] Shinohara T., T. Sato, and T. Taniyama, "Surface Ferromagnetism of Pd Fine Particles", *Phys. Rev. Lett.*, 91, 197201 (2003)

- [48] Simone S. A., E., Anglada, "Magnetism of two dimensional defects in Pd: Stacking faults, twin boundaries, and surfaces", *Phys. Rev. B*, 2006, 74, 054405(1-7).
- [49] Toney M. F., et. Al., "Thickness and Growth Temperature Dependence of Structure and Magnetism in FePt Thin Films", SLAC-PUB, 2003, 9988, pp. 1-22
- [50] Takano N., T.Kai, K.Shiiki, "Effect of copious vacancies on magnetism of Pd", *Sol.Stat.Comm*, 97, 1996, 153-156
- [51] Dhanya I., B. Sasi, "A Study on the thermodynamics of Grain Growth in R.F. Magnetron Sputtered NiO films", *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Coatings*, vol.2013, pp.6
- [52] Greenwood, Norman N., Earnshaw, Alan; "*Chemistry of the Elements*", Oxford: *Pergamon Press*, (1984). pp. 1336-37
- [53] [http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_oxide) (consultada el 24-11-2014)
- [54] Fuller M. P., P. R. Griffiths, "Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier Transform Spectrometry", *Analytical Chemistry*, 1978, 13, pp. 1906-1910.
- [55] Doremus R. H., "Plasma Resonance in Small Metallic Particles", *J. of Appl. Phys.*, 1964, 35, 3456-3457.
- [56] Mulvaney P. "Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles", *Langmuir*, 1996, 12, 788-800.
- [57] Cullity B. D., "Elements of X Ray diffraction", Addison Wesley Publishing Company, 1956, pp. 531.
- [58] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy", W. Zhou, Z.L. Wang (Eds.), *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, *Springer*, New York (2006), pp. 1-40
- [59] [http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5.html](http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html) (consultada el 29 de enero de 2015)
- [60] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html> (consultada el 29 de enero de 2015)
- [61] Jaklevic R.C., J. Lambe, A. H. Silver, J. E. Mercereau, "Quantum interference effects in Josephson tunnelling", *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 12, pp. 158-160.
- [62] Erné S. N., H. D. Hahlbohm, H. Lübbig, "Theory of rfbiased superconducting quantum interference device for nonhysteretic regime", *J. of Appl. Phys.*, 1976, 47. pp. 5440-5442.
- [63] Moriya T., "Spin polarization in Dilute Magnetic Alloys", *Prog. Theo. Phys*, 1965, 34, pp. 329-356

[64] Ashcroft N. W., N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt Saunders College Publishing, E. U. A.-1976, pp. 826

[65] Poole Jr. C. P., F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Wiley-Interscience, E. U. A., 2003, pp. 388

# Apéndice 1: Espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible

---

La espectroscopía de absorción se refiere a una técnica espectroscópica que mide la absorción de la radiación por una muestra como función de la frecuencia de la luz o la longitud de onda. En particular la espectroscopía UV-visible (UV-VIS) se refiere a la espectroscopía de absorción o de reflectancia en la región visible-ultravioleta. La absorción y la reflectancia en esta región definen directamente el color de las muestras involucradas. Las energías en esta región del espectro electromagnético coinciden con las energías de transiciones electrónicas desde estados base a estados excitados.

Cuando la radiación incide en una muestra se llevan a cabo diferentes procesos. De la luz total incidente ( $I_0$ ), una fracción es transmitida ( $I_T$ ), otra es reflejada ( $I_R$ ) y otra más es absorbida ( $I_{abs}$ ).

La absorbancia es una cantidad que indica las pérdidas de intensidad de la luz con respecto a la luz incidente y se expresa como:

$$A = -\log\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = \log(T) \quad (\text{A1.1})$$

Donde  $T$  es la transmitancia. El sistema de detección registra la cantidad de luz transmitida ( $T$ ) y el software del equipo determina  $A$ . Sin embargo se puede adaptar por medio de una fibra óptica doble para obtener la reflectancia. Kubelka y Munk [54] desarrollaron una teoría general para la absorción en el modo de reflectancia difusa en polvos. Para una capa infinitamente gruesa la ecuación de Kubelka-Munk se escribe como:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{A1.2})$$

Donde  $R$  es la reflectancia absoluta de la capa y  $F(R)$  es la ordenada en los espectros obtenidos y que es proporcional a la absorción de la muestra [54].

Cuando la luz visible incide en los metales se lleva a cabo una oscilación de los electrones de conducción llamada plasmón de superficie. El plasmón de superficie son excitaciones que se propagan en la interfase entre un conductor y un dieléctrico. Estas ondas de superficie surgen del acoplamiento de los campos electromagnéticos y las oscilaciones en el plasma electrónico del conductor [55].

Las partículas pequeñas de ciertos metales presentan absorción óptica debido a la resonancia de la banda plasmónica confinada en los electrones de conducción. El coeficiente de absorción óptica  $\gamma$  para partículas esféricas pequeñas comparadas con la longitud de la onda incidente en un medio cuyo índice de refracción sea  $n_0$  está dado por [56]:

$$\gamma = \frac{18\pi N V n_0 \epsilon_2}{\lambda \left[ (\epsilon_1 + 2n_0^2)^2 + \epsilon_2^2 \right]} \quad (\text{Al. 3})$$

Donde  $N$  es el número de partículas por unidad de volumen,  $V$  es el volumen,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz incidente y  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  es la constante dieléctrica del metal. Si  $\epsilon$  está dado por la teoría de electrones libres, la banda de absorción aparecerá como una lorentziana con un máximo cerca de  $\epsilon_1 = -2n_0^2$ . Esta banda es el resultado de la oscilación colectiva o plasmón [55, 56].

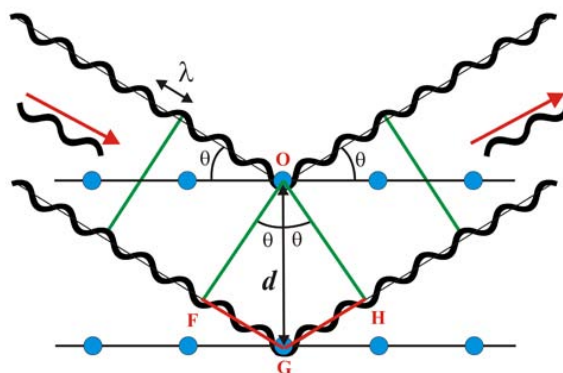
La ecuación Al.2 es la que describe los espectros de absorción que se obtuvieron en la sección de resultados y discusión para las nanoaleaciones de Pd-Ag, de Pd-Ni así como las mezclas físicas de nanopartículas de paladio con nanopartículas de plata y de NiO como se describe en la sección del procedimiento experimental y en los resultados.

## Apéndice 2: Difracción de rayos X

La interacción entre rayos X y los electrones de una muestra que atraviesa da lugar a la dispersión de rayos X. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, se llevan a cabo interferencias constructivas entre los rayos dispersados creando así un patrón de difracción el cual sigue la ley de Bragg como se muestra en la figura AII.1 [57].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{ec. AII.1})$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia al cual se lleva a cabo la interferencia constructiva. Esta radiación se lleva a cabo debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X como se muestra en la figura AII.1 [59].



**Figura AII.1.** Esquema de la ley de Bragg. Adaptado de [59].

Para llevar a cabo el experimento se cambia el ángulo de incidencia y se mide la intensidad del haz difractado, así se crea el patrón de difracción y en él aparecen picos característicos del material analizado. Además de la composición y las fases presentes, se puede obtener un tamaño promedio de cristal presente en la muestra así como la orientación y parámetros de red.

El tamaño promedio de cristal se obtiene mediante la ecuación de Scherrer [57]:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (\text{ec. A.II.2})$$

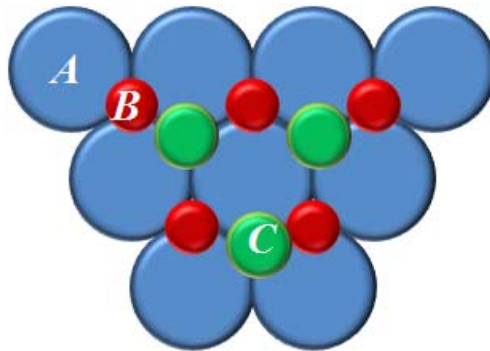
Esta ecuación se utilizó en las muestras de Pd-Ag y Pd-Ni así como en las nanopartículas de Pd<sup>0</sup> y NiO. Como se describe en la sección de resultados.



## Apéndice 3: Efectos de deformación y de crecimiento en cristales FCC

---

En esta sección se explica la formación de defectos a lo largo del plano 111 de un metal con estructura cristalina FCC. La estructura se forma poniendo capas sucesivas de átomos encima de otras ya mostradas (los círculos marcados *A*) como se muestra en la figura AIII.1. La siguiente capa puede estar en las posiciones *B* ó *C*. Sin embargo, cuando las capas atómicas se colocan en la secuencia *ABCABC* se forma la estructura FCC.

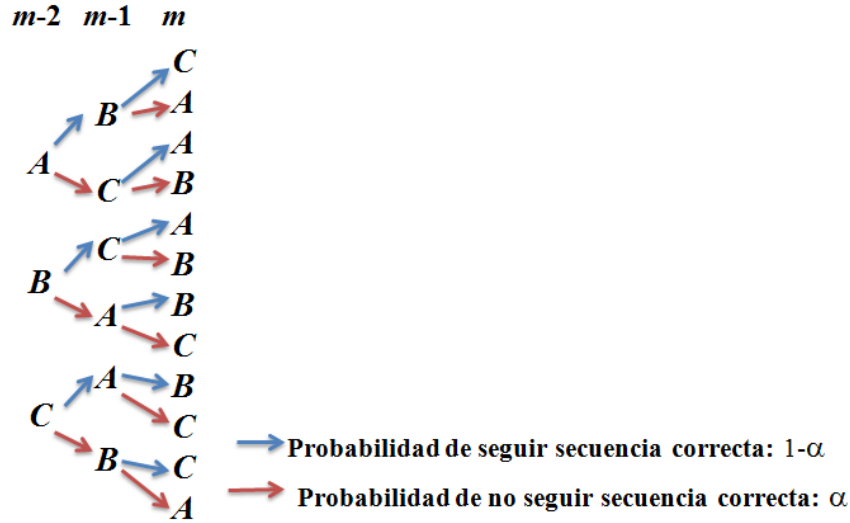


**Figura AIII.1.** Representación de las capas atómicas a lo largo del plano 111 en una estructura FCC. Para que el cristal sea FCC, la secuencia correcta es una capa en la posición *A*, seguida de una capa en la posición *B* seguida de una en la *C*. Adaptado de [34].

Los defectos por deformación se producen por corrimientos de manera que una capa que debería estar en la posición *A* se mueva a la posición *B* y no se siga el orden correcto en algún lugar del cristal. Un defecto de crecimiento es aquel donde el orden cristalino se siga pero en direcciones diferentes a partir del punto donde se encuentra el defecto.

Inicialmente el problema de los defectos de deformación lo abordó M.S. Patterson quien usó un método de ecuaciones diferenciales [33, 34]. Otra forma de abordarlo es con el método implementado por Warren y Werekoi pero ese sólo se puede aplicar en defectos de deformación y no de crecimiento [33].

Se define  $\alpha$  como la probabilidad de encontrar un defecto de deformación entre dos capas sucesivas de átomos. El número promedio de capas entre dos defectos de deformación será  $1/\alpha$  y asumimos que la probabilidad de encontrar un defecto entre dos capas es independiente de cualquier otro defecto entre otras dos capas. En la figura AIII.2 se ilustran todas las posibles secuencias de tres capas sucesivas  $m-2$ ,  $m-1$  y  $m$ . La probabilidad de cada sucesión es  $\alpha$  ó  $1-\alpha$  según se siga o no el orden correcto.



**Figura AIII.2.** Todas las secuencias posibles en las tres capas  $m-2$ ,  $m-1$  y  $m$  para las capas a lo largo de 111 en un cristal FCC en el cual la secuencia "correcta" es ABC. Un defecto de deformación está indicado por  $\alpha$  dondequiera que no se siga la secuencia. Adaptado de [33].

La probabilidad de encontrar una capa del tipo  $A$  en la capa  $m$  y en la capa  $m-1$  respectivamente son:

$$P_m^A = P_{m-2}^A 2\alpha(1-\alpha) + P_{m-2}^B (1-\alpha)^2 + P_{m-2}^C \alpha^2 \quad (\text{AIII.1})$$

$$P_{m-1}^A = P_{m-2}^B \alpha + P_{m-2}^C (1-\alpha)$$

En la capa  $m-2$  debe haber átomos  $A$ ,  $B$  ó  $C$ , entonces:

$$P_{m-2}^A + P_{m-2}^B + P_{m-2}^C = 1 \quad (\text{AIII.2})$$

Haciendo operaciones algebraicas para eliminar los términos relacionados con  $B$  y  $C$  se obtiene la ecuación diferencial para defectos de deformación en un cristal FCC:

$$P_m^A + P_{m-1}^A + P_{m-2}^A (1-3\alpha + 3\alpha^2) = 1 - \alpha + \alpha^2 \quad (\text{AIII.3})$$

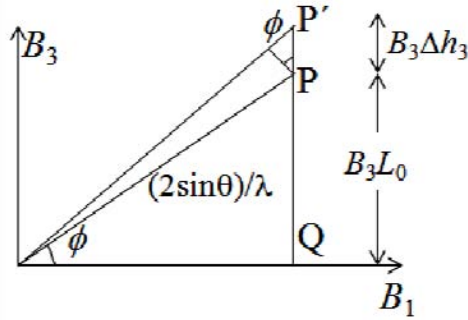
Se hace de manera similar con la probabilidad de encontrar defectos de crecimiento entre dos capas atómicas  $\beta$  y se obtiene la siguiente ecuación diferencial [33]:

$$P_m^A + (1-\beta)P_{m-1}^A + (1-2\beta)P_{m-2}^A = 1 - \beta \quad (\text{AIII.4})$$

Se explicará un método para obtener  $\cdot$  del corrimiento de los picos medidos. La ecuación A.5 representa la intensidad como función de la posición en el espacio recíproco dada por los coeficientes  $h_1 h_2 h_3$  [33, 34]:

$$I = \psi^2 \sum N_m Z^{|m|} \left\{ \cos 2\pi m \left( \frac{h_3 - L_0}{3} - \pm \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \right) \pm \frac{\beta}{\sqrt{3}} \sin 2\pi |m| \left( \frac{h_3 - L_0}{3} - \pm \frac{\sqrt{3}\alpha}{4\pi} \right) \right\} \quad (\text{AIII.5})$$

Lo que se observa experimentalmente en un pico de difracción de polvos, sin embargo, es la distribución de potencia con respecto a  $2\theta$ . En la figura A.III.3. se observan las relaciones necesarias para convertir el punto  $P$  que es un punto del espacio recíproco  $H_0K_0L_0$  en una cantidad observable. Debido a los defectos hay un decremento en los coeficientes de Fourier  $N_m Z^{|m|}$ , lo cual dispersa la intensidad a lo largo de  $PQ$ .



**Figura AIII.3.** La red recíproca en términos de los ejes hexagonales  $B_1B_1$  y  $B_3$ . El punto de la red recíproca  $H_0K_0L_0$  está representado por  $P$ . Adaptado de [33].

La distancia desde el origen al punto  $P$  está dada por  $2\sin\theta/\lambda$ . Para la posición  $P'$ , que está desplazada de  $P$  por  $B_3\Delta h_3$ , hay un cambio en  $2\theta$  que se expresa como:

$$B_3\Delta h_3 \sin \phi = \frac{\cos \theta}{\lambda} \Delta(2\theta) \quad (\text{AIII.6})$$

Para obtener la distribución de potencia con respecto a  $2\theta$ , se usa el teorema para el patrón de difracción de polvos [6,7] y se puede escribir como:

$$P = \int P_{2\theta} d(2\theta) = \frac{MR^2 \lambda^3}{4v^a} \iiint \frac{I(h_1 h_2 h_3)}{\sin \theta} dh_1 dh_2 \frac{\cos \theta d(2\theta)}{\lambda B_3 |\sin \phi|} \quad (\text{AIII.7})$$

Lo que se observa experimentalmente es que la distribución por unidad de longitud en un círculo de difracción es:

$$P'_{2\theta} = \frac{P_{2\theta}}{2\pi R \sin 2\theta} = \frac{MR\lambda^3}{16\pi v_a B_3 \sin^2 \theta |\sin \phi|} \iint I(h_1 h_2 h_3) dh_1 dh_2 \quad (\text{AIII.8})$$

Usando diversas aproximaciones (AIII.8) se convierte en:

$$P'_{2\theta} = \frac{G}{b'_3} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{N(n/q)}{N_3} Z^{|n/q|} \left\{ \cos 2\pi n(h'_3 - l' - \varepsilon) + (\pm) \frac{\beta}{\sqrt{3}} \frac{L_0}{|L_0|} \sin 2\pi |n| (h'_3 - l' - \varepsilon) \right\} \quad (\text{AIII.9})$$

Donde:

$$q = \frac{b'_3}{3B'_3 \sin \phi}$$

$$\varepsilon = (\pm) \frac{3\sqrt{3}\alpha B_3 \sin \phi}{4\pi b'_3}$$

$$G = \frac{N_0 R \lambda^2 I_e f^2}{16\pi v_0 \sin^2 \theta}$$

La ecuación AIII.9 da la contribución de los componentes  $H_0 K_0 L_0$  para un patrón de reflexión de polvos. Algunos de los componentes son ensanchados por los defectos y otros, al contrario, son adelgazados. El componente ensanchados  $L_0=3M\pm 1$  será designado  $b$  y el no ensanchado  $L_0=3N$  será designado  $u$ . Si  $(u+b)$  representan el número total de componentes, la expresión AIII.9 se reduce a [33]:

$$P'_{2\theta}(h_0) = \frac{G}{b'_3} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \{A_n \cos 2\pi n(h'_3 - l' - \delta) + B_n \sin 2\pi |n| (h'_3 - l' - \delta)\} \quad (\text{AIII.10})$$

Donde  $n=mq$  y:

$$A_n = \left( \frac{1}{u+b} \right) \left\{ \sum_b \frac{N(n/q)}{N_3} Z^{|n/q|} + \sum_u \frac{N(n/q)}{N_3} \right\}$$

$$B_n = \left( \frac{1}{u+b} \right) \frac{\beta}{\sqrt{3}} \sum_b \frac{N(n/q)}{N_3} Z^{|n/q|} (\pm) \frac{L_0}{|L_0|} \quad (\text{AIII.11})$$

$$\delta = \left( \frac{1}{u+b} \right) \sum_b \varepsilon = \left( \frac{1}{u+b} \right) \frac{3\sqrt{3}\alpha B_3}{4\pi b'_3} \sum_b (\pm) \sin \phi$$

Como todos los coeficientes  $A_n$  son positivos, el coseno del pico ocurre en la posición  $h'_3$  tal que  $h'_3 - l' - \delta = 0$ . El cambio en  $h'_3$  debido a la presencia de defectos es  $\Delta h'_3 = \delta$  y como  $\Delta(2\sin\theta/\lambda) b \cdot \Delta h'_3$ , el desplazamiento del pico está dado por  $\Delta(2\theta) = \lambda \cdot b \cdot \delta / \cos\theta$ . Sustituyendo el valor de  $\delta$  y multiplicando por  $180/\pi$  para convertir a grados se obtiene:

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{135\sqrt{3}\lambda B_3 \alpha}{\pi^2 (u+b) \cos \theta} \sum_b (\pm) \sin \phi \quad (\text{AIII.12})$$

De la figura AIII.3 se puede escribir  $\phi = B_3 L_0 d$  donde  $d$  es la distancia interplanar de la reflexión. En términos del parámetro de celda cúbico  $a$  y la abreviación  $h_0^2 = h^2 + k^2 + l^2$

se hacen las sustituciones  $B_3^2 = 1/A_2^3 = 1/3a^2$  y  $d^2 = a^2/h_0^2$ . Reemplazando  $\lambda$  por  $2d\sin\theta$ , el desplazamiento del pico se expresa como [33]:

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}\alpha \tan\theta}{\pi^2 h_0^2 (u+b)} \sum_b (\pm)L_0 \quad (\text{AIII.13})$$

Y de ahí se obtiene automáticamente la probabilidad de defecto de deformación. También hay que mencionar el cálculo del corrimiento para las cuatro reflexiones del patrón de polvos 111, 200, 222, y 400 y se puede obtener el valor de  $\sum_b (\pm)L_0/h_0^2(u+b)$  para dichas reflexiones.

Como resultado de los defectos de deformación, la reflexión 111 se desplaza a mayores  $2\theta$  mientras 200 se desplaza a un menor  $2\theta$ . Para las reflexiones en 222 y 400 que son segundos órdenes de 111 y 200, los efectos son a la inversa; 222 se mueve a  $2\theta$  ángulos menores y 400 hacia ángulos  $2\theta$  mayores. Para los pares 111-200 y 222-400, los cambios en la separación de los picos están dados por:

$$\begin{aligned} \Delta(2\theta_{200} - 2\theta_{111})^\circ &= \frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\tan\theta_{200}}{2} - \frac{\tan\theta_{111}}{4} \right) \\ \Delta(2\theta_{400} - 2\theta_{222})^\circ &= \frac{+90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2} \left( \frac{\tan\theta_{400}}{4} - \frac{\tan\theta_{222}}{8} \right) \end{aligned} \quad (\text{AIII.14})$$

Las mediciones deben hacerse en la posición del máximo ya que el centro de masa del pico puede estar desplazado por la asimetría causada por defectos de crecimiento.

El método para encontrar la probabilidad de encontrar defectos de crecimiento fue utilizado por Wagner [33, 34] por primera vez para cristales FCC midiendo los coeficientes del seno de la reflexión 200. En principio  $\beta$  se puede obtener encontrando el límite de  $B_n$  a medida que  $n$  se acerca a cero.

$$(\beta_n)_{n \rightarrow 0} = \frac{\beta}{\sqrt{3}(u+b)} \sum_b (\pm) \frac{L_0}{|L_0|} \quad (\text{AIII.15})$$

Sin embargo, experimentalmente obtener los coeficientes del seno de la reflexión es muy complicado experimentalmente. Una manera sencilla de determinar  $\beta$  proviene de la reflexión en 200 midiendo el valor de la ordenada en dos puntos equidistantes a la posición del máximo. La expresión para  $\beta$  está dada por [33]:

$$\beta = \frac{\sqrt{3}\pi x_2 (y_1 - y_2)}{2A} \left\{ 1 + \left[ \frac{\lambda}{4\pi D(\text{eff}.200)(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)} \right]^2 \right\} \quad (\text{AIII.16})$$

## Apéndice 4: Microscopía electrónica

---

Un microscopio electrónico utiliza electrones acelerados como fuente de iluminación. La resolución de un microscopio electrónico es mucho mayor que la de un microscopio óptico debido a que la longitud de onda de los electrones es de hasta 100 000 veces más corta que la de los fotones de luz visible. En esta técnica se bombardea la muestra con un haz de electrones y se llevan a cabo diversos fenómenos de difracción, dispersión, etc. [58]

Los electrones del haz que utiliza el microscopio para bombardear la muestra se llaman electrones primarios.

**Electrones secundarios.** Cuando el haz principal golpea la muestra y causa la ionización de los átomos de la muestra, los electrones más débilmente enlazados son emitidos, éstos se conocen como electrones secundarios. La energía de éstos está entre 3-5 eV. Debido a que tienen relativamente baja energía, este tipo de electrones sólo escapa a unos nanómetros de la muestra y son útiles para ubicar la posición del haz y brindan información topográfica de buena resolución. Los electrones secundarios se utilizan para contraste topológico en la visualización de textura y aspereza. Esta información depende principalmente de cuántos electrones lleguen al detector.

**Electrones retrodispersados.** Son el resultado de las colisiones elástica de los electrones del haz principal con los núcleos de los átomos de la muestra. Los electrones son reemitidos en muchas direcciones diferentes a la dirección en que colisionó con una pérdida de energía pequeña. Aproximadamente 10-50% de éstos son retrodispersados en su dirección original y 60- 80% con la misma energía. Los átomos más pesados tienen más cargas positivas en el núcleo y retrodispersan una mayor cantidad de electrones, haciendo que la señal crezca. Por esta razón, estos electrones proveen información tanto de la topología de la muestra como de la composición. Tienen energía de ~50eV.

**Rayos X.** Otra señal producida durante la colisión de electrones en la muestra son rayos X. Esta señal es utilizada para analizar la composición química de la muestra. Cuando un electrón en uno de los niveles más internos es desplazado por una colisión de un electrón primario, algún electrón en un nivel más externo ocupará su lugar emitiendo un fotón con longitud de onda dentro del intervalo de rayos X. Adicionalmente un fondo característico se produce debido a la desaceleración de electrones de alta energía a medida que interactúan con la nube electrónica. Este fondo se conoce como señal de Bremsstrahlung.

**Otros electrones.** Adicionalmente hay otras señales emitidas como los electrones Auger que se producen después de la ionización de los átomos. Los electrones externos caen a niveles más internos cuando se producen vacancias, éstos se producen cerca de la superficie y no son tan energéticos como los que producen rayos X.

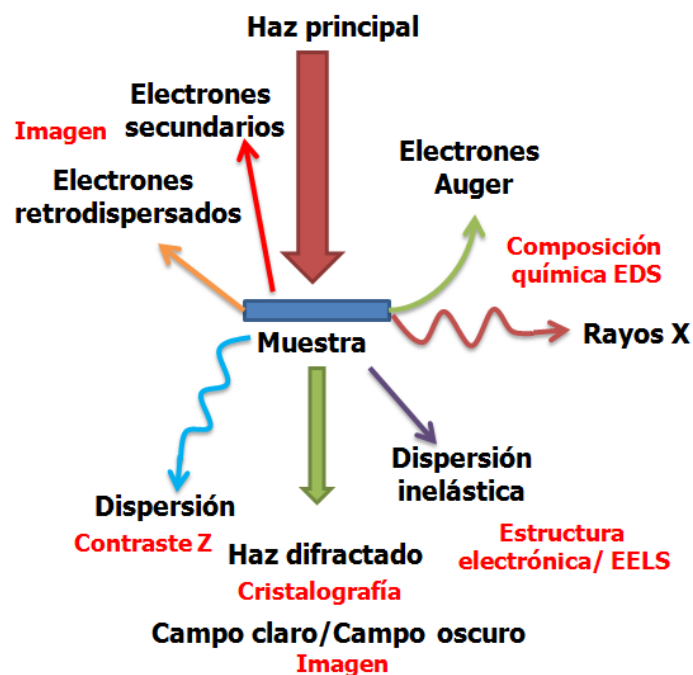
Otro mecanismo para reestabilizar la energía es la catodoluminiscencia. Cuando se ocupan vacancias de los electrones que han sido desplazados en la muestra, se pueden liberar fotones con longitudes de onda en el visible, en el UV o en infrarrojo.

Los electrones transmitidos es otra señal utilizada principalmente en SEM si la muestra es suficientemente delgada como para que los electrones del haz principal traspasen la muestra.

**Microscopía de barrido (SEM)** . La imagen se genera por electrones secundarios. Tienen menor resolución que en el caso de TEM, sin embargo aportan una mejor idea de la morfología de la muestra.

**Microscopía de transmisión. (TEM)** Esta técnica utiliza precisamente los electrones transmitidos los cuales se enfocan y se amplifican. Finalmente producen una imagen de la superficie de la muestra que tiene que estar dispersa en un sustrato transparente a los electrones.

**Microscopía de transmisión de alta resolución (HR-TEM).** Con esta técnica es posible observar la materia a nivel atómico. Algunos electrones son difractados y otros son transmitidos. Cuando interfieren el haz transmitido con el haz difractado y se observa este patrón de interferencia se obtiene una imagen que permite distinguir las columnas atómicas y permite obtener información sobre el ordenamiento cristalino así como sobre los defectos en la red cristalina de la muestra.



**Figura AIV.1.** Esquema de las interacciones entre el haz incidente y la muestra en un microscopio electrónico y la información que se obtiene. Adaptado de [58].

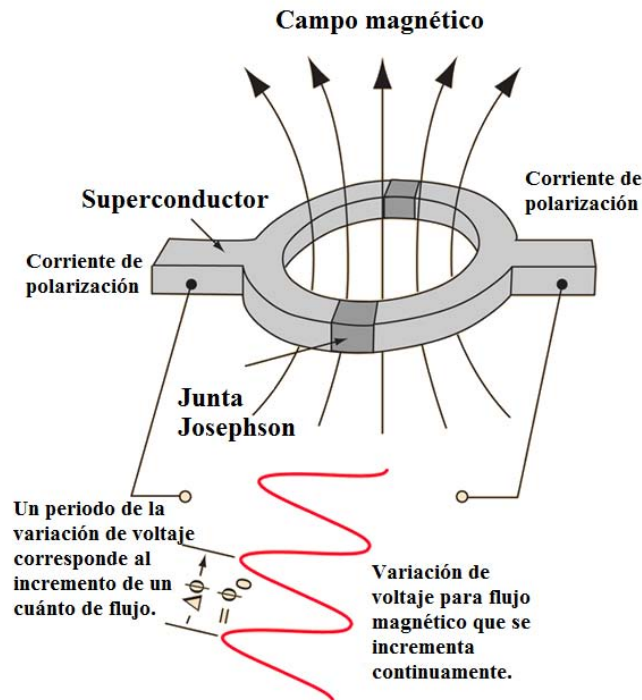
# Apéndice 5: Magnetometría (SQUID) y VSM

## Magnetometría SQUID.

Un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) consiste en dos superconductores separados por capas aislantes delgadas para formar dos juntas Josephson paralelas como se muestra en la figura AIV.1 Puede ser configurado como un magnetómetro para detectar magnetizaciones muy pequeñas ya que el umbral de detección de un SQUID puede llegar a ser de  $10^{-14}$  T [60].

Hay dos tipos de SQUID: de corriente directa o de radio frecuencia.

El SQUID de corriente directa DC fue inventado en 1964 después de que Brian David Josephson postulara el efecto Josephson. En la ausencia de campos magnéticos externos, la corriente de entrada  $I$  se divide en dos ramas. Si se aplica un campo magnético pequeño externo al circuito superconductor, se generará una corriente pantalla  $I_s$  en el circuito que genera un campo magnético anulando el flujo externo. La corriente inducida tienen el mismo sentido que la corriente  $I$  en una de las ramas y opuesta en la otra. De tal manera que la corriente en cada rama es  $I/2 \pm I_s$ . Una vez que la corriente excede cierto valor crítico, se produce un voltaje a través de la junta Josephson [61].



**Figura AV.1.** Representación esquemática de magnetómetro SQUID. Adaptado de [60].

La sensibilidad del SQUID está asociada a la medición de los cambios en el campo magnético cuantizados en cuantos de flujo magnético:



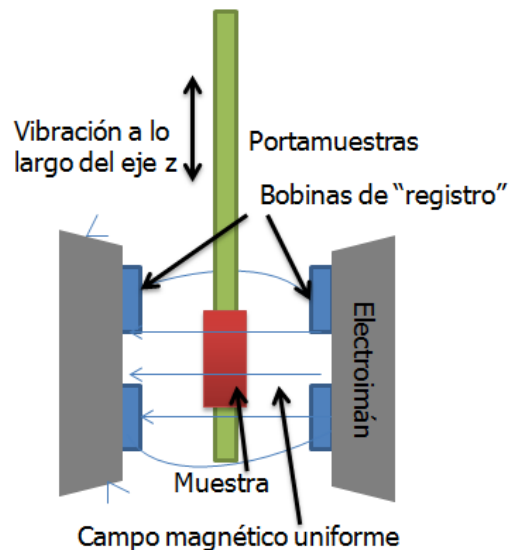
$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} \cong 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2 \quad (\text{AV.1})$$

Si el flujo externo excede  $\Phi_0/2$ , como el flujo en el aro superconductor debe ser un número entero de veces un cuanto de flujo, incrementar  $\Phi_0$  tiene preferencia energética. La corriente pantalla ahora fluye en dirección opuesta. Esta corriente  $I_s$  cambia de dirección cada vez que  $\Phi_0$  excede un múltiplo  $(2n+1)/2$  de  $\Phi_0$ . La corriente crítica oscila como función del flujo aplicado. Si la corriente que entra excede la corriente crítica, el SQUID opera en modo resistivo. En este caso, el voltaje es función del campo magnético aplicado y el periodo igual a  $\Phi_0$  [62].

### Magnetometría VSM.

El magnetómetro de muestra vibrante o VSM (por sus siglas en inglés) fue inventado por Simon Foner en 1955. El funcionamiento es de la siguiente manera:

Se coloca una muestra en un campo magnético uniforme el cual magnetiza la muestra. La muestra vibra sinusoidalmente y el flujo magnético generado induce corriente eléctrica en las bobinas de "registro" las cuales están colocadas cerca de la muestra en comparación con las bobinas que general el campo magnético uniforme (ver figura AV.2). El voltaje inducido en las bobinas pequeñas es proporcional al momento magnético de la muestra pero no depende del campo magnético aplicado. Esta corriente se introduce en un amplificador de tipo "lock-in". Adicionalmente se mide el campo magnético aplicado y así es posible obtener una curva de histéresis.



**Figura AV.2.** Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante.