

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**“Estudio de las propiedades luminiscentes de
nanopartículas de magnetita embebidas en una matriz
de SiO₂”**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Ernesto Abraham Salazar Valenzuela

Director de tesis:

Dra. Josefina Alvarado Rivera

Co-Director de tesis:

Dr. Dainet Berman Mendoza

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

A mis padres, Abraham Salazar Ramírez y Luz Nereyda Valenzuela Quijada.

A mis hermanos, Daniel Eduardo Salazar Valenzuela, Carlos Alberto Salazar Valenzuela y Nereyda Guadalupe Salazar Valenzuela.

A toda mi Familia.

A la Dra. Josefina Alvarado Rivera.

A todos mis amigos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar siempre a mi lado.

A mis padres Abraham Salazar Ramírez y Luz Nereyda Valenzuela Quijada por apoyarme siempre y estar a mi lado en cada momento de mi vida.

A mis hermanos Daniel Eduardo Salazar Valenzuela, Carlos Alberto Salazar Valenzuela y Nereyda Guadalupe Salazar Valenzuela por alegrar mis días con sus divertidas locuras.

A la Dra. Josefina Alvarado Rivera por aceptarme en su equipo de trabajo, por su apoyo incondicional para salir adelante, enseñanza, amistad y consejos durante el desarrollo de mi trabajo.

Al Dr. Dainet Berman Mendoza por aceptarme en su equipo y enseñanzas en clases.

Al Dr. Mario Enrique Alvares Ramos por darme la oportunidad de formar parte del posgrado.

Al Dr. Josué Elías Juárez Onofre por su apoyo, enseñanzas, consejos y amistad que me ha brindado durante el transcurso del posgrado.

Al Dr. Reynaldo Esquivel Gonzales por brindarme su amistad, enseñanzas y consejos durante este tiempo en el posgrado.

Al Dr. Raúl Sánchez Zeferino por sus enseñanzas, apoyo, consejos y amistad que me brindo en el posgrado.

Al Dr. Francisco Rodríguez Félix y a los M.C. Agustín Tapia Hernández, Ramón Francisco Dórame Miranda, Daniel Denisse Castro Enríquez y Carlos Gregorio Barrera Urbina del DICTUS.

Al M. Francisco Montes Barajas y a los Ing. Luis Alberto Galaviz Rodríguez y Luis Alberto Barbas Navarro del departamento de máquinas y herramientas de Física.

A CONACYT por el apoyo otorgado al proyecto durante todo este tiempo.

A todos mis amigos en el posgrado, especialmente a Baltazar Hiram Leal Martínez, Pedro Amado Hernández Abril, Sergio Munguía Rodríguez, Gloria Irma Tapia Ayala, Nadia Melissa Diéguez Armenta, Marcia Pamela Ibarra Estrada, Roberto Carlos Carrillo Torres, Hiram Jesús Higuera Valenzuela, Carlos Francisco Ruiz Valdez, Omar Ismael Díaz Grijalva, Carmen Lucia Medrano Pesqueira, Antonio Maldonado Arriola y Félix Daniel Loera Mendoza.

ÍNDICE

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	vi
Capítulo 1. Antecedentes.....	13
1.1. Nanopartículas	13
1.2. Materiales magnéticos	15
1.3. Nanopartículas magnéticas	17
1.4. Nanopartículas de magnetita.....	19
1.5. Estabilizador	22
1.6. Método de síntesis	25
1.6.1. Método de coprecipitación simple.....	28
1.7. Dióxido de Silicio	30
1.8. Método de sol-gel	32
Capítulo 2. Desarrollo experimental	33
2.1. Materiales y equipos	33
2.2. Método de coprecipitación.....	35
2.3. Método de coprecipitación compleja.....	38
2.4. Método de sol-gel	42
2.5. Técnicas de caracterización	47
2.5.1. Difracción de rayos x (DRX).....	47
2.5.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	51
2.5.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS); Error! Marcador no definido.	
2.5.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	52
2.5.5. Espectroscopía Raman.....	53
2.5.6. Dispersión dinámica de luz.....	55
2.5.7. Espectroscopía ultravioleta visible	57
2.5.8. Espectroscopia de fotoluminiscencia	59
2.5.9. Termoluminiscencia	61
Capítulo 3. Resultados y discusiones	64
3.1. Dispersión dinámica de luz de las NPs Fe ₃ O ₄	64

3.2.	Microscopia electrónica de barrido de las NPs de Fe_3O_4	67
3.3.	Difracción de rayos x de las NPs Fe_3O_4	70
3.4.	Espectroscopia Raman de las NPs Fe_3O_4	71
3.5.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las NPs de Fe_3O_4	72
3.6.	Espectroscopia de ultravioleta visible de las NPs Fe_3O_4	74
3.7.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$	76
3.8.	Difracción de rayos x de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$	78
3.9.	Espectroscopia Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$	80
3.10.	Termoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$	82
3.11.	Fotoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$	85
Capítulo 4.	Conclusiones.....	88
Trabajo futuro		

Índice de figuras

Figura 1.1. Distribución espacial de los momentos magnéticos atómicos en los estados: a) paramagnéticos y superparamagnéticos, b) ferromagnéticos, c) antiferromagnéticos y c) ferrimagnéticos ¹⁷	15
Figura 1.2. Sitios intersticiales donde se ubican los iones de Fe en la magnetita. A la izquierda se muestran los espacios octaédricos ocupados por Fe ³⁺ y Fe ²⁺ y tetraédricos ocupados por Fe ³⁺ y a la derecha se muestra la celda cristalina espinela inversa ¹⁷	20
Figura 2.1. Diagrama de flujo del método de coprecipitación.	36
Figura 2.2. Desarrollo de la reacción.	37
Figura 2.3. Partículas de magnetita en solución (derecha) y en polvo (izquierda).	37
Figura 2.4. Diagrama de flujo del método de coprecipitación.	38
Figura 2.5. Método de coprecipitación compleja.	40
Figura 2.6. Diagrama de flujo del método de coprecipitación compleja ³⁷	41
Figura 2.7. Representación esquemática del mecanismo de formación de los nanocristales de Fe ₃ O ₄ ³⁷	41
Figura 2.8. a) Solución de cloruro férrico hexahidratado y NaOH (izquierda) y solución de cloruro ferroso hexahidratado y TEA (derecha). b) Solución en formación de la magnetita.	42
Figura 2.9. Diagrama esquemático de la síntesis para la fabricación de las películas delgadas de SiO ₂ :Fe ₃ O ₄	45
Figura 2.10. Dip-coater.	45
Figura 2.11. a) Inmersión, b) comienzo, c) deposición – drenado y d) Evaporación.	46
Figura 2.12. Interacción de los rayos x y la estructura cristalina de un material.	48
Figura 2.13. a) Horno CARBOLITE y b) Polvos de Fe ₃ O ₄	49
Figura 2.14. Sistema de difracción de rayos x D8 BRUKER AXS.	50
Figura 2.15. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética ⁴⁸	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2.16. Espectro electromagnético ⁵²	¡Error! Marcador no definido.
Figura 2.17. Proceso de fotoluminiscencia ⁵⁷	¡Error! Marcador no definido.

Figura 2.18. Representación del nivel de energía del proceso de termoluminiscencia, mostrando el proceso de llenado de los electrones y huecos trampas en el mecanismo, el cual es responsable de la luminiscencia térmica activa (TL) ⁶¹. ...**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.1. Distribución de tamaños de partículas de muestra CM1.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.2. Distribución de tamaños de partículas de muestra CM1.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.3. Distribución de tamaños de partículas de muestra CMTEA-40..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.4. Comparación de las poblaciones de las distribuciones de tamaños de partículas CM1, CMPEI-7 y CMTEA-40.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.5. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 10,000 veces a 15 kV.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.6. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 50,000 veces a 15 kV.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.7. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 50,000 veces a 3 kV.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.8. Micrografía de mapeo de SEM de las NPs de Fe₃O₄ para análisis de EDS.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.9. Análisis de EDS de las NPs de Fe₃O₄.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.10. Difractograma de la muestra CMTEA-40 de las NPs de Fe₃O₄..... **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.11. Espectro Raman de las NPs Fe₃O₄.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.12. Espectro IR de la trietanolamina (TEA).**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.13. NPs de Fe₃O₄ estabilizadas con TEA.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.14. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra CMTEA-40 de las NPs de Fe₃O₄.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.15. Banda prohibida (E_g) de la muestra CMTEA-40 de las nanopartículas de Fe₃O₄.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.16. Espectro infrarrojo de la compósitos de SiO₂:Fe₃O₄ sin tratamiento térmico.**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.17. Espectro infrarrojo de la compósitos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.18. Difractograma de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin tratamiento térmico (T.T.) con concentraciones de 1,3, 6 y 9% de NPs de Fe_3O_4 .**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.19. Difractograma del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 9% de NPs de Fe_3O_4 y tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.20. Espectro Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin T.T. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.21. Espectro Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con T.T. **¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.22. Termoluminiscencia del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 6% de NPs de Fe_3O_4**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.23. Termoluminiscencia del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 6% de NPs de Fe_3O_4**¡Error! Marcador no definido.**

Figura 3.24. Espectro de fotoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin T.T.**¡Error! Marcador no definido.**

Índice de tablas

Tabla 1.1. Tipos de magnetización que presentan los materiales magnéticos	16
Tabla 1.2. Fases cristalinas de los óxidos.....	18
Tabla 1.3. Comparación de las propiedades de la magnetita en bulto y en nanopartículas [9].	21
Tabla 1.4. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas, aleaciones y óxidos de hierro[22]......	26
Tabla 2.1. Reactivos y equipos empleados en la síntesis por el método de coprecipitación.	33
Tabla 2.2. Reactivos y equipos empleados en la síntesis por el método de coprecipitación compleja.	34
Tabla 2.3. Reactivos y equipos empleados en la síntesis de dióxido de silicio por el método de sol-gel para películas delgas.	34
Tabla 2.4. Cantidades de volúmenes de los reactivos empleados en la síntesis de sol-gel.	44
Tabla 2.5. Concentraciones de NPs Fe ₃ O ₄ utilizados para el dopaje en la matriz de SiO ₂ .	44

RESUMEN

El estudio de los materiales nanoestructurados es de gran interés para distintas áreas de la ciencia, en particular en el campo de la electrónica, en donde su importancia radica en sus posibles aplicaciones en la electrónica y nanoelectrónica.

En este trabajo, se han sintetizado NPs de Fe_3O_4 por dos rutas químicas diferentes, una por el método de coprecipitación simple y la otra por método de coprecipitación compleja. En la síntesis de coprecipitación simple se obtuvieron dos muestras de NPs de Fe_3O_4 una denota como CM1 y otra como CMPEI-7, en donde la primera son nanopartículas simples sin surfactante y la segundas se encuentran estabilizadas con polietilenimina (PEI). Por otro lado, las NPs de Fe_3O_4 sintetizadas vía coprecipitación compleja fueron estabilizadas mediante un trietanolamina (TEA) y se denotaron como CMTEA-40. Se realizó una caracterización de DLS a las distintas muestras de Fe_3O_4 para la obtención aproximada de los tamaños de partículas, de la cual la muestra CMTEA-40 presento mejores resultados y por tal motivo a esta muestra se le continuaron las caracterizaciones de SEM, EDS, DRX, Raman FTIR y UV-Vis. En donde se observó su morfología, composición, estructura y óptica.

Las NPs de Fe_3O_4 presentan distintas características interesantes en comparación de otros óxidos de hierro, en especial una susceptibilidad magnética muy grande que le confiere un comportamiento superparamagnetismo. Por tal motivo, las nanopartículas de Fe_3O_4 son embebidas dentro de otro material para formar nanocompositos con propiedades únicas. En este caso el material utilizado como matriz huésped fue el SiO_2 , por las propiedades luminiscentes que este presenta, el cual lo hace un candidato interesantes para dispositivos optoelectrónicos. La matriz de SiO_2 fue sintetizada mediante el método de sol-gel por su simplicidad y bajo costo. Las NPs de Fe_3O_4 son embebidas en concentraciones de 1, 3, 6 y 9 % dentro de la matriz de SiO_2 mediante una micropipeta y después sumergidas en baño ultrasónico para su homogenización. Con la obtención de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ se realizaron películas sobre obleas de silicio, mediante el método de recubrimiento por inmersión (Dip-Coating). Las películas obtenidas con las diferentes concentraciones se dividieron en dos partes, en la cual una fue tratada térmicamente a 1000°C y la otra a temperatura ambiente, para así observar los cambios que estas presentarían. Sin embargo, en

las caracterizaciones de fotoluminiscencia realizadas a las películas delgadas de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ no se obtuvieron buenos resultados debido a que el sustrato en el cual se encontraba (oblea de silicio) reflejaba todo el espectro de fotoluminiscencia. Por tal motivo, las caracterizaciones de los nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ se realizaron a los polvos, en donde unos fueron tratos térmicamente a 1000°C y los otros se mantuvieron sin tratamiento térmico. Las caracterizaciones realizadas a los polvos fueron FTIR, DRX, Raman, TL y FL, para corroborar la interacción entre matriz y huésped, su composición y sus propiedades ópticas. Sin embargo, los estudios realizados a los polvos sin tratamiento térmico se observa en fotoluminiscencia una interacción nula en el desplazamiento de la emisión de la sílice y un decremento de la luminiscencia por efecto de atención (quenching effect). Por otro lado, los polvos tratados térmicamente sufren un cambio de fase de magnetita a hematita debido a la temperatura a la cual fueron tratados, provocando así, un corrimiento en el espectro y de igual forma una disminución en la luminiscencia.

ABSTRACT

The study of nanostructured materials is of great interest to various areas of science, particularly in the field of electronics, where its importance lies in its possible applications in electronics and nanoelectronics.

In the present work, two different chemical routes, one by simple co-precipitation method and the other by co-precipitation method of complex have synthesized the Fe_3O_4 NPs. The simple coprecipitation synthesis was obtain two samples of Fe_3O_4 NPs denoted CM1 and one another as CMPEI-7 wherein the first nanoparticles are simple without surfactant and the second was stabilize with polyethyleneimine (PEI). Furthermore, the NPs Fe_3O_4 complex synthesized via coprecipitation were stabilize by triethanolamine (TEA) and denoted as CMTEA-40. The characterization of DLS to different samples of Fe_3O_4 to the approximate obtaining particle sizes, which the CMTEA-40 sample showed the best results was performed and this is the reason because the sample was continued characterizations SEM, EDS, XRD, Raman FTIR and UV-Vis. Where morphology, composition, structure and optical she observed. The Fe_3O_4 NPs have different interesting features compared to other iron oxides,

especially a very large magnetic susceptibility which gives it a superparamagnetism behavior. Therefore, Fe_3O_4 nanoparticles were embedded within another material to form nanocomposites with unique properties. In this case, the material was used as host matrix SiO_2 by this presents luminescent properties, which makes it an interesting candidate for optoelectronic devices. The SiO_2 matrix was synthesized by sol-gel method because of its simplicity and low cost. The Fe_3O_4 NPs were embedded in concentrations of 1, 3, 6 and 9% in the SiO_2 matrix by a micropipette and then immersed in an ultrasonic bath for their homogenization. By obtaining the nanocomposites $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ films on wafers silicon were obtain by dip coating method (dip coating). The films obtained with the different concentrations were divide into two parts, in which a thermally treated was 1000°C and the other at room temperature in order to observe changes these presented. However, photoluminescence characterizations made to SiO_2 thin films: Fe_3O_4 good results were not obtain because the substrate on which (silicon wafer) was reflect around the photoluminescence spectrum. Therefore, characterizations nanocomposite $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ to powders were performed, where some were thermally treated at 1000°C and the other remained without heat treatment. The characterizations were made to powders FTIR, XRD, Raman, TL and FL, to corroborate the interaction between parent and host, its composition and optical properties. However, studies to powders without heat treatment is observed in photoluminescence interaction zero displacement emission silica and a decrease in luminescence due to quenching effect. Moreover, the heat treated powders undergo a phase change magnetite hematite due to the temperature at which were treated, causing a shift in the spectrum and likewise a decrease in luminescence.

INTRODUCCIÓN

En general, la nanotecnología está dirigida a la investigación y desarrollo tecnológico a niveles atómicos, moleculares o macromoleculares, en la escala de 1 a 100 nm, para proveer entendimiento fundamental fenómenos y materiales a escala nanométrica para crear y utilizar estructuras, dispositivos y sistemas que tengan propiedades y funciones novedosas debido a sus dimensiones ¹.

Uno de los campos con mayor proyección para la aplicación de la nanotecnología es la electrónica, la cual busca la reducción de costos y un aumento en la eficiencia en sus productos. Es conocido que en la electrónica, el silicio es uno de los materiales más utilizados para la creación de dispositivos semiconductores, ya que presenta ventajas como ser el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre. Sin embargo, la investigación en nanoelectrónica se ha dirigido a desarrollo de nuevos materiales como nanopartículas híbridas, nanotubos, nanoalambres y películas delgadas, en busca de aumentar la eficiencia y/o miniaturización de dispositivos tales como circuitos integrados, diodos, LEDs, celdas solares y transistores de películas delgada ².

Durante los últimos años, las nanopartículas de dióxido de silicio (NPs de SiO₂) se han utilizado como base para obtener películas de SiO₂ rico en silicio (SRO, por sus siglas en inglés); el cual es un material de fase múltiple que contiene SiO_x subestequiométrico y exceso de átomos de silicio o nanocúmulos de silicio. Debido a estas características, el SRO presenta una fuerte emisión en el rango de luz visible y propiedades eléctricas variables que dependen de la concentración de exceso de silicio, para su aplicación en el desarrollo de dispositivos detectores de radiación o emisores de luz ².

Por esta razón se vuelve de interés la incorporación de nanocristales o nanopartículas de otros compuestos para modificar la estructura de la matriz de SiO₂ y ver su efecto en la fotoluminiscencia y termoluminiscencia. Aunado en lo anterior, es posible sintetizar SiO₂ empleando métodos sencillos a bajas temperaturas y presiones, elevada pureza, homogeneidad y de bajo costo como el sol-gel ^{3,4}.

Las nanopartículas magnéticas (NPMs) tales como las NPs de magnetita (Fe_3O_4) han sido utilizadas en la síntesis de nanocompositos base sílice, debido a propiedades como baja temperatura de Curie y resistividad, coercitividad casi nula, elevada conductividad y susceptibilidad magnética y superparamagnetismo ⁵. Y por lo cual han encontrado aplicación en áreas como tratamiento y producción de imágenes por resonancia magnética, transporte y liberación de fármacos e inmovilización, y separación magnética de entidades biológicas o tratamiento de tumores mediante terapias de hipertermia ^{6,7}; catálisis, almacenamiento de datos magnéticos, ferrofluidos electromagnéticos, tintas, remediación ambiental, refrigerador magnético, dispositivos electrocrómicos, entre otros ^{8,9,10,11}.

Investigaciones previas han presentado un estudio de encapsulamiento de NPs de Fe_3O_4 dentro de una red porosa de SiO_2 dando como resultado materiales compósitos que tiene ambas propiedades ópticas y magnéticas, en donde estas exhiben emisiones luminiscentes con el incremento de la concentración de Fe_3O_4 en la matriz de SiO_2 ¹².

En el primer capítulo se desglosando los antecedentes y descripción de cada uno de los materiales implementados en esta investigación.

En el segundo capítulo se describen la metodología y el desarrollo experimental de la síntesis de los materiales de estudio.

En el tercer capítulo se presenta los resultados obtenidos en los experimentos y el análisis correspondiente.

En el cuarto capítulo se muestra el trabajo a futuro que se puede implementar a partir de esta investigación.

OBJETIVO

Estudiar las propiedades luminiscentes de las películas de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con diferentes concentraciones de Fe_3O_4 , embebidas en una matriz de SiO_2 utilizando la técnica de sol-gel y analizar el efecto en su respuesta luminiscente.

OBJETIVO ESPECIFICOS

1. Sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 por el método de coprecipitación.
2. Sintetizar películas de SiO_2 con nanopartículas de Fe_3O_4 por el método Sol-gel.
3. Estudiar el efecto de la concentración de nanopartículas de Fe_3O_4 embebidas en películas de SiO_2 sobre las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y luminiscentes.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Nanopartículas

La búsqueda constante por contar con materiales que exhiban propiedades adecuadas para ciertas aplicaciones y el desarrollo de nuevas herramientas tecnológicas han dado paso a la nanotecnología, entre ellas la fabricación de nanomateriales o nanopartículas (NPs) ha ido en aumento, así como la búsqueda de nuevas propiedades y la aplicación de las mismas en diversas áreas: industriales, biomédicas, ópticas y electrónicas ¹³. La definición de las nanopartículas varía dependiendo de los materiales, los campos y las aplicaciones en cuestión. En un sentido estricto, son consideradas como nanopartículas a aquellas partículas menores de 20 nm, donde las propiedades físicas de los materiales sólidos cambian drásticamente. Por otro lado, las partículas en el intervalo de los tres dígitos de nanómetros, es decir, de 1 nm a 999 nm podrían ser llamadas nanopartículas. Sin embargo, el intervalo de partículas de 1 a 100 nm generalmente es la definición más aceptada por la comunidad científica ¹⁴.

Las NPs son un puente entre los materiales en bulto y la estructura atómica o molecular, en el cual, un material en bulto tiene propiedades físicas constantes que no dependen del tamaño, sin embargo las propiedades de las NPs dependen de su tamaño. El origen de estas se debe a los cambios en los niveles electrónicos y al incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen, en donde la energía superficial se vuelve el factor dominante y define la interacción con otros medios, pero también promueve la aglomeración de las NPs que modifica sus propiedades y reduce las potenciales aplicaciones, a diferencia del material en bulto. Los cambios en los niveles electrónicos de las nanopartículas modifican las propiedades ópticas, luminiscentes y de transporte de carga. El ejemplo más atractivo es la capacidad de sintonización del color de la señal emitida por las nanopartículas semiconductoras como función del tamaño, donde la emisión se corre más hacia el azul a menor diámetro de las nanopartículas. Además es posible introducir defectos en la estructura

cristalina de estas, lo que significa introducir estados intermedios localizados dentro de la banda prohibida y que da lugar a nuevas señales luminiscentes independientes del tamaño de la partícula, pero dependientes del proceso de fabricación ¹³.

Es por ello que, en términos generales su preparación se realiza a partir de dos esquemas, el llamado método de arriba hacia abajo (up-button), en donde se parte de un material de escala mayor reduciéndolo a una escala nanométrica y del método de abajo hacia arriba (button-up) en cuyo caso se parte de átomos que son ensamblados hasta obtener partículas en la escala de nanómetros con una estructura cristalina o amorfa ¹³.

Los materiales a escala nanométrica existen en diferentes tipos, por lo tanto, una de las clasificaciones propuestas más acertada para los materiales nanoestructurados los divide respecto a sus dimensiones o la de alguno de sus constituyentes. Se establecen así cuatro categorías: 0D (fullerenos, nanopartículas o clústeres), 1D (nanofibras, nanohilos, nanotubos), 2D (grafeno y películas delgadas) y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala. Debido a este tipo de estructuras, el interés aumenta por estudiar materiales a escala nanométrica, en el cual, reside la posible de encontrar nuevas propiedades físicas asociadas al tamaño y en consecuencia encontrar múltiples aplicaciones presentes y futuras ^{6,15}.

Por tales motivos, en los últimos años, el uso de las nanopartículas (NPs) tanto en la investigación como en la industria ha aumentado de forma exponencial. Según un informe de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), la manufacturación de productos que utilizan nanopartículas pasara del 0.1% en 2013, a un 15% en 2015 con aplicaciones en el transporte, energía y medio ambiente, electrónica, biotecnología, ciencias de la salud, sector textil y construcción ¹⁶. También, durante las dos últimas décadas se han estudiado las propiedades magnéticas presentes en un tipo de partículas denotadas como nanoiron. Este término tiene un significado integral e involucra todas las NPs a base de hierro, tales como, las NPs de hierro metálico o valencia cero (Fe⁰, ZVI) y las NPs superparamagnéticas de óxido de hierro (SPIONs) ¹³.

1.2. Materiales magnéticos

La creación de nuevos materiales se ha desarrollado en forma más práctica que teórica. En la actualidad la situación se ha invertido debido al resurgimiento de un área del conocimiento que trata de las características, propiedades y aplicaciones de la materia. Esta tiene como objetivo correlacionar la estructura de la materia con sus propiedades macroscópicas y nanoscópica de acuerdo con los principios de la física y la química. Por lo tanto, hoy en día comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas magnéticas que pueden encontrar potenciales aplicaciones en diferentes áreas que incluye el almacenamiento de información, remediación ambiental y aplicaciones biomédicas ¹³.

Las propiedades más importantes que este tipo de materiales otorgan son el tipo de magnetización que presenta, debido a que eso influye en el tipo de aplicación en el cual se utilice, por tal motivo, es importante resaltar estas mismas, así como se observan en la tabla 1.1 y en la figura 1.1.

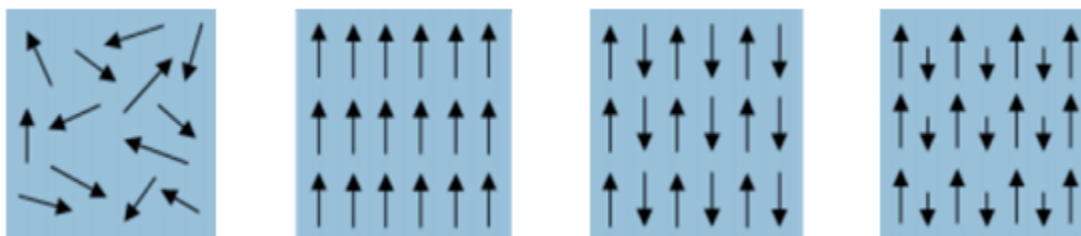


Figura 1.1. Distribución espacial de los momentos magnéticos atómicos en los estados: a) paramagnéticos y superparamagnéticos, b) ferromagnéticos, c) antiferromagnéticos y d) ferrimagnéticos ¹⁷.

Tabla 1.1. Tipos de magnetización que presentan los materiales magnéticos

Diamagnéticos	Son aquellas que al ser colocadas en un campo magnético sus dipolos se orientan en sentido contrario al del campo aplicado.
Paramagnéticas	Sus dipolos se alinean en posición paralelas y otros en posiciones anti paralelas con respecto al campo y en ausencia del campo externo los dipolos se orientan al azar.
Ferromagnetismo	Son aquellos que se imantan fuertemente al ser colocados en un campo magnético y retener su magnetización aun en ausencia del campo externo.
Antiferromagnetismo	Los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose a otros en el campo magnético, teniendo una magnetización nula
Ferrimagnetismo	En un campo magnético algunos dipolos se alinean con el campo, mientras que otros dipolos se oponen al campo, los dipolos están en posición anti paralela y tienen distintas magnitudes
Superparamagnetismo	Sus dipolos se alinean en posición paralelas y otros en posiciones anti paralelas con respecto al campo y en ausencia del campo externo los dipolos se orientan al azar, pero su intensidad es mucho mayor.

Siendo el superparamagnetismo la propiedad que algunos materiales magnéticos adquieren al ser llevados a escalas nanométricas, en donde esta propiedad es aprovechada en de las nanopartículas magnéticas para una diversidad de aplicaciones, tanto tintas, altavoces, códigos de barras, almacenamiento de datos, biosensor, biológicas, electrónicas y ambientales ¹³.

1.3. Nanopartículas magnéticas

Actualmente, las nanoestructuras magnéticas exhiben una gran variedad de aplicaciones que van desde los campos de la electrónica, la mecánica y la óptica, hasta alcanzar áreas más complejas como la biomedicina, donde se utilizan nanopartículas superparamagnéticas para el diagnóstico, tratamiento y producción de imágenes por resonancia magnética en enfermedades, mediante transporte y liberación de fármacos e inmovilización y separación magnética de entidades biológicas o tratamiento de tumores, mediante terapias de hipertermia^{6,7}. Es por esto que, en los últimos 10 años se ha potencializado el estudio de nanomateriales magnéticos, debido a su gran capacidad de variar sus propiedades magnéticas, lo que permite diversificar sus aplicaciones entre ellas: catálisis, almacenamiento de datos magnéticos, ferrofluidos electromagnéticos, tinas, dispositivos espintrónicos, remediación ambiental, refrigerador magnético, dispositivos electrocromicos, entre otros^{8,9,10,11}.

Debido a que las nanopartículas magnéticas presentan características únicas en comparación con otro tipo nanopartículas, estas son definidas como partículas magnéticas de tamaño nanométrico formadas por un núcleo inorgánico magnético, que puede estar rodeado por una sustancia con componentes orgánicos capaces de recubrir la partícula, más comúnmente conocido como surfactante. En muchos casos, esta sustancia es necesaria porque si una nanopartícula consistiera únicamente en el centro magnético, éste se oxidaría rápidamente al interactuar con un medio acuoso, lo cual lo inutilizaría para aplicaciones de interés. Sin embargo, el surfactante influye en la forma, tamaño y estructura de las nanopartículas, las solubiliza, y previene que se aglomeren por repulsiones estéricas⁷.

En consecuencia de esto, la síntesis de las nanopartículas magnéticas ha tenido un importante progreso mediante la síntesis química de nanopartículas magnéticas monodispersas de metales, aleaciones y óxidos. En donde recientemente, la incorporación de componentes ópticamente activos de nanopartículas magnéticas ha atraído mucho la atención¹⁸.

Por lo tanto, ahora en la actualidad existen diversos tipos de nanopartículas magnéticas entre las que podemos mencionar se encuentran el hierro, platino, cobalto, oro y paladio. Todas estas nanopartículas tienen diversas aplicaciones, siendo las más prometedoras las nanopartículas de óxido de hierro¹³. Los óxidos de hierro existen en una rica variedad de

estructuras y ocurren en una diversidad de configuraciones, desde geológicas hasta en aplicaciones tecnológicas a escalas nanométricas. Los óxidos de hierro férricos y ferrosos presentan siete fases cristalinas, las más comunes son $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), Fe_3O_4 (magnetita) y Fe_{1-x}O (wustita), los menos comúnmente de encontrar son la $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ las cuales son fases meta estables y la estructura romboédrica a baja temperatura de la magnetita ¹⁵, tal como se observan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Fases cristalinas de los óxidos.

Tipo de óxidos	Formula	Colores	Celda cristalina
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Gris-negro-vino	Hexagonal (romboédrica)
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Café-vino	Cubica
Magnetita	Fe_3O_4	Negro	
Wustita	Fe_{1-x}O	Gris-amarillo-café	

Debido a sus fascinantes propiedades, todos estos óxidos han sido ampliamente investigados por ingenieros químicos y físicos. En donde, estas fases en forma de nanopartículas han sido usadas satisfactoriamente en muchas aplicaciones, como las anteriormente mencionadas. De la misma manera las películas delgadas de estos óxidos presentan aplicaciones factibles, tal es el caso de las películas delgadas de magnetita, en donde a temperatura ambiente se utilizan en la construcción de diferentes dispositivos tales como la magnetoresistencias de túnel, magnetoresistencias gigantes y dispositivos de memoria de acceso aleatorio magnético ¹⁵.

Por otra parte la maghemita es usada en imágenes de resonancia magnética, medios de grabación magnética, fabricación de fluidos magnéticos biocompatibles y dispositivos electrocromicos, tales como cátodos en baterías de litio y en la construcción de sistemas foto electroquímicos para la producción de hidrogeno a partir del agua usando radiación solar y mientras tanto las películas de wustita-maghemita han sido usadas en filtros de radiación solar^{1,15}.

Entre todos estos óxidos de hierros las nanopartículas de magnetita son las que sobresalen entre las otras, debido a que presenta la propiedad de superparamagnetismo más fuerte, entre otras cosas.

1.4. Nanopartículas de magnetita

Los óxidos de hierro han tenido gran importancia desde tiempos inmemorables en el desarrollo social y tecnológico del hombre, debido a que son de fácil adquisición, gracias a que están ampliamente diseminados en la naturaleza como minerales, componentes de suelo y sedimentos. Estos constituyen una clase importante de materiales en la naturaleza, de los cuales se encuentran 16 variedades de óxidos de hierro e hidróxidos de hierro que muestran una amplia gama de propiedades y comportamientos a temperatura ambiente. Es por esto que, las propiedades físicas de los óxidos de hierro son de gran interés en una variedad de disciplinas científicas para varias aplicaciones, que van desde la optoelectrónica, medicina, remediación ambiental, pigmentos, protección de corrosión y sensores de gas, entre otros. De toda la variedad de óxidos, los tres óxidos de hierro más comunes e importantes son: la hematita, maghemita y magnetita, debido a que estas son semiconductoras. Sin embargo, de entre estos tres la magnetita es la que posee la brecha prohibida más pequeñas (0.1 eV) haciéndola poseer la más baja resistividad y la mayor conductividad de todos los óxidos, otorgándole un comportamiento casi metálico ^{19,20,21}.

La magnetita es un mineral de hierro constituido por óxido ferroso-diférrico ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$), con el cual, desde tiempos remotos el hombre se dio cuenta de que el este tenía la peculiar propiedad de atraer el hierro, debido a su comportamiento ferrimagnético. Por tal motivo, el hombre aprovecho esta propiedad para realizar imanes permanentes y brújulas para orientarse. Sin embargo, con la llegada de la nanociencia, investigaciones recientes abordaron el estudio del empleo de nanopartículas de óxidos o metales, en donde observaron un comportamiento magnético distinto en estos materiales a escala nanométrica, conocido como superparamagnetismo. Este comportamiento superparamagnético es característico de materiales ferro o ferrimagnéticos, constituidos por partículas de un tamaño suficientemente pequeño. Según se indica en ciertas investigaciones, las nanopartículas de magnetita son las que muestran un mayor superparamagnetismo para tamaños inferiores a 30 nm, estas

dimensiones originan que a partir de cierta temperatura no se observen multidominios magnéticos y por el contrario, aparezca un solo dominio en el que las interacciones entre las nanopartículas sean despreciables ^{13,7, 22}.

Por tal motivo, los principios y mecanismos que explican este fenómeno magnético son complejos y su entendimiento fue eludido hasta tiempos relativamente recientes, en donde esta propiedad de superparamagnetismo en las nanopartículas de magnetita se debe a la transferencia de electrones entre el catión de Fe^{2+} y Fe^{3+} en los sitios octaédricos ^{22,23}, en el cual la magnetita difiere de otros óxidos debido a que esta contiene ambos hierros, el divalente y el trivalente, los cuales los cationes de Fe^{3+} se encuentran tanto en los sitios octaédricos como en los tetraédricos, mientras que los cationes de Fe^{2+} solo se encuentran en los sitios octaédricos ($\text{Fe}^{3+} [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}] \text{O}_4$) en la estructura de espinela inversa ²⁴, así como se observa en la figura 1.2.

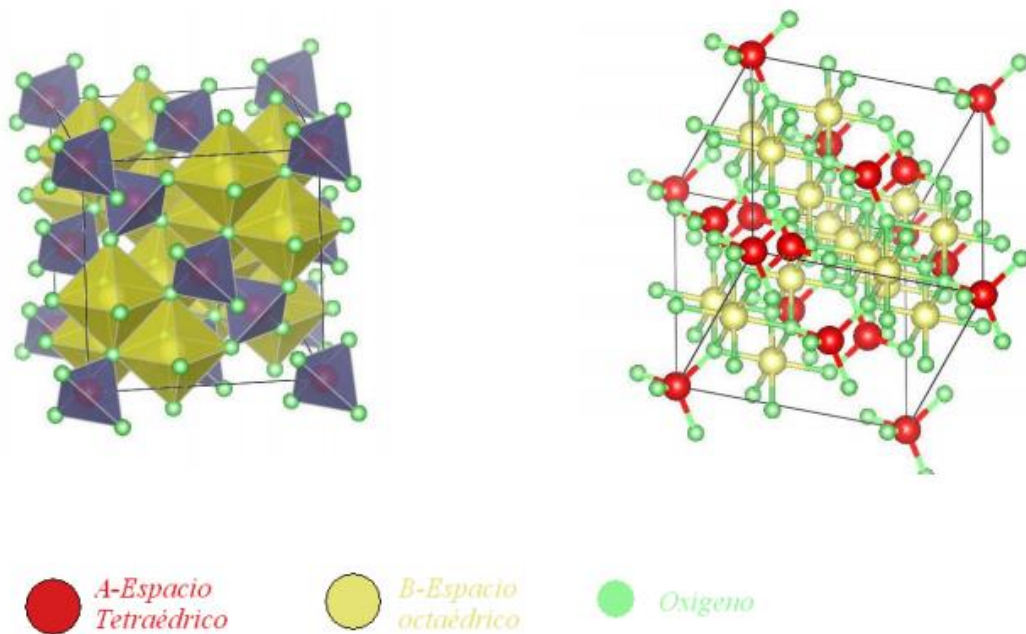


Figura 1.2. Sitios intersticiales donde se ubican los iones de Fe en la magnetita. A la izquierda se muestran los espacios octaédricos ocupados por Fe^{3+} y Fe^{2+} y tetraédricos ocupados por Fe^{3+} y a la derecha se muestra la celda cristalina espinela inversa ¹⁷.

No solamente la propiedad de superparamagnetismo es la única que presentan las nanopartículas de magnetita, también otras propiedades físicas y químicas han sido sujeto de gran interés debido a sus prometedoras aplicaciones potenciales ²³, las cuales se pueden observar en la tabla 1.3, en comparación con su contraparte en bulto.

Tabla 1.3. Comparación de las propiedades de la magnetita en bulto y en nanopartículas ⁵.

Propiedades	En Bulto Fe₃O₄	Nanopartícula Fe₃O₄
Estructura cristalina	Cubica centrada en las caras de espinela inversa	
Material	Semiconductor	
Porosidad	Ninguna	
Apariencia	Negras	
Magnetización	Superparamagnéticas	Ferrimagnéticos
Conductividad	10 ² -10 ³ Ω/cm	La más alta de todos los óxidos
Coercitividad	2.4-20 kA/m	Cero
Resistividad eléctrica	10 ⁵ Ω-cm	La más baja de todos los óxidos
Baja temperatura de Curie	850 °K	738°K
Brecha prohibida	0.1eV	2.2 eV (depende del tamaño)

En particular, los sistemas hechos de nanopartículas de óxidos de hierro son una clase importante de materiales magnéticos por sus propiedades ópticas, magnéticas, catalíticas, mecánicas, termodinámicas y eléctricas, encontrando un amplio rango de aplicaciones tecnológicas en diversas áreas de la ciencia, tales como, las biológicas y médicas, en donde actualmente la magnetita es muy utilizada en sistemas que son aplicados como parte de terapia contra el cáncer, agentes de contraste en resonancia magnética, liberación de fármacos, entre otros^{5,21,23,25,26}.

En años recientes otros sectores como la electrónica y la industria en general, han aunado en las investigaciones acerca de las nanopartículas de magnetita para diversas aplicaciones, tales como, grabación magnética de audio y video, almacenamiento de datos, pigmentos, amortiguadores controlables, transductores de torque, controladores de posición, ferrofluidos, microondas, dispositivos magneto-ópticos y una diversidad más de aplicaciones ^{21,27,28,29,30}.

Otro campo en particular que está innovándose en el uso de nanopartículas magnéticas, es el área ecológica, la cual busca aplicaciones que reduzcan la contaminación en sectores ambientales, sobre todo en la limpieza de aguas residuales mediante aplicaciones de catálisis, fotocátalisis y limpieza de siniestros de petróleos en el mar utilizando las nanopartículas de magnetita para su cometido ²⁹.

Por otro lado, las nanopartículas de magnetita suelen ser utilizadas también para la fabricación de películas delgadas, en donde a temperatura ambiente se utilizan en la construcción de diferentes dispositivos tales como la magnetoresistencias de túnel, magnetoresistencias gigantes y dispositivos de memoria de acceso aleatorio magnético. Es por ello, que investigadores han estudiado los efectos de los tamaños de partículas en la transmisión óptica a través del fluido de magnetita con referencia a campos magnéticos y longitudes de onda óptica incidentes, en el cual, ellos encontraron que la transmitancia incrementaba con el campo magnético cuando las partículas son pequeñas. Sin embargo, los investigadores no discutieron las características ópticas de las películas de magnetita sin un campo magnético ^{15,10}.

Es por eso que ahora, muchos de nuestros dispositivos modernos cuentan con materiales magnéticos, estos incluyen generadores eléctricos y transformadores, motores eléctricos, radio, TV, teléfonos, computadoras y componentes de sistemas de reproducción de sonido y video ¹³.

Claramente, la magnetita a escala nanométrica ofrece un gran potencial para la creación de tecnología novedosa en múltiples campos de estudio⁵. Sin embargo, estas también presentan sus desventajas al ser manejada de manera pura, es decir sin un recubrimiento estabilizador conocido como surfactante.

1.5. Estabilizador

La estabilidad de las nanopartículas es un tema importante para poner a prueba, debido a la amplia variedad de posibilidades para utilizarlos en la industria, la medicina y la protección ambiental, en donde, las variables de las condiciones físicas y químicas durante el proceso o almacenamiento pueden influir en las propiedades de los nanomateriales. De igual forma, el tipo de ambiente donde estas nanopartículas son incorporadas y las condiciones en las que se

pueden encontrar, tales como: temperatura, niveles de radiación, sonicación o presiones, las cuales tienen una gran influencia en su modificación estructural y durabilidad. Todo esto, debido al hecho de que las nanopartículas son estructuras frecuentemente obtenidas artificialmente y sujetas a cambios de estados de energía más bajas ³¹.

Un aspecto crucial en la preparación de las partículas magnéticas es el buscar un medio que aporte una adecuada estabilidad, debido a que si las nanopartículas consistieran únicamente del centro magnético, estas se oxidarían rápidamente al interactuar en un medio acuoso o en el ambiente mismo, lo cual lo inutilizaría para aplicaciones de interés. Otro problema que presentan este tipo de nanopartículas es el incremento de tamaño, por consecuencia de las aglomeraciones que presentan entre ellas mismas, debido a la alta energía superficial de las fuerzas atractivas de Van der Waals y dipolares magnéticas. Por tales motivos, la estabilidad debe llevarse a cabo en este tipo de nanopartículas, la cual se logra por medio de la modificación de la superficie con un surfactante adsorbido en la superficie de la partícula compuesta (núcleo-coraza), para crear una repulsión entrópica capaz de vencer las fuerzas de Van der Waals y la dipolar magnética, así como evitar la oxidación de las mismas ^{32,7,33}.

Recientemente, varios métodos han sido desarrollados para prevenir la agregación de las nanopartículas magnéticas, debido a que tienden a agregarse durante el proceso de preparación. Tal es el caso de las nanopartículas de magnetita, en donde estas son termodinámicamente inestables y en ausencia de recubrimientos tienden a cambiar su composición, aparte de mostrar superficies hidrofóbicas que facilitan la formación de los aglomerados entre ellas dando lugar a agregados de gran tamaño, aunque tengan propiedades superparamagnéticas ^{8,32,34}.

En consecuencia, varios investigadores han recubierto nanopartículas de magnetita, con diversos tipos de estabilizadores, en donde, la manera para discrepar en cuál de estos emplear depende de la aplicación de interés. Por lo tanto, los posibles estabilizadores pueden ser inorgánicos, monoméricos, polímeros, procesos Stober ⁸.

El control del tamaño de las nanopartículas de magnetita es importante sin importar el tipo de aplicación en donde estas se implementen, es por eso que ha habido reportes de métodos de estabilización utilizando como surfactantes orgánicos ácido oleico y oleilamina en el control de la nucleación del crecimiento de las nanopartículas magnéticas ³⁵.

Actualmente, varios investigadores han descrito positivamente la modificación de nanopartículas de magnetita mediante recubrimientos inorgánicos con metales de oro o plata, en donde tales partículas son conocidas por sus propiedades antibacterial, muy importante en áreas como la biomedicina por la biocompatibilidad que poseen las nanopartículas de magnetita³¹. De la misma forma otros estudiosos estabilizan las nanopartículas de magnetita, mediante el uso de polietilenimina como surfactante, el cual es un polímero catiónico generalmente forma complejos catiónicos que interactúan con recubrimiento de las nanopartículas de magnetita otorgándole estabilidad y biocompatibilidad, la cual actúa como una esponja de protones en cualquier pH¹⁹.

Entre los diferentes tipos de recubrimientos para la magnetita, entre los metales nobles y un material de polímero, la sílice como capa de recubrimiento no solo ayuda en la mejora de las ventajas de biocompatibilidad, sino también la hidrofobicidad, la propiedad dieléctrica, la estabilidad frente a la degradación y facilita la modificación de la superficie³⁶.

Sin embargo, a pesar de que los anteriores agentes de recubrimientos presentan buenas propiedades, la mayoría de las veces estos tienen precauciones ambientales las cuales limitan la aplicación práctica o también son caros para preparación a gran escala. Sin contar también que la trietanolamina presenta una fuerte quelación para los iones de Fe^{+2} y Fe^{3+} , presentes respectivamente en las nanopartículas de magnetita, en donde este surfactante limita la velocidad de nucleación del crecimiento de las nanopartículas de magnetita mediante la formación de ligandos con los cationes de hierro y al mismo tiempo evita la aglomeraciones de estas mismas³⁷.

Por tal motivo, el uso de la trietanolamina como surfactante para gobernar la calidad de las nanopartículas de magnetita es el óptimo, aparte de que este estabilizador se puede utilizar en métodos de síntesis para las nanopartículas de magnética, como es la síntesis por coprecipitación compleja, en donde también se aprovechan las ventajas de este.

También es importante resaltar que no solamente los surfactantes incluyen en la forma, tamaño y estructuras de las nanopartículas, sino que también en las propiedades de estas. Debido a que si la concentración es demasiado baja las nanopartículas tienden a agregarse. Por otra parte, si esta concentración es muy alta, la interacción de las nanopartículas con la surfactante puede afectar la superficie de los recubrimientos y por ende las propiedades magnéticas de las partículas⁷.

Por lo tanto, conocer el efecto de los recubrimientos sobre las propiedades magnéticas permite sintetizar materiales con mayor calidad de acuerdo a la aplicación deseada y conservar dichas propiedades por periodos más grandes de tiempo, sin la necesidad de cambiar el ambiente de almacenamiento de las mismas, como atmósfera no oxidante o libre de humedad. Lo que consecuentemente significa una reducción de gastos para su aplicación⁸.

1.6. Método de síntesis

La síntesis de nanopartículas magnéticas ha sido durante mucho tiempo de gran interés en diversas áreas científicas y tecnológicas, como son las anteriormente mencionadas (electrónica, biología, ecológicas, entre otras) debido a sus potenciales aplicaciones en estas mismas. Es por ello, que la preparación de las nanopartículas magnéticas se clasifica en dos categorías, una de métodos físicos que consiste en la subdivisión de materiales en volumen, a la que también se le conoce como procedimiento de top-down, entre las técnicas físicas más comunes se encuentran, la deposición de vapor, la evaporación-condensación, la ablación laser y litografía. Estas técnicas generan nanopartículas magnéticas con un buen grado de cristalinidad, pero poseen la desventaja de ser muy costosas y tener un bajo rendimiento de producción. Mientras tanto, el otro proceso, es un método químico que consiste en el crecimiento de nanopartículas a partir de precursores moleculares, también conocido como proceso de bottom-up, en donde las técnicas químicas más utilizadas son la descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotermal y coprecipitación química, las cuales presentan la ventaja de que se obtienen nanopartículas que ya se encuentran dispersas en un medio líquido y no en un sustrato como en los métodos físicos^{13,17}.

La obtención de las nanopartículas con un tamaño controlado, morfología y composición es el principal reto para todas las técnicas, Por tal motivo, en la tabla 1.6 se observan algunos de los métodos de síntesis más comúnmente utilizados.

Tabla 1.4. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas, aleaciones y óxidos de hierro⁶.

Método	Descripción	Ventajas	Desventajas
Descomposición en medio orgánico	Consiste en la descomposición de precursores orgánicos de los metales a elevadas temperaturas que se lleva a cabo en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición y en presencia de surfactantes	<ul style="list-style-type: none"> • Partículas muy uniformes • Partículas estables en medio orgánico • Tamaños 4-30 nm 	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminación • Pequeñas cantidades de producto • A veces no compatible con matrices
Coprecipitación simple y compleja	Consiste en la adición de una disolución de sal de Fe ²⁺ y Fe ³⁺ sobre agua, también puede utilizarse un estabilizador durante la reacción	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad • Bajo costo • Escalabilidad • Tamaños 2-15 nm • No usa precursores complejos • Temperaturas ≤100°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Muchas variables • Presencia de agua • Incompatibilidad con polímeros
Spray pirolisis	Se basa en la descomposición de pequeñas gotas de aerosol generado por un ultrasonido. El aerosol es transportado por un gas portador al interior de un horno tubular horizontal	<ul style="list-style-type: none"> • Alta homogeneidad en composición • Adecuadas para incorporación a polímeros 	<ul style="list-style-type: none"> • Morfología variable • Tamaños 6-60 nm
Sol-gel	Procedimiento de síntesis en húmedo que parte de una dispersión coloidal de los precursores, a partir de reacciones de hidrolisis y condensación se obtiene un gel con alto contenido de solvente que tiene que ser eliminado durante la etapa posterior de secado	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad • Bajas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere una etapa adicional de tratamiento térmico a altas temperaturas para permitir la cristalización
Microemulsión	Consiste en la dispersión y estabilización con surfactantes de pequeñas gotas de agua de tamaños nanométricos en aceite. Estas gotas de agua actúan como microreactores donde tienen lugar las reacciones de síntesis para la producción de partículas	<ul style="list-style-type: none"> • Se evita la formación de agregados 	<ul style="list-style-type: none"> • Tamaño y morfología poco uniformes • Dificultad de escalado
Ablación laser	El metal objetivo se posiciona en el fondo de un recipiente, se adiciona una solución orgánica y se irradia el metal con un haz de laser produciendo las partículas	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicidad • Tamaños 5-35 nm 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja uniformidad en composición química • Costo alto

Sin embargo, conforme el tiempo va transcurriendo los métodos de fabricación de las nanopartículas han logrado avances importantes en la síntesis química de nanopartículas magnéticas monodispersas de metales, aleaciones y óxidos ¹⁸. La ruta de solución química frecuentemente proporciona el mejor método para la producción de nanopartículas, debido a que es un método que presenta mejor homogeneidad en el diseño de los materiales a nivel molecular, menor costo efectivo en la producción en grandes cantidades, control de tamaño de partículas y su distribución, permite de igual forma un control del tamaño de aglomerados a través de la manipulación de parámetros que determinan la nucleación, crecimiento y coalescencia. La síntesis de partículas en solución ocurre por reacción química formando un núcleo estable con subsecuente crecimiento de partícula, en soluciones supersaturadas donde se involucran agentes de precipitación, reductores y oxidantes ⁸.

En el sintetizado químicamente de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita presentan muchas características atractivas, incluyendo su facilidad de síntesis, estabilidad química y alta capacidad de dispersión en diversos disolventes ³⁵. En donde, varios grupos de investigación han trabajado para sintetizar nanoesferas de magnetita, nanocubos, nanoagujas y partículas de nanoporos ³⁸.

Hoy en día, en la literatura se han encontrado diversas rutas para la estabilidad y el control de la dispersión en el tamaño de partícula, en los que destacan los métodos de sol-gel y coprecipitación, donde cada uno de ellos se caracteriza por utilizar surfactantes orgánicos, logrando el control de las dimensiones y morfologías nanoestructuradas ³⁹. Sin embargo, a pesar de que ambos métodos (coprecipitación y sol-gel) son procesos simples, de confianza y de bajo costo, es necesario un método síntesis a gran escala de nanopartículas, si estos se desean incorporar en un nivel industrial. Por lo tanto, los métodos de coprecipitación son los procesos más simples de sinterización de magnetita y otras nanopartículas de hierro, desde sales férricas y ferrosas, tales como, nitratos, cloros, sulfatos y percloratos ³⁸.

1.6.1. Método de coprecipitación simple

El método de coprecipitación consiste en la precipitación de sales de hierro divalente y trivalente en un medio alcalino, manteniendo una relación molar de 1:2, utilizando hidróxido de amonio, amonía o alguna otra solución alcalina para incrementar la reacción del pH que es requerida para la formación de la magnetita. Comúnmente la adición de una solución alcalina a la solución de hierro divalente y trivalente se realiza lentamente o de manera rápida, bajo agitación usando un agitador magnético. La solución inicial de los cationes de hierro divalente y trivalente tiene un pH ácido y después del agregado de la solución alcalina un precipitado negro es formado, el cual indica que la reacción ha sido completada ²⁴.

Para la obtención de nanopartículas de magnetita, la mayoría de los investigadores en el sector industrial han utilizado el método de coprecipitación simple, el cual permite obtener nanopartículas a bajo costo, fácilmente escalables, reproducibles y amigables al ambiente, lo cual es indispensable en este tipo de áreas. El método de coprecipitación permite la obtención de nanopartículas mediante una preparación simple y con mejor respuesta a la presencia de un campo magnético ^{13,40}.

Mientras tanto, otros estudiosos han preferido y elegido la coprecipitación como técnica para la obtención de las nanopartículas de magnetita, debido a que esta permite obtener las nanopartículas en agua de manera sencilla y con un alto rendimiento, lo cual beneficia y facilita la posterior caracterización. También, gracias a las ventajas que esta técnica ofrece, en las cuales se puede variar las condiciones de síntesis, como son el pH, los tipos de reactivos iniciales y temperaturas de reacción, con el propósito de optimizar las características de las nanopartículas de magnetita ¹⁷.

En áreas como las biológicas y médicas el uso de nanopartículas de magnetita ha sido muy estudiado por sus diversas propiedades y en donde el tamaño de las partículas es de suma importancia en estos campos, es ahí donde el método de coprecipitación para la fabricación de nanopartículas de magnetita ha sido la mejor respuesta hasta el momento, debido a que se han obtenido con éxito partículas de magnetita ultra pequeñas, desde 2 hasta 4 nm con de manera económica y no toxica ⁹.

Sin embargo, para la ruta de coprecipitación clásica, la distribución del tamaño de partículas son difíciles de ser optimizado debido a la complejidad de controlar la

nucleación, el crecimiento ilimitado de las nanopartículas después de la nucleación y las reacciones de hidrólisis complicados de los precursores de hierro³⁷. Debido a esto, cuando la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento, el sistema se compone de muchas partículas muy chicas. Por el contrario, si la velocidad de nucleación es mucho menor que la velocidad de crecimiento, se forman pocas partículas de gran tamaño, tal como se observa en la figura 1.7. Así, un pequeño cambio de cualquiera de las variables que controlan las etapas de nucleación y crecimiento puede alterar la naturaleza (morfología, composición química) de las partículas del óxido¹⁹. Sin contar también con el hecho de que las nanopartículas de magnetita tienden a agregarse sino son estabilizadas con un surfactante. Por lo tanto, el crecimiento mediante semilla tiende a generar una amplia distribución de tamaños debido a la generación de nucleaciones en cada paso de crecimiento de la reacción.

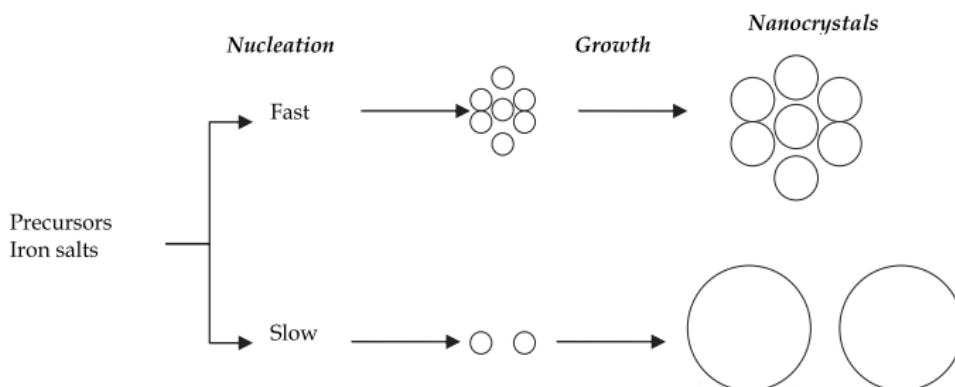


Figura 1.1. Representación esquemática de la cinética nucleación y crecimiento.

Hoy en día, se ha examinado el efecto de la formación de complejos entre iones metálicos y ligandos. En donde la complejación es eficaz para suprimir la nucleación y el suministro de iones metálicos lentamente al crecimiento. Con el fin de formar el complejo de manera eficiente, en donde, las sales metálicas se disuelven preferiblemente y se hacen reaccionar en una cantidad en exceso de ligandos sin necesidad de utilizar disolventes convencionales³⁵.

Por lo tanto, algunos avances en la síntesis de cristales de magnetita se centran en las nanopartículas estabilizadas para impedir la aglomeración e inducir la funcionalidad química

mediante agentes de recubrimiento, tales como surfactantes o limitaciones de ligandos con algunos grupos funcionales específicos, donde se han utilizado para estabilizar y modificar los nanocristales de magnetita. Sin embargo, la mayoría de los agentes de recubrimiento tienen preocupaciones ambientales, limitan la aplicación práctica o son caros para preparación a gran escala ³⁷.

Por tal motivo, un grupo de investigadores desarrolló una forma simple y económica para preparar nanocristales de magnetita de alta calidad. En el cual, presentaron una novedosa y compleja ruta coprecipitación usando trietanolamina [$N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, TEA] como ligandos para regular la calidad de los nanocristales de magnetita, mediante una fuerte quelación de las sales de hierro ³⁷.

A pesar de que las nanopartículas de magnetita presentan por sí solas unas atractivas propiedades, últimamente el desarrollo de los materiales nanocompositos utilizando como fase dispersa nanopartículas magnéticas, de diferentes fases de hierro y matrices, han sido tema de numerosas publicaciones, debido a sus amplias aplicaciones en el área médica y electrónica ³⁹. En donde, la implementación magnetita embebida dentro de una matriz ha sido un tema de investigación, en particular utilizan materiales como el dióxido de silicio.

1.7. Dióxido de Silicio

Muchos materiales contienen estructuras de silicatos con átomos de silicio y oxígeno enlazados entre sí en varias disposiciones, debido a que, el silicio y el oxígeno son los dos elementos más abundantes encontrados en la corteza terrestre. Estos materiales en ingeniería, son muy requeridos por su bajo precio, disponibilidad y por sus propiedades especiales.

Las estructuras de silicatos son particularmente importantes para materiales de construcción en ingeniería: vidrios, cemento, ladrillos y muchos materiales aislantes eléctricos.

El conjunto básico de construcción de los silicatos es el tetraedro (SiO_4), como se observa en la figura 1.2. El enlace Si-O en la estructura SiO_4 es aproximadamente 50% covalente y 50% iónico.

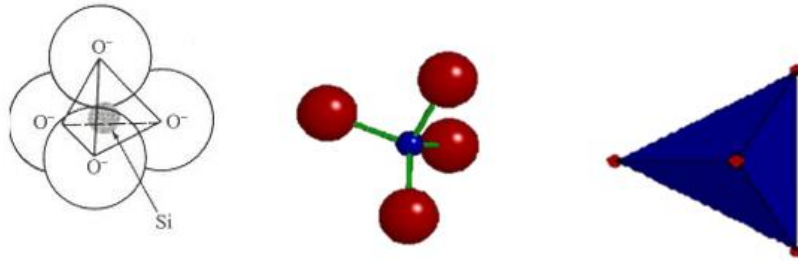


Figura 1.2. Estructura de los silicatos (SiO_4).

Cuando todos los vértices del tetraedro SiO_4 comparten átomos de oxígeno se forma una red de SiO_2 llamada sílice, como se observa en la figura 1.3.

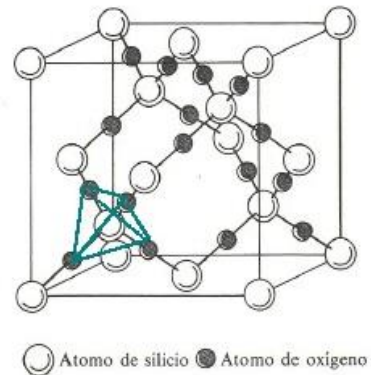


Figura 1.3. Estructura del SiO_2 .

La sílice cristalina existe en tres básicas formas polimorfas las cuales son el cuarzo, tridimita y cristobalita, que corresponden a las diferentes maneras en las cuales pueden disponerse los tetraedros de silicatos con todos los vértices compartidos, aunque raramente se puede encontrar en forma amorfa. El dióxido de silicio puede ser producido además sintéticamente, mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor, en el cual podemos obtener sílice, la cual mediante un proceso húmedo, nos da como producto final sílice precipitada, gel de sílice, o sílice hidratada. Por otro lado, la sílice es producida esencialmente en estado anhidro, mientras que los productos del proceso húmedo se obtienen como hidratos o contienen agua absorbida en superficie.

1.8. Método de sol-gel

El método sol-gel se ha desarrollado desde hace más de 40 años como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas. Inicialmente mediante el proceso sol-gel se producían sólidos, vidrios, fibras ópticas, objetos grandes como espejos o lentes formados con precisión a baja temperatura, siendo esto su mayor ventaja comparado con los métodos de obtención tradicionales. El proceso sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base en óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico ⁴¹.

El proceso de sol-gel ha demostrado ampliamente ser una ruta muy flexible para la fabricación de una gran variedad de materiales fotónicos en varias configuraciones, tales como: monolitos, recubrimientos, fibras y películas para aplicaciones de dispositivos ópticos².

Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe de manera conceptual y esquemática la metodología empleada en el desarrollo experimental del presente trabajo. En la tabla 2.1, 2.2 y 2.3 se muestran los reactivos y equipos que se utilizaron para la síntesis de partículas de magnetita por el método de coprecipitación, de igual manera para el método de coprecipitación compleja y finalmente para la fabricación de películas delgadas empleando el método de sol-gel para la síntesis de la matriz de óxido de silicio con nanopartículas de magnetita embebidas en ella, respectivamente cada uno.

2.1. Materiales y equipos

Tabla 2.1. Reactivos y equipos empleados en la síntesis por el método de coprecipitación.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloruro férrico hexahidratado
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloruro ferroso tetrahidratado
NH_4OH	Hidróxido de amonio
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Deionizada}} 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$	Agua deionizada
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} 96\%$	Alcohol etílico
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$	Polietilenimina
Lab-Stirrer LT400	Agitador mecánico
Hotplate-Stirrer VWR	Placa térmica y agitador magnético
Vasos de precipitado	Recipientes

Tabla 2.2. Reactivos y equipos empleados en la síntesis por el método de coprecipitación compleja.

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloruro férrico hexahidratado
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloruro ferroso tetrahidratado
NaOH	Hidróxido de sodio
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Deionizada}} 18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$	Agua deionizada
$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	Trietanolamina
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} 96\%$	Alcohol etílico
Hotplate-Stirrer VWR	Placa térmica y agitador magnético
Horno Carbolite PF60	Horno térmico
Vasos de precipitado	Recipientes

Tabla 2.3. Reactivos y equipos empleados en la síntesis de dióxido de silicio por el método de sol-gel para películas delgas.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Alcohol etílico absoluto anhidrido
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Tetraetilortosilicato
$\text{H}_2\text{O}_{\text{Deionizada}} 18.3 \text{ M}\Omega\text{cm}$	Agua deionizada
HCL 10%	Ácido clorhídrico
Fe_3O_4	Partículas de magnetita
Obleas de silicio tipo p	Sustrato de deposito
Hotplate-Stirrer VWR	Placa térmica y agitador magnético
Dip-Coater PTL-MMO1	Equipo de recubrimiento por inmersión
Horno Carbolite PF60	Horno térmico
Ultrasonicador Branson 3510	Baño ultrasónico
Vasos de Precipitado	Recipientes
Micropipeta 1 ml	Depósito de magnetita

2.2. Método de coprecipitación

Para la obtención de las partículas de magnetita, se realizaron dos tipos diferentes de síntesis, la primera, es un proceso denominado síntesis por el método de coprecipitación, el cual está basado en la metodología reportada por Jaime Ibarra y colaboradores ⁴², con una modificación en los precursores propuestos por ellos, y utilizando los planteados por Taebin Ahn y colaboradores ⁴⁰. Para ello se emplearon cloruros de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como precursores, manteniendo una relación de 2:1 respectivamente, con concentraciones molares de 60 mmol (3.24 gr) de cloruro férrico hexahidratado y 30 mmol (1.976 gr) de cloruro ferroso tetrahidratado en 100 ml de agua deionizada (18.3 M Ω cm). El proceso de síntesis de esta solución es llevado a cabo mediante agitación mecánica durante un periodo de tiempo de 10 minutos a una temperatura de 80°C. Una vez finalizado este periodo de tiempo el hidróxido de amonio (7.5 ml) es agregado, el cual tiene la finalidad de propiciar un ambiente alcalino con un rango de pH apropiado (pH > 9) para lograr la hidroxilación y la condensación de los cationes en solución acuosa, para la posterior precipitación de la magnetita, después de haber sido agregado el hidróxido de amonio, se permite reaccionar por 30 minutos a la misma temperatura inicial (80°C). En esos tiempos de reacción estipulados, el color de la solución cambia de color desde un amarillo, pasando por un color vino hasta un negro brillante, indicando la formación de las partículas de magnetita, tal como se observa en la figura 2.2. Al finalizar el proceso y habiéndose formado las partículas de magnetita, éstas son separadas mediante un imán de neodimio y lavadas varias veces con agua deionizada, para posteriormente una parte de ellas ser secada a una temperatura de 50°C y la otra mantenida en solución, para sus respectivas caracterizaciones.

Mediante este método se realiza una nueva síntesis denotada como CMPEI-7, en esta se utiliza un surfactante como estabilizador, en este caso mediante un polímero conocido como polietilenimina (PEI), esto con el fin de evitar las aglomeraciones de las partículas de magnetita, debido a sus fuerzas electroestáticas y de Van der Waals que estas presentan. Para la síntesis se utilizaron los mismos precursores ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sin embargo, en diferentes concentraciones (1.5 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0.75 mmol de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) manteniendo la relación 2:1, respectivamente, disueltos en 70 ml de agua deionizada (18.3 M Ω cm), estas soluciones son mezcladas por agitación mecánica durante un periodo de

tiempo de 10 minutos a una temperatura de 80°C. Al haber transcurrido este tiempo, 1.2 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) es agregado junto con la 1.2 ml de polietilenimina (PEI), una vez agregados (hidróxido de amonio y la polietilenimina), se le permite a la solución reaccionar por un periodo de 30 minutos a una temperatura de 80°C. Al finalizar estos periodos de tiempo se observa la formación de las partículas de magnetita, como se observa en diagrama de flujo de la figura 2.4, y de igual manera para su formación la solución tiende a pasar por los colores anteriormente estipulados (amarillo, color vino y finalmente negro brillante), indicando la formación de las partículas de magnetita. Al finalizar el proceso y habiéndose formado las partículas de magnetita, están son lavadas varias veces con agua deionizada, para su posterior caracterización.

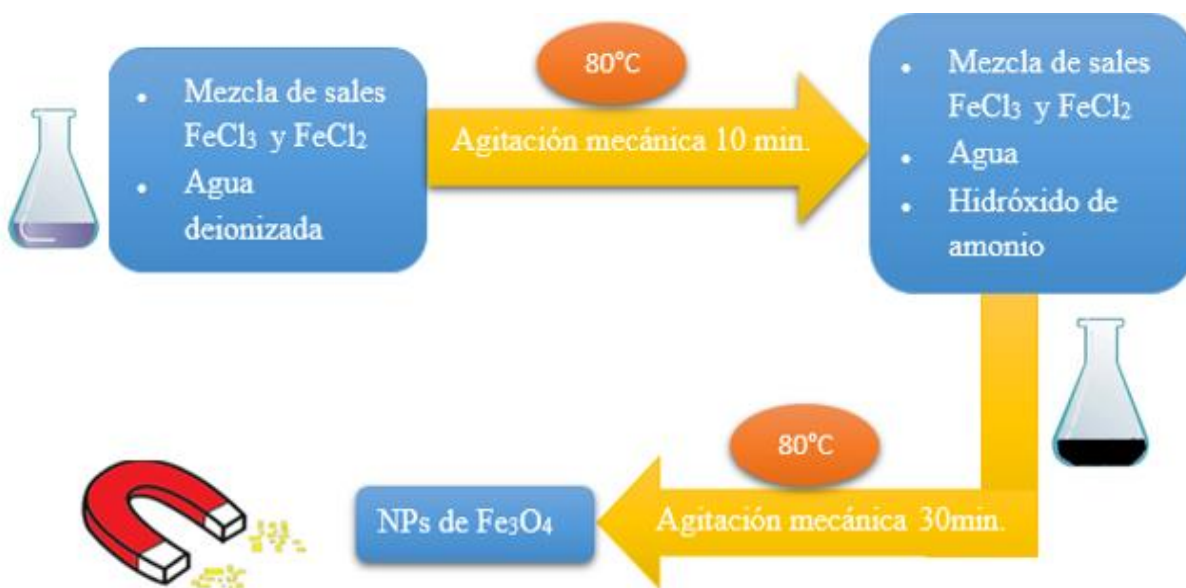


Figura 2.1. Diagrama de flujo del método de coprecipitación.

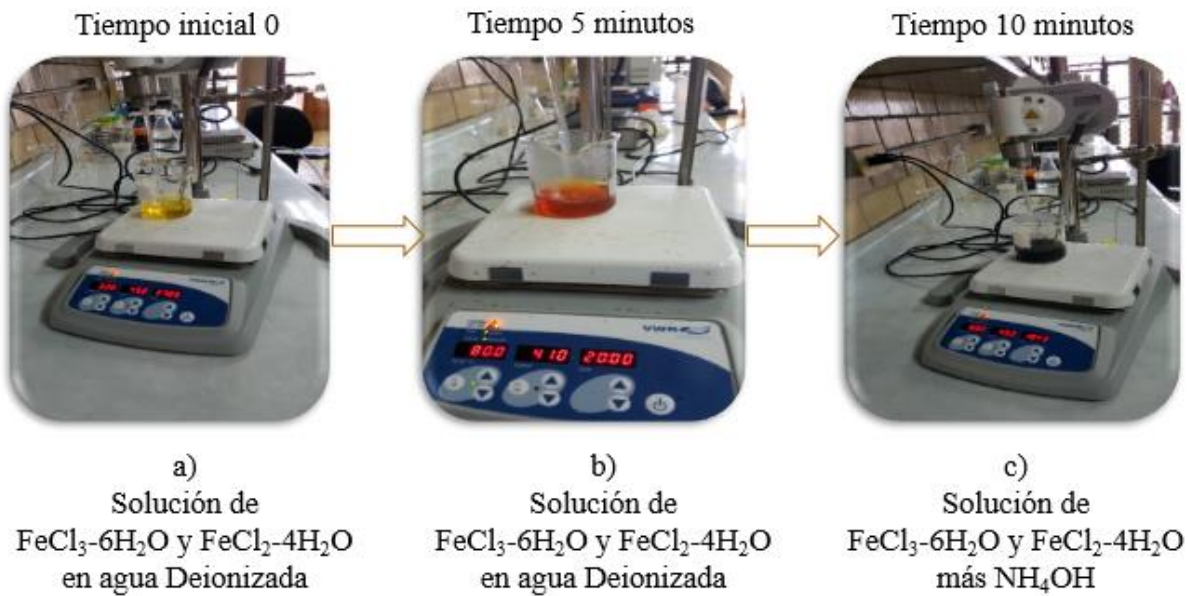


Figura 2.2. Desarrollo de la reacción.

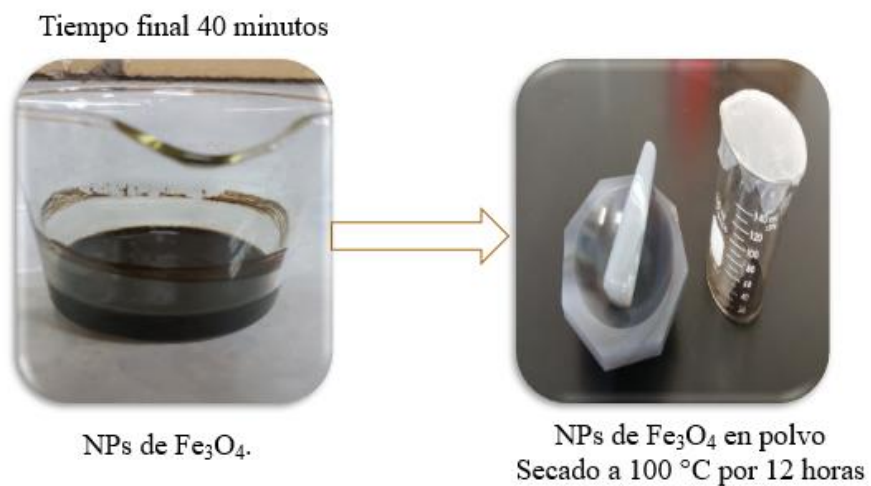


Figura 2.3. Partículas de magnetita en solución (derecha) y en polvo (izquierda).

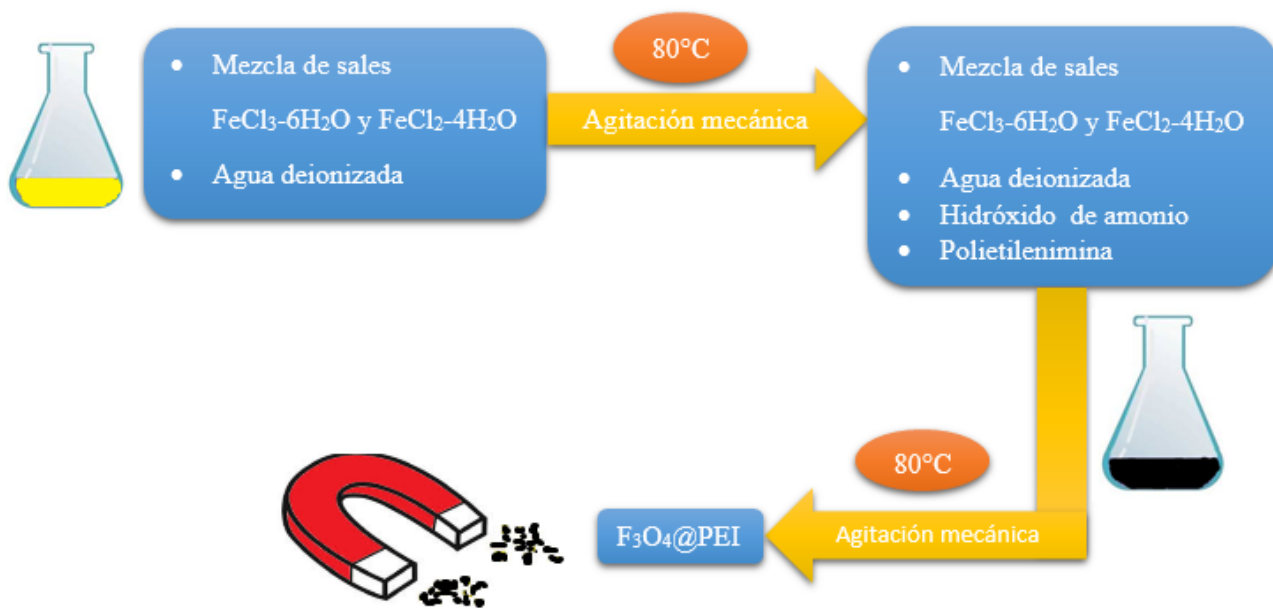


Figura 2.4. Diagrama de flujo del método de coprecipitación.

2.3. Método de coprecipitación compleja

El segundo proceso de síntesis para la obtención de partículas de magnetita es denominado como método de coprecipitación compleja, el cual es denotado como CMTEA-19 en este trabajo. Esta metodología está basada en la literatura reportada por Tian y colaboradores³⁷, con una variante en los precursores propuestos por ellos, y haciendo uso de los planteados por Taebin Ahn y colaboradores⁴⁰. En este método de coprecipitación compleja se emplearon cloruros de hierro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como precursores, con concentraciones de 1.5 mmol (0.4056 gr) de cloruro férrico hexahidratado y 0.75 mmol (0.15 gr) de cloruro ferroso tetrahidratado, estos disueltos en 20 ml de agua deionizada (18.3 M Ω cm) cada uno por separado y bajo agitación magnética. Posteriormente, a cada una de las soluciones de las sales de hierro se le agregó una solución de hidróxido de sodio con una concentración de 72 mmol (2.88 gr) en 10 ml de agua deionizada y 6 mmol (0.9 gr) de trietanolamina en 5 ml de

agua deionizada, en donde la solución de hidróxido de sodio es adicionada a la solución de cloruro férrico hexahidratado bajo una agitación magnética durante un periodo de tiempo de 5 minutos y la solución de trietanolamina es incorporada a la solución de cloruro ferroso tetrahidratado de igual manera bajo una agitación magnética en el mismo periodo de tiempo, en donde eventualmente las dos soluciones son mezcladas en un tiempo aproximado de 1 minuto bajo agitación magnética para la propiciación de la formación de la magnetita, así como se observa en el bosquejo de la figura 2.5 y en el diagrama de flujo de la figura 2.6.

Primeramente, en la solución de cloruro férrico e hidróxido de sodio se forman partículas coloidales de oxihidróxidos de hierro III (FeOOH), mediante la unión de los grupos OH proporcionados por el hidróxido de sodio a los cationes de Fe^{3+} , mientras tanto, en la solución de cloruro ferroso tetrahidratado y trietanolamina se forman ligandos entre los cationes de Fe^{2+} y los grupos OH de la trietanolamina, debido a electronegatividad que posee el oxígeno.

Una vez que se han formado los complejos (FeOOH y ligandos) estos son unidos al momento de mezclar las dos soluciones (cloruro férrico hexahidratado-hidróxido de sodio y cloruro ferroso tetrahidratado-trietanolamina), en donde la superficie de las partículas coloidales de FeOOH actúan como interfaces de plantillas blandas para aceptar los complejos ferroso de trietanolamina (Fe(II)TEA), mediante los grupos OH de las interfaces de los coloides y convertidos ahora en partículas coloidales intermedias de oxihidróxidos de hierro III con complejos ferrosos de trietanolamina ($\text{FeOOH@Fe(OH)}_2\text{@TEA}$).

Subsecuentemente, los coloides compuestos FeOOH-Fe(OH)_2 son convertidos a nanocristales de magnetita recubiertos con trietanolamina ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@TEA}$) a través de un proceso de crecimiento de cristales a una temperatura de 100 °C. Este proceso descrito anteriormente es observado en la figura 2.7.

Al finalizar el proceso y habiéndose formado las partículas de magnetita, éstas son separadas mediante un imán de neodimio y lavadas varias veces con agua deionizada, para posteriormente una parte de ellas ser secada a una temperatura de 70 °C durante 1 hora y la otra mantenida en solución, para sus respectivas caracterizaciones.

La gran diferencia entre utilizar esta ruta compleja en comparación con la convencional radica en que, mediante el método de coprecipitación convencional la distribución de tamaños de partículas son difíciles de ser optimizados debido a la complejidad de controlar la nucleación, el crecimiento ilimitado de las nanopartículas después de la nucleación y las reacciones de hidrólisis complicadas de los precursores de hierro, de igual manera en este método se utiliza un estabilizador (PEI) como surfactante para evitar este tipo de complicaciones, sin embargo esto propicia tamaños de partículas más grandes debido al tamaño de molécula utilizada. En contraste a este método convencional, surge el método de coprecipitación compleja, en donde al utilizar la trietanolamina como surfactante, esta tiene una fuerte quelación a los iones de Fe^{2+} y Fe^{3+} , esta puede limitar el ritmo de crecimiento de los nanocristales de magnetita. Al mismo tiempo las moléculas de trietanolamina tienen sus ramificaciones en las partículas coloidales, evitando eficientemente la aglomeración de numerosos nanocristales de magnetita y con una mejor calidad.

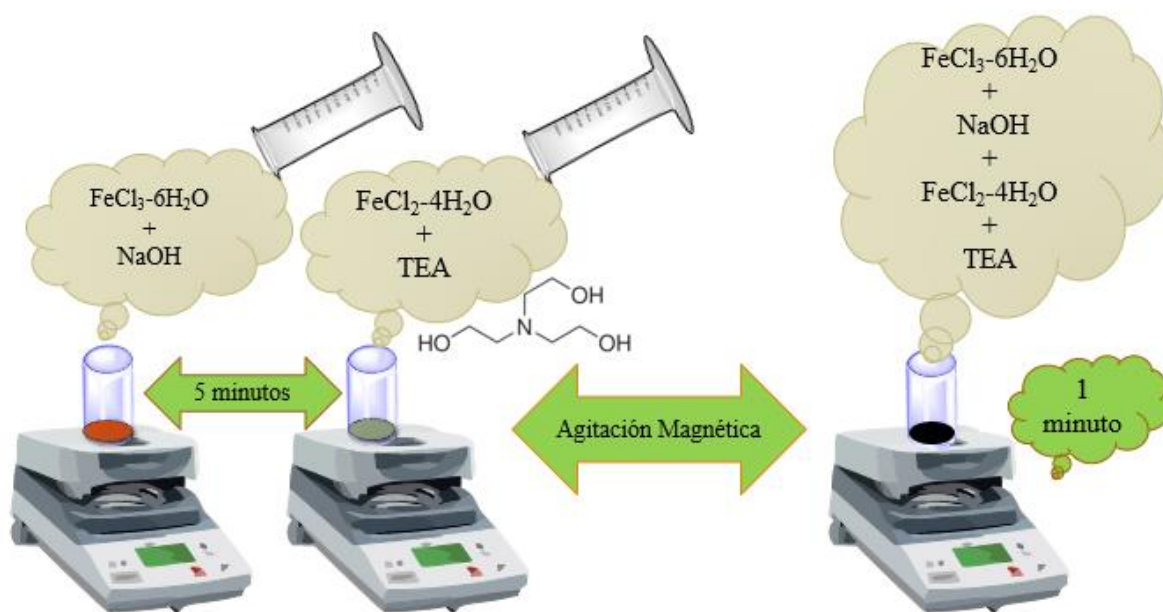


Figura 2.5. Método de coprecipitación compleja.

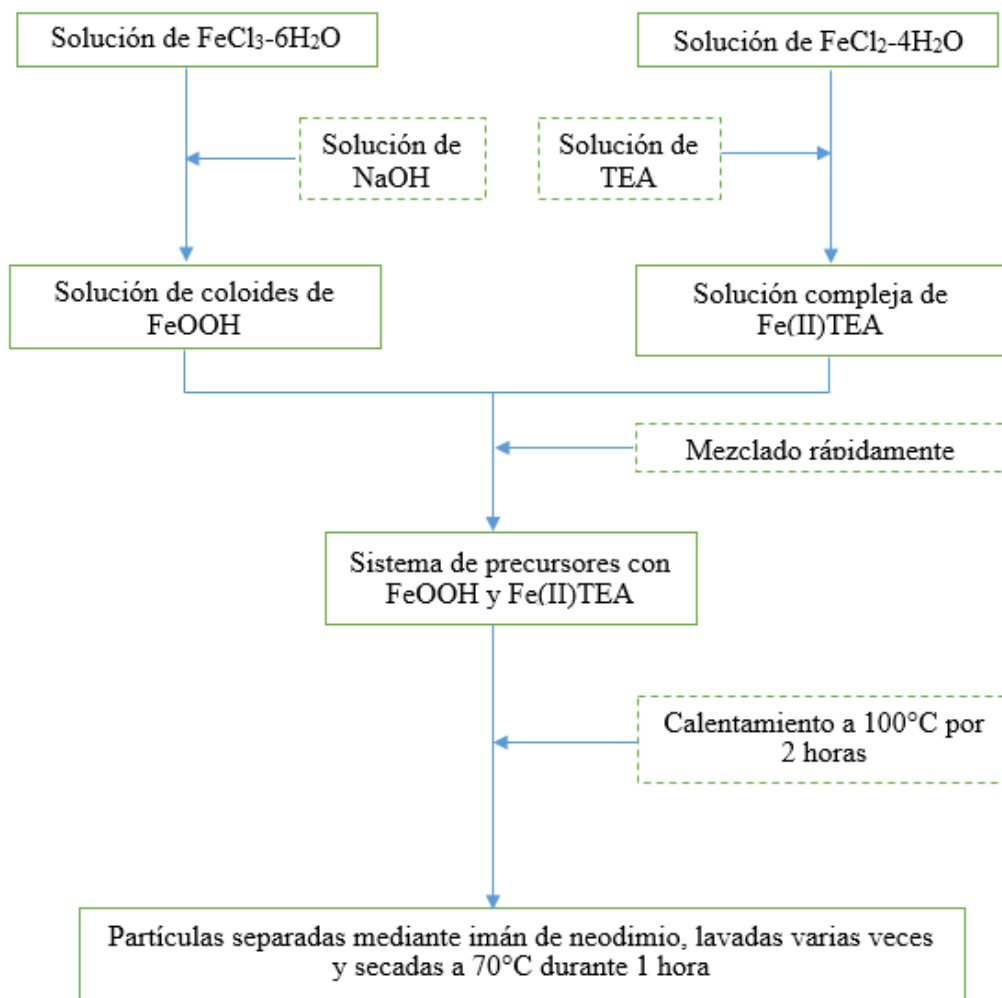


Figura 2.6. Diagrama de flujo del método de coprecipitación compleja ³⁷.



Figura 2.7. Representación esquemática del mecanismo de formación de los nanocristales de Fe_3O_4

37.

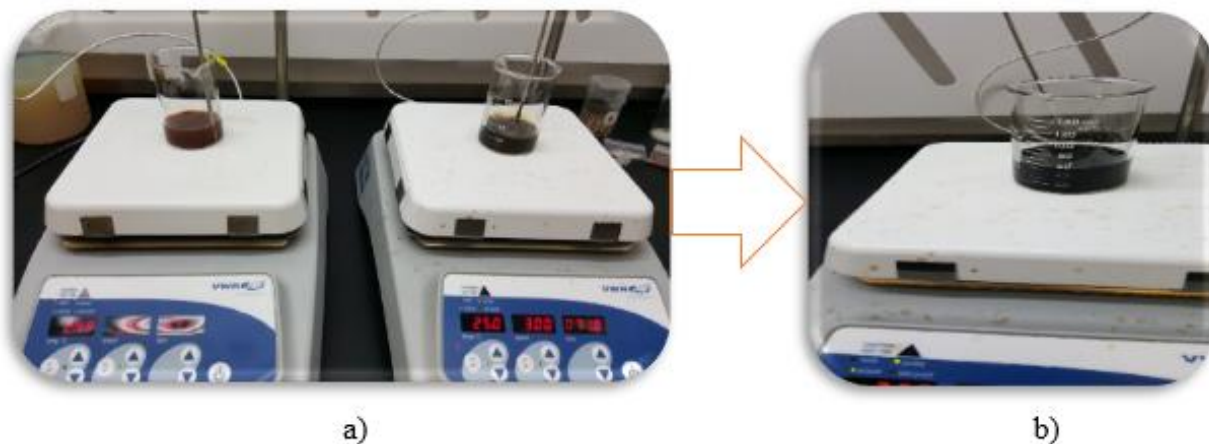


Figura 2.8. a) Solución de cloruro férrico hexahidratado y NaOH (izquierda) y solución de cloruro ferroso hexahidratado y TEA (derecha). b) Solución en formación de la magnetita.

2.4. Método de sol-gel

En esta sección se describe de manera breve y esquemática la síntesis para la fabricación de la matriz de dióxido de silicio por medio del método de sol-gel, el cual se puede apreciar en la figura 2.9 y con la finalidad de realizar estudios de fotoluminiscencia y termoluminiscencia, se fabricaron las películas delgadas de $\text{SiO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ mediante el equipo de dip-coater, observado en la figura 2.10, utilizando los precursores y equipo mencionados anteriormente en la tabla 2.3, las cantidades indicadas en la tabla 2.4 y las concentraciones de magnetita referidas en la tabla 2.5.

En esta síntesis se emplearon 10 ml de alcohol etílico absoluto anhidrido, 10 ml de tetraetilortosilicato, 9 ml de agua deionizada y 0.5 ml ácido clorhídrico, en donde en este proceso de sol-gel para la producción de silicatos se utilizó un alcóxido de silicio como precursor, en este caso tetraetilortosilicato, el cual es el alcóxido más ampliamente estudiado para la síntesis de SiO_2 , en el proceso de sol-gel se lleva a cabo la preparación del sol a partir de la hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos de tetraetilortosilicato, en donde esta hidrólisis ocurre cuando el tetraetilortosilicato y el agua se mezclan en un solvente común, en este caso el etanol etílico absoluto anhidrido, como se esquematiza en la siguiente reacción:



Se generan grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción, una vez que comienzan a aparecer los silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoles o silanol y un grupo etoxy, OC_2H_5 , para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa final se generan agua o etanol.

Las reacciones de hidrolisis y condensación ocurren en la presencia de un catalizador ácido, como es el ácido clorhídrico, el cual se encarga de acelerar la reacción mediante reacciones de sustitución biomoleculares nucleofílicas.

Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles, que con el tiempo estas partículas coloidales y especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales.

El depósito de las partículas de magnetita en la matriz de SiO_2 fue realizado mediante una micropipeta de 1 ml a diferentes concentraciones como se muestra en la tabla 2.5 y la solución fue homogenizada mediante el tratamiento de baño ultrasónico durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 25°C , para posteriormente esta solución ser empleada en la fabricación de películas delgadas de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizando como sustratos obleas de silicio cristalino tipo P de orientación (100) con una resistividad de 10-20 Ω/cm , mediante la técnica de recubrimiento por inmersión, dip-coating por sus siglas en inglés, tal como se observa en la figura 2.11.

Las obleas de silicio fueron divididas en pedazos cuadrados de tamaños aproximados de 4 cm^2 , limpiadas con alcohol etílico 96% y colocadas una por una en el sujetador del dip-coater para su correspondiente inmersión en la solución de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$, a una velocidad constante de inmersión y extracción de 200 mm/min. Este proceso se repitió cinco veces para cada una de las películas delgadas para obtener cinco capas de película sobre el sustrato de silicio y una vez obtenidas las cinco capas, las películas delgadas son tratadas térmicamente en un horno para su secado a una temperatura de 70°C durante un periodo de tiempo de 1 hora.

Una vez secadas las películas, estas fueron divididas a la mitad para ser tratadas térmicamente en un horno a 1000 °C durante 1 hora, para difundir las nanopartículas de magnetita en la matriz de dióxido de silicio, para consecuentemente estas ser caracterizadas mediante termoluminiscencia y fotoluminiscencia.

Tabla 2.4. Cantidades de volúmenes de los reactivos empleados en la síntesis de sol-gel.

Reactivos	Volumen ml
Alcohol etílico absoluto anhídrido	10
Tetraetilortosilicato	10
Agua deionizada	9
Ácido clorhídrico	0.5

Tabla 2.5. Concentraciones de NPs Fe₃O₄ utilizados para el dopaje en la matriz de SiO₂.

Porcentaje de Fe₃O₄ (%)	Volumen ml	Volumen adaptado ml
1	0.295	0.3
3	0.885	0.9
6	1.77	1.8
9	2.655	2.7
12	3.54	3.5

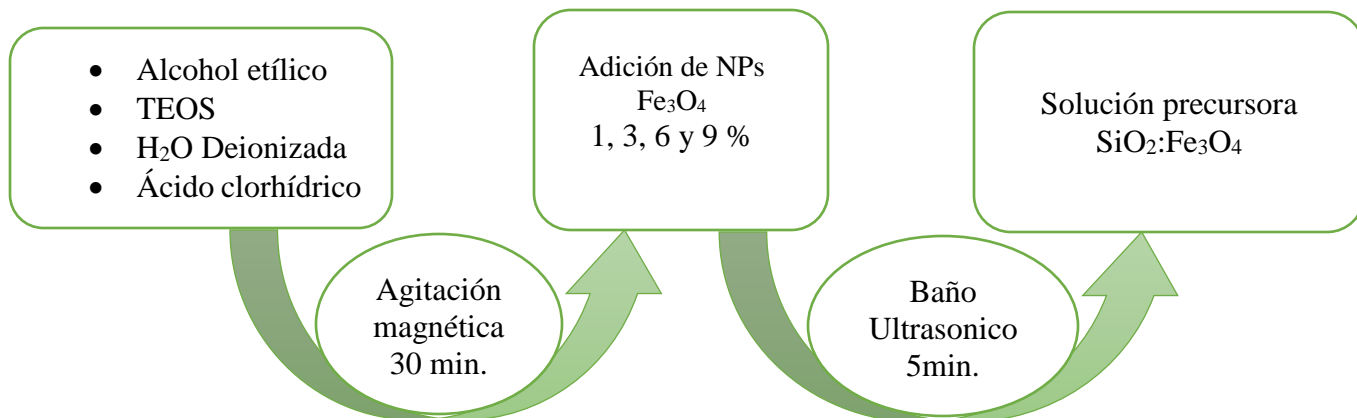


Figura 2.9. Diagrama esquemático de la síntesis para la fabricación de las películas delgadas de SiO₂:Fe₃O₄.



Figura 2.10. Dip-coater.

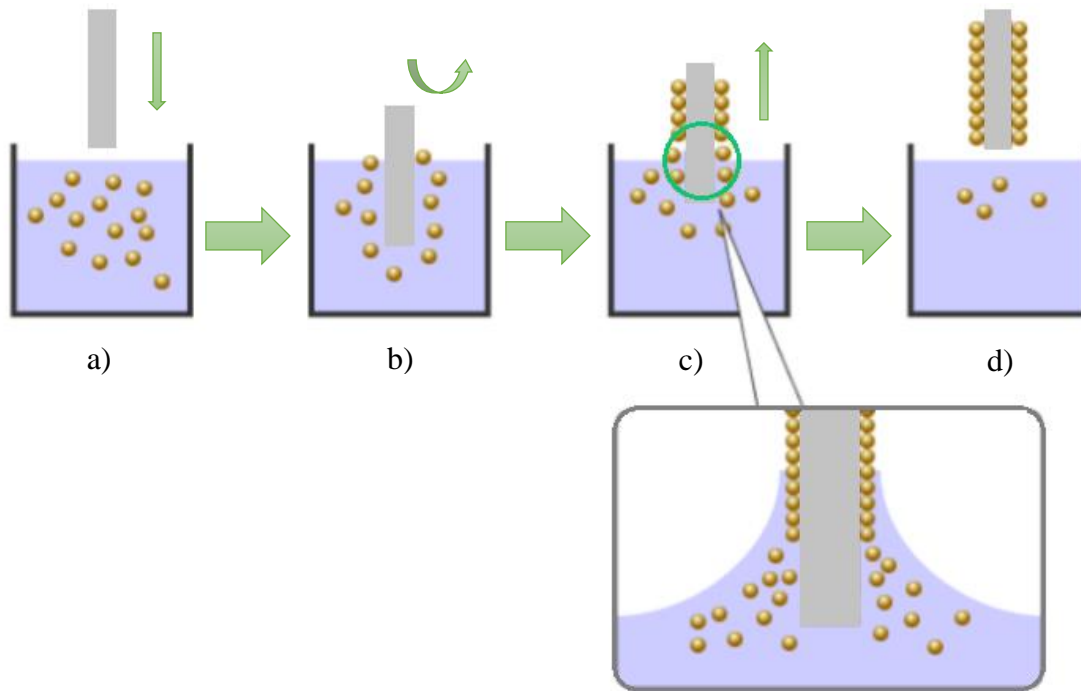


Figura 2.11. a) Inmersión, b) comienzo, c) deposición – drenado y d) Evaporación.

- Inmersión: el sustrato de silicio es metido dentro de la solución $\text{SiO}_2:\text{F}_3\text{O}_4$ a una velocidad constante de 200 mm/min.
- Comienzo: el sustrato ha permanecido en la solución por un lapso de tiempo y comienza a ser elevado a la misma velocidad constante.
- Deposición: la capa delgada se deposita en el sustrato silicio mientras es extraído de la solución.
- Drenado: el exceso de líquido drena de la superficie.
- Evaporación: el solvente se evapora del líquido formando la capa delgada, como el solvente es alcohol se volatiza y la evaporación da comienzo durante las etapas de deposición y drenaje.

a) Películas delgadas de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentraciones de a) 3 % y b) 6 % de Fe_3O_4 : a) sin tratamiento térmico (izquierda) y con tratamiento térmico a 1000 °C durante 1 hora (derecha) y b) sin tratamiento térmico (izquierda) y con tratamiento térmico 1000 °C durante 1 hora (derecha).

2.5. Técnicas de caracterización

En las áreas de investigación siempre se han estudiado los materiales para conocer sus propiedades y así valorar su utilidad en diversas aplicaciones. Esto con la ayuda de diferentes tipos de técnicas de caracterización, las cuales consisten en procesos científicos que son regidos por las leyes físicas y químicas, que han demostrado ser útiles para proporcionar información acerca de estos. Los estudios realizados al material son llevados a cabo mediante diversos equipos especializados para cada campo de investigación, dependiendo de la muestra y el tipo de análisis a realizar.

La información que ofrecen las técnicas de caracterización es amplia, entre las que encuentran la composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades eléctricas, mecánicas, ópticas, luminiscentes y entre otras.

En este trabajo se presentan las técnicas de caracterización que se utilizaron para el estudio de las partículas de Fe_3O_4 y películas delgadas de $\text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$, el estudio realizado en las partículas de magnetita fueron difracción de rayos x, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia fotoelectrónica de rayos x, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia Raman, dispersión dinámica de luz y espectroscopia de ultravioleta visible. Mientras tanto, para el estudio de películas delgadas de dióxido de silicio con magnetita embebida en ella, se realizaron las técnicas de fotoluminiscencia y termoluminiscencia.

2.5.1. Difracción de rayos x (DRX)

El método de difracción de rayos x en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química ⁴³.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos x sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación x y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos x incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica mágica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz ⁴³.

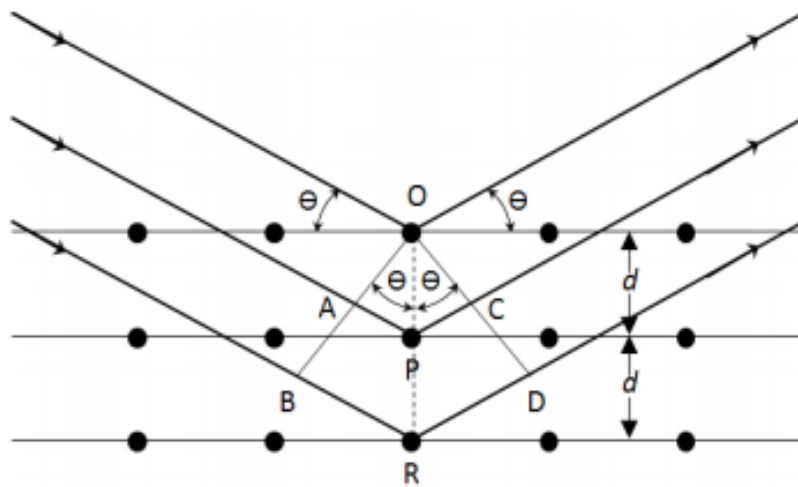


Figura 2.12. Interacción de los rayos x y la estructura cristalina de un material.

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos x son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la siguiente condición:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas. Por lo tanto los requisitos para la difracción de rayos x son:

1. El espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
2. Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Para la realización de los estudios de difracción de rayos x se obtuvieron los polvos de la muestra de magnetita en solución, mediante un horno CARBOLITE durante un lapso de tiempo de 2 horas a una temperatura de $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, en donde posteriormente se pulverizaron utilizando un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo, tal como se observa en la figura 2.13.



a)



b)

Figura 2.13. a) Horno CARBOLITE y b) Polvos de Fe_3O_4 .

Las muestras adecuadamente en polvo, fueron colocadas en una portamuestra que se ubica en forma horizontal donde está el goniómetro, el cual se está moviendo lentamente en el sistema de difracción de rayos x D8 BRUKER AXS, tal como se puede observar en la figura 2.14. El difractómetro consta de un detector móvil de rayos x que para cada ángulo 2θ registra la intensidad, permitiendo obtener el difractograma propio del material. Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utiliza el programa JADE, en donde utilizando los patrones de difracción contenidos en la base de datos PDF (Powder Diffraction File) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material.

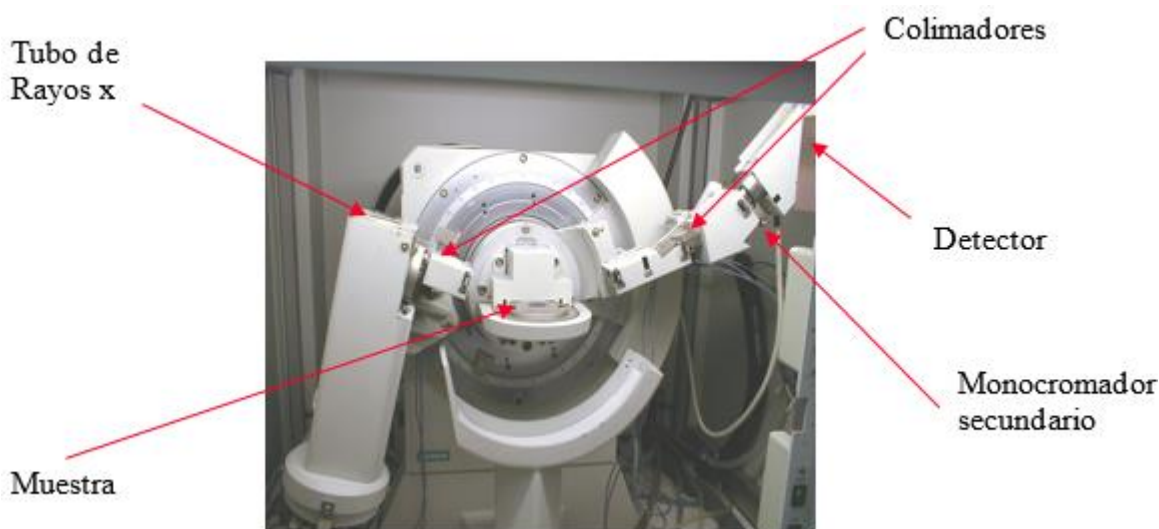


Figura 2.14. Sistema de difracción de rayos x D8 BRUKER AXS.

Los patrones de los polvos fueron realizados usando radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) en un difractómetro D8 Advance (Bruker), con un rango angular de 15 a $70^\circ/2\theta$ para la muestra (CMTEA-40), empleando para ello un paso de 0.02° .

2.5.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es un técnica analítica de gran utilidad en la identificación de grupos funcionales presentes en sustancias orgánicas e inorgánicas.

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados ⁴³.

Los espectros fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FTIR (modelo de espectros, Perkin-Elmer) equipado con un accesorio universal ATR (diamante de refección única). Las muestras fueron colocadas en un portamuestra y el espectro de transmitancia fue obtenido en el rango de 550- 4000cm⁻¹. El espectro IR fue colectado por triplicado con una resolución de espectral de 4 cm⁻¹ y analizada por software.

2.5.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de Scanning Electron Microscopy) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de sólidos inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica, topográfica y química de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å)⁴³.

El principio del sistema SEM consiste en que si se hace incidir sobre la muestra un haz de electrones finamente enfocado esté crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto, utilizando un haz de electrones que recorre la muestra en áreas seleccionadas. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden alcanzar la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios, los cuales se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra, estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV), por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar ⁴⁶. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica y morfológica de la muestra. De igual manera se producen electrones dispersados, los cuales aparecen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición química superficial de la muestra. Los electrones dispersados y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen y cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla y a medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta la imagen de la misma en el monitor.⁴⁶

2.5.4. Espectroscopía Raman

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares ⁴⁷.

El análisis mediante Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_o sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_o que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición química de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman ⁴⁷.

Las nuevas frecuencias, $+\nu_{int}$ y $-\nu_{int}$, son frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente ^{47,48}.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión de Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar las moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Cuando los fotones del haz incidente, con energía $h\nu_o$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesa pero una fracción son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente:

El fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón, la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá

del salto energético realizado por la molécula. En los cuales pueden distinguirse los siguientes casos:

1. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético, la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_o que el incidente, dando lugar a la dispersión de Rayleigh.
2. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta del incidente, se dice que el choque es inelástico (existe una transferencia de energía entre la molécula y el fotón), en este caso pueden darse dos fenómenos:
 - Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido al que tenía inicialmente, el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_o + \nu_{int}$ y se produce la dispersión de Raman Stokes.
 - Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en sus estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado, el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_o + \nu_{int}$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

En la figura 2.15 se observa un esquema de las tres formas de dispersión en un diagrama de energía.

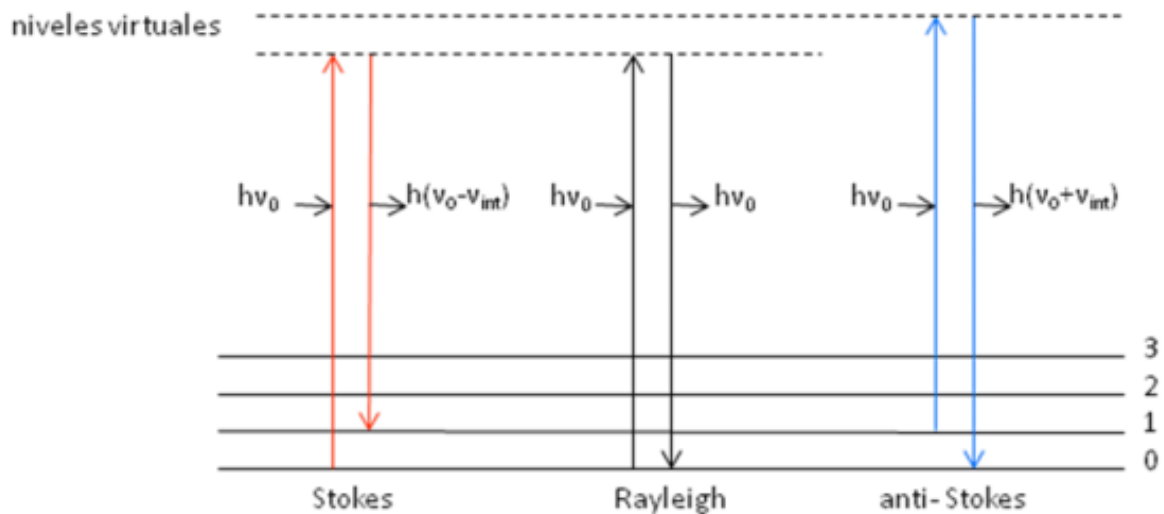


Figura 2.15. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética ⁴⁸.

Espectros Raman de NPs de magnetita se obtuvieron utilizando un Lab RAM HR visible solo espectrómetro equipado con un microscopio y Peltier enfriador detector CCD, y se utilizó una línea de láser de He-Ne 633 nm para la excitación. La potencia se ajustó utilizando un conjunto de filtros neutros. Alrededor de 5 ml de NPs de Fe_3O_4 se colocó con una pipeta en un recipiente de alúmina inmediatamente después de haber sido sintetizado. El rayo láser se centró en la superficie de fluido con el objetivo X50. El tiempo de adquisición fue de 20 s para todas las intensidades de excitación óptica. Esta vez fue elegido con el fin de minimizar la evaporación de la muestra. Las medidas Raman fueron a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica, y se analizaron usando software Lab Spec 5.

2.5.5. Dispersión dinámica de luz

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) es una herramienta muy útil para la determinación de tamaños de partículas, distribución de tamaños de macromoléculas, medidas precisas de coeficiente de difusión, dinámica de movimiento intramolecular y observar las interacciones de las moléculas a través del incremento del tamaño de las partículas formadas. Esta técnica se basa en la medición de las fluctuaciones dependientes

del tiempo en la intensidad de la luz dispersada por partículas bajo un movimiento browniano aleatorio ⁴⁴.

En donde la dispersión de la luz es el fenómeno mediante el cual la radiación electromagnética, al chocar con pequeñas partículas de tipo coloidal o incluso molecular, es desviada en su dirección de propagación, de forma aparentemente caótica, en cada uno de los núcleos de dispersión, por tener un índice de refracción diferente al del medio.⁴⁹. Las fluctuaciones dependientes del tiempo en la intensidad de la luz dispersada que se producen se analizan usando un autocorrelador el cual determina la función de la autocorrelación de la señal. La correlación de la señal, G , decaí en un ritmo exponencial que depende sobre la difusión de las partículas que se miden

$$G = \int_0^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt = B + Ae^{-2q^2D\tau}$$

Donde B es la línea base, A es la amplitud y D es el coeficiente de difusión translacional. El vector de dispersión q es definido por la siguiente ecuación, donde \tilde{n} es índice de refracción del solvente, λ_0 es la longitud de onda de vacío del láser y θ es el ángulo de dispersión.

$$q = \frac{4\pi\tilde{n}}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

La velocidad de este movimiento Browniano es medida y proporciona el coeficiente de difusión translacional D . Este coeficiente de difusión puede ser convertido en un diámetro hidrodinámico D_H usando la ecuación de Stokes-Einstein. Donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y η es la viscosidad dispersante.

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

El límite de tamaño inferior de la técnica de dispersión dinámica de luz depende de la cantidad del exceso de luz dispersada. Este exceso es la diferencia en la dispersión de la molécula o partícula siendo estudiada y el dispersante donde es preparada. Esto a su vez

depende de una serie de factores tales como los índices de refracción de la molécula y el dispersante, la concentración de la muestra, la potencia y longitud del láser utilizado, la sensibilidad del detector y la configuración óptica del instrumento ⁵⁰.

La distribución de tamaño de las NPs de Fe₃O₄ fue determinada mediante un análisis de DLS, utilizando un equipo Zetasizer- Nano ZS (Malvern Instrument, UK), con un láser rojo de longitud de onda $\lambda_0 = 633$ nm (He-Ne, 4.0 mW). Esta técnica permite una precisa y aceptable medida de la distribución de los diámetros hidrodinámicos de las partículas desde rango de 0.6 nm y 6 μ m. Las muestras fueron diluidas lo necesario y subsecuentemente colocadas en una celda de acrílico. Las medidas fueron inicializadas después atendiendo el equilibrio térmico a 25 °C y fueron medidas por triplicado. El número de corridas en cada medición fue determinado automáticamente por software.

2.5.6. Espectroscopía ultravioleta visible

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopía de fotones, que utiliza radiación electromagnética de las regiones visibles, ultravioleta cercano (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancias, cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y los 800 nm como se observa en la siguiente figura 2.16 ⁵¹.

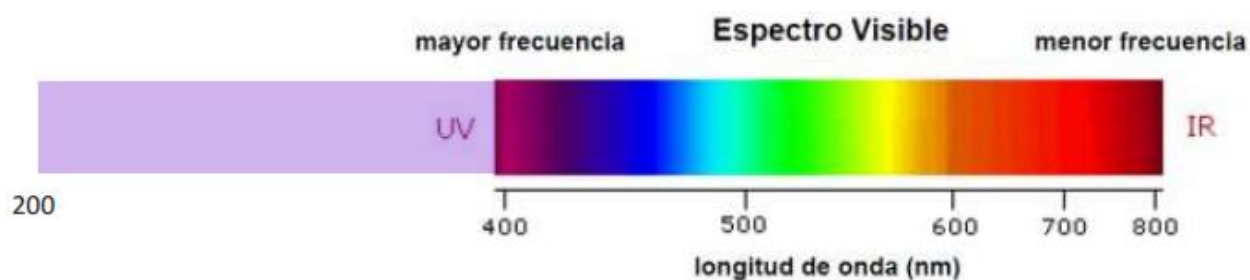


Figura 2.16. Espectro electromagnético ⁵².

Para que la radiación electromagnética incidente, interactúe con la materia tiene que tener una longitud de onda (λ) del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado, esa misma longitud de onda absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón de un nivel de energía inferior a uno superior, esta radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas entre los diferentes niveles, es decir promueve un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía las cuales pueden ser cuantificadas ⁵³, es por ello que la radiación de la región del ultravioleta nos permite obtener información de las transiciones electrónicas de las moléculas ⁵⁴. Las cuales se utilizan para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia.

La absorción de radiación ultravioleta o visible proviene de la excitación de los electrones enlazantes y como consecuencia de estas transiciones resultan las longitudes de onda de los picos en bandas de absorbancia, las cuales pueden correlacionarse con los tipos de enlaces que existen en las especies en estudio. Sin embargo, son más importantes las aplicaciones de la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible para la determinación cuantitativa de compuestos que contiene grupos absorbentes o también llamados cromóforos ⁵⁵.

Una descripción rigurosa de la espectroscopia de absorción U/V de los estados electrónicos requiere el uso de conceptos mecanocuánticos tales como la especificación de las moléculas mediante funciones de onda y el uso del momento dipolar que determina la probabilidad de transición entre estados electrónicos.

El primer aspecto a tener en cuenta es el de la comparación del tiempo característico de una transición electrónica con el tiempo característico de una vibración molecular. El principio de Franck-Condon establece que una transición electrónica ocurre tan rápidamente que durante dicha transición los núcleos son estáticos. Puesto que las vibraciones moleculares implican cambios en las distancias internucleares y estos no pueden ocurrir en la escala de tiempo de las transiciones electrónicas, esto indica que las transiciones electrónicas no se mezclan o están acompañadas de transiciones vibracionales ⁵⁵. El segundo principio a tomar en cuenta es el de la proporcionalidad entre la intensidad de la luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer. Esta ley nos permite relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio, en donde la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la

diferencia entre la radiación I_0 , que pasa a través de un material de espesor l y la disminución de intensidad de luz transmitida I_t . La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia y es proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente c ⁵⁶.

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc}$$

El factor de proporcionalidad ϵ , se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis. En donde se toma el logaritmo y se tiene la siguiente ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon lc$$

Donde $\log I_0/I_t$ se denomina absorbancia (A). Lo que indica que si se tiene una sustancia cualquiera, que absorbe en el rango ultravioleta visible y debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella ⁵⁴.

2.5.7. Espectroscopia de fotoluminiscencia

La luminiscencia es la emisión espontanea de la luz de los estados electrónicos excitados de sistemas físicos. Esta emisión es precedida por el proceso de excitación que puede ser producida por una variedad de agentes, en otras palabras si se consigue mediante la absorción de una partícula de luz (fotón) y esta tiene una energía mayor que la energía de banda prohibida, entonces este puede ser absorbido y con ello elevar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la brecha de energía prohibida. En este proceso

de la fotoexcitación, el electrón tiene generalmente un exceso de energía que pierde antes de venir a descansar en la energía más baja en la banda de conducción. En este punto el electrón finalmente vuelve a caer a la banda de valencia, a medida que cae hacia abajo la energía perdida es convertida de nuevo en un fotón luminiscente que se emite desde el material. Así la energía del fotón emitido es una medida directa de la energía de banda prohibida. A este proceso de la excitación de fotones seguido por emisión de fotones se denomina fotoluminiscencia ⁵⁷, así como se observa en la figura 2.17.

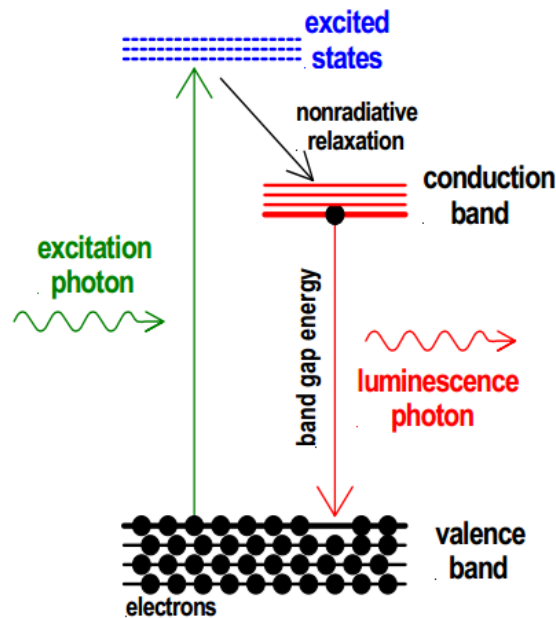


Figura 2.17. Proceso de fotoluminiscencia ⁵⁷.

La cual es una emisión espontánea de la luz desde un material bajo una excitación óptica y puede ser por lo tanto utilizada para proveer información detallada de los estados electrónicos discretos a partir de amplia variedad de defectos, los cuales son endémicos en los materiales semiconductores y procesos ópticos extrínsecos (transiciones internas que envuelven los defectos y sus niveles de energías) mediante la aplicación de una luz externa con energía $h\nu \geq E_g$, donde E_g denota la energía de banda prohibida y observando la reemisión de fotones ⁵⁸.

A partir de este proceso físico nace una técnica versátil conocida como espectroscopía de fotoluminiscencia, este método que permite el estudio de la dinámica de la luz en la materia es de un enfoque importante que permite para explorar las interacciones ópticas en semiconductores y dispositivos ópticos con el fin de hacer una idea de las propiedades del material ⁵⁹. La espectroscopia de fotoluminiscencia es una eficiente técnica de no contacto, no destructiva que permite sondear la estructura electrónica de los materiales, la cual requiere muy poca manipulación de la muestra ⁶⁰.

Los principales usos de la fotoluminiscencia son la de entender los mecanismos de recombinación, identificación de superficie, interface, así como la determinación de la banda prohibida, evaluación de la calidad del material, la detección de niveles de defectos e impurezas, el estudio de los estados profundos y procesos no radiativos ⁵⁸.

2.5.8. Termoluminiscencia

El fenómeno de la termoluminiscencia es la emisión de luz de un material aislante o un semiconductor después de una previa absorción de la energía excitante, procedente de un agente excitante como la luz UV, rayos x, rayos gamma, entre otros. Este fenómeno se conoce desde el año 1663, cuando Sir Robert Boyle informo a la Royal Society sobre “la emisión de luz procedente de un diamante en la oscuridad” y describió una luminiscencia del diamante cuando este estaba en contacto con su cuerpo en la oscuridad. Tres siglos más tarde, la primera ley de la termoluminiscencia establece que la termoluminiscencia de los minerales es aproximadamente proporcional a la dosis de irradiación a la que son expuestos ⁶¹.

La técnica de la termoluminiscencia es una herramienta útil principalmente aplicable para materiales aislantes y semiconductores con contenidos estructurales cristalinos y no para metálicos ⁶², en donde si el mismo mineral se recalentaba, no se emitía más luz y solo después de la aplicación de una nueva dosis de radiación la luz de nuevo puede ser emitida. Este proceso consiste en la emisión estimulada térmicamente de la luz de un aislante o un semiconductor después de la absorción previa de energía de la radiación ionizante. El cual puede ser entendido en términos del modelo de estructura de bandas de los aislantes ⁶¹. En

donde en un aislante puro hay dos bandas de energía relevantes, una banda de valencia casi completamente llena y una banda de conducción casi vacía. Las dos bandas de energía están separadas por una banda prohibida⁶¹, lo cual significa que entre esas dos bandas no hay niveles de energía electrónica. Las transiciones de los electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción son permitidas y estos producen electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia. La diferencia de energía entre las dos bandas es denotada como energía de banda prohibida E_g , de igual manera las imperfecciones en el cristal asociado con impurezas y defectos en la red pueden crear nuevos niveles de energía localizados en la banda prohibida (E_c y E_p), en donde estos niveles de energía poseen la concentración total de trampas con electrones (N) y concentraciones de trampas huecos ⁶¹.

La posición de los niveles de energía depende de la naturaleza de las imperfecciones o defectos y la matriz huésped, algunos de estos defectos son capaces de atrapar un electrón o un hueco y por lo tanto los centros se denominan como trampas de electrones o huecos, a los nuevos defectos se denominan electrones atrapados o centros de los huecos atrapados ⁶¹, como se observa en la figura 2.18.

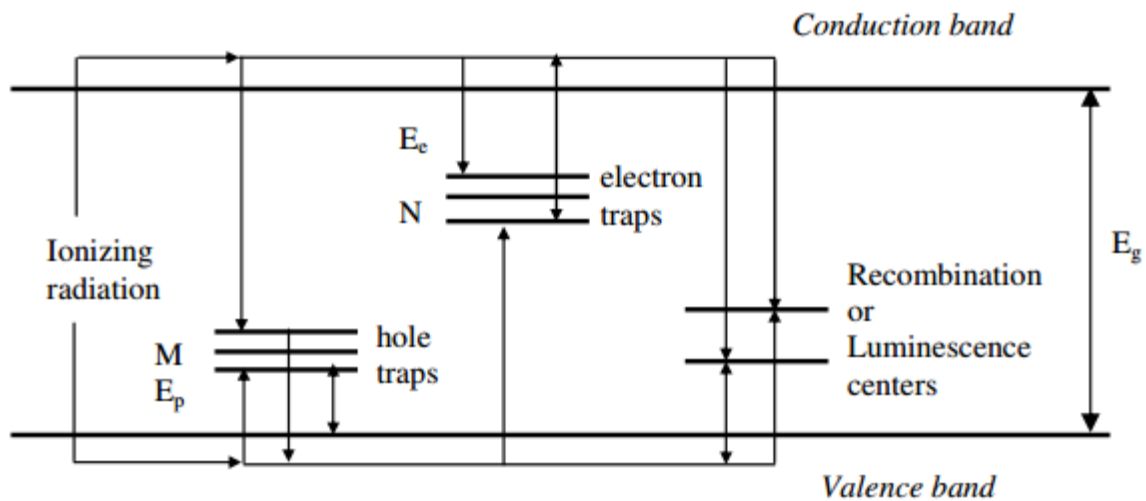


Figura 2.18. Representación del nivel de energía del proceso de termoluminiscencia, mostrando el proceso de llenado de los electrones y huecos trampas en el mecanismo, el cual es responsable de la luminiscencia térmica activa (TL) ⁶¹.

Estos portadores de carga viajan a través de la red cristalina hasta quedar atrapados en los defectos, trampas o volver a caer en la banda de valencia y se recombinan ya sea

radiativamente (fluorescencia) o ser capturados en los centros luminiscentes o de recombinación ⁶³, el cual es un anión de vacancia en la red cristalina después de que este ha atrapado un electrón. Cuando la concentración de centros luminiscentes o de recombinación es suficiente, el cristal absorbe la luz suficiente en un rango de frecuencia limitada y como resultado se colorea el cristal ⁶¹. Por lo tanto la luminiscencia se origina en los centros de defectos que son creados en la red cristalina como resultado de la exposición a la radiactividad natural, en donde la cantidad de luz emitida por la muestra es una medida de la dosis a la que se expusieron los materiales, esta liberación es inducida por la temperatura de la energía almacenada en la estructura reticular del cristal, después de la exposición interna y externa a largo plazo a la radiación nuclear a partir de fuentes naturales ⁶³.

La termoluminiscencia se acumula en el material con el tiempo dependiendo de la radiación expuesta y es emitida por el calentamiento. Donde la dosis D suministrada a la materia describe la probabilidad para un material a desarrollar termoluminiscencia y E la cantidad de energía depositada por la radiación dentro de un cuerpo de masa m ⁶².

$$D = \frac{E}{m}$$

Debido que el proceso de emisión de luz consiste en la liberación de algunas trampas en las diferentes energías, los entes móviles se liberan a diferentes temperaturas dando lugar un espectro en función de la temperatura, este espectro es característico de cada material llamado curva de brillo. Las cuales pueden ser obtenidas para un material que fue irradiado en varias dosis diferentes o que fueron precalentados a varias temperaturas. Usualmente la principal meta de las mediciones y análisis de estas curvas de brillo de la termoluminiscencia es la extracción de varios parámetros que pueden ser usados para describir el proceso de termoluminiscencia en el material. Estos parámetros son la energía de activación E para las trampas de termoluminiscencia, también llamadas trampas de fondo, los factores de frecuencia, el orden de la cinética de los procesos de termoluminiscencia, la captura de sección transversal para las trampas, los centros de recombinación, las concentraciones de esas trampas y centros ⁶⁴.

Capítulo 3. Resultados y discusiones

3.1. Dispersión dinámica de luz de las NPs Fe₃O₄

La medición de esta distribución de tamaños se realizó para tres tipos de muestras de las NPs de Fe₃O₄, una de ellas sin estar estabilizadas con ningún surfactante, denotada con el nombre de CM1 y las otras dos muestras de magnetita estabilizadas utilizando polietilenimina y trietanolamina, denotadas CMPEI-7 y CMTEA-40, respectivamente.

En el análisis del espectro observado en la figura 3.1 para la muestra CM1 indica una polidispersidad de tamaños desde el rango de 50 nm a 5 μ, en los cuales se encuentran poblaciones de partículas de tamaños 58 y 68 nm en pocas proporciones, en comparación de los grupos de familias de partículas con tamaños de 342, 396 y 459 nm, los cuales se encuentran en una mayor cantidad. Sin embargo, también se pueden observar tamaños de partículas de 5 μ, debido a que son agregados que se forman por la interacción de fuerzas electrostáticas y de Van der Waals, por motivos de no haber sido estabilizadas con un surfactante.

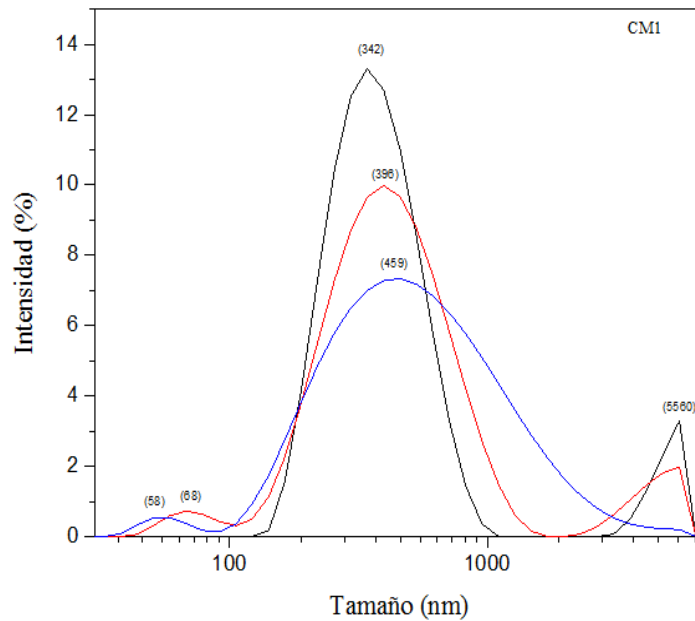


Figura 3.1. Distribución de tamaños de partículas de muestra CM1.

El segundo análisis de DLS que se realizó fue a la muestra CMPEI-7 observado en la figura 3.2, el cual indica una polidispersidad de tamaños de partículas desde los 100 nm a 5 μ , con un grupo de población de tamaños de partículas de 209 nm en muy poca proporción, comparadas con las poblaciones de mayor tamaño de entre 2 μ . El motivo de este aumento de tamaño de las partículas fue debido al surfactante que se utilizó, en este caso la polietilenimina (PEI), la cual siendo una molécula grande y ramificada propicio el crecimiento de las partículas al utilizarla como estabilizador.

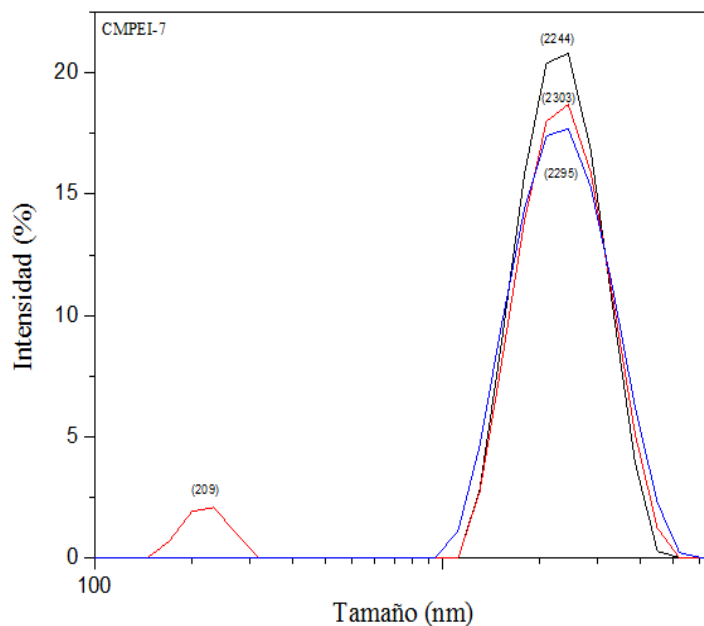


Figura 3.2. Distribución de tamaños de partículas de muestra CM1.

El tercero y último análisis de DLS fue realizado a la muestra CMTEA-40, el cual puede ser observado en la figura 3.3. Estas partículas fueron realizadas por el método de coprecipitación compleja y estabilizadas con trietanolamina (TEA), en donde los resultados muestran una mejor distribución de tamaños de partículas que las anteriores muestras (CM1 y CMPEI-7), en donde esas fueron sintetizadas por el método de coprecipitación simple. En la polidispersidad de partículas son desde los 40 nm hasta 1 μ , en las cuales, las poblaciones de los tamaños de la muestra CMTEA-40, se observan entre 98, 118 y 130 nm, de igual manera se encuentran poblaciones de mayor tamaño entre 484 y 710 nm. Sin embargo, con

tamaños menores comparados con los anteriores análisis de las otras muestras. Por tal motivo, la muestra CMTEA-40 es la seleccionada para las siguientes caracterizaciones.

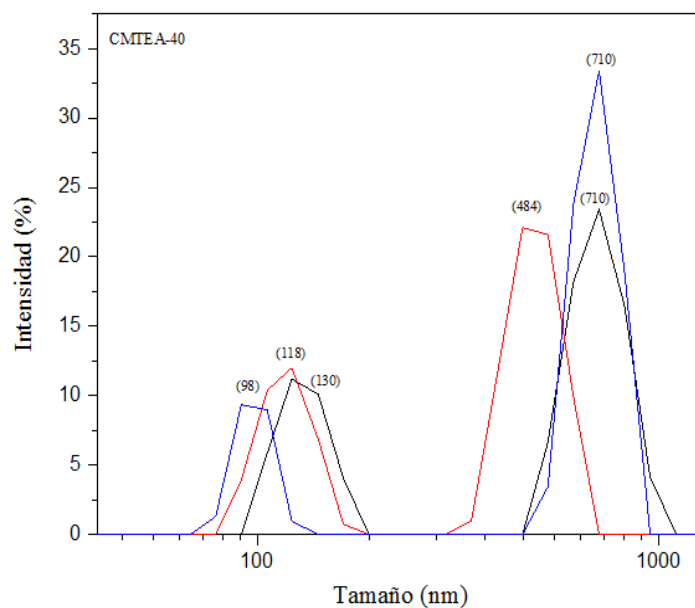


Figura 3.3. Distribución de tamaños de partículas de muestra CMTEA-40.

En la figura 3.4 se puede observar una comparación de las poblaciones de tamaños de las muestras CM1, CMPEI-7 y CMTEA-40.

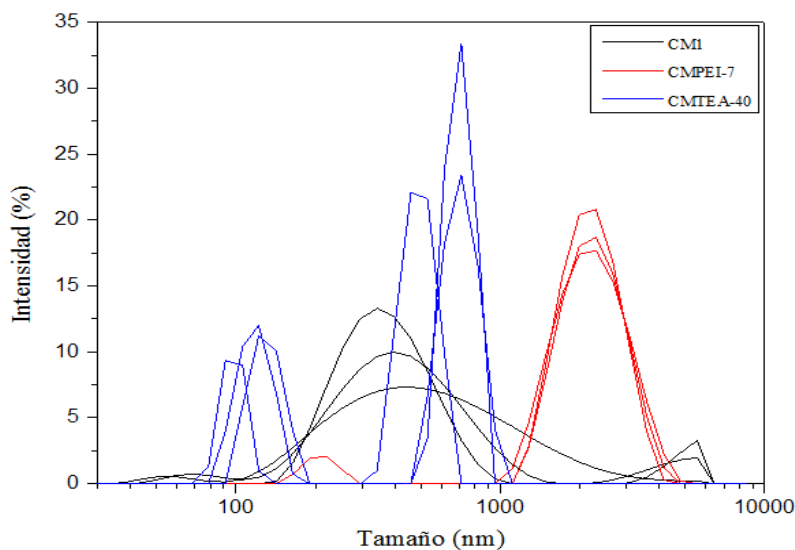


Figura 3.4. Comparación de las poblaciones de las distribuciones de tamaños de partículas CM1, CMPEI-7 y CMTEA-40.

3.2. Microscopia electrónica de barrido de las NPs de Fe₃O₄

Las siguientes figuras corresponden a las micrografías de microscopia de electrones de barrido de la muestra CMTEA-40 de las NPs de Fe₃O₄ estabilizadas con TEA, en la cual se pueden observar la morfología de estas nanopartículas.

En la figura 3.5 se muestra una imagen de SEM con un voltaje de 15.0 kV y una amplificación de 10,000 veces, donde se puede observar aglomerados de las NPs de Fe₃O₄ y nanopartículas más pequeñas.

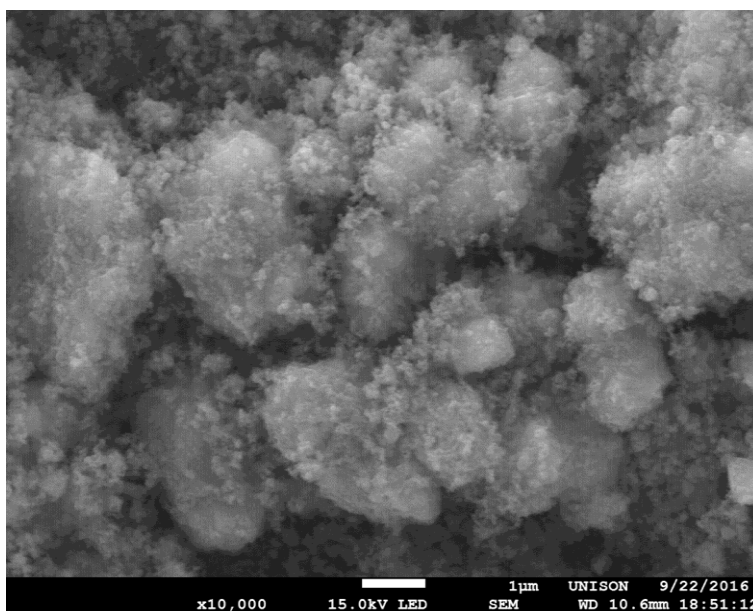


Figura 3.5. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 10,000 veces a 15 kV.

En la figura 3.6 se muestra una imagen de SEM con un voltaje de 15.0 kV y una amplificación de 50,000 veces, donde se puede observar que las NPs de Fe₃O₄ se encuentran alrededor de tamaños de 100 nm en promedio.

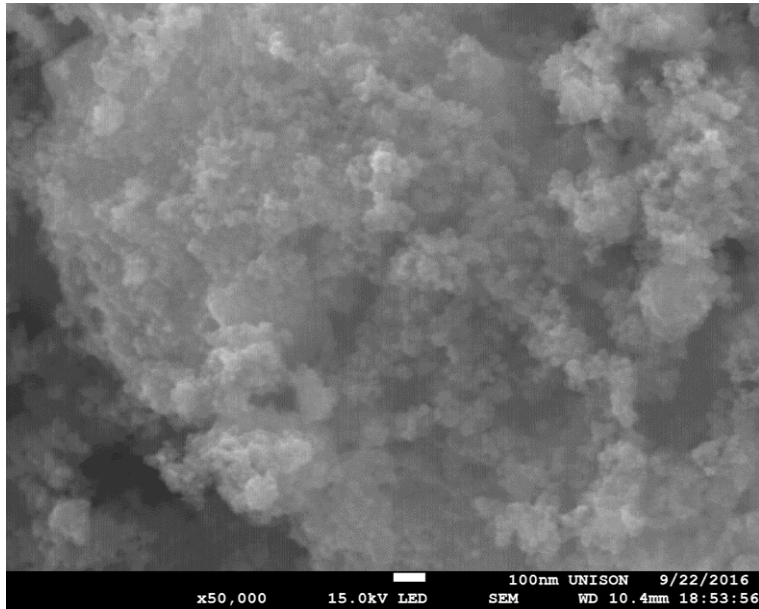


Figura 3.6. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 50,000 veces a 15 kV.

En la figura 3.7 se muestra una imagen de SEM con un voltaje de 3.0 kV y una amplificación de 50,000 veces, donde se puede observar de una manera más definida las NPs de Fe₃O₄ distribuidas entre sí con tamaños incluso menores a los 100 nm crecidas alrededor de una partículas más grandes o formando aglomerados.

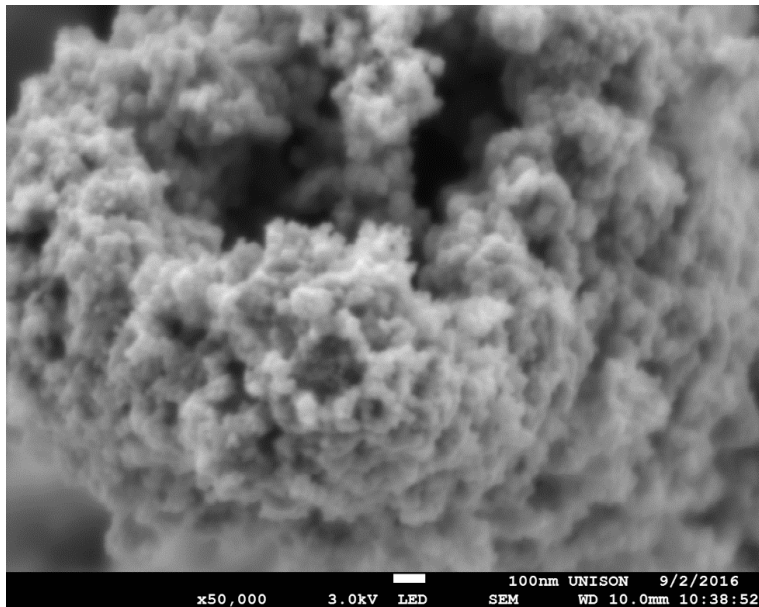


Figura 3.7. Micrografía SEM de las NPs de Fe₃O₄ amplificada 50,000 veces a 3 kV.

En la figura 3.8 se muestra una imagen de SEM con un voltaje de 15.0 kV y una amplificación de 1,000 veces, en donde se observa un mapeo de las NPs de Fe_3O_4 para su identificación de espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

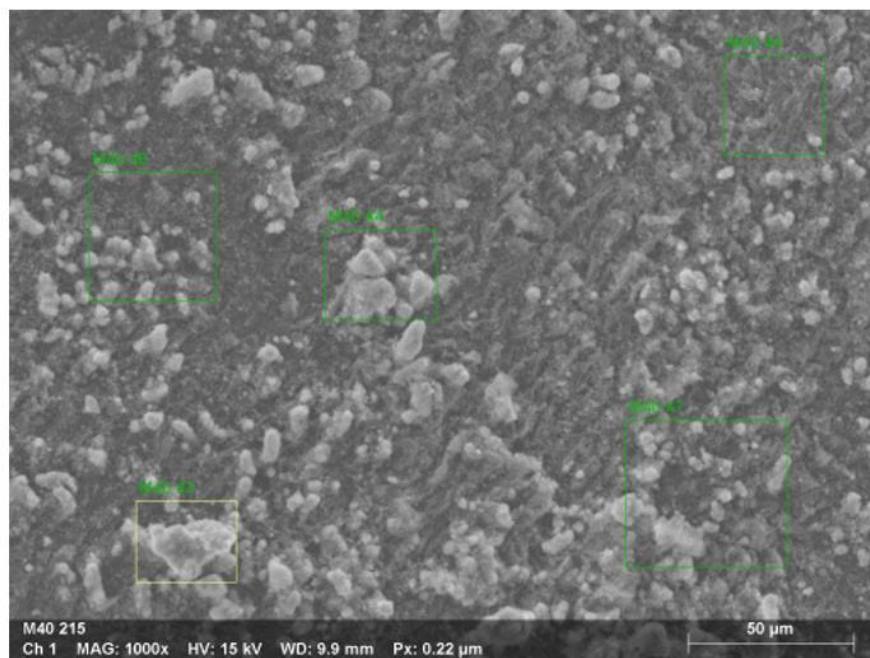
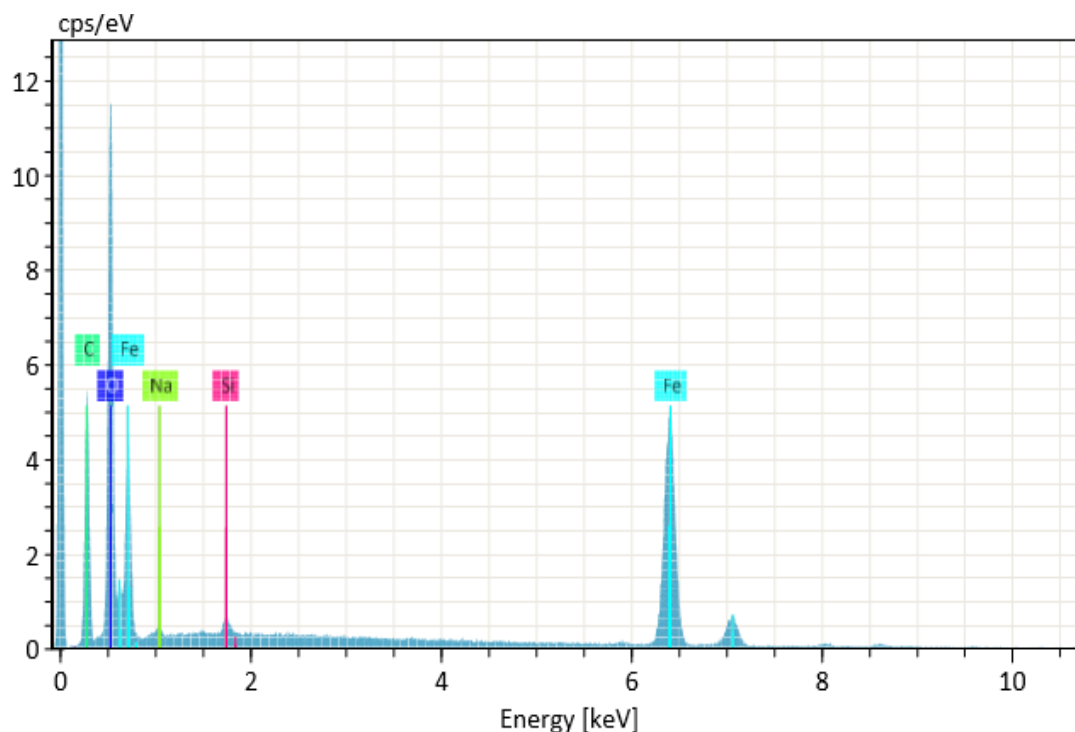


Figura 3.8. Micrografía de mapeo de SEM de las NPs de Fe_3O_4 para análisis de EDS.

En la figura 3.9 se muestra un análisis de EDS en el cual se observan los elementos de la composición de la muestra CMTEA-40. Los elementos encontrados fueron Fe (hierro) perteneciente a la magnetita, C (Carbono) y O (oxígeno) del medio circundante. De igual manera se encuentran residuos de Na (sodio) debido al medio alcalino que en el que se utilizó NaOH en la síntesis de las NPs de Fe_3O_4 y Si (silicio) por contaminación de los vasos de precipitados contaminados con este elemento.



DS

de las NPs de Fe_3O_4 .

3.3. Difracción de rayos x de las NPs Fe_3O_4

Se obtuvo un difractograma a partir de un análisis de rayos x de los polvos de las NPs de Fe_3O_4 , para poder obtener información acerca del tamaño, identidad y la composición química de estas.

La muestra sometida a análisis de DRX fue la CMTEA-40 de las NPs de Fe_3O_4 para poder demostrar que el tipo de óxido de hierro que se obtuvo fue magnetita. Los picos característico encontrados para la magnetita fueron $2\theta = 30.1, 35.5, 43.1, 53.5, 57.1, 62.7$ y 73.8° correspondiente a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) respectivamente, tal como se observa en la figura 3.10. Los patrones de difracción de rayos x de las nanopartículas sintetizadas, enlazaron con los patrones estándar de los archivos de difracción de rayos x para la magnetita en bulto en la base de datos (ICCD), con una estructura cubica centrada en la cara del tipo espinela inversa. Sin embargo, también se puede observar un pico intenso en

34.4 °C correspondiente al plano (104) atribuido a la fase de hematita, debido a que no hubo una completa transformación de fase al momento de la síntesis de coprecipitación compleja. De manera similar la aparición de una banda ancha en 22.8° es asignada a la sílice amorfa, la cual aparece debido a una contaminación que sufrió la muestra.

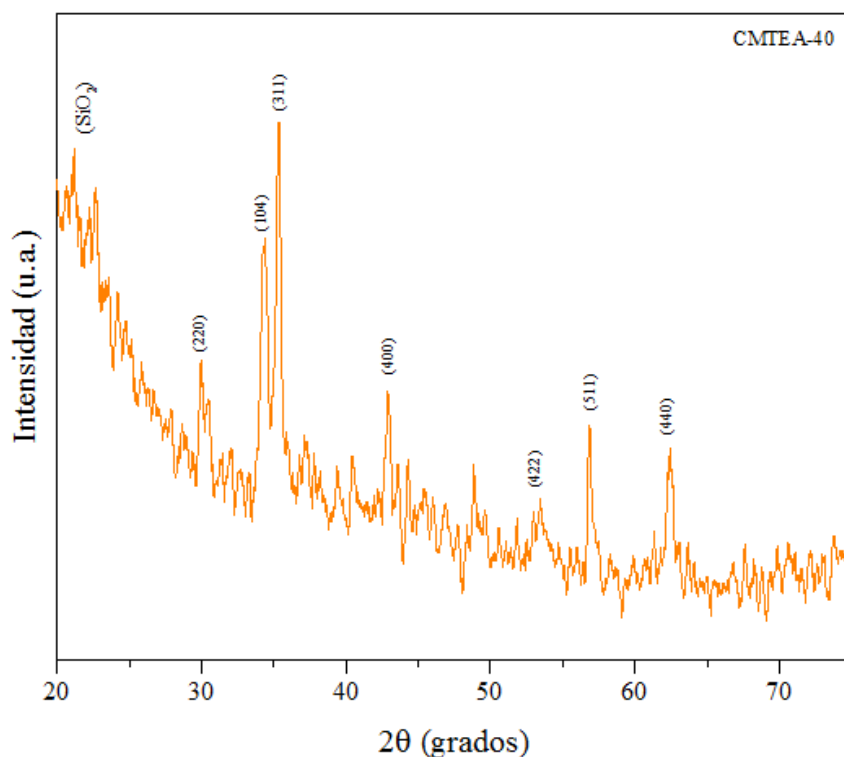


Figura 3.10. Difractograma de la muestra CMTEA-40 de las NPs de Fe₃O₄.

3.4. Espectroscopia Raman de las NPs Fe₃O₄

En la figura 3.4 se observa el análisis de espectroscopia Raman para las NPs de Fe₃O₄ estabilizadas con trietanolamina (CMTEA-40). Esta técnica fue utilizada para determinar el tipo de óxido en las nanopartículas sintetizadas. La banda más intensa de 672 cm⁻¹ es atribuida a las vibraciones de estiramiento de los átomos de oxígeno a lo largo de Fe-O, asignado al modo vibracional A_{1g}. Las bandas 323 y 441 cm⁻¹ son débiles y son asignadas al

modo vibracional T_{1g} . Sin embargo, la aparición de una banda en 708 cm^{-1} indica la presencia de maghemita debido a que la energía del láser oxida la magnetita provocando un cambio de fase a un estado de oxidación más próximo, el cual es la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

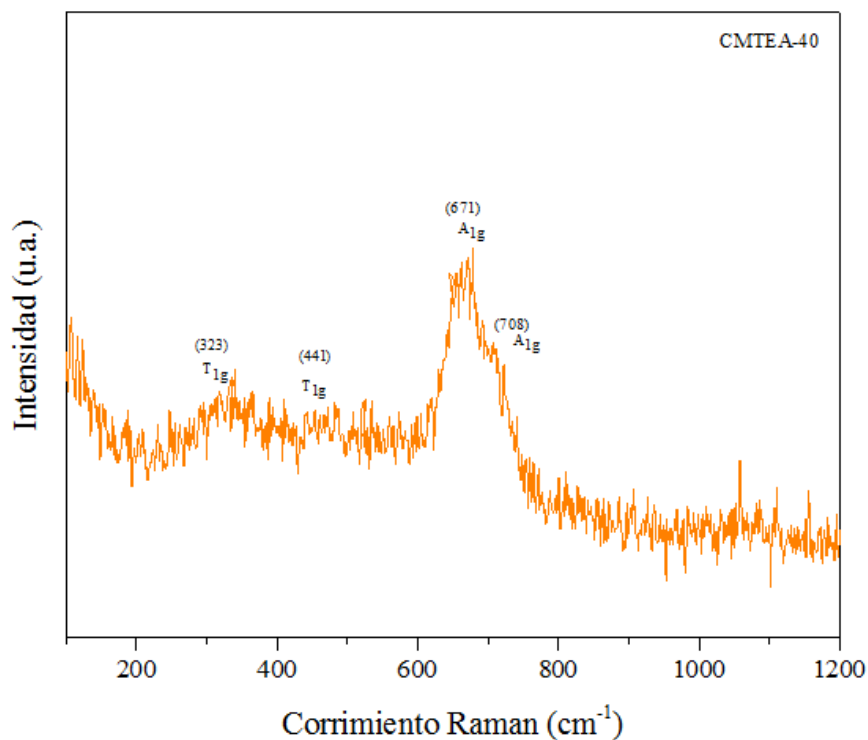


Figura 3.11. Espectro Raman de las NPs Fe_3O_4 .

3.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de las NPs de Fe_3O_4

Se realizaron espectros de transmisión del FTIR de la trietanolamina (TEA) y de las NPs de Fe_3O_4 (CMTEA-40), con el fin de determinar los grupos funcionales característicos de cada uno de los compuestos presentes y los enlaces químicos, de igual forma demostrar la estabilidad de las nanopartículas por parte del surfactante.

En la figura 3.12 se muestra el espectro IR de la trietanolamina (TEA), donde las bandas observadas que se encuentran en 2943, 2878, 2818, 1453, 1358, 1070 y 1029 cm^{-1} pertenecientes a los grupos funcionales de los metilos (C-H), por otro lado las bandas situadas en 3315 y 1405 cm^{-1} son atribuidos a los grupos hidroxilos (O-H), mientras que, las bandas en 1659 y 908 cm^{-1} son pertenecientes a las aminas (N-H).

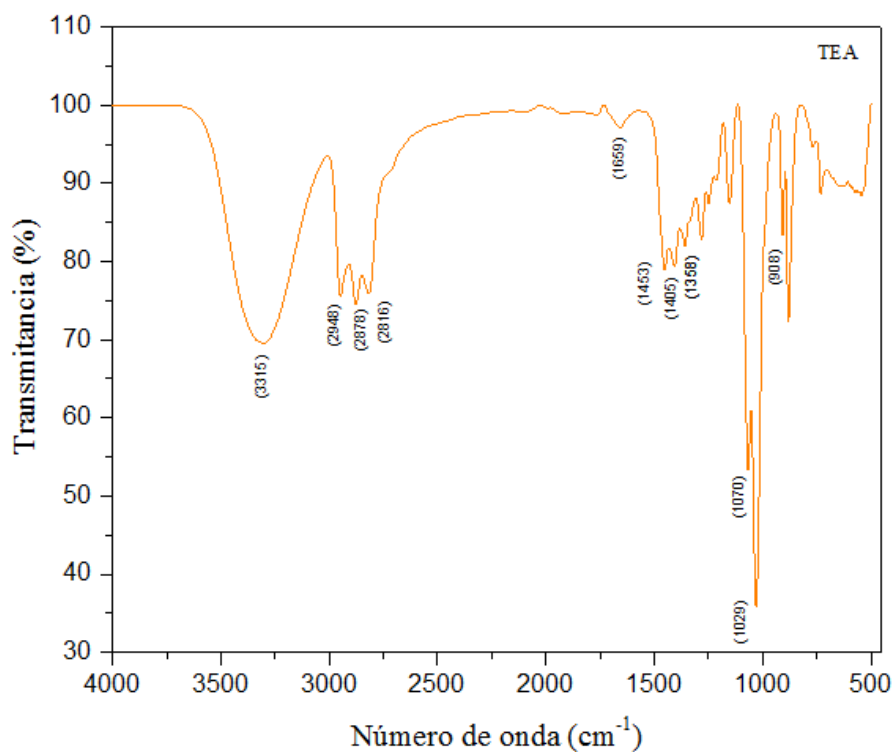


Figura 3.12. Espectro IR de la trietanolamina (TEA).

En la figura 3.13 se observa el análisis de IR realizado a las NPs de Fe_3O_4 con TEA (CMTEA-40). Esto con el fin de corroborar la estabilidad de las nanopartículas de magnetita interaccionando con la trietanolamina. El pico en 536 cm^{-1} es asignado a la banda de estiramiento de los enlaces Fe-O, esto atribuido a la mezcla de los cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} en las posiciones octaédricas y tetraédricas. Esta banda característica corresponde al modo vibracional T_{1u} de la magnetita de espinela. Mientras tanto, el pico en 863 cm^{-1} es debido a los enlaces Fe-O de igual forma atribuido a la magnetita. Por su parte la presencia de las

bandas en 1324 y 3347 cm^{-1} son consecuencia de estiramientos simétricos de los grupos O-H, esto debido al medio acuoso y los grupos O-H de la trietanolamina. Por otra parte, la presencia de las bandas en 1617 y 1671 cm^{-1} son debido a la presencia de grupos N-H, mientras que en 2920 cm^{-1} se observan bandas de estiramiento C-H. Estas bandas son atribuidas a la trietanolamina, la cual demuestra la presencia de esta misma como estabilizador de las NPs de Fe_3O_4 .

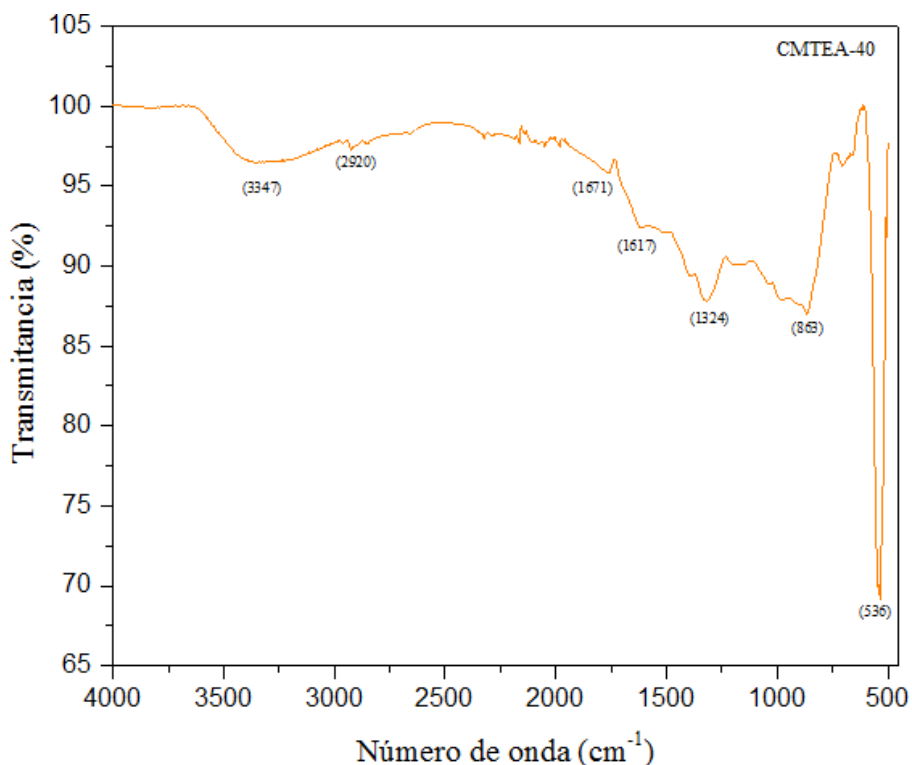


Figura 3.13. NPs de Fe_3O_4 estabilizadas con TEA.

3.6. Espectroscopia de ultravioleta visible de las NPs Fe_3O_4

En la figura 3.14 se muestra el espectro UV-Vis de las NPs de Fe_3O_4 en el cual se puede observar una absorción en 350 nm en el rango del ultravioleta, mientras que la en la figura 3.15 se observa una brecha prohibida (E_g) de 2.31 eV para las NPs de Fe_3O_4 utilizando el método de Tauc.

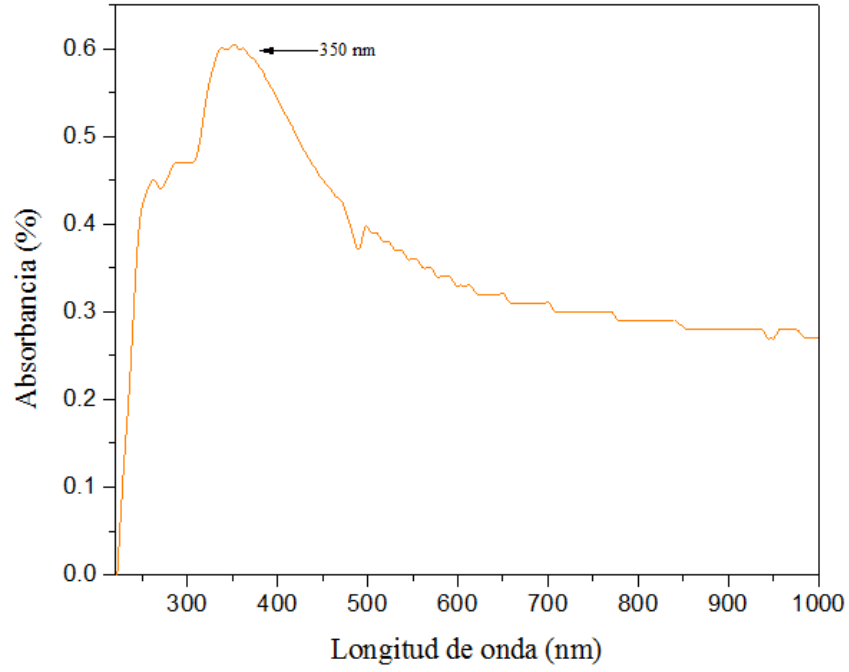


Figura 3.14. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra CMTEA-40 de las NPs de Fe_3O_4 .

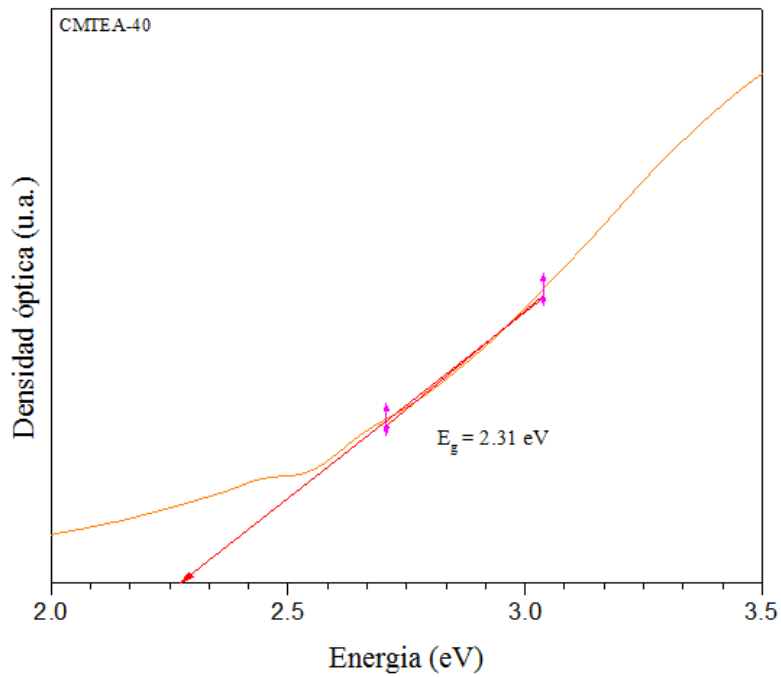


Figura 3.15. Banda prohibida (E_g) de la muestra CMTEA-40 de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

3.7. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier de nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄

Las siguientes figuras 3.14 y 3.15 muestran los análisis de infrarrojo realizado polvos de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄ con diferentes concentraciones de Fe₃O₄, en donde la muestra de la figura 3.14 nunca fue sometida a un tratamiento térmico y por otra parte la muestra observada en la figura 3.8 fue sometida a un tratamiento térmico a una temperatura de 1000 °C antes de su estudio correspondiente.

En la figura 3.14 se observan las bandas vibracionales características de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄. La banda ancha centrada en 3297 cm⁻¹ es representativa de los grupos O-H asignada a los modos vibracionales de estiramiento, al igual que la banda pequeña en 1633 cm⁻¹, por otra parte, la banda más intensa que aparece en 1051 cm⁻¹ puede ser asignado a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-Si. Así también, la existencia de un pequeño hombro en 1120 cm⁻¹ es correspondiente a la presencia de SiO₂. Por otra parte, la banda en 945 cm⁻¹ es asignada a grupos Si-OH y la banda encontrada en 793 cm⁻¹ es característica de las vibraciones simétricas de los enlaces Si-O-Si. También es interesante observar la ausencia de una banda a 857 cm⁻¹ en el espectro, lo que sugiere que no se forman enlaces Si-O-Fe. A partir de este resultado, se puede concluir que no existe una unión fuerte entre Fe₃O₄ y sílice. Por lo tanto, la Fe₃O₄ existe dentro de los poros del gel de sílice sin ninguna fuerte unión Si-O-Fe. Por último, la existencia de la banda en 555 cm⁻¹ es perteneciente a las vibracionales de estiramiento de los enlaces Fe-O característicos de la Fe₃O₄, confirmando así que, sin importar que la cantidad de concentración de magnetita sea muy pobre o mayormente abundante, se encuentra la presencia de la magnetita en la matriz de dióxido de silicio.

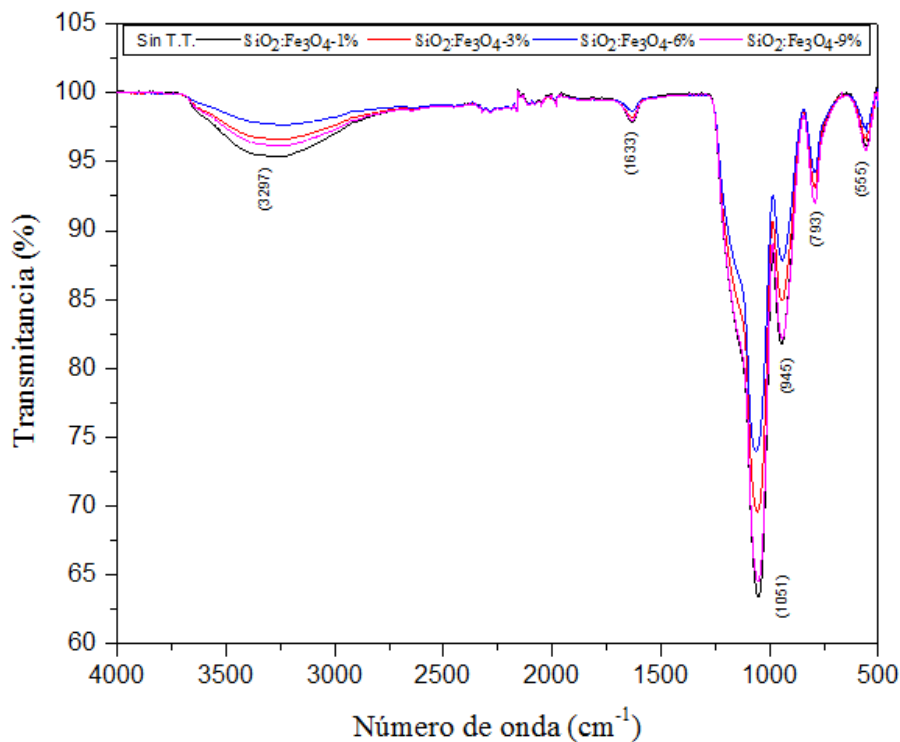


Figura 3.16. Espectro infrarrojo de la compósitos de SiO₂:Fe₃O₄ sin tratamiento térmico.

En la figura 3.15 se observan las bandas vibracionales características de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄ tratados térmicamente a una temperatura de 1000 °C. En este caso se aprecia la ausencia de las bandas 3297, 1633 y 945 cm⁻¹, pertenecientes a los grupos O-H, N-H y Si-OH, respectivamente. Debido al tratamiento térmico al cual fueron sometidos los polvos. De igual forma se observa la ausencia de la banda en 555 cm⁻¹ atribuido a las vibracionales de estiramiento de los enlaces Fe-O característico de la magnetita. Mientras que por otro lado, las bandas vibracionales en 1051 y 796 cm⁻¹ asignada a la vibración asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O-Si, respectivamente, aún se encuentran presente.

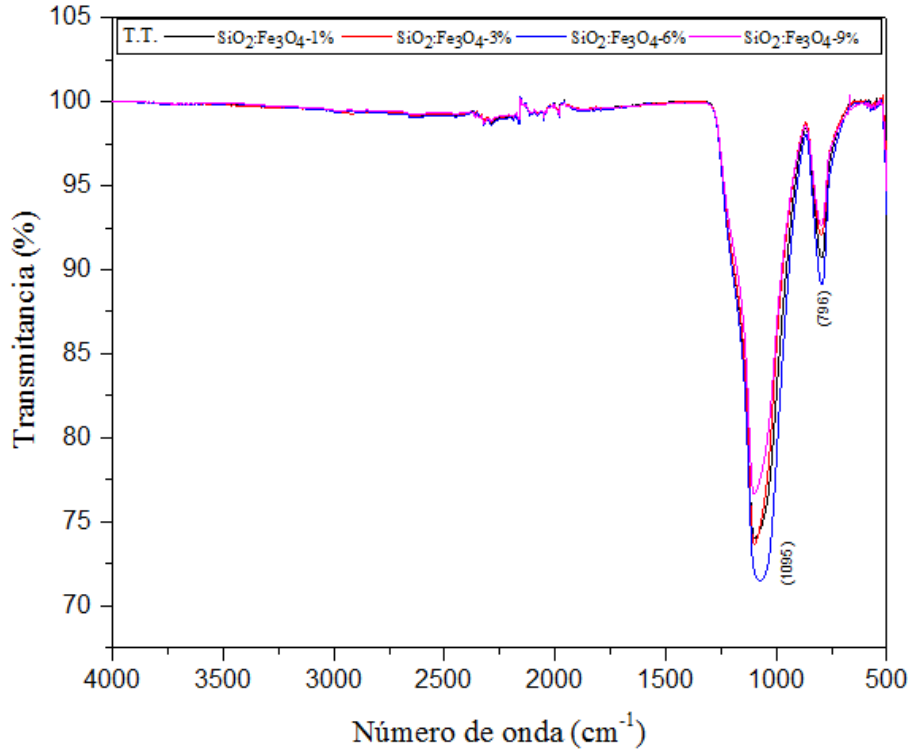


Figura 3.17. Espectro infrarrojo de la compósitos de SiO₂:Fe₃O₄ con tratamiento térmico a 1000 °C.

3.8. Difracción de rayos x de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄

En la figura 3.18 se muestra un análisis de los distintos difractogramas realizados a los polvos de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄ con distintas concentraciones de NPs de Fe₃O₄. En cada uno de los difractogramas se observan amplios picos de alrededor de $2\theta = 23^\circ$, lo cual es atribuido a la sílice (SiO₂). Sin embargo, los picos característicos de la Fe₃O₄ no se pueden observar de manera definida, esto debido a que las concentraciones de magnetita son muy pequeñas y son completamente opacadas por la matriz de SiO₂.

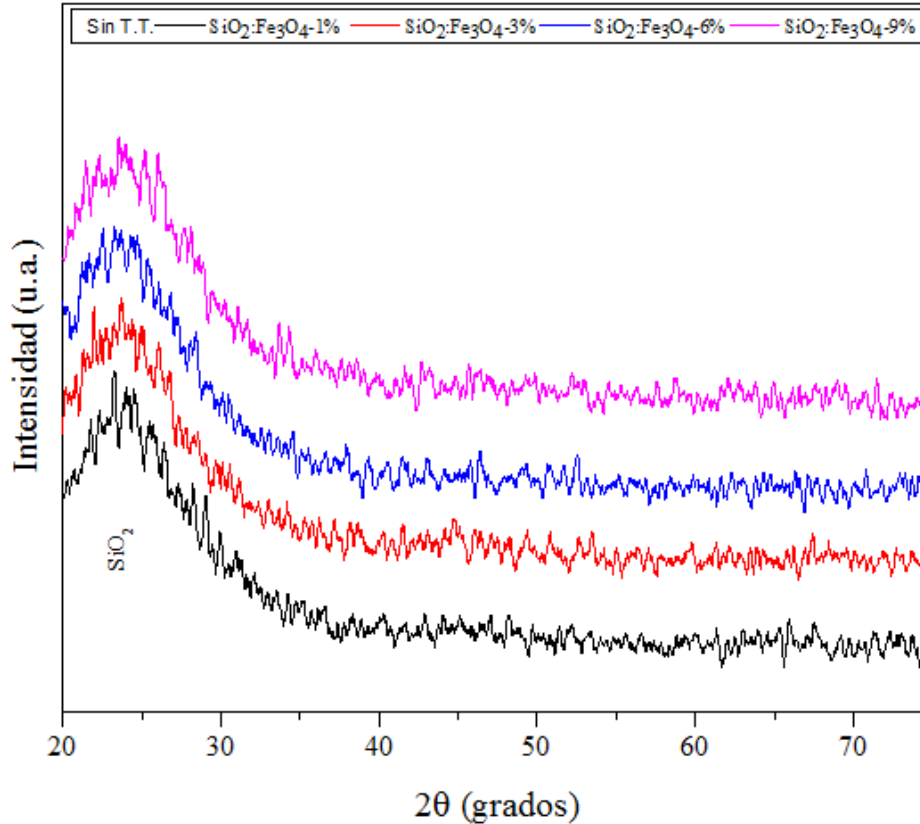


Figura 3.18. Difractograma de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin tratamiento térmico (T.T.) con concentraciones de 1,3, 6 y 9% de NPs de Fe_3O_4 .

En la figura 3.19 se muestra un difractograma del polvo del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con una concentración de 9% de las NPs de Fe_3O_4 , el cual fue sometido a un tratamiento térmico antes de su caracterización. En este análisis se observan dos picos de difracción de manera muy intensa, debido a la cristalización que se llevó a cabo por el tratamiento térmico. El pico encontrado en $2\theta = 22.8^\circ$ es característico del SiO_2 , mientras que el segundo pico situado en $2\theta = 34.3^\circ$ con un plano cristalográfico (104) es correspondiente a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y no a la magnetita (Fe_3O_4). El motivo por lo cual no se observaron los picos característico de la magnetita fue debido a que esta sufrió un cambio de fase al momento de ser sometida a un tratamiento muy alto (1000°C), en el cual la magnetita sufre una transformación a hematita a una temperatura mayor de 370°C sin pasar por la fase de maghemita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) antes.

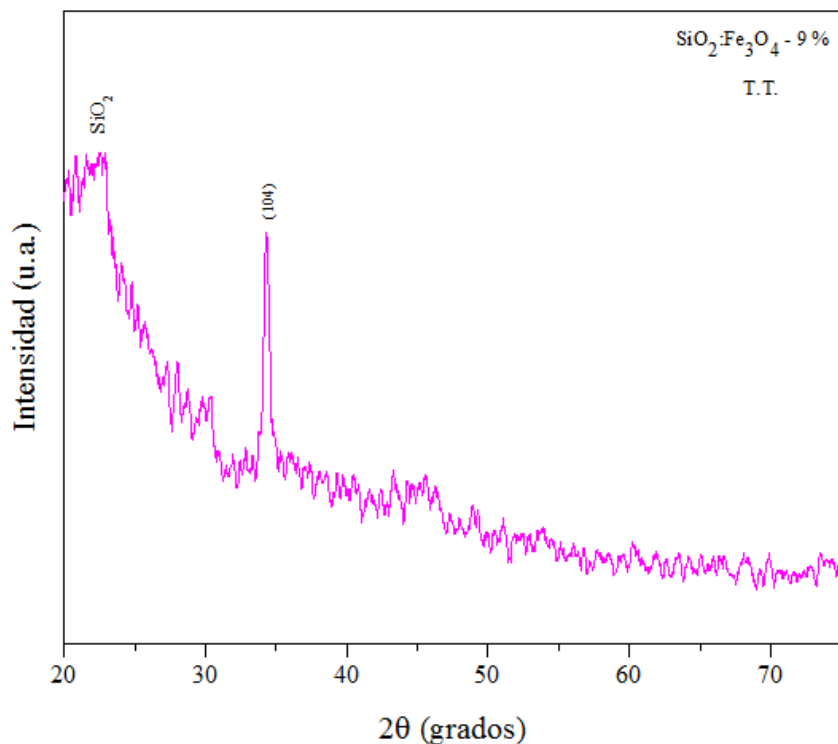


Figura 3.19. Difractograma del nanocomposito de SiO₂:Fe₃O₄ con concentración de 9% de NPs de Fe₃O₄ y tratamiento térmico a 1000 °C.

3.9. Espectroscopia Raman de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄

En las siguientes figuras se puede observar los análisis de espectroscopia Raman realizado a los polvos de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄ con distintas concentraciones de NPs de Fe₃O₄, con la finalidad de comprobar la presencia de la matriz de SiO₂.

En la figura 3.20 se muestra el espectro Raman de los nanocompositos de SiO₂:Fe₃O₄ sin haber sido tratados térmicamente (T.T) con anterioridad, en los cuales se puede contemplar la aparición de una estrecha banda situada en 486 cm⁻¹ atribuida a la vibración de los anillos de cuatro miembros de los tetraedros de SiO₄ en la estructura de la sílice, mientras que las bandas situadas en 796, 903 y 975 cm⁻¹ son atribuidas por el movimiento simétrico de los oxígenos con respecto a los átomos de silicio. Así, de manera similar se aprecian la existencia

de dos bandas en 1631 y 3364 cm^{-1} , los cuales son asignados a la presencia de los grupos vibracionales O-H. Sin embargo, las bandas vibracionales características del Fe_3O_4 (672, 323 y 441 cm^{-1}) no se apreciaron debido a las pobres concentraciones de magnetita, en donde estas bandas fueron opacadas completamente por la matriz de SiO_2 .

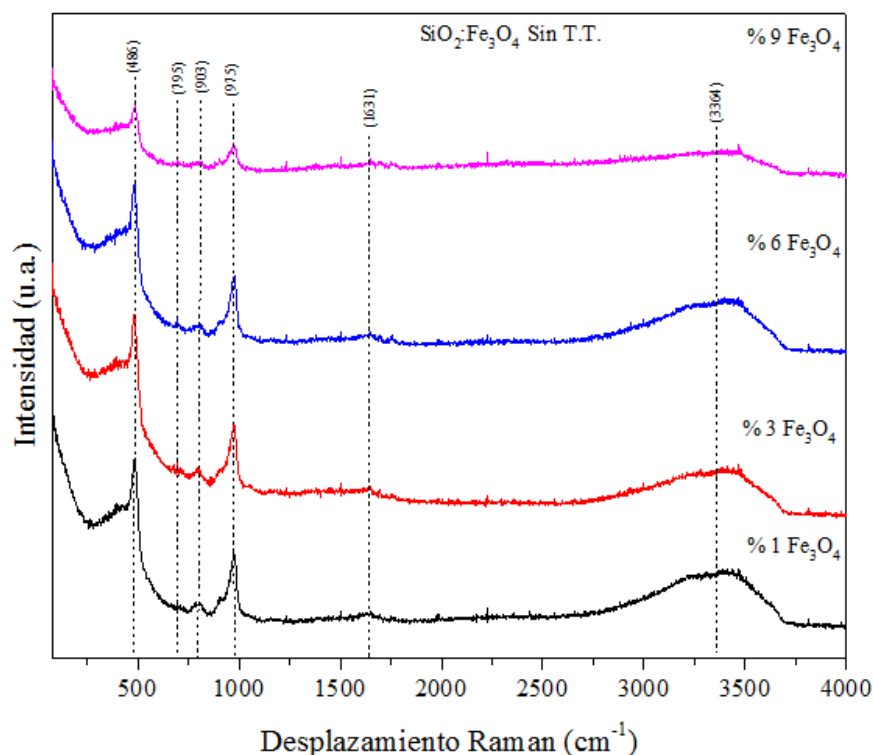


Figura 3.20. Espectro Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin T.T.

En la figura 3.21 se muestra el espectro Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ tratados térmicamente (T.T) con anterioridad a una temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$. En el análisis del espectro se pudo observar la aparición de una banda ancha y definida en 436 cm^{-1} , la cual no apareció con anterioridad en el espectro de la figura 3.20. Esta banda es producida por el movimiento simétrico de los oxígenos puentes relativos a los átomos de silicio en una estructura tridimensional. Por otra parte, se observa la ausencia de las bandas 796, 903 y 975 cm^{-1} las cuales fueron opacadas por la presencia de la banda en 436 cm^{-1} , con la excepción de la banda en 489 cm^{-1} la cual es atribuida a las vibraciones simétricas de los enlaces entre los átomos de oxígeno y los de silicio. De manera similar, se encuentra mejor definida la banda en 805 cm^{-1} asociada de igual forma a la interacción vibracional los entre los puentes

de oxígeno y silicio. Sin embargo, la presencia de las nuevas bandas en 605 y 660 cm^{-1} indica la presencia de una fase de óxido de hierro conocida como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en donde las bandas son asignadas a las vibraciones de los iones de hierro y oxígeno. La ausencia de las bandas características de la magnetita se debe a que sufrió un cambio de fase a hematita por razones del tratamiento térmico a 1000 $^\circ\text{C}$ al cual fueron sometidos los polvos de los nanocompositos.

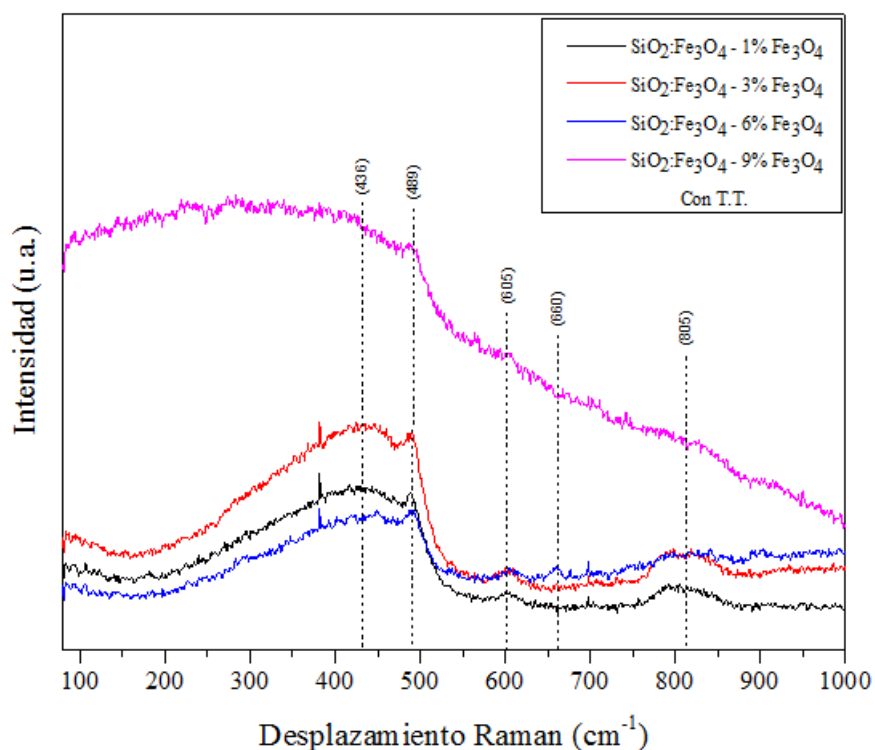


Figura 3.21. Espectro Raman de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con T.T.

3.10. Termoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$

En las siguientes figuras se puede observar los análisis de termoluminiscencia realizados a los polvos del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentraciones de 6% de NPs de Fe_3O_4 . Este estudio se realizó solamente a esta muestra para tener un mejor análisis a una concentración intermedia entre las NPs de Fe_3O_4 , debido a que las nanopartículas de

magnetita son conductoras y este tipo de caracterización se realiza solo a muestras aislantes o semiconductoras.

En la figura 3.22 se observa la muestra del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sometido a diferentes dosis de radiación beta, en donde se aprecian diversas curvas de brillo pertenecientes a la matriz de SiO_2 en donde al ir incrementando la dosis de radiación la curva de brillo aumenta en intensidad, esto debido a que se incrementan el número de defectos de la sílice generando así estados metaestable conocido como trampas. Estas curvas de brillo que empiezan su emisión desde los 40-200 °C son solamente del SiO_2 y no por la magnetita, la cual no realizo un cambio en el desplazamiento de la curva de brillo ni en su, debido a que al ser un conductor la magnetita pose muy pocas trampas que puedan aportar a la emisión del SiO_2 .

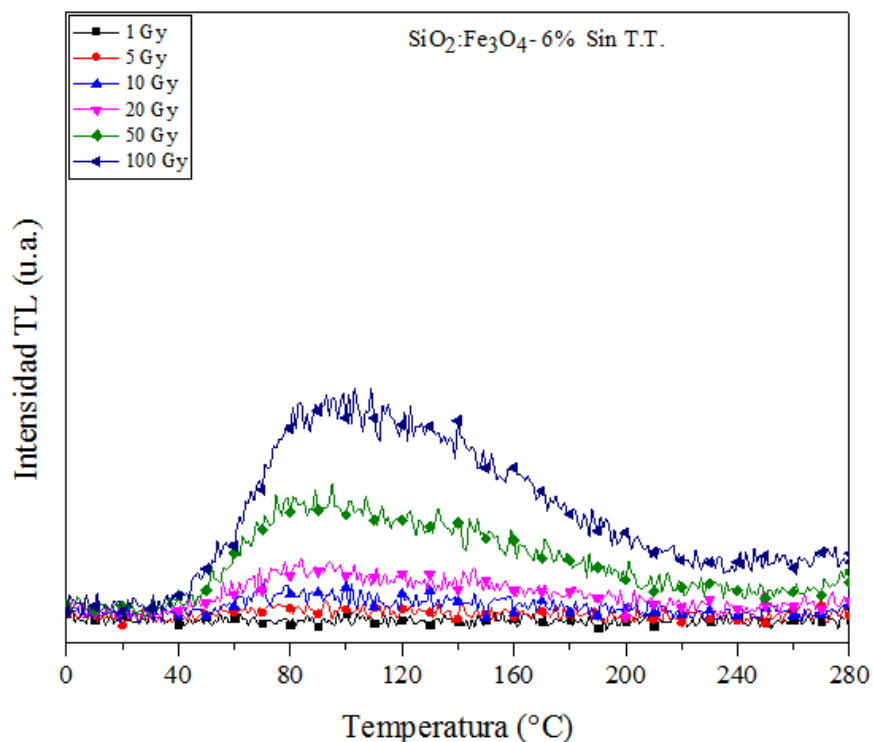


Figura 3.22. Termoluminiscencia del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 6% de NPs de Fe_3O_4 .

En la figura 3.23 se observa la muestra del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ la cual fue sometida a un tratamiento térmico a 1000 °C antes de su caracterización de termoluminiscencia. La muestra fue irradiada a diferentes dosis de radiación beta para

observar la emisión de termoluminiscencia, sin embargo, se puede apreciar la disminución considerable de las curvas de brillo por efecto del tratamiento térmico al cual fue sometida la muestra con anterioridad, esto debido a la disminución del número de trampas que se dio por la recristalización de la sílice. A pesar de eso, se puede apreciar una banda de emisión muy escasa en una curva de brillo con mayor energía de radiación la cual es atribuida de la misma manera a la matriz de SiO_2 . De manera similar se sabe por anteriores caracterizaciones que la magnetita al ser sometida a un tratamiento de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sufre un cambio de fase a hematita la cual también un conductor, por tanto los defectos que esta pueda aportar a la matriz de sílice es despreciable en la emisión de termoluminiscencia y tampoco se observa un desplazamiento en la curva de brillo debido a este óxido.

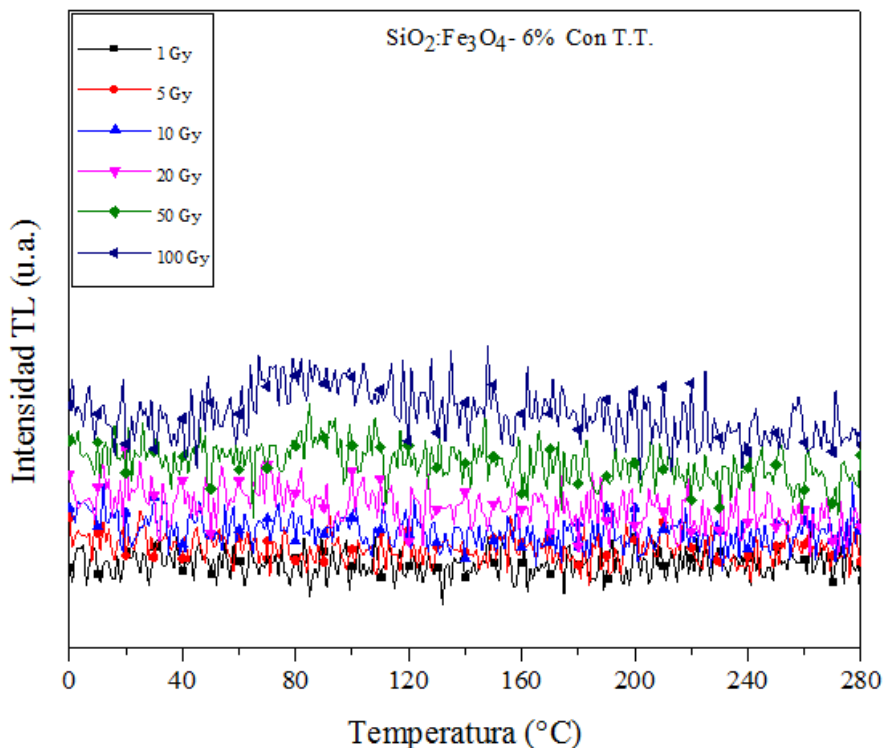


Figura 3.23. Termoluminiscencia del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 6% de NPs de Fe_3O_4 .

3.11. Fotoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$

En las siguientes figuras se puede observar los análisis de fotoluminiscencia realizados a los polvos del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con distintas concentraciones de NPs de Fe_3O_4 . En la figura 3.24 el espectro de fotoluminiscencia de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ se muestran claramente dos bandas amplias de emisión en las longitudes de onda centrales de alrededor de 392 y 450 nm, las cuales son representativas de la matriz de SiO_2 . Estas bandas son asignadas a la luminiscencia en el azul y el azul-ultravioleta, respectivamente. En donde estas emisiones son atribuidas a tres posibles mecanismos en el proceso de sol-gel, una debido a los defectos, transferencia de cargas e impurezas del carbono. El espectro de color azul es atribuido a los niveles de defectos creados en la red de sílice amorfa, debido al proceso rápido e incompleto de la hidrólisis, condensación y polimerización de TEOS- Etanol- H_2O en el método de sol-gel, en el cual las reacciones eliminan los grupos orgánicos reemplazándolos con grupos hidroxilo. De manera similar, la localización de un electrón suelto en silicio sp^3 en unidades de SiO_3 o de la localización de un electrón hueco en un orbital 2p del enlace simple de oxígeno. Por otra parte, la fuerte unión electrón fotón también causa la luminiscencia, estos son los mecanismos de creación de defectos la sílice. Mientras tanto, la otra emisión de la sílice está relacionada con un proceso de transferencia de carga entre el silicio y los átomos de oxígeno en la red de SiO_2 . De igual forma, la luminiscencia puede aparecer debido a uniones de agentes de silano interactuando con el ácido orgánico, en donde la emisión es considerada por ser de la introducción de impurezas de carbono en la red O-Si-O mediante la formación de enlaces O-C-O o Si-C.

En el espectro también se observa que la fotoluminiscencia del nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ debe completamente su emisión a la matriz de SiO_2 y no a las NPs de Fe_3O_4 , por razones de que estas últimas no presentan fotoluminiscencia por si solas. Sin embargo, las nanopartículas de magnetita producen una disminución en la fotoluminiscencia conforme se va incrementando la concentración de las NPs de Fe_3O_4 en la matriz de SiO_2 , debido a que se produce un efecto extinción (quenching effect) en el nanocomposito. Este efecto de extinción afectara gradualmente más conforme la concentración de nanopartículas de magnetita aumente, debido a que la magnetita funge como un ion aceptor y se localiza en un estado

activo, disminuyendo la emisión de los centros activos o los iones donantes de la sílice y no permitiendo que emitan en la longitud de onda requerida. En este efecto la energía del electrón de valencia de la magnetita aumenta de manera que el electrón de valencia tiende a escapar de su orbital, pero el sistema necesario para mantenerlo estable tiene una restricción al electrón de valencia, en donde la energía se transfiere de los electrones de valencia de la magnetita a los de la sílice. El espectro de concentración de 9% de Fe_3O_4 no siguió el mismo patrón de comportamiento debido a un desajuste en el equipo de fotoluminiscencia.

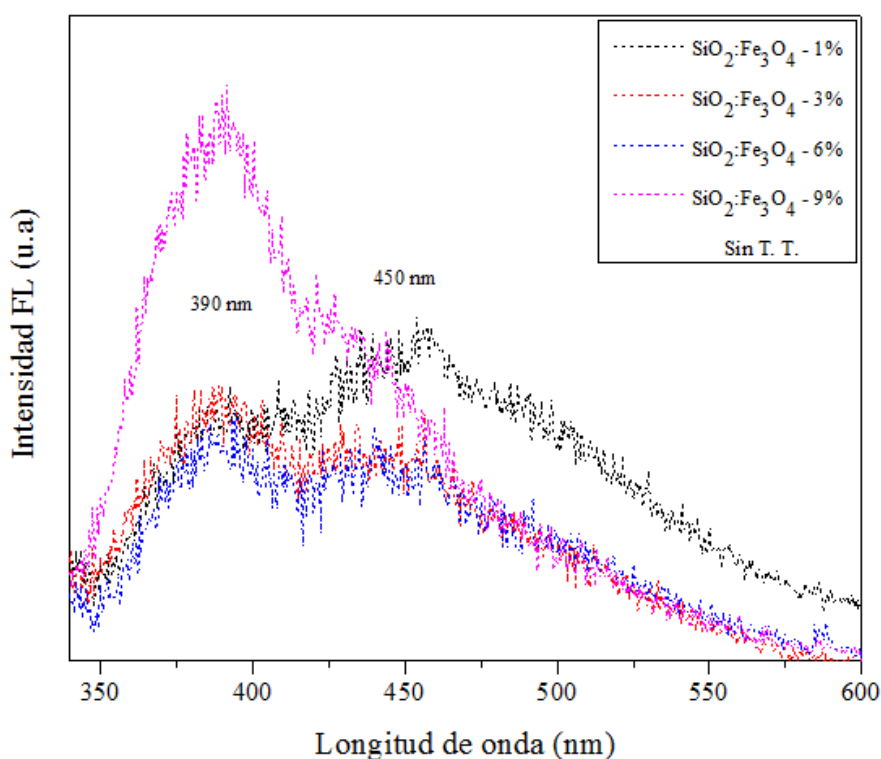


Figura 3.24. Espectro de fotoluminiscencia de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ sin T.T.

En la figura 3.25 el espectro de fotoluminiscencia de los polvos de los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ tratados térmicamente a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se observa una disminución de la fotoluminiscencia mucho mayor que en el espectro de la figura 3.24, y también un desplazamiento en la bandas de emisión, centradas alrededor de 375 y 440 nm. La razón de este comportamiento puede ser atribuido al cambio de fase que sufrió la magnetita a hematita

debido al tratamiento térmico al cual fue sometido, afectando en el corrimiento de la banda de emisión hacia el UV. Mientras tanto, la disminución de la intensidad de igual manera es debido al efecto de extinción (quenching effect) que propicia ahora la fase de hematita.

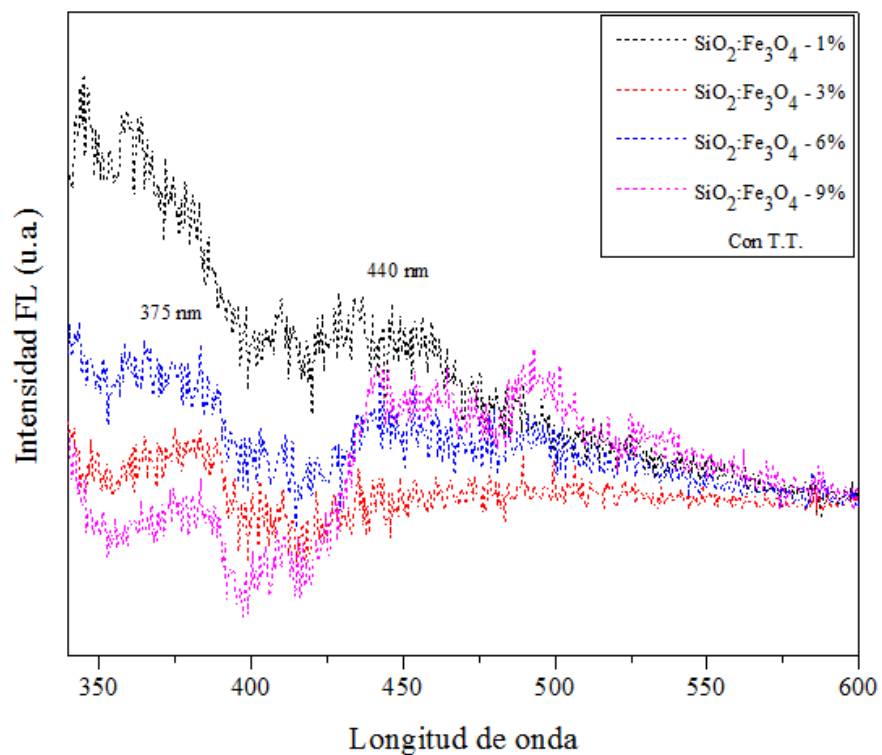


Figura 3.25. Espectro de fotoluminiscencia de los nanocompuestos de SiO₂:Fe₃O₄ Con T.T.

Capítulo 4. Conclusiones

En resumen, se sintetizaron nanopartículas de magnetita (NPs de Fe_3O_4) mediante dos métodos a temperaturas bajas (100°C), unas NPs de Fe_3O_4 por el método de coprecipitación simple y las otras por el de coprecipitación compleja, obteniendo tamaños de partículas de alrededor de 100 nm e incluso menores, mostradas por los resultados obtenidos de las micrografías de SEM. Sin embargo, debido al tipo de síntesis realizado para la fabricación de las NPs de Fe_3O_4 se obtienen impurezas de otras fases de óxido de hierro, las cuales son inevitables al momento de sintetizar NPs de Fe_3O_4 , en este caso, el análisis de DRX muestra la presencia de dos fases, una de magnetita (Fe_3O_4) y otra de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en donde esta última se presentó debido a partículas que no reaccionaron al momento de hacer el tratamiento térmico que conlleva la síntesis de coprecipitación compleja. La estabilidad de estas partículas mediante la trietanolamina se corroboró por el análisis de FTIR, evitando mediante el surfactante oxidaciones y mayor número de aglomerados. Por otra parte, se sintetizó la matriz de dióxido de silicio (SiO_2) mediante el método de sol-gel, en la cual se embebieron las diferentes concentraciones de NPs de Fe_3O_4 . La caracterización de FTIR de estos nanocompuestos de $\text{SiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ demostró la presencia de los dos compuestos, sin embargo, la ausencia de una de sus bandas (857 cm^{-1}) atribuye que no se encuentra un enlace fuerte entre el Si-O-Fe, por lo cual algunos autores sugieren que las NPs de Fe_3O_4 están inmersas dentro de la matriz amorfa de SiO_2 , como es en este caso. Por otro lado, las caracterizaciones Raman y DRX de los compósitos $\text{SiO}_2\text{:Fe}_3\text{O}_4$ tratados térmicamente a 1000°C , muestran que la fase principal ya no es magnetita si no hematita, debido al cambio que sufrió por la temperatura.

Con respecto a las propiedades fotoluminiscentes, en estudios previos realizados por distintos autores muestran que la matriz de SiO_2 presenta propiedades luminiscentes en el azul del espectro visible. Mientras tanto, las NPs de Fe_3O_4 presentan superparamagnetismo cuando están en tamaños nanométricos y absorción en el ultravioleta. Aprovechando estas dos propiedades de la sílice y de la magnetita se pretendía observar si la magnetita producía un

corrimiento en la banda de emisión del SiO_2 o un aumento en la intensidad. Sin embargo, los resultados de los espectros de fotoluminiscencia revelan una disminución en el espectro de emisión del SiO_2 conforme se van incrementando las concentraciones de las NPs de Fe_3O_4 . Esta disminución de la intensidad se debió a un efecto de atenuación (quenching effect) producido por las NPs de Fe_3O_4 . De igual forma cabe resaltar que un análisis previo de fotoluminiscencia realizado solo a las nanopartículas de magnetita, no dio emisión de luminiscencia. Por otra parte, el resultado del espectro de termoluminiscencia realizado al nanocomposito de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ con concentración de 6% de NPs de Fe_3O_4 mostro unas curvas de brillo perteneciente al SiO_2 . Nuevamente no se observa ningún corrimiento en las curvas de brillo por efecto de las nanopartículas de magnetita, solamente un incremento en la intensidad termoluminiscente conforme se va aumentando la dosis de radiación, esto por aumento de portadores de cargas que quedan atrapados en los estados metaestable de la sílice. Mientras que la magnetita por ser conductora no aporta trampas por defectos a la matriz de SiO_2 . Es importante resaltar que las caracterizaciones de fotoluminiscencia y termoluminiscencia se realizaron a los polvos del nanocomposito y no a las películas, debido a que se presentaron problemas en las mediciones al momento de hacerlo sobre las obleas de silicio.

En el caso de los espectros de fotoluminiscencia y termoluminiscencia realizados a los nanocompositos de $\text{SiO}_2:\text{Fe}_3\text{O}_4$ tratados térmicamente, estos mostraron una disminución mucho mayor en la emisión de fotoluminiscencia y termoluminiscencia comparadas con la de los polvos que no fueron tratados térmicamente; debido a que el número de defectos de la sílice se disminuyó al ser sometidas al tratamiento térmico, mientras tanto, se observa un pequeño corrimiento en el espectro quizás atribuida a las nanopartículas de hematita. Sin embargo, esto no se puede corroborar completamente hasta no hacer un estudio por separado a hematita, la cual en este trabajo no fue objeto de estudio.

En otras palabras el efecto de corrimiento esperado en los espectros de fotoluminiscencia y termoluminiscencia de la matriz de SiO_2 no fue logrado con el dopaje de NPs de Fe_3O_4 , sino solamente una disminución desfavorable en la intensidad en fotoluminiscencia. De la misma manera no es recomendable tratar térmicamente las nanopartículas de magnetita para difundirlas en una matriz de otro material, debido a que se modifica completamente su estructura cristalina cambiando a otro tipo de fase, en este caso hematita.

Trabajo Futuro

Con respecto al trabajo realizado y las investigaciones se observó que las NPs de Fe_3O_4 no son muy factibles a la hora de pensar en dispositivos luminiscentes, si no más para áreas bilógicas, biomédicas o ecológicas. Sin embargo, otros tipos de óxido de hierro como son la maghemita y hematita presentan propiedades que las hacen aptas para aplicaciones interesantes en áreas optoelectrónicas, como aplicaciones de dispositivos electrocromicos. En el cual ya se han estudiado dispositivos electrocromicos a base de NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) pero no con NPs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) o una combinación de hematita-maghemita.

Referencias

1. *Facultad de Ciencias Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en compuestos de Hierro (Synthesis and characterization of magnetic Fe-based nanoparticles).* (2015).
2. *Nanotecnología, P. E. N., Hiram, I. & Higuera, J. Índice.* (2015).
3. *Síntesis y Caracterización de Catalizadores Sol-Gel.*
4. *Nano, M. Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño.* 5, 69–81 (2012).
5. *Blaney, L. & Blaney, L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties , Synthesis , and Applications.* 15, (2007).
6. *García, M. C. & Alderete, I. Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. Tesis Dr.* (2012).
7. *Luz, M. & Piscioti, M. Roberto D. Zysler, Dr.* (2009).
8. *Avanzada, T. Instituto politécnico nacional.* (2011).
9. *Wu, J. et al. Sub 5 nm magnetite nanoparticles : Synthesis , microstructure , and magnetic properties.* 61, 3124–3129 (2007).
10. *Shauo, C., Chao, C., Wu, T. M. & Shy, H. Magnetic and Optical Properties of Isolated Magnetite Nanocrystals.* 48, 1143–1148 (2007).
11. *Slovenica, A. C. & Kra, O. Recent progress in sol-gel derived electrochromic devices.* (2016).
12. *Thomas, S., Sakthikumar, D., Yoshida, Y. & Anantharaman, M. R. Spectroscopic and photoluminescence studies on optically transparent magnetic nanocomposites based on sol – gel glass : Fe₃O₄.* 203–206 (2008). doi:10.1007/s11051-007-9217-7
13. *Cham, K. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas.* (2013).
14. *Ii. revisión bibliográfica* 5. 5–23
15. *Berkeley, L. S STUDY OF THE P ROPERTIES.* (2009).
16. *Llinàs, M. C. & Sánchez-garcía, D. y aplicaciones en biomedicina.* 20–31 (2014).
17. *Tesis, G. et al. Universidad nacional de la plata.* (2015).
18. *Xu, Z., Hou, Y. & Sun, S. Magnetic Core / Shell Fe₃O₄ / Au and Fe₃O₄ / Au / Ag Nanoparticles with Tunable Plasmonic Properties.* 8698–8699 (2007).
19. *Regazzoni, A. E. Formación de Magnetita (Fe O) en Medios Acuosos y Propiedades de la Interfaz Magnetita / Solución.* (1984).
20. *Jubb, A. M. & Allen, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite , Maghemite , and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition.* 2, (2010).
21. *Síntesis y caracterización de magnetitas pura y dopadas con cerio o titanio.*
22. *Aldama, I. et al. Preparación y estudio de materiales nanoparticulados de óxido de hierro.* 1, 15–25 (2009).
23. *Rahman, O., Mohapatra, S. C. & Ahmad, S. Author ' s personal copy Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles.* doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.032
24. *Casillas, P. E. G., Gonzalez, C. A. R. & Pérez, C. A. M. Infrared Spectroscopy of Functionalized Magnetic Nanoparticles.* (2009).
25. *Martínez-mera, I., Espinosa-pesqueira, M. E., Pérez-hernández, R. & Arenas-alatorre, J. Synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles without surfactants at room temperature.* 61, 4447–4451 (2007).

26. Zheng, Y., Cheng, Y., Bao, F. & Wang, Y. *Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles*. 41, 525–529 (2006).
27. *Æ*, L. F. *Æ*. Y. L. *Æ*. Y. C. & Wei, C. Z. *Æ*. Q. *Preparation and characterization of Fe₃O₄ magnetic composite microspheres covered by a P (MAH-co-MAA) copolymer*. (2009). doi:10.1007/s11051-008-9556-z
28. Kulkarni, S. A., Sawadh, P. S., Palei, P. K. & Kokate, K. K. *Effect of synthesis route on the structural , optical and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles*. *Ceram. Int.* 40, 1945–1949 (2014).
29. Wu, S. et al. *Fe₃O₄ magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical*. *Mater. Lett.* 65, 1882–1884 (2011).
30. Nabyouni, G., Julae, M., Ghanbari, D. & Chegini, P. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry Room temperature synthesis and magnetic property studies of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a simple precipitation method*. *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 599–603 (2015).
31. Kalska-szostko, B., Wykowska, U., Satula, D. & Zambrzycka, E. *Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Stability of core – shell magnetite nanoparticles*. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 113, 295–301 (2014).
32. Hu, J., Hu, X., Chen, A. & Zhao, S. *Directly aqueous synthesis of well-dispersed superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles using ionic liquid-assisted coprecipitation method*. *J. Alloys Compd.* 603, 1–6 (2014).
33. Tobergte, D. R. & Curtis, S. *No Title No Title*. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 1689–1699 (2013).
34. Magnetita, C. C. O. N. *Estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de poliestireno poroso cargadas con magnetita*. 15, 5–12 (2012).
35. Nakaya, M., Nishida, R. & Muramatsu, A. *Size Control of Magnetite Nanoparticles in Excess Ligands as a Function of Reaction Temperature and Time*. 11395–11403 (2014). doi:10.3390/molecules190811395
36. Abbas, M., Rao, B. P., Islam, N. & Naga, S. M. *Highly stable- silica encapsulating magnetite nanoparticles (Fe₃O₄ / SiO₂) synthesized using single surfactantless-polyol process*. *Ceram. Int.* 40, 1379–1385 (2014).
37. Xia, T. et al. *Novel complex-coprecipitation route to form high quality triethanolamine-coated Fe₃O₄ nanocrystals: Their high saturation magnetizations and excellent water treatment properties*. *CrystEngComm* 14, 5741 (2012).
38. Shen, L. et al. *Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles*. *Ceram. Int.* 40, 1519–1524 (2014).
39. López, P. G. & González, V. G. *Síntesis y caracterización de nanocompuestos de óxido de hierro en un polímero semiconductor*. *Ingenierías* 15, 9–16 (2011).
40. Ahn, T., Kim, J. H., Yang, H., Lee, J. W. & Kim, J. *Formation Pathways of Magnetite Nanoparticles by Coprecipitation Method*. (2012).
41. Teresa, M., Palma, R., Acuña, R. H. & Espinosa, G. *Estado del arte del proceso sol-gel en México*. 183–188 (2010).
42. Ibarra, J. et al. *Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles*. *Mater. Res. Express* 2, 095010 (2015).
43. Iv, C. *Técnicas de Caracterización* .
44. *Nanopartículas, C. D. E. Capítulo iii*.
45. Naik, A. *Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil VTGLT-*. (1926).

46. *15SEM.*
47. *Espectroscop, L., Descripci, B., Efecto, D. E. L., El, R. & Raman, C. V. Capítulo 1: FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN. 10–34 (1930).*
48. *Fig. 1 Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La energía de la radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión de Rayleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu)$). (1930).*
49. *Luz, D. E. No Title. 1–5 (1919).*
50. *Kaszuba, M., Mcknight, A. D. & A., M. T. C. A. F. K. M. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering. 823–829 (2008). doi:10.1007/s11051-007-9317-4*
51. *Ultravioleta-visible, E. No Title.*
52. *Experimentos cuánticos I. (2011).*
53. *Palermo, J. A. Técnicas Espectroscópicas.*
54. *Conceptos, E. U. c v.*
55. *Estructura de Macromoléculas Departamento de Química-Física, Universidad de Granada . OLM. 200–211*
56. *Owen, T. No Title.*
57. *Introduction, I. Photoluminescence Spectroscopy. (2004).*
58. *Spectroscopy, P. Chapter 2 Review of experimental methods. 16–23*
59. *Bergman, L. LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of LUMINESCENT SEMICONDUCTOR Handbook of.*
60. *Barron, A. R. Photoluminescence Spectroscopy and its Applications. 1–11 (2011).*
61. *Theory, T. 2. thermoluminescence theory 2.1. 21–36 (1989).*
62. *3.9. Thermoluminescence.*
63. *Rivera, T. TERMOLUMINISCENCIA EN DOSIMETRÍA MÉDICA. 164–176 (2011).*
64. *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence.*