

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
del  
Instituto Politécnico Nacional**

UNIDAD ZACATENCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**“Funcionalización verde y propiedades físicas  
de nanopartículas de ferrita de manganeso  
 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  en función de la concentración Mn”**

**Tesis que presenta**

**Moisés Gilberto Zarzoza Medina**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Jaime Santoyo Salazar**

## Agradecimientos

A mi asesor, el Dr Jaime Santoyo Salazar, por su orientación, creatividad, paciencia e inmenso apoyo. Sin él este trabajo no hubiese sido posible.

A los profesores Dr. Sergio Armando Tomás Velázquez, Dr. José Angel Guillén Cervantes, Marcela Guerrero Cruz y Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por realizar las distintas técnicas de caracterización.

A mis compañeras de laboratorio, Katia, Margarita, Eunice y Nidia, por su constante apoyo mostrado en mi desenvolvimiento en el laboratorio.

A Mauricio y Paulo. Sin su amistad y trabajo en equipo no hubiese sido posible mi continuidad en la maestría.

A Dulce, por su cariño, ayuda, por creer en mí y en lo que puedo ser.

A mis padres María y Gilberto, y hermanas, Karola, Paulina, Marisol y Valentina, por su cariño y amor.

A todas las instituciones de mi formación académica y financiación, Cinvestav y Conacyt (ahora Conahcyt).

## Resumen

En este trabajo se presenta el estudio de nanopartículas magnéticas (MNPs) de ferrita de Manganeso  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ ,  $x = 0.17, 0.29, 0.38, 0.44$  y  $0.5$ , sintetizadas mediante la técnica de coprecipitación y tratamiento hidrotermal, las cuales fueron funcionalizadas por una capa de polifenoles derivados de una esencia de clavo (*Syzygium aromaticum*). La funcionalización verde consiste en generar enlaces Fe-OH y Mn-OH en la superficie de las MNPs con estos extractos, dando la característica de acoplamiento a sistemas biológicos.

Los análisis por difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) mostraron MNPs en un rango de 17 a 28 nm. El espesor del recubrimiento orgánico se observa de entre 2 a 5 nm, modificando su forma esférica a formas alargadas incluyendo cubos.

Los distintos estados de oxidación presentes en los metales debido a su interacción con la capa orgánica fueron determinados mediante el análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y análisis de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

También mediante microscopía de fuerza magnética (MFM) se observó que las MNPs pueden ser direccionadas mediante un campo magnético externo, presentando una distribución de líneas de flujo magnético uniforme y anisotropía uniaxial. Los perfiles de topografía obtenidos mediante microscopía de fuerza atómica mostraron MNPs con tamaños menores a 12 nm para las muestras de  $x = 0.29$  y  $0.5$ .

Los lazos de histéresis mostraron que las MNPs tuvieron una respuesta superparamagnética. Se observó que la tendencia a formar partículas cúbicas resulta en una disminución en la anisotropía uniaxial. También se definió que la magnetización de saturación se reduce conforme se aumenta la cantidad de Mn, lo cual se asocia al desorden de los momentos magnéticos en la superficie debido a la interacción con el material orgánico, además del blindaje diamagnético ante el campo externo que éste proporciona.

Con la determinación de parámetros como el volumen de nanopartícula, momento magnético efectivo y anisotropía magnética se estimó su eficiencia en propiedades como el SAR (Tasa de absorción específica), que es la relación entre la potencia de calor generada debido a la influencia de un campo magnético. Esto permite determinar la efectividad del tratamiento de hipertermia en función de la cantidad de Manganeso adicionado para estructuras de MNPs.

## Abstract

This work presents the study of magnetic nanoparticles (MNPs) of manganese ferrite  $Mn_xFe_{3-x}O_4$ , where  $x = 0.17, 0.29, 0.38, 0.44,$  and  $0.5$ , synthesized using the coprecipitation and hydrothermal treatment technique. These nanoparticles were functionalized with a layer of polyphenols derived from clove essence (*Syzygium aromaticum*). Green functionalization involves creating Fe-OH and Mn-OH bonds on the surface of MNPs using these extracts, giving them the characteristic of coupling to biological systems.

Analysis using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) revealed MNPs in a range of 17 to 28 nm. The thickness of the organic coating was observed to be between 2 and 5 nm, altering their spherical shape to elongated forms, including cubes.

The different oxidation states present in the metals due to their interaction with the organic layer were determined through Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis.

Magnetic force microscopy (MFM) also showed that MNPs could be directed by an external magnetic field, exhibiting a uniform distribution of magnetic flux lines and uniaxial anisotropy. Atomic force microscopy (AFM) topography profiles revealed MNPs with sizes smaller than 12 nm for the samples with  $x = 0.29$  and  $0.5$ .

Hysteresis loops indicated that the MNPs exhibited a superparamagnetic response. It was observed that the tendency to form cubic particles resulted in a decrease in uniaxial anisotropy. It was also defined that the saturation magnetization decreases as the amount of Mn increases, which is associated with the disorder of magnetic moments on the surface due to interaction with the organic material, in addition to the diamagnetic shielding against the external field that it provides.

By determining parameters such as nanoparticle volume, effective magnetic moment, and magnetic anisotropy, their efficiency in properties such as SAR (Specific Absorption Rate) has been estimated. SAR is the ratio between the heat power generated due to the influence of a magnetic field. This allows the determination of the effectiveness of hyperthermia treatment based on the amount of added manganese to the MNP structures.

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Paramagnetismo y ferromagnetismo . . . . .	7
1.2. Definición de multidominios y monodominios magnéticos. . . . .	14
1.3. Superparamagnetismo . . . . .	19
1.4. Ondas de spin: Magnones . . . . .	22
1.5. Ferritas $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ : Análisis de estructura . . . . .	24
1.6. Posibles aplicaciones de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ @clavo . . . . .	27
1.6.1. Imágenes por resonancia magnética nuclear . . . . .	27
1.6.2. Administración de fármacos . . . . .	28
1.6.3. Hipertermia magnética . . . . .	29
<b>2. Planteamiento del trabajo de investigación</b>	<b>38</b>
2.1. Justificación . . . . .	38
2.2. Objetivo general . . . . .	39
2.3. Objetivos particulares . . . . .	39
2.4. Hipótesis . . . . .	39
<b>3. Experimental</b>	<b>41</b>
3.1. Métodos de síntesis de nanopartículas . . . . .	41
3.1.1. Coprecipitación . . . . .	41
3.1.2. Tratamiento hidrotermal . . . . .	42
3.1.3. Funcionalización de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ con objetivos en teranóstica . . . . .	43
3.2. Síntesis de Nanopartículas $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ @clavo . . . . .	43
3.3. Mecanismo de formación de nanopartículas. . . . .	45
3.4. Nucleación y crecimiento de cristales . . . . .	48
3.5. Técnicas de caracterización . . . . .	52
3.5.1. Difracción de Rayos-X (XRD) . . . . .	52
3.5.2. Microscopía electrónica de barrido SEM . . . . .	55
3.5.3. Microscopía electrónica de transmisión TEM . . . . .	57
3.5.4. Espectroscopía en Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). . . . .	57
3.5.5. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) . . . . .	59
3.5.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). . . . .	61
3.5.7. Microscopía de Fuerza Magnética (MFM) . . . . .	64
3.5.8. Magnetización . . . . .	65

<b>4. Resultados</b>	<b>69</b>
4.1. XRD . . . . .	69
4.2. Determinación de composición de $Mn_xFe_{3-x}O_4$ por análisis de EDS .	72
4.3. Identificación de componentes orgánicas provenientes del clavo por FTIR	73
4.4. TEM . . . . .	75
4.5. Análisis de enlaces entre el clavo y las MNPs de $Mn_xFe_{3-x}O_4$ por XPS	79
4.6. Determinación de tamaño de partícula y respuesta magnética por AFM y MFM . . . . .	84
4.7. Respuesta magnética por curvas de histéresis . . . . .	87
<b>5. Conclusión</b>	<b>89</b>
<b>6. Perspectivas</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>93</b>

# 1. Introducción

La Nanotecnología se define como el estudio de los fenómenos relacionados con objetos de dimensiones en escalas de 1 a 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), incluyendo su control y su procesamiento. Una de las características más importantes de las nanopartículas magnéticas (MNPs) es el área superficial, siendo la superficie el sitio donde ocurren diferentes interacciones. Las propiedades magnéticas que estos materiales presentan tiene potenciales aplicaciones en el almacenamiento de información, generación de baterías de Litio o supercapacitores, catálisis, producción de hidrógeno, remoción de metales pesados, liberación de fármacos, agentes de diagnóstico y tratamientos de hipertermia [1], siendo este último nuestro principal enfoque de estudio.

La hipertermia magnética es la generación de calor a partir de la manipulación de MNPs, mediante la transformación de energía magnética añadida por su interacción con campos magnéticos externos en energía interna de las MNPs, resultando en un incremento de temperatura. Esta propiedad ha permitido desarrollar terapias anticancerígenas en las cuales se expone un tejido corporal a un aumento de la temperatura, regularmente encima de los  $42 \text{ }^\circ\text{C}$ . En esta condición, en las células cancerígenas comienzan a inducirse la apoptosis a una mayor tasa en comparación con las células sanas [2]. Sobrepasar los  $46 \text{ }^\circ\text{C}$  puede resultar en daño e hinchazón, pues por encima de esta temperatura tanto células sanas como cancerígenas sufren de necrosis, que es una muerte no natural de las células. Por ello, se tiene que controlar no sólo la zona de aplicación de calentamiento en el cuerpo, buscando actuar sobre células cancerígenas, sino también tener control de los parámetros que influyen en el aumento de temperatura, y mediante campos magnéticos externos oscilantes (resonancia magnética), inducir el aumento de temperatura de forma localizada.

En este trabajo se analizan las propiedades de ferrita de manganeso  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  en función de la concentración de Mn ( $x = 0.17-0.5$ ), las cuales son caracterizadas mediante distintas técnicas para justificar su posible aplicación en tratamientos terapéuticos, enfocados principalmente en su reacción ante campos magnéticos externos.

## 1.1. Paramagnetismo y ferromagnetismo

Las propiedades de los materiales magnéticos, en su amplia variedad, dependen tanto del material que lo conforma como del ordenamiento magnético de sus componentes. Para catalogarlos, se toma en cuenta la respuesta de los materiales en presencia de un campo magnético externo. Dichos materiales pueden resultar en diamagnéticos o paramagnéticos, en donde los momentos magnéticos que los conforman

tienden a orientarse en ña direcci3n del campo, de forma antiparalela o paralela, respectivamente. Estos materiales tienen momentos magn3ticos permanentes, que, enfoc3ndonos en los materiales paramagn3ticos, cada 3tomo o mol3cula son independientes unos de otros, esto es, al aplicarles un campo externo, cada momento magn3tico precesa individualmente, pero pueden intercambiar energ3a entre s3 si 3stas se encuentran en contacto con el ambiente [3]. Para plantear esta interacci3n, supongamos que tenemos  $N$  part3culas no interactuantes en un s3lido, mantenidos a una temperatura  $T$  constante y colocados sobre un campo magn3tico de inducci3n externo  $\vec{B}_0 = B\hat{z}$ . A su vez, cada part3cula posee un momento magn3tico  $\vec{\mu}$ , el cual puede apuntar a direcciones aleatorias y es proporcional al momento angular electr3nico total  $\vec{J}$  (adimensional) [4]:

$$\vec{\mu} = g\mu_B\vec{J}, \quad (1.1.1)$$

donde  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24}$  J/T es el magnet3n de Bohr y  $g$  es un n3mero adimensional llamado factor de Land3 [5], el cual, si los 3nicos efectos relevantes son aquellos provenientes del Spin y no del momento angular orbital, su valor es 2.

Al colocarlas en un campo magn3tico, cada part3cula adquiere una cantidad de energ3a dependiente de la direcci3n y magnitud del campo aplicado. Esta energ3a es de la forma:

$$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -g\mu_B B J_z. \quad (1.1.2)$$

En este caso,  $J_z = m$  es el n3mero asociado al momento angular en direcci3n  $z$ , y puede tomar valores entre  $-J$  y  $J$ , teniendo entonces  $2J + 1$  valores posibles de  $m$ . Por ejemplo, si  $J = 1/2$ , que corresponde a momento angular orbital  $L = 0$ , se dice que el sistema s3lo toma en cuenta el spin del 3tomo, esto es,  $m = \pm 1/2$ .

Si vemos al s3lido como un sistema cerrado, donde las fluctuaciones en la energ3a interna se deben al intercambio de energ3a con los alrededores que se encuentra a una temperatura  $T$ , manteniendo un volumen y n3mero de part3culas constante, podemos plantear la funci3n de partici3n para este sistema, que resulta ser separable y basta con encontrar la funci3n de partici3n de una 3nica part3cula y luego elevar a la  $N$  para considerar todo el sistema completo [6], esto con el objetivo de determinar el momento magn3tico medio del sistema. Con esta consideraci3n, la funci3n de partici3n  $Z$  para una 3nica part3cula magn3tica resulta:

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{-\beta\epsilon}, \quad (1.1.3)$$

siendo  $\beta = 1/kT$ , donde  $k = 1,38 * 10^{-23}$  J/K es la constante de Boltzman. Esta función de partición es útil para plantear un momento magnético promedio para este sistema, el cual está dado por:

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{Z\beta} \frac{\partial Z}{\partial B}. \quad (1.1.4)$$

Usando la ecuación 1.1.4, calculamos el promedio del momento magnético:

$$\langle \mu \rangle = g\mu_B J B_J(\eta), \quad (1.1.5)$$

donde  $\eta = g\mu_B B/kT$  y  $B_J(\eta)$  es conocida como la función de Brillouin [7]:

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left\{ (J + 1/2) \coth[(J + 1/2)\eta] - \frac{1}{2} \coth[\eta/2] \right\}. \quad (1.1.6)$$

Es posible plantear la magnetización promedio del sistema completo como  $M_z = n\mu$  con  $n$  siendo el número de momentos magnéticos por unidad de volumen. Obsérvese que cuando la energía térmica es mucho mayor que la energía magnética ( $\eta \ll 1$ ), la función de Brillouin 1.1.6 tiende a  $\frac{J+1}{3}\eta$  [7], y planteando la susceptibilidad magnética  $\chi$ :

$$\chi = \frac{\langle M_z \rangle \mu_0}{B} \approx \frac{n\mu_0 \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{n\mu_0 \mu_{eff}^2}{3kT}; g\mu_B B \ll kT, \quad (1.1.7)$$

se obtiene la Ley de Curie para la susceptibilidad paramagnética, que es inversamente proporcional a la temperatura. El término  $g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$  es el momento magnético efectivo de cada partícula [8], que se obtiene a partir de calcular el valor esperado del momento angular total sobre la función de onda asociada al electrón presente en el átomo, y diferente al momento magnético  $g\mu_B \sqrt{J}$ . El momento magnético efectivo es siempre mayor que el momento magnético, por lo que si el momento magnético efectivo es siempre el momento observado en la dirección  $z$ , implica que ningún momento magnético estará orientado en esta dirección, y sólo precesa alrededor de este eje con determinado valor de momento angular  $J$  [6]. Refiriéndose a nanopartículas que magnéticamente son independientes unas de otras, usar la aproximación de energía térmica muy grande tiene su limitación, el cual puede depender principalmente de la temperatura, amplitud de campo magnético y la dimensión de la nanopartícula. En la figura 1 se muestra la comparación del límite  $\eta \ll 1$  con la función de Brillouin. Tomar en cuenta esta consideración es importante, puesto que si se considera a un sistema multidisperso (partículas con una amplia distribución de tamaño), cada partícula experimenta una respuesta distinta como función de su tamaño, pudiendo

ser que algunas de ellas sí puedan ser planteadas en el límite de campo pequeño, mientras que otras dan un error considerable si se suponen de este modo, suscitando en problemas a la hora de describir correctamente un fenómeno [9].

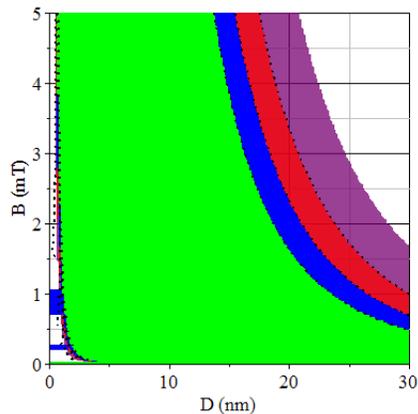


Figura 1: Validez de la susceptibilidad magnética independiente de la amplitud de campo magnético incidente para magnetita ( $\rho = 4950 \text{ kg/m}^3$ ,  $M = 231,53 \text{ g/mol}$ ,  $\mu=4\mu_B$ ), considerando la diferencia entre la función de Brillouin  $B_j(\eta)$  y la aproximación de campo pequeño  $\frac{J+1}{3}\eta$  menor al 5 % (verde), 10 % (azul), 20 % (rojo) y 50 % (morado) dependiente al tamaño de partícula monodominio y la amplitud del campo magnético externo.

En el límite contrario, donde se observa que la energía magnética es mucho mayor a la energía térmica ( $\eta \gg 1$ ), se obtiene:

$$\langle M_z \rangle = n g \mu_B J = M_s, \quad (1.1.8)$$

que corresponde a la magnetización de saturación, que es cuando todos los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo externo. En realidad, esta alineación es parcial, pues depende del valor del momento angular total  $J$ , que se alcanza una alineación paralela únicamente cuando  $J$  tiende a infinito [6].

Cabe resaltar que se ha asumido que los átomos que componen al material tienen un momento magnético. El origen de este momento es principalmente debido a los electrones desapareados en el último nivel orbital del átomo a considerar. Átomos de Fe, Co y Ni en sus últimas capas electrónicas tienen 4, 3 y 2 electrones desapareados, respectivamente. Estos electrones inducen una magnetización en el material. En el caso de los metales hay que tomar en cuenta cómo interactúan los electrones en la red cristalina, por ejemplo, si se considera a un sólido. Puede ser el caso de que los electrones no estén anclados al sólido, sino que se mantienen libres, reflejando un comportamiento llamado paramagnetismo de Fermi [6], el cual en el límite

de campo bajo presentan una susceptibilidad magnética independiente de la temperatura. Cuestiones sobre el origen de la respuesta magnética del material a tratar ( $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) se intentarán resolver en secciones siguientes.

Por otro lado, se tiene a los materiales ferromagnéticos, que surgen de la formación de ordenamiento local de las componentes magnéticas del material, y da lugar a materiales como antiferromagnéticos, ferrimagnéticos u ordenamientos más complejos (figura 2). Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por conservar una magnetización distinta de cero incluso después de dejar de aplicar un campo magnético externo. Este fenómeno sólo se da por debajo de una temperatura crítica, y encima de ella, el material se comporta como paramagnético. Este efecto puede atribuirse a un campo magnético molecular  $\vec{B}_E$  interno como el responsable de esta magnetización  $\vec{M}$  remanente.

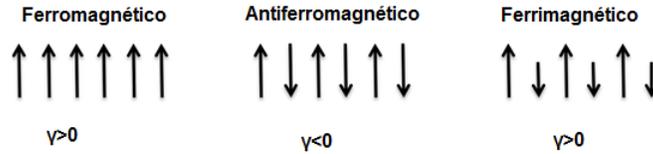


Figura 2: Ordenamiento de las componentes magnéticas de los materiales ferromagnéticos. El factor  $\gamma$  se conoce como energía de canje, el cual resulta en una energía de atracción (o repulsión) entre spin dada su alineación, paralela o antiparalela.

La diferencia principal entre los materiales paramagnéticos y ferromagnéticos es que ahora existe una interacción muy fuerte entre los electrones de distintos átomos o moléculas, conocida como interacción de intercambio. Para ver el origen de esta interacción, observemos de momento sólo a 2 electrones. Cada electrón, al ser fermiones, su función de onda asociada debe ser antisimétrica [10]. Esta es la versión matemática del principio de exclusión de Pauli, que dice que 2 electrones con el mismo número de spin (spin paralelos) no pueden estar en el mismo punto en el espacio a la vez. Esto es, los electrones de mismo spin tienden a estar lejos entre sí. Esto conlleva a que la repulsión de Coulomb se reduzca y esto tiende a ser energéticamente favorable. Pero lo que ocurre en un sólido es lo contrario. Los spines no tienen suficiente espacio para alejarse unos de otros, de modo que ahora la configuración más estable es teniendo todos sus spin paralelos como indica la 1a. regla de Hund [11], que es lo mismo que tener el máximo spin total posible. Por lo tanto, las funciones de onda de los electrones se superponen. En el caso de 2 electrones que tienen el mismo spin, la representación de la función de onda  $|\Psi\rangle$  del sistema en el espacio de coordenadas debe ser antisimétrica:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\phi_2\rangle - |\phi_2\phi_1\rangle), \quad (1.1.9)$$

donde  $\phi_i$  es la función de onda asociada al electrón  $i$ . La energía de intercambio que plantea la interacción entre estos 2 electrones nace a partir de calcular el valor esperado de la energía, por ejemplo, una interacción tipo Coulomb  $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2/4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ , se tiene que el valor esperado de la interacción columbiana resulta:

$$\begin{aligned} \langle\Psi|V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|\Psi\rangle &= \int |\phi_1(\vec{r}_1)|^2|\phi_2(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \\ &- \int (\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2))^* \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1) d^3r_1 d^3r_2, \end{aligned} \quad (1.1.10)$$

donde el primer sumando corresponde a la energía de repulsión (fuerza positiva), que se atribuye a la interacción de Coulomb, mientras que el segundo término es el conocido como energía de intercambio  $\gamma$ , que como se observa su origen es cuántico y lleva a una interacción atractiva (fuerza negativa). Esta cantidad es la que distingue a los tipos de materiales ferromagnéticos (figura 2).

Para llevar esta interacción hasta ser la causante del ferromagnetismo, podemos plantear a la interacción de intercambio según el modelo de Heisenberg:

$$h_{ij} = -2\gamma\vec{J}_i \cdot \vec{J}_j, \quad (1.1.11)$$

donde  $h_{ij}$  representa la energía de intercambio entre el átomo  $i$  y el átomo  $j$ , y  $\vec{J}_i$  el momento angular total asociado al electrón  $i$ .

El planteamiento es el mismo que el hecho para el caso paramagnético, pero ahora añadiendo la energía de intercambio a cada átomo. Esto es, corrigiendo la ecuación 1.1.2 se tiene ahora que para cierto átomo, su energía total dada por la interacción con un campo magnético externo y la energía de intercambio entre átomos está dada por [12]:

$$\epsilon = -g\mu_B B J_z - 2\gamma J_z \sum_{k=1}^a J_{kz}, \quad (1.1.12)$$

donde se asume que la interacción de canje es de corto alcance y que sólo es importante cuando se considera a los  $a$  primeros vecinos.

Sin embargo el sistema ya no es separable como en el caso paramagnético, y por lo

tanto, no es trivial encontrar la función de partición total del sistema. Podemos hacer la aproximación de que en lugar de tomar la interacción con cada vecino solamente tomar su valor promedio:

$$2\gamma \sum_{k=1}^a J_{kz} \approx 2\gamma \langle \sum_{k=1}^a J_{kz} \rangle = g\mu_B B_E, \quad (1.1.13)$$

donde  $B_E$  es el campo molecular que induce la magnetización espontánea. Teniendo ahora la forma de un sistema separable, sustituyendo entonces en la ecuación 1.1.12:

$$\epsilon = -g\mu_B J_z (B + B_E). \quad (1.1.14)$$

Análogo a lo realizado para el caso paramagnético, calculando la magnetización promedio resulta:

$$\langle M \rangle = g\mu_B \sum_i^N \langle J_{iz} \rangle = Ng\mu_B J B_J(\eta). \quad (1.1.15)$$

:

donde ahora:

$$\begin{aligned} \eta &= \beta g\mu_b (B + B_E), \text{ que debe satisfacer la ecuación:} \\ B_J(\eta) &= \frac{1}{2\gamma a J \beta} (\eta - g\mu_B B \beta). \end{aligned} \quad (1.1.16)$$

Cumplir con la ecuación 1.1.16 es necesaria para encontrar la magnetización total 1.1.15. Una solución a 1.1.16 es para  $\eta = 0$ . Esto es lo mismo que tener una magnetización total cero ( $B_J(0) = 0$ ) en ausencia de campo magnético, que resulta ser el caso paramagnético. Pero cabe resaltar que existen casos para  $\eta \neq 0$  que satisfacen esa solución. Supongamos el caso de magnetización espontánea, esto es,  $B = 0$ . Así, la ecuación 1.1.16 resulta:

$$B_J(\eta) = c\eta. \quad (1.1.17)$$

donde  $c = \frac{1}{2\gamma a J \beta}$ . Supongamos 2 valores de  $c$ , uno que da solución  $\eta = 0$  y otro que resulta en otro punto además del mencionado. Una condición para que exista una solución distinta de cero es que la pendiente de la función de Brillouin debe ser mayor a  $\frac{1}{2\gamma a J \beta}$ , sobre la cual, si tomamos como predominantes los efectos térmicos ( $\eta \ll 1$ ):

$$T < T_c = \frac{2\gamma a J(J+1)}{3k}, \quad (1.1.18)$$

donde  $T_c$  es la llamada temperatura de Curie, que en la ausencia de campo magnético externo y por debajo de esa temperatura se tiene una magnetización distinta de cero.

Como último propósito, buscando la susceptibilidad magnética  $\chi$  para el caso donde la energía térmica predomine sobre la magnética se tiene que:

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{VB} \approx \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k(T-T_c)} = \frac{n\mu_0\mu_{eff}^2}{3k(T-T_c)}; g\mu_B JB \ll kT. \quad (1.1.19)$$

Notar que ahora la susceptibilidad no va como la ley de Curie. Esta ley se conoce como ley de Weiss-Curie, donde en la divergencia de la susceptibilidad es donde se tiene la transición del estado paramagnético al ferromagnético.

## 1.2. Definición de multidominios y monodominios magnéticos.

Hasta ahora se puede explicar la existencia de una magnetización espontánea, pero ciertamente en materiales como Fe se puede tener una magnetización sin campo magnético aplicado y también se sabe que el Hierro puede tener una magnetización nula. Esto se debe a la presencia de dominios magnéticos. Cada dominio se magnetiza espontáneamente por debajo de su temperatura de Curie, pero cada dominio puede quedar orientado aleatoriamente en diferentes direcciones (figura 3.a) y por lo tanto, presentar una magnetización nula al observar todo el material [3].

Los dominios magnéticos están separados por paredes de Bloch [4]. Estas paredes consideran una variación lenta de la dirección de la magnetización proveniente del spin de cada átomo, generando una separación entre dominios (figura 3.b). El espesor de las paredes de Bloch es de unos 300 átomos para el hierro.

Las MNPs tienden a formar monodominios magnéticos conforme su tamaño disminuye, pero los dominios están anclados al sólido pues poseen una energía interna llamada energía anisotrópica [13]. La energía anisotrópica se define como la tendencia a conservar la estructura magnética de dominios lograda en el equilibrio de la energía de intercambio y la energía magnética en presencia de un campo magnético externo [6]. En el ejemplo de la estructura del Hierro, la cual es cúbica en su cel-

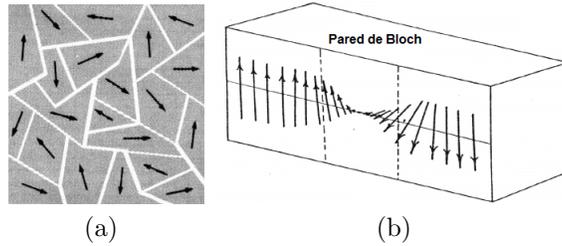


Figura 3: a) Representación de la distribución de direcciones de los momentos magnéticos internos en un sólido que presenta dominios magnéticos. En b) se muestra la transición de la dirección de momentos magnéticos a través de una pared de Bloch.

da unitaria, cuando se aplica un campo magnético en determinadas direcciones es fácil llegar a la magnetización de saturación en la aplicación de campos magnéticos de baja magnitud. Lo que ocurre con los dominios magnéticos cuando se aplica un campo magnético sobre ellos es que el monodominio que es paralelo al campo tiende a crecer, que es lo mismo que las paredes de dominio se van "moviendo" hasta que la estructura de dominio desaparece, tal como se muestra en la figura 4. En el caso del Hierro, la dirección de fácil magnetización es la  $[100]$ . En cambio, si se aplicara el campo en la dirección  $[110]$ , el movimiento de las paredes de dominio tiende a dejar a sólo 2 dominios antiparalelos. Si se quiere llegar a la magnetización de saturación es necesario aplicar un campo más intenso (mayor energía) para girar los momentos magnéticos en dirección de campo.

Se entiende entonces que existe una brecha energética a vencer si se quiere tener momentos magnéticos en distintas direcciones, donde si esta brecha energética es alta comparada, por ejemplo, con la energía térmica de los alrededores, apunta siempre en la misma dirección y se tiene el caso ferromagnético con un momento magnético neto en el material en ausencia de campo magnético externo.

Esta brecha energética, llamada energía magnética uniaxial anisotrópica [14] depende del volumen magnético de la partícula  $V$  de la forma:

$$W_{V,u} = K_u V \sin^2(\phi), \quad (1.2.1)$$

donde  $K_u$  es la anisotropía uniaxial magnética y  $\phi$  es el ángulo entre la dirección del momento magnético de la partícula y el eje de fácil magnetización.

Puede darse el caso de considerar un sistema policristalino, donde el tamaño de grano sea menor que el esperado para un dominio magnético o incluso una pared de Bloch, y que no se tenga una dirección preferencial de magnetización. En tal caso, la

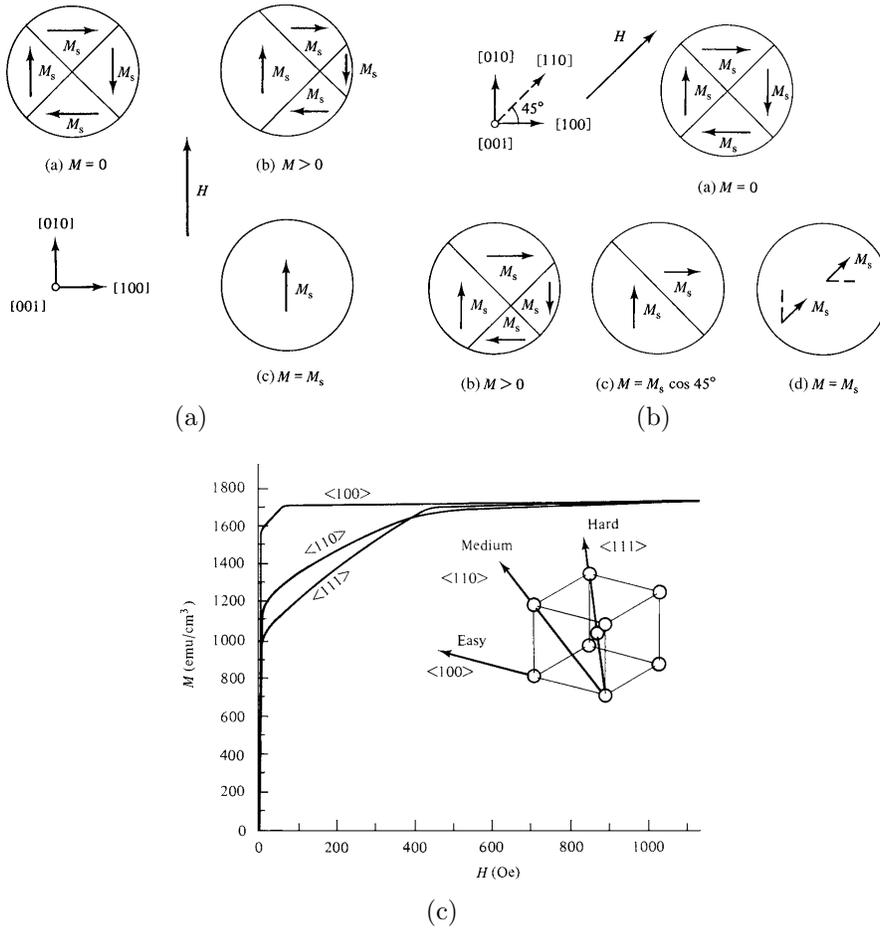


Figura 4: Esquema de estructuras de dominio en presencia de un campo magnético externo en Hierro. En c) se esquematiza lo que se espera ver en curvas de magnetización aplicando el campo en las distintas direcciones en un cristal perfecto [6].

anisotropía neta resulta ser nula. Si, por ejemplo, las partículas o granos poseen una simetría esférica, la magnetización de dichos componentes será la misma ante campos magnéticos aplicados de la misma magnitud en cualquier dirección. Sin embargo, la propia forma de las partículas puede inducir una anisotropía al sistema. Cuando aplicamos un campo magnético externo a un material, dicho material genera un campo de desmagnetización en su interior, oponiéndose al campo externo y generando una magnetización neta. Lo importante es que la magnitud y dirección de ese campo de desmagnetización depende de la forma de la partícula. En el caso de un elipsoide, al aplicar campo sobre su eje principal, lo que se logra es que en su interior el campo

es uniforme (figura 5). En ese caso, se tiene una anisotropía uniaxial, donde ahora el eje fácil de magnetización es el eje principal del elipsoide. Dicho de otro modo, costaría más energía magnetizar a la partícula en cualquier otra dirección, como por ejemplo su eje menor, que sería el más difícil de magnetizar. De este modo, la energía anisotrópica de forma estaría dada por:

$$W_{sh} = K_{sh}V \sin^2(\phi); K_{sh} = \frac{\mu_0 M_s^2 (N_a - N_c)}{2}, \quad (1.2.2)$$

donde  $M_s$  es la magnetización de saturación y  $N_x$  es el factor de desmagnetización de la partícula en la dirección del eje  $x$ . De aquí puede observarse que la energía anisotrópica de forma se comporta similarmente a la energía anisotrópica cristalina uniaxial, donde se plantea también una constante anisotrópica.

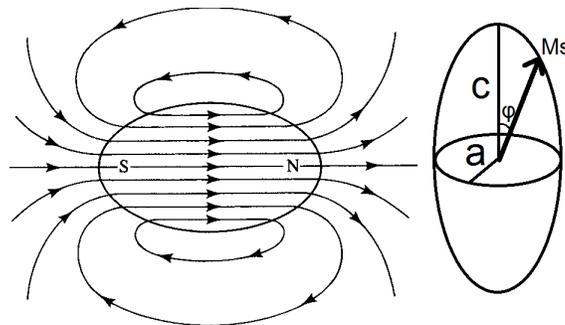


Figura 5: Esquema del campo magnético generado sobre un elipsoide.

Un efecto más es que de nuevo, para MNPs, los efectos superficiales son considerables. Al interactuar partículas unas con otras, los momentos magnéticos de la superficie interactuarán distinto respecto a aquellas que están en el interior de la partícula. Dichos efectos generan una constante anisotrópica  $K_s$  del orden de  $6 \times 10^3$  J/m<sup>3</sup> para partículas esféricas [13]. La comparación entre los efectos cristalinos, superficiales y de forma son mostrados en la figura 6. Distintas barreras energéticas anisotrópicas son encontrada cuando se trabaja en escalas nano, las cuales hay que considerar si lo que se quiere es estudiar su comportamiento ante campos magnéticos externos, pues todas ellas pueden ser relevantes. Podemos entonces hablar de una constante anisotrópica efectiva:

$$K = K_u + K_{sh} + K_s. \quad (1.2.3)$$

En un caso de dominio único (figura 7.a) la densidad de energía magnética es muy grande, del orden de  $M_s^2 \approx 10^{-1}$  J/cm<sup>3</sup> [4]. Para dominios antiparalelos (figura 7.b )

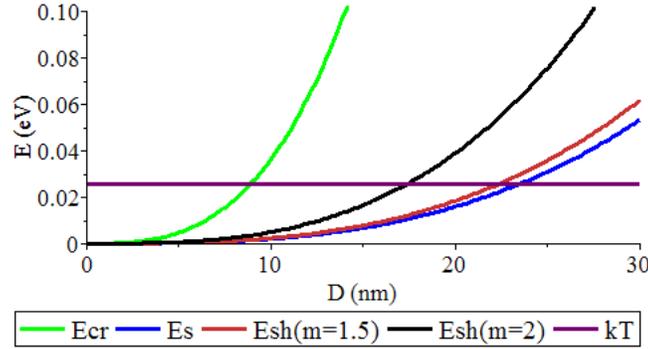


Figura 6: Valores de las energías anisotrópicas para magnetita respecto a las dimensiones de la partícula[6, 13]. La temperatura que se ha tomado de referencia es a temperatura ambiente (300 K).

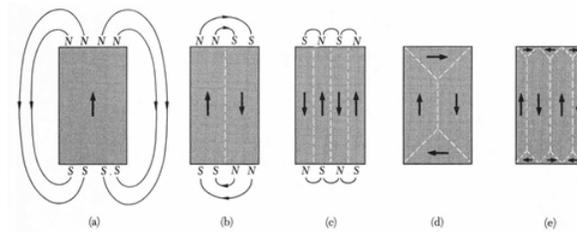


Figura 7: Representación de dominios magnéticos, a) representa un mono dominio, b) a 2 dominios antiparalelos, c) a multidominios antiparalelos, d) y e) corresponden a dominios donde los momentos magnéticos forman un ciclo, generando magnetización nula.

la energía magnética se reduce a la mitad, debido a que el campo de desmagnetización tiende a estar sobre la superficie del material. En este caso, el campo superior cancela al inferior y los campos laterales se cancelan entre sí en el centro del sistema. Para  $N$  dominios antiparalelos la energía se reduce a  $1/N$  (figura 7.c ). Para dominios con arreglo como se muestra en la figura 7 d) y e), la energía magnética resulta ser cero. En las proximidades de los extremos del cristal se forman ángulos iguales de  $90^\circ$  respecto a la dirección de imanación [4]. Si bien este arreglo no es energéticamente favorable para la energía de intercambio, pero al ser de corto alcance la energía magnética domina sobre ella, dejando al arreglo de dominios como el arreglo de menor energía y más favorable.

Hablando específicamente de las ferritas, su arreglo molecular es antiferromagnético, donde la interacción entre sus componentes no es de intercambio, sino de superintercambio. Esto se refiere a que la interacción entre los electrones de átomos vecinos ocurre a través de un tercer átomo que no es magnético. Este átomo es el anión  $O^{2-}$

para las ferritas [8]. Las ferritas también presentan una magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica en ausencia de campo magnético. Para  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  la temperatura de Curie es de 573.15 K y para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es de 858.15 K [6].

Haber analizado el caso ferromagnético permite mostrar que, por debajo de una temperatura crítica, diversos materiales pueden generar una magnetización espontánea, dando arreglos de dominios, monodominios o arreglos más complejos en su textura magnética, como pueden ser la generación de vórtices [15], dependiendo del tamaño de partícula. Además, podemos observar que, en caso de existir interacción entre vecinos, la susceptibilidad magnética en su dependencia con la temperatura debe presentar una temperatura crítica. En caso de que la susceptibilidad no tenga tal temperatura crítica (es decir, que la temperatura crítica sea de cero), puede entonces interpretarse como que las partículas son independientes una de la otra. Esta información puede obtenerse a partir de curvas de magnetización realizadas a campo débil, y puede ser un buen criterio para establecer independencia magnética o no entre nanopartículas, lo cual nos interesa pues es lo que se establece en el régimen superparamagnético (ver sección 1.3).

### 1.3. Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es una forma de magnetismo que se tiene cuando se procesan materiales ferromagnéticos a escala nanométrica, donde cada partícula puede invertir espontáneamente su magnetización debido a la influencia térmica de los alrededores [13]. Los materiales superparamagnéticos se caracterizan por tener una relación entre el tamaño de partícula y su magnetización de saturación, pues cuanto más pequeñas sean estas, menor será su magnetización. Esto es debido a que en la superficie se genera un desorden en el ordenamiento de los momentos magnéticos respecto a lo que se ve en el interior de una partícula. También puede generarse debido a interacciones con otros materiales que recubren a las MNPs, donde las vacancias presentes pueden ser sustituidas por iones de la cubierta. Este desorden se mantiene incluso en condiciones de saturación [16]. Además, el campo coercitivo y la magnetización remanente son nulas en el estado superparamagnético, similar a lo que ocurre en los materiales paramagnéticos. Conforme se aumente su dimensión, las partículas tienden a formar monodominios, y como consecuencia aumenta el campo coercitivo. Si se sigue aumentando la dimensión de las partículas, se alcanza el estado del bulto, donde se forman multidominios (figura 8).

En materiales ferromagnéticos, la interacción de intercambio se da bajo la influencia de sus vecinos más cercanos, y a su vez, ocurre porque necesita que los átomos que conforman al material estén lo suficientemente cerca como para que los electrones

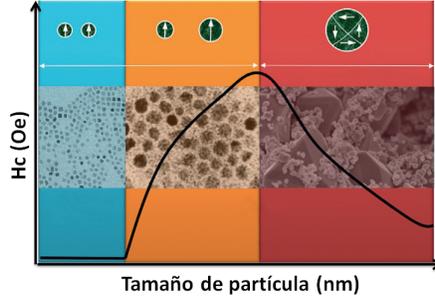


Figura 8: Comportamiento de nanopartículas magnéticas como función del tamaño de partículas. En el régimen superparamagnético (SPM) se tiene nulo campo coercitivo, un ciclo de histéresis cerrado y una baja remanencia [13].

desapareados de sus últimos niveles superpongan sus densidades de probabilidad. Sin embargo este amontonamiento no se desarrolla hasta un tamaño de partícula límite [17]. El momento magnético intrínseco de cada átomo (como el Fe) es muy grande a comparación de la cantidad medida en un sólido macroscópico. Esto es, el momento magnético decae conforme se aumenta el tamaño de partícula. Incluso no hacen falta muchos átomos para alcanzar la magnetización de bulto. Por ejemplo en hierro hacen falta alrededor de 600 átomos para alcanzar este límite [18].

Si la partícula mide menos que un volumen crítico, su magnetización no es estable, esto es, puede incluso girar su magnetización  $180^\circ$  debido a la energía térmica de los alrededores, la cual es lo suficientemente grande para invertir espontáneamente la dirección del momento magnético interno. De este modo, se tiene una probabilidad de que la partícula sobrepase la brecha energética anisotrópica. Este proceso es caracterizado por un tiempo llamado tiempo de relajación de Neel [15]:

$$\tau_N = \frac{\tau_0}{2} \sqrt{\pi} \left( \frac{kT}{KV} \right)^{3/2} e^{\frac{KV}{kT}}, \quad (1.3.1)$$

con  $\tau_0$  del orden de  $10^{-9}$  s y  $K$  es la constante anisotrópica efectiva.

A mayores brechas energéticas, mayor tiempo se requeriría para que el sistema invierta su momento magnético, que es lo mismo que menor probabilidad hay de que eso suceda. Dependiendo de la duración  $t_m$  del experimento u observación es que se puede entrar en el régimen superparamagnético. Esto es, si  $t_m \ll \tau_N$  cada partícula está desacoplada del sólido debido a la energía térmica, mientras que en el caso contrario la magnetización apunta en la misma dirección durante toda la observación, como es lo que sucede en el caso ferromagnético. Si suponemos un caso extremo el cual la magnitud de  $\tau$  es del orden de la duración de un experimento de 100 seg. Con ello tendríamos un valor crítico para el volumen de la partícula para

ser considerada superparamagnética. De la ecuación 1.3.1, considerando partículas esféricas el diámetro crítico de la partícula resulta [15]:

$$D_{\text{cr}}^{\text{spr}} \approx \left( \frac{150kT}{\pi K} \right)^{1/3}. \quad (1.3.2)$$

Existe otro efecto que vuelve magnéticamente independientes a cada partícula cuando estas se encuentran disueltas en un solvente. En sustancias líquidas las partículas pueden rotar libremente en el medio circundante, que al estar bajo la influencia de un campo magnético externo esta rotación es reducida, debido a que el material poco a poco se va magnetizando. Entonces al quitar la influencia del campo magnético esta magnetización se pierde gradualmente, esto de la forma  $M = M_0 e^{-t/\tau_B}$ . Sin embargo, cuando se tiene activado el campo magnético existe un flujo orientacional proporcional a la fuerza de arrastre, donde la constante de proporcionalidad está relacionada con la viscosidad del medio [19]. Este proceso es llamado relajación magnética de Brown, y el tiempo característico  $\tau_B$  está dado por:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_h}{kT}, \quad (1.3.3)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del medio y  $V_h$  el volumen hidrodinámico de la partícula.

Juntando estos 2 procesos en un mismo experimento podemos definir un tiempo de relajación global tal que:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B}. \quad (1.3.4)$$

Esta clase de efectos le permite a cada dominio, en presencia de un campo magnético externo, tender a orientarse en dirección paralela al campo. La susceptibilidad magnética de estos materiales, debido a que su momento magnético intrínseco es mucho mayor al momento observado en el bulto, es también mucho mayor a la observada en los materiales paramagnéticos. Una forma de comparar el estado superparamagnético en un material es calculando su momento magnético interno. Comúnmente en el Fe se obtienen momentos magnéticos de entre 4 y 5  $\mu_B$ , dependiendo de su estado de oxidación. Sin embargo, en el estado superparamagnético su momento magnético interno es de hasta 12000  $\mu_B$  [6] por partícula, que es lo mismo que decir que no se pierden propiedades magnéticas del material debido únicamente a sus dimensiones.

La existencia de estos materiales han abierto una amplia gama de aplicaciones, pues son un modo de tener campos magnéticos localizados a niveles moleculares, y trayendo consigo el desarrollo de nuevos aparatos tecnológicos, tratamientos médicos

u obtención imágenes por resonancia magnética más efectivos.

## 1.4. Ondas de spin: Magnones

Se ha visto que por encima de la temperatura de Curie, el material se comporta como paramagnético, que dicho de otro modo, la magnetización espontánea es imposible debido a la influencia térmica. En el caso de nanopartículas magnéticas es muy importante, pues llegada a esta temperatura no sería posible la formación de monodominios, que implicaría que cada nanopartícula aún siendo conformada por átomos magnéticos, no tendría momento magnético efectivo. Debido a esto se espera entonces que el momento magnético efectivo de cada nanopartícula tenga una dependencia de la temperatura a la cual esté sometida, donde se debe anular en la temperatura de Curie. La forma de abordarlo es tomando en cuenta los efectos que tienen sobre la magnetización de saturación las ondas de spin. Los magnones es una onda de spin cuantizada [4], que son las excitaciones más fundamentales que se puede plantear cuando los momentos magnéticos que conformen a un cristal interactúan entre sí, y esta excitación se considera únicamente a efectos térmicos. Lo que sucede en un magnón es que extrae cantidades enteras de momento angular del sistema, pues energéticamente es equivalente a invertir momentos magnéticos en un arreglo ferromagnético (figura 9).

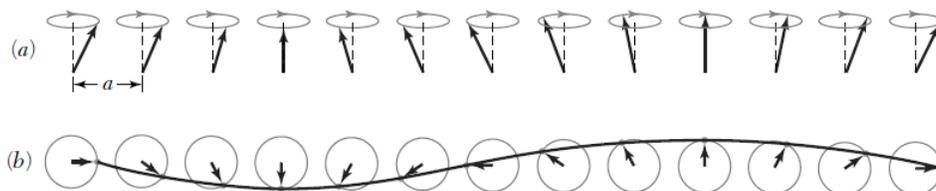


Figura 9: Esquema de un magnón. a) Los spins se muestran en perspectiva y en b) una vista superior.

Calcular el número de magnones presentes nos dirá cuánto se verá reducida la magnetización total del material, esto es:

$$M(T) = M(0) - n(T)g\mu_B, \quad (1.4.1)$$

donde  $n(T)$  es el número de magnones por unidad de volumen, y  $g\mu_B$  es el momento magnético efectivo de cada magnón presente, el cual se extrae en unidades de  $J = 1$ .

La presencia de un magnón implica quitar momento angular a las componentes del material, que es lo mismo a reducir su momento magnético efectivo.

Con el objetivo de obtener esa densidad de magnones por unidad de volumen, se estudia del mismo modo como se hace en los fonones. Un modo de vibración de los magnones de frecuencia  $\omega$  y número de onda  $k$  para una red cúbica de constante de red  $a$ , en el límite de  $ka \ll 1$  satisface la relación de dispersión:

$$\hbar\omega = 2\gamma J(ka)^2, \quad (1.4.2)$$

donde  $\gamma$  es la energía de intercambio y  $J$  el momento angular asociado a cada celda que conforma al cristal.

Esta relación de dispersión es útil para obtener el número de modos o la densidad de modos para los magnones [4]. Este número de modos por unidad de volumen obtenido para una determinada frecuencia  $\omega$  está dada por:

$$g(\omega)d\omega = \frac{\omega^{1/2}}{4\pi} \left( \frac{\hbar}{2\gamma Ja} \right)^{3/2}. \quad (1.4.3)$$

De modo que, sumando sobre todas las frecuencias posibles, considerando que los modos satisfacen una distribución de Bose-Einstein (son bosones debido a que contienen momento angular entero) se obtiene una densidad de modos:

$$n(T) = 0,0587 \left( \frac{kT}{2\gamma Ja^2} \right)^{3/2}. \quad (1.4.4)$$

Se observa que junto con la ecuación 1.4.1 se tiene una dependencia en la temperatura que va como  $T^{3/2}$  cuando se mide la magnetización de saturación, la cual es conocida como ley de Bloch. Reescribiendo se obtiene:

$$M_s(T) = M_s(0) \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right), \quad (1.4.5)$$

que por encima de  $T_c$ , la magnetización de saturación es cero, que es lo mismo que alcanzar el régimen paramagnético, pero este desorden en las direcciones de magnetización no es lo mismo que el comportamiento azaroso planteado anteriormente, sino que se debe a la formación de ondas de spin. Se espera que el valor de  $T_c$  sea cercana a la temperatura de Curie. Por ejemplo, la temperatura de Curie para magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  resulta ser 858 K, mientras que para ferrita de manganeso  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  es de 573 K [4], pero en estudios hechos en ferrita  $\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$  en el comportamiento de la magnetización de saturación a diferentes temperaturas muestra un valor para  $T_c$  de 894 K [20], mostrando que principalmente cambios en la constante de red  $a$  y en la

energía de intercambio  $\gamma$  son distintos dependiendo del material que se maneje.

## 1.5. Ferritas $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ : Análisis de estructura

Como se ha visto existen varios tipos de materiales magnéticos, los cuales dependen de cómo se ordenan los momentos magnéticos de cada átomo uno respecto de otro. En el caso más general de un material ferrimagnético, el cual presenta direcciones preferenciales de magnetización, se tiene un momento magnético neto o magnetización neta distinta de cero. Estos materiales son llamados ferritas. Las ferritas más sencillas son la que presentan la estructura espinela o espinela inversa, representados por la fórmula química  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , siendo M algún ion divalente, como pueden ser Co, Ni, Mn, Zn, Fe, Cu, Mg o Cd [3]. La celda unitaria de un cristal con estructura espinela (figura 10) está conformada por 8 sub-celdas centrada en las caras (FCC), donde los aniones (en este caso el Oxígeno) son los vértices de cada celda, teniendo un total de 32 átomos de  $\text{O}^{2-}$  por celda unitaria. Los cationes divalentes ( $\text{M}^{II}$ ) ocupan 1 de cada 8 espacios tetraédricos posibles, generando 8 átomos por celda unitaria, mientras que el catión trivalente ( $\text{Fe}^{III}$ ) ocupa la mitad de los espacios octaédricos posibles, generando 16 átomos por celda unitaria. Observamos que la relación de átomos  $\text{M}^{II}:\text{Fe}^{III}:\text{O}^{2-}$  es 1 : 2 : 4, que es de donde surge su fórmula estequiométrica.

En la estructura espinela de la ferrita  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [1], el catión  $\text{Mn}^{2+}$  ocupa los lugares tetraédricos, conectados con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  mediante un átomo de  $\text{O}^{2-}$  (figura 10.b). En este caso los cationes coinciden en que su última capa electrónica contienen 5 electrones desapareados (configuración electrónica  $3d^5$ ), teniendo un momento magnético esperado de  $\approx 5\mu_B$ . Debido a la interacción de superintercambio [13], que es 2 spines cercanos tienden a su condición de equilibrio más estable, que es ser spin opuestos. Los spin desapareados de  $\text{Mn}^{2+}$  tienden a cancelar los del átomo de  $\text{Fe}^{3+}$ , lo que resulta en un arreglo ferrimagnético. Con ello el momento total magnético es generado por los electrones desapareados de los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  los cuales ocupan sitios octaédricos.

En el caso del arreglo espinela inversa, en orden general las posiciones en la red de átomos son las mismas que en el arreglo espinela. Lo que cambia es que los cationes  $\text{M}^{2+}$  ahora ocupan un cuarto del total de las posiciones octaédricas, el catión  $\text{B}^{3+}$  ocupa otro cuarto de las posiciones octaédricas y además un octavo de las posiciones tetraédricas. Un ejemplo de ferrita con arreglo espinela inversa es la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Al ser arreglos equivalentes, su difractograma en rayos X es similar y las distingue su constante de red, esto último desplazando la posición media de los picos de Bragg una estructura respecto a la otra.

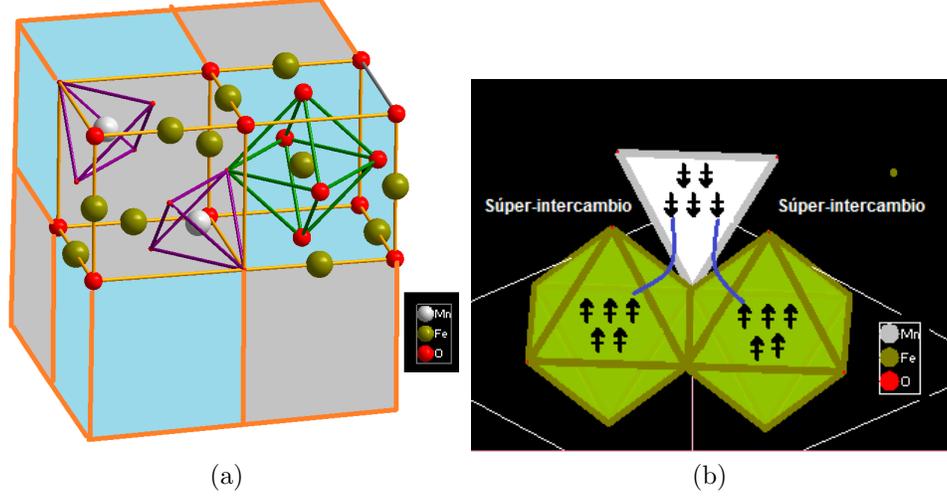


Figura 10: a) Red cristalográfica de una molécula que presenta estructura espinela. b) Arreglo de momentos magnéticos que se tiene en una estructura espinela (en este caso de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ). Debido a que los cationes divalentes cancelan el momento magnético de un solo catión trivalente, el momento magnético total del material es el que presenta el catión trivalente libre.

En ferritas como  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  pueden presentarse las 2 estructuras a la vez de forma aleatoria. Si describimos a la estructura de esta ferrita con las posiciones de sus átomos en los lugares tetraédricos y octaédricos, podemos representarla como

$$[\text{Mn}_{1-i}\text{Fe}_i]^{Tet}[\text{Mn}_i\text{Fe}_{2-i}]^{Oct}\text{O}_4, \quad (1.5.1)$$

donde  $i$  representa el parámetro de inversión [21]. Para valores de  $i = 0$  se tiene la estructura espinela, mientras que para  $i = 1$  se tiene espinela inversa. Lo interesante es que en la ferrita de manganeso  $i = 0,643$ , dando lugar a una distribución aleatoria. Antes se mencionó que el momento magnético neto proviene de lo que ocurre entre posiciones octaédricas. Al estar variando en estas posiciones entre átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ , si bien su configuración electrónica es la misma,  $\text{Mn}^{2+}$  al encontrarse en las posiciones octaédricas puede cambiar su estado de oxidación a  $\text{Mn}^{3+}$  [21]. Si queremos calcular el momento magnético de un material mediante la diferencia de momentos magnéticos entre los sitios tetraédricos y octaédricos, considerando el parámetro de inversión obtenemos que para ferrita de manganeso su momento magnético, asumiendo que el parámetro de inversión se asocia directamente al estado de oxidación de Mn, resulta [21]:

$$\mu = (5 - i)\mu_B. \quad (1.5.2)$$

Esto sólo representa una aproximación experimental sobre lo observado en el momento magnético de la ferrita de manganeso, que explica lo que ocurre al medir esta propiedad, donde en lugar de obtener el valor esperado de  $5\mu_B$  como lo visto en la figura 10 b, se tienen valores de  $\approx 4,6\mu_B$  que es más cercano al correspondiente al cambio de oxidación del átomo de Manganeso. De modo que controlar este factor  $i$  es valioso si lo que se quiere es maximizar la respuesta magnética de las ferritas, pues es mayor en la estructura espinela a la espinela inversa, y es lo que distingue la calidad de los métodos de síntesis de este material.

Se ha observado también que existe una dependencia del parámetro de inversión con el tamaño de partícula [22], pero independiente al estado de oxidación de la molécula, donde la dependencia es que cuanto menor sea la dimensión de la partícula, mayor es el parámetro de inversión, dejando propiedades tales como que cuanto mayor sea el tamaño de partícula, mayor será su momento magnético efectivo o magnetización de saturación, debido a que la interacción de intercambio entre los átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en las posiciones octahédricas se va reforzando pues estos 2 átomos se van acercando entre sí. Esto último parece indicar que las propiedades magnéticas del material dependen de controlar parámetros como cuán cercanos están los átomos en la molécula, que es lo mismo que maximizar la interacción de intercambio (superintercambio en ferritas). Esto último parece ser lo que influye más experimentalmente. Visto desde la teoría de bandas del ferromagnetismo [8], hablando específicamente de metales de transición con configuración electrónica  $3d$ , debido a bandas de energía parcialmente llenas (figura 11) se tiene un desbalanceo en energías entre las bandas correspondientes a spin arriba y spin abajo, dejando así la posibilidad de tener ambas configuraciones en electrones desapareados. La energía de intercambio es la responsable de separar estas 2 bandas, llenando entonces primero la configuración que resulte en el máximo momento angular total.

En el caso de átomos de configuración con terminación  $3d4s$ , siendo  $n$  el número total de electrones en el nivel  $3d + 4s$ ,  $x$  el número de electrones en el nivel  $4s$ , el momento angular total de este átomo satisface:

$$\mu = (10 - n + x)\mu_B. \quad (1.5.3)$$

Para ferrita de Manganeso, siendo  $\text{Mn}^{2+}$  el responsable del momento magnético, suponiendo un valor de  $x = 0,6\mu_B$ , resultaría en el momento magnético observado de  $4,6\mu_B$ . Esto implicaría una transición de electrones al nivel  $4s$ , explicando así por qué el momento magnético observado es menor que el esperado.

Distintos factores pueden contribuir al momento magnético. Se debe encontrar la manera de manipular estos factores para así asegurar una respuesta magnética

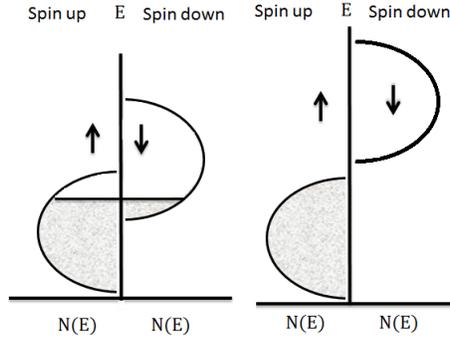


Figura 11: Esquema de estructura de bandas de densidad de estados. En a) se muestra cómo se puede tener configuraciones que no satisfagan las reglas de Hund, teniendo spines arriba tanto como spines abajo. En b) gracias a la interacción de intercambio, ambas bandas se separan llenando así primero el nivel correspondiente a spin arriba.

óptima de los materiales con propósitos particulares.

## 1.6. Posibles aplicaciones de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ @clavo

### 1.6.1. Imágenes por resonancia magnética nuclear

La resonancia magnética es un método de diagnóstico no invasivo, que se basa en la respuesta de la alineación y orientación de protones de hidrógeno y otros átomos en presencia de un campo magnético aplicado [13]. Se le atribuye el nombre de nuclear pues se analiza el estado de spin de un átomo (material) en particular. Los materiales más usados al hacer un análisis de este tipo son H, C, N, F y P (componentes orgánicos). Para explicar el funcionamiento, tomaremos como ejemplo al átomo de hidrógeno. En un caso inicial, el material compuesto por átomos de hidrógeno en su estado más fundamental (no se consideran transiciones de niveles de energía), el dipolo magnético asociado a su estado de spin se encuentra precesando en torno a una dirección aleatoria para cada átomo. Al igual que en el caso paramagnético, podemos asumir que en todo el material, en promedio se tiene un momento magnético asociado al spin con valor de cero. Al aplicar un campo externo  $\vec{B}$ , la dirección sobre la cual precesan tiende a alinearse en dirección al campo, de forma paralela o antiparalela, pues esto es debido a que se tiene valores de spin  $\pm\frac{1}{2}$ . Además, aplicamos otro campo  $\vec{B}_0(t)$  en forma de pulsos en una dirección transversal al campo que aplicamos inicialmente. De esta forma los momentos magnéticos siguen precesando alrededor de un eje, pero este eje varía su dirección en el tiempo. Esta variación en

la dirección media induce un campo magnético  $\vec{B}_s(t)$ , el cual, debido a su variación en el flujo induce una corriente eléctrica  $I_s(t)$ , que se puede medir. Puesto que  $\vec{B}_0(t)$  es a pulsos, los momentos magnéticos tienden a alinearse nuevamente en torno a la dirección de  $\vec{B}$ , de modo que la envolvente de  $I_s(t)$  es decreciente en el tiempo. Lo interesante es que podemos atribuir cada tipo de corriente obtenida a cada tipo de material presente (átomo o molécula), pues los átomos de hidrógeno pueden estar sujetos a una molécula a analizar, donde su distribución de electrones es única para cada molécula. Por ejemplo, si suponemos que ahora los átomos de hidrógeno están rodeados de electrones (u otros átomos de momento magnético distinto que cero). Éstos electrones, al aplicar inicialmente el campo  $\vec{B}$  generarían otro campo  $\vec{B}_e$  que se opone a este campo, esto es, la respuesta diamagnética del medio. Al aplicar ahora  $\vec{B}_0(t)$  este volverá a desviar la dirección de precesión de los momentos magnéticos del hidrógeno, pero su respuesta será distinta debido a estos electrones circundantes, pues tardará más (o menos) en regresar a la dirección de precesión paralela al campo inicial. Este proceso es parecido al tiempo de relajación de Brown (ecuación 1.3.3). Con ello se hace una clara distinción de que en una imagen de resonancia magnética no se ven directamente a las nanopartículas depositadas, sino su influencia sobre los materiales a estudiar [23].

### 1.6.2. Administración de fármacos

Una aplicación más del uso de MNPs es la administración de fármacos usándolas como portadores para llevar los medicamentos hasta donde estos son requeridos. El uso de MNPs es debido a su alta eficiencia, pues mediante el uso de gradientes de campo magnético pueden ser dirigidas con mucha precisión [24]. Los portadores de medicamentos magnéticos tienen la ventaja de llevar consigo altas concentraciones de fármacos, concentrando la mayor cantidad de ellos en la parte dañada del organismo, evitando además la toxicidad y otros efectos secundarios que resultarían de las altas dosis en otras partes del organismo si estas se quedan en él el tiempo suficiente. Una ventaja extra del uso de MNPs como portadores de medicamentos es que incluso estas pueden liberar el medicamento que contengan por medio de estímulos externos, como es el uso de resonancias magnéticas. Al generar calor con esta interacción, esto induce que las capas de fármacos y otras se liberen de sus portadores, generando así una mayor sección de interacción con el organismo [25].

### 1.6.3. Hipertermia magnética

En esta sección se tiene como propósito determinar las cantidades físicas que influyen en la hipertermia magnética. Hipertermia se refiere a la elevación de la temperatura de un ser vivo u organismo lo suficientemente alta como para causar cambios o daños [2]. En el caso de las células, donde sus condiciones habituales son de entre 36 y 37 °C, al elevarse hasta los 42 ° se comienza a inducir la muerte celular. Este proceso puede clasificarse en dos distintos tipos, apoptosis y necrosis. La apoptosis es un proceso natural y ordenado en el cual la célula induce su propia muerte en beneficio del sistema completo al cual pertenece, y una vez realizado, los restos de la célula se esparcen y son fácilmente desechados por el sistema inmunológico. Una baja tasa de apoptosis celular puede resultar en cáncer, mientras que una alta tasa puede provocar una atrofia. Por otro lado, la necrosis es un proceso no natural, esto es, se produce debido a una herida, infección o envenenamiento. Esto dificulta al sistema inmune desechar las células que han sufrido necrosis, la cual, debido a la ruptura de su membrana con el tiempo, libera todo su contenido intracelular provocando hinchazón. Aumentar la temperatura de un organismo hasta alcanzar los 42-45 °C puede inducir una apoptosis natural. Lo que sucede con células de un tumor es que estas son más sensibles en este rango de temperaturas, respondiendo con apoptosis en una tasa más alta que las células sanas. La aplicación de las nanopartículas es que podemos localizarlas en una región de células cancerígenas, las cuales, en presencia de un campo externo oscilante estas aumentan su temperatura. Para ver este mecanismo, se consideran 2 casos, partículas con dirección de magnetización bloqueada y no bloqueada. Para el caso de bloqueo nos referimos a que el tiempo de relajación  $\tau$  (ecuación 1.3.4) es muy grande, tal que para fines prácticos la magnetización siempre apunta en la misma dirección, y por ello se tiene al material como una sustancia ferromagnética, la cual contiene una energía de bloqueo muy alta (energía anisotrópica) a vencer si se quiere cambiar su dirección de magnetización. En el otro caso, tenemos que las nanopartículas están en el régimen superparamagnético, donde la energía térmica ya es suficiente para tener nanopartículas sean desancladas del medio, donde en presencia de un campo magnético externo estas se alinean con el campo fácilmente. Primero consideremos el caso en el que las partículas están en el estado bloqueado. Estas partículas presentan histéresis en un ciclo de campo magnético externo aplicado, dejando una magnetización remanente cuando se deja de aplicar campo. El cambio en la energía interna añadida al sistema por unidad de volumen que contiene a las nanopartículas en las variaciones del campo magnético externo está dada por:

$$dU = \vec{H} \cdot d\vec{B}. \quad (1.6.1)$$

En un ciclo completo, en términos de magnetización esta energía resulta:

$$\Delta U = \mu_0 \oint H dM, \quad (1.6.2)$$

donde se ha hecho la consideración de que tanto el campo externo y la magnetización apuntan en la misma dirección, lo cual es cierto mientras se considere respuesta lineal. El caso es que en un ciclo de histéresis cada material responde distinto, por lo que el cálculo del área de un ciclo se calcula para cada material. Cuando el ciclo de histéresis es proporcionado por un equipo oscilante de frecuencia  $\nu_s$ , podemos definir una potencia neta obtenida por cada ciclo de histéresis  $P$  que resulta del producto de la frecuencia de la señal usada y el cambio en la energía interna debido a la interacción entre el campo externo y la muestra magnética, esto es  $P = \nu_s \Delta U$  [2].

Nos interesa plantear la situación de incidir sobre la muestra un campo oscilante de cualquier forma, sea sinusoidal, triangular, trapezoidal o cuadrada. Esto debido a que los materiales nanomagnéticos presentan tiempos de relajación  $\tau$  extremadamente pequeños, del orden de  $10^{-6}$  seg [26], donde al calentarlos la máxima eficiencia se logra a una frecuencia característica que es el inverso de este tiempo, siendo esta del orden de MHz [27]. Experimentalmente esas frecuencias son muy complicadas de alcanzar. Sin embargo, cuando se tienen ondas no sinusoidales, su forma es caracterizada por la superposición de muchas ondas de distintas frecuencias, teniendo algunas de ellas cercanas al valor específico de la frecuencia característica del material en cierta proporción. Además existe una limitación clínica establecida. donde si se somete a un músculo a campos magnéticos oscilantes, para que estos no se dañen debido a corrientes de Eddy inducidas se debe establecer el criterio de Brezovich [28]:

$$C = H\nu_s < 4,85 * 10^8 Am^{-1}s^{-1}. \quad (1.6.3)$$

Por ejemplo, si usamos campos magnéticos  $\mu_0 H$  del orden de 2 mT, a lo más podemos usar frecuencias de 305 kHz, una limitante bastante fuerte. Cabe resaltar que cualquier método empleado para formar campos magnéticos oscilantes inducirá un campo eléctrico, que interactuará con cargas libres o dipolos eléctricos principalmente. En el caso de un solenoide, el campo eléctrico generado es directamente proporcional a la distancia respecto al centro del solenoide. Esto es, cuanto más nos alejemos, mayor es la intensidad del campo, y este campo eléctrico oscilante puede interactuar con dipolos eléctricos (moléculas de agua, por ejemplo) produciendo calor en zonas del cuerpo sensibles y de esta forma producir un daño.

Para ver la influencia de la forma de la onda que sigue el campo magnético externo sobre los dipolos magnéticos, planteamos la serie de Fourier de la magnetización del

material para cualquier forma del pulso:

$$M(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} M_m e^{i\omega_m t}, \quad (1.6.4)$$

donde  $\omega_m = 2\pi m\nu_s$ ;  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

La ecuación 1.6.4 satisface también la ecuación de Shiliomis [29], la cual es el análogo del modelo propuesto por Debye para lo que sucede con dipolos eléctricos en presencia de un campo eléctrico oscilante [19], donde se considera el comportamiento de relajación exponencial cuando se apaga el campo magnético (primer término) y la influencia del campo externo como fuerza de arrastre directamente proporcional a la intensidad del campo aplicado (segundo término):

$$\frac{\partial M(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau}(M(t) - \chi_0 H(t)), \quad (1.6.5)$$

donde  $\chi_0$  es la susceptibilidad en el estado estacionario, que suponiendo comportamiento paramagnético está dada por la ecuación 1.1.7, y  $\tau$  es el tiempo de relajación dado por la ecuación 1.3.4. Este comportamiento predice a su vez la susceptibilidad como función de la frecuencia, el cual puede ayudar a caracterizar el tiempo de relajación tanto en una muestra en sólido como en una muestra en suspensión. Por ejemplo, considerando una única frecuencia en el campo magnético externo (ondas sinusoidales), la susceptibilidad compleja resulta:

$$\chi = \chi_0 \frac{1 - i\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (1.6.6)$$

Si observamos únicamente la parte imaginaria, se obtiene que la susceptibilidad es máxima en  $\omega\tau = 1$ , lo cual si se conoce la frecuencia en la que ocurre este máximo, es posible entonces caracterizar el tiempo de relajación.

Si queremos ver a la magnetización en términos de la susceptibilidad magnética y el campo magnético incidente, siendo el campo magnético  $H(t) = H_0 \sum_m C_m e^{i\omega_m t}$  y  $\chi(t) = \sum_m \chi_m e^{i\omega_m t}$ , la ecuación 1.6.4 en la ecuación 1.6.5 se llega a la condición:

$$M_m = \frac{\chi_0 H_0 C_m}{1 + i\omega_m \tau}. \quad (1.6.7)$$

Ahora, determinando la potencia efectuada sobre el material, siendo la energía por unidad de volumen por unidad de tiempo entregada por el material hacia el ambiente se tiene que la ecuación  $P = \nu_s \Delta U$  junto con la ecuación 1.6.4 y la ecuación 1.6.7 tomando en cuenta sólo la parte real se obtiene:

$$P = 2H_0^2 \mu_0 \chi_0 \sum_{m=1}^{\infty} |C_m|^2 \omega_m \frac{\omega_m \tau}{1 + (\omega_m \tau)^2}. \quad (1.6.8)$$

Las condiciones para poder realizar la integral en el tiempo donde podemos considerar a  $\chi_0$  constante es que la ley de Curie sea válida, que es lo mismo que considerar que la energía magnética es mucho menor que la energía térmica. Con ello también se asegura que  $\chi_0$  no depende del tiempo. En cualquier otro caso, calcular la potencia efectuada es no trivial y hay que tomar en cuenta la dependencia de la susceptibilidad con el campo amplificado.

Si llamamos al término  $2 \sum_{m=1}^{\infty} |C_m|^2 \omega_m \frac{\omega_m \tau}{1 + (\omega_m \tau)^2} = f(\nu_s, \tau)$  como un factor que depende exclusivamente de los parámetros del campo incidente y la frecuencia, podemos ver una forma analítica para ondas sinusoidales, triangulares, trapezoidales y cuadradas en la tabla I.

Forma	$ C_n ^2$	$f(x = \nu_s \tau) / \nu_s$	$x_{max}$	$f(x_{max})$
Sinusoidal	$\frac{1}{4} \delta_{n,1}$	$2\pi^2 \frac{x}{1+(2\pi x)^2}$	0,1592	$1,571\nu_s$
Triangular	$\text{sinc}^4(\frac{n\pi}{2})$	$16x[1 - 4x \tanh(\frac{1}{4x})]$	0,1556	$1,060\nu_s$
Trapezoidal	$\text{sinc}^2(\frac{n\pi}{4}) \text{sinc}^2(\frac{n\pi}{2})$	$32x[1 - 4x \tanh(\frac{1}{4x})]$	0,1556	$2,120\nu_s$
Cuadrada	$\text{sinc}^2(\frac{n\pi}{2})$	$4 \tanh(\frac{1}{4x})$	0,0120	$4\nu_s$

Tabla I: Tabla de dependencia de la forma de la onda. En las ondas se consideran que la amplitud va desde -1 a 1. Las condiciones de las formas de las ondas es que sean simétricas.

Lo interesante es observar es que la potencia proporcionada por el uso de ondas sinusoidales es que se tiene un valor máximo usando frecuencias del orden de  $10^2$  kHz, lo mismo para ondas triangulares y trapezoidales, pero la potencia máxima emitida por ondas trapezoidales es ligeramente mayor que las sinusoidales, mientras que en ondas triangulares se espera una potencia de calor menor que las sinusoidales. El caso es que si se quiere elevar temperaturas a una mayor tasa, la respuesta es que se deben usar ondas cuadradas, pues resulta que alcanza más del doble de potencia que lo alcanzado por ondas sinusoidales usando frecuencias que son del orden de  $10^1$  kHz. Este mismo comportamiento concuerda con lo reportado en la literatura [30].

Por ejemplo, se puede resolver la ecuación 1.6.8 mediante un ajuste de parámetros con los resultados reportados por Zeinoun [30], y verificar si la ecuación da como resultado cantidades físicas que sean esperadas al menos en orden de magnitud considerando partículas de diámetro medio de 10.6 nm. Para hacerlo se hace la suposición de que la capacidad calorífica volumétrica de la solución es constante. Además se supone también que el material responde como paramagnético, pues se asume que

las nanopartículas son independientes entre sí gracias a los efectos de Neel y Brown, y por lo tanto se satisface la ley de Curie. Así la susceptibilidad magnética como función de la temperatura  $T$  está dada por:

$$\chi_0 = \frac{c\mu_0(nV\mu(T))^2}{3k\rho VT}, \quad (1.6.9)$$

con  $c$  siendo la concentración de nanopartículas disueltas en agua,  $n$  el número de moléculas de óxido de Hierro por unidad de volumen,  $V$  el volumen de las nanopartículas y  $\mu(T)$  el momento magnético de las nanopartículas, el cual satisface la ley de Bloch 1.4.1. Se ha supuesto también que la viscosidad (en  $\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) depende de la temperatura de la forma [31]:

$$\eta(T) = 0,001002e^{\frac{A(293,15-T)-B(T-293,15)^2}{T-C}}, \quad (1.6.10)$$

donde  $A = 2,66$ ,  $B = 0,00442$  y  $C = 184,65$  K con un  $R^2$  de 0.99. Estos datos corresponden a la viscosidad del agua a diferentes temperaturas. Para el ajuste se ha hecho además la suposición de que  $\tau_0$  en el tiempo de relajación de Neel es del orden de  $10^{-9}$  como condición inicial para realizar el ajuste, así como también la constante anisotrópica es cercano al valor  $11 \text{ kJ m}^{-3}$  únicamente viendo efectos cristalinos [6] en magnetita. Por último se considera una capacidad calorífica  $C_v = 4184 \text{ J(K kg)}^{-1}$  y una densidad de  $1000 \text{ kg m}^{-3}$ , datos correspondientes al agua. Los resultados de los parámetros obtenidos son mostrados en la tabla II.

$\nu_s$ (kHz)	$\tau_0$ (ns)	K ( $\text{Jm}^{-3}$ )	$\mu(T = 0)$ ( $\mu_B$ )	$T_c$ (K)	$\chi_\nu^2$
100	$97 \pm 23$	$10998.9 \pm 1.8$	$2.797 \pm 0.010$	$879.8 \pm 1.6$	1.02
200	$33 \pm 27$	$10998.6 \pm 9.4$	$3.135 \pm 0.013$	$860.3 \pm 3.4$	1.04
500	$137 \pm 41$	$10994.0 \pm 5.7$	$1.1795 \pm 0.0017$	$851.7 \pm 2.5$	0.99

Tabla II: Parámetros usados y sus valores para el ajuste de datos del artículo de Zeinoun únicamente sobre los resultados de ondas sinusoidales. Se ha tomado que el experimento se hizo usando nanopartículas de Óxido de Hierro de 10.6 nm de diámetro real y 20 nm de diámetro hidrodinámico. Además como error sistemático en los datos experimentales se considera de  $\Delta T \pm 0.047, 0.95$  y  $0.053$  °C respectivamente, dando un valor de  $\chi_\nu^2$  normalizada de  $\approx 1$  respecto a los grados de libertad disponibles.

En este ajuste el error experimental considerado es tal que permita definir la función  $\chi^2$  normalizada en un buen ajuste ya que el artículo no menciona errores sistemáticos, donde su valor es aproximadamente igual a la unidad, esto con el objetivo de dar el mismo criterio a todos los ajustes, que además esta condición fue utilizada

para determinar los errores en los parámetros basándose en la segunda derivada de la función  $\chi^2$  [32]. Los ajustes de los datos experimentales son mostrados en la figura 12.

Después del ajuste los parámetros obtenidos son de un orden de magnitud consistentes con lo que se encuentra en distintos experimentos [6]. Los parámetros obtenidos fueron mediante el ajuste sobre el estudio hecho en ondas sinusoidales, para después proyectarlos sobre lo que se esperaría ver usando ondas de distintas formas. Esta proyección es mostrada en la figura 12.

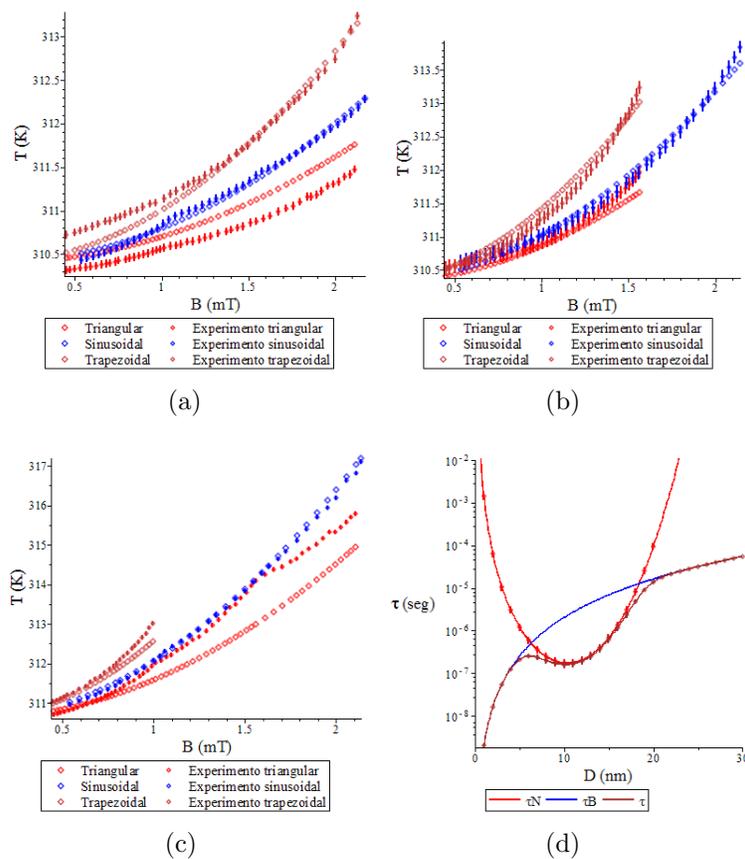


Figura 12: Ajuste del cambio de temperatura respecto a la amplitud de campo magnético aplicado y frecuencias para ondas sinusoidales y proyectados los resultados a ondas triangulares y trapezoidales a a) 100 kHz, b) 200 kHz y c) 500 kHz. En d) se observan los tiempos de relajación, donde el SAR es máximo cuando domina la relajación de Neel. Las barras de error están incluidas en los gráficos.

Comportamientos como el que ondas triangulares dan menor potencia y ondas trapezoidales mayor potencia que las sinusoidales son también observados experi-

mentalmente. Sin embargo se tiene una clara diferencia en los datos teóricos con los datos experimentales. La principal causa de error es que se ha asumido que en todos los experimentos se tiene una temperatura inicial de 37 °C, lo cual puede no ser cierto para los experimentos, pues únicamente se dan detalles de la diferencia de temperatura alcanzada en el tiempo, y el modelo propuesto es sensible a la temperatura inicial a considerar. De los resultados obtenidos en la tabla II se puede interpretar distinta información, como que del parámetro de anisotropía se tiene que para dicho material se espera observar comportamiento superparamagnético para partículas menores que  $27,1 \pm 0,1$  nm basados en la ecuación 1.3.1 a temperatura ambiente (300 K). Además se tiene un momento magnético cercano al orden de magnitud para lo visto en magnetita, pues se esperan magnetización de saturación del orden de 70-90  $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ , y con los valores de ajuste daría una magnetización de saturación de 34  $\text{A m}^2 \text{kg}^{-1}$ . Igualmente este dato es fácilmente obtenido en curvas de magnetización, siendo un dato que puede ser directamente sustituido en los parámetros de ajuste, de modo que se puede obtener información más precisa en los otros parámetros. También cabe resaltar que se ha supuesto régimen paramagnético, con partículas independientes entre sí, pero no se han tomado en cuenta los efectos superficiales, los cuales pueden ser tomados en cuenta si se supone que el volumen magnético efectivo es menor que el volumen de partícula debido a el desorden en los momentos magnéticos que se tienen en la superficie [13], además de todas las distintas contribuciones a la anisotropía magnética, como anisotropía de forma, de superficie o de estrés.

Luego se esperaría ver qué mecanismo domina en el experimento, si el mecanismo de Neel o el mecanismo de Brown (figura 12.d). Viendo sólo los valores promedio se tiene que el mecanismo de Neel domina, pues su tiempo característico es de un orden de magnitud menor que el tiempo de Brown. Esto fue una suposición hecha desde el principio, pues al tener un volumen de partícula menor que el volumen crítico debido a la anisotropía, el tiempo de Neel domina. En caso contrario, los efectos viscosos tendrían más relevancia, siendo esta también una variable importante a considerar, no sólo como modelo del agua sino como la mezcla entre nanopartículas y agua.

Por último, para ver directamente la influencia que tiene usar distintas frecuencias y amplitud del campo magnético incidente, así como también la forma de las ondas y la polidispersión, usamos el SAR [33], definido como:

$$SAR = \frac{P}{c}. \quad (1.6.11)$$

Los resultados son mostrados en la figura 13. Como se esperaba, al usar ondas de mayor frecuencia y amplitud de campo magnético se tiene una producción de ca-

lor mucho mayor. Además, se predice un  $SAR$  mucho mayor en ondas cuadradas a comparación de las ondas sinusoidales, debido al uso de altas frecuencias para hacer posible la formación de ondas cuadradas, donde algunas de estas frecuencias pueden resultar que coincidan con el máximo de potencia emitida por las partículas. Esto puede ayudar a ahorrar recursos como lo es el tiempo de medición del  $SAR$  al momento de caracterizar una muestra, o el uso de menores concentraciones de nanopartículas reduciendo sus efectos tóxicos en el cuerpo. Además, considerando una distribución de tamaños de partícula  $g(D)$  tipo lognormal [27], si definimos la polidispersibilidad tal que el  $SAR$  esté dado por:

$$S\bar{A}R = \int_0^{\infty} SAR(D)g(D)dD, \quad (1.6.12)$$

la polidispersibilidad resulta en una disminución de la potencia de calor máxima emitida. Inesperadamente el error obtenido para el término  $\tau_0$  resulta en una gran variación del  $SAR$  cuando este último está cercano a su valor máximo. Puede existir una correlación entre el parámetro  $\tau_0$  y el parámetro de anisotropía  $K$ , indicando que los efectos anisotrópicos son los más relevantes en el estado superparamagnético a la hora de dar precisión en la medición.

El modelo mostrado ha sido ampliamente estudiado [13], y el ajuste de parámetros y demás derivaciones se hicieron con el propósito de dejar en claro alguna dependencia en la eficiencia de calor generada por las nanopartículas con las variables controlables en un experimento. Si bien en algunos casos falla, como lo fue a la hora de predecir el comportamiento de ondas incidentes con forma triangular y trapezoidal, los datos teóricos no están muy alejados de lo experimental, viendo la posibilidad de que si se caracterizara en un experimento de hipertermia los parámetros de magnetización de saturación, constante anisotrópica, volumen y distribución de nanopartículas, la constante de tiempo en el modelo de Neel y pérdidas de momento magnético (como fueron los magnones), es posible dar un valor esperado en la eficiencia del tratamiento de hipertermia.

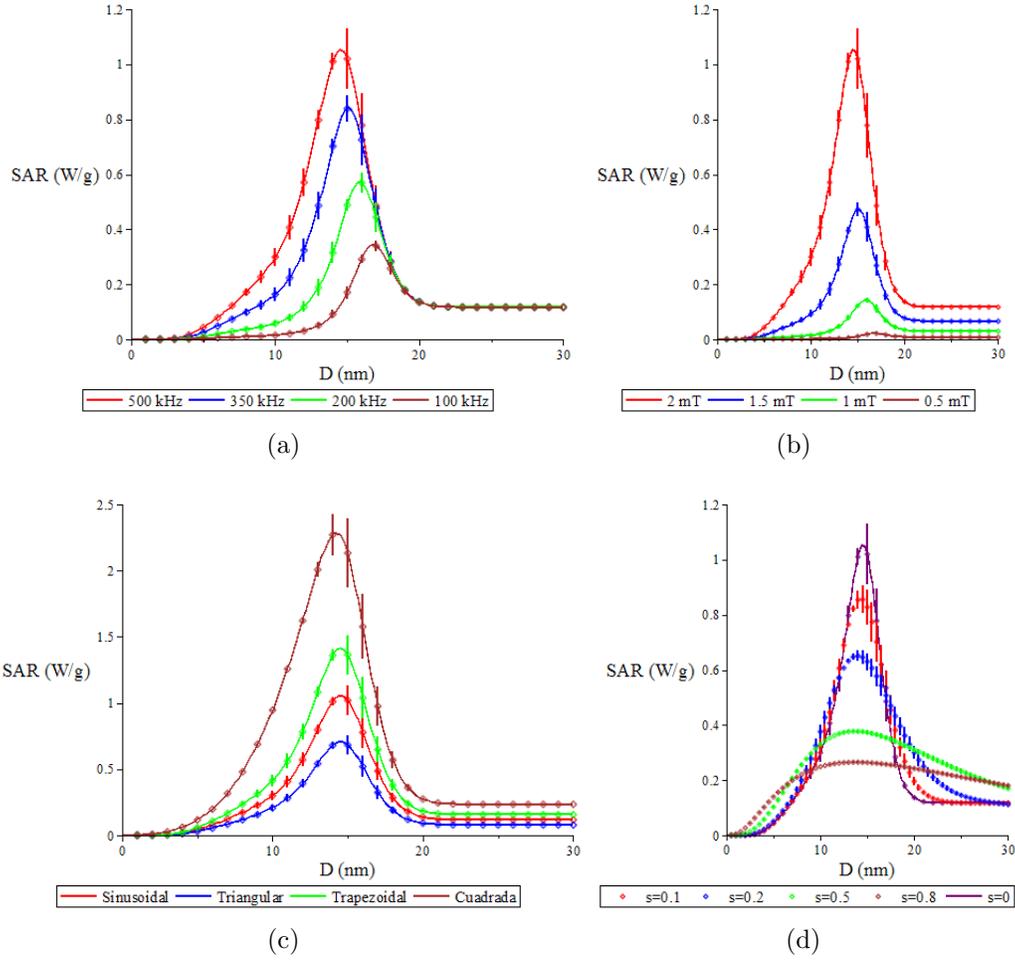


Figura 13: SAR de la muestra obtenido a partir de datos al usar ondas sinusoidales sobre la muestra que se asume es óxido de Hierro a temperatura corporal (37 °C), donde se tiene en a) el uso de distintas frecuencias, b) variando la amplitud del campo magnético, c) variando la forma de las ondas incidentes y en d) considerando polidispersibilidad donde las partículas satisfacen una dispersión lognormal a  $D_0 = 10$  nm. Las gráficas están basadas en los resultados obtenidos por la parametrización de datos experimentales de la tabla II. Las barras de error se obtienen a partir de la propagación de errores, considerando únicamente el error en  $\tau_0$  ya que su error porcentual es el más significativo. El rango se ha supuesto bajo la validez planteada en la sección 1.1.

## 2. Planteamiento del trabajo de investigación

### 2.1. Justificación

Las de nanopartículas magnéticas tienen una amplia gama de aplicación, que va desde el almacenamiento de información hasta la inclusión de estas en teranóstica [13]. En particular, en esta última se tienen que tener bien caracterizados sus parámetros físicos así como también su posible influencia en un sistema biológico. Hablando específicamente en tratamientos como hipertermia magnética, se tiene que nanopartículas en el régimen superparamagnético inmersas en un medio, la potencia de calor que pueden generar no dependen de las características del medio, sino únicamente de las propiedades intrínsecas que estas posean. Es por ello que es importante conocer, además de su respuesta magnética, parámetros como tamaño de partícula y su interacción con el medio para poder estimar si el uso de determinados materiales son viables para su implementación en estas aplicaciones.

Como se mencionó se han desarrollado múltiples técnicas para la síntesis de nanopartículas, pero mantener la estabilidad de ellas es un problema a resolver. La reacción con el oxígeno de las partículas con base de hierro tienden a la oxidación, que a su vez, cuanto más pequeñas son las nanopartículas, más susceptibles son a esta reacción [24]. Un camino sería protegerlas mediante una capa, la cual además de proteger de la oxidación, evitaría la aglomeración entre partículas. Esta sería una ventaja pues no se perderían las propiedades magnéticas, que recordar es altamente dependiente del tamaño de partícula que se tenga. Otro problema es que si se quiere estas partículas para el uso médico, la aglomeración de partículas incrementaría la concentración de hierro, aumentando así la toxicidad y aumentando el daño que estas puedan causar en el cuerpo [34]. Un último factor es que generalmente las nanopartículas de hierro no son solubles en agua. Esto provoca, por ejemplo, adsorción de proteínas séricas, causando la obstrucción de sangre o el fenómeno de opsonización [35]. Por ello las nanopartículas son colectadas por los fagocitos para luego ser desechadas del cuerpo. Este tipo de efectos quieren ser evitados mediante la funcionalización con polifenoles.

El sintetizar nanopartículas de  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  para distintos valores de  $x$  añade un parámetro que se puede controlar, pues estudiando las distintas propiedades físicas de cada tipo de muestra ayuda a estimar qué ferrita es la que proyecta mejores resultados en cualquiera que sea su objetivo.

## 2.2. Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  con diferentes proporciones de Mn funcionalizadas con polifenoles provenientes del clavo de olor y estudiar sus distintas propiedades físicas, como es tamaño de partícula, fase cristalina y respuesta magnética.

## 2.3. Objetivos particulares

- Sintetizar por método de coprecipitación y tratamiento hidrotermal nanopartículas de  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ .
- Funcionalizar las nanopartículas con polifenoles extraídos de clavo de olor para aportar afinidad biológica a las MNPs.
- Determinar los efectos de tamaño, forma y composición de las MNPs mediante estudios en XRD y TEM.
- Definir la respuesta magnética y dominios magnéticos mediante estudios de MFM y curvas de magnetización.
- Analizar composición y los enlaces principales en las nanopartículas usando las técnicas de EDS, FTIR y XPS.
- Estimar la potencia de calor generada por las nanopartículas bajo la influencia de campos magnéticos oscilantes, para posibles aplicaciones como es la hipertermia magnética.

## 2.4. Hipótesis

- La cantidad de Mn en la ferrita  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  cambia las propiedades magnéticas, ya que en comparación para  $x = 0$  la molécula de magnetita proporciona un momento magnético de  $4 \mu_B$ , mientras que para  $x = 1$  se tiene un valor alrededor de los  $5 \mu_B$ . También se espera cambiar sus características anisotrópicas en función de la cantidad de Mn.

- Los parámetros en la estructura cristalina, como es el parámetro de red, aumenta conforme se añade Mn al compuesto.
- La funcionalización con polifenoles es posible gracias a los enlaces Fe-OH y Mn-OH en la superficie de las nanopartículas.
- Las nanopartículas pueden ser direccionables bajo la influencia de un campo magnético externo mostrando anisotropía uniaxial como se espera en MNPs.
- Controlar parámetros como tamaño de partícula menores a 30 nm, momento magnético efectivo de MNPs alto, anisotropía magnética baja y una correcta funcionalización son clave para que estas sean candidatas a generar hipertermia.

## 3. Experimental

### 3.1. Métodos de síntesis de nanopartículas

Se han desarrollado múltiples opciones de sintetizar  $\text{MnFe}_2=4$ , pero el éxito que tengan en cada una de las aplicaciones depende de su estabilidad y su forma, tamaño y estructura cristalina.

El reto de la técnica de síntesis es definir las condiciones apropiadas para la formación de nanopartículas. Para ello se han desarrollado técnicas para envolver a las nanopartículas con distintos materiales, como materiales orgánicos basados en polímeros o surfactantes, o materiales inorgánicos como silicio o carbono [24]. Incluso, más allá del evitar problemas de oxidación y aglomeración, se han envuelto nanopartículas con materiales que sirven como un segundo propósito. Por ejemplo, nanopartículas diseñadas para tratamientos de hipertermia son envueltas el orgánicos que contienen ácido gadolinio-dietilentriaminopentaacético [36], sustancia que permite bajar la toxicidad de las nanopartículas y puedan ser considerados para tratamientos anticancerígenos. A este proceso de envolver las nanopartículas con un material se le conoce como funcionalización. Para este trabajo se tiene como consigna explicar sólo 2 técnicas de síntesis de nanopartículas que entran en la categoría de "botom-up", que son el método de co-precipitación seguido de un tratamiento hidrotermal, observando las ventajas y desventajas. Además, la funcionalización de las nanos mediante técnicas "verdes", detallando sus características y posibles beneficios de envolturas orgánicas.

#### 3.1.1. Coprecipitación

Este método es uno de los más simples en la elaboración de nanopartículas, principalmente óxidos metálicos. Usualmente se usan compuestos metálicos mezclados con sales (hidróxidos). La técnica consiste en precipitar productos poco solubles (como los hidróxidos) los cuales se encuentran en una solución acuosa, para después obtener los óxidos metálicos [37]. El tamaño, forma y composición de estas dependen de las sales en las que los compuestos magnéticos se encuentran mezclados [24]. El proceso de precipitación de las sales ocurre mediante la inmersión de un anión o ligando a los cationes de la mezcla, para que estas se disuelvan en la solución y se separen de los componentes metálicos, para que de este modo se dé la formación de las nanopartículas. Estos ligandos suelen ser hidróxido de potasio o potasa (KOH), hidróxido de sodio (NaOH) o soluciones con amonias que generan iones  $\text{OH}^-$  que precipitan a las sales de la mezcla. Además se deben controlar el pH, concentración

de los reactantes, iones presentes y la temperatura son importantes en este proceso. En un medio ácido, la concentración de  $H^+$  aumenta, y estos iones interactúan con los iones hidroxilo  $OH^-$  que están presentes en la superficie de las nanoestructuras del óxido metálico, los cuales influyen en el crecimiento en una dirección particular, trayendo consigo distintas fases vistas en las nanopartículas [38]. El incremento de la concentración de iones  $H^+$  inhibe la hidrólisis y la condensación, permitiendo la formación de agregados de partículas más pequeños.

Luego se tiene que una vez precipitadas las sales, las nanopartículas de óxidos metálicos se obtienen mediante centrifugación o lavados con agua y etanol, para después ser secadas y así tener únicamente a las nanopartículas magnéticas. También es importante controlar la tasa de nucleación de las partículas. Añadir lentamente los hidróxidos para precipitar las sales tiene como resultado la formación de partículas monodispersas.

### 3.1.2. Tratamiento hidrotermal

Esta técnica puede ser definida como una reacción heterogénea que ocurre regularmente en una autoclave en presencia de un solvente líquido, el cual contiene NaOH, KOH, HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , etc., bajo una temperatura y presiones particulares [37]. Debido a que la reacción ocurre en el solvente, que en su mayoría es base agua, al cambiar sus propiedades de temperatura y presión se tiene una reducción de la viscosidad del medio, mejorando así la difusión de las partículas. Además, la cristalización que ocurre en la solución permite que variables como la tasa de nucleación, tamaño y forma de las partículas sean controladas en función de cantidades como la temperatura, tiempo de reacción, presión, pH del medio que se usó y la concentración. Por ejemplo, en nanopartículas de ferrita de Manganeso se tiene que mediante el método de coprecipitación la forma esperada es siempre cúbica para temperaturas entre 70 y 90 °C [1], con una alta dispersión en el tamaño de las partículas. En cambio, mediante el tratamiento hidrotermal se puede cambiar la forma de las nanopartículas en función de la temperatura y tiempo que se deja en el autoclave, teniendo formas esféricas o cuasiesféricas, donde además la distribución de tamaños mejora, esto es, se tienen partículas más monodispersas. Para el uso del autoclave es necesario tener recipientes inertes, como el teflón, para así evitar la corrosión del acero inoxidable (componente principal en la elaboración de autoclaves).

### 3.1.3. Funcionalización de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ con objetivos en teranóstica

La funcionalización se refiere a la conjugación de distintos materiales, que en el caso de nanopartículas se enfoca en cambiar las características de su superficie, lo que lleva a que tengan distintas propiedades físicas, químicas y biológicas. La funcionalización puede ser *in-situ*, o que la conjugación se de a la vez que el proceso de nucleación de las partículas o después de la síntesis. En caso de partículas de hierro, el enlace Fe-OH es el más favorable y se da por enlace covalente. Los grupos con más afinidad ante este enlace son los grupos hidroxilo (OH), amino ( $\text{NH}_2$ ), carboxilo ( $\text{COOH}$ ), vinilo ( $\text{CHCH}_2$ ), siloxanos (SiO) y tiol (SH). Además las sustancias orgánicas también son afines a este enlace, pero el colocar material orgánico en la superficie conduce a una reducción en las propiedades magnéticas, debido a la barrera diamagnética que se genera en su superficie. En particular, componentes como los polifenoles han sido estudiado como capa protectora, donde en usos terapéuticos han sido bastante efectivas en tratamientos como prevención del desarrollo de cáncer, diabetes, enfermedades cardiovasculares, osteoporosis o enfermedades neurodegenerativas [13]. Los polifenoles son fácilmente accesibles, pues se encuentran en muchos productos alimenticios de uso cotidiano [39]. Teniendo como objetivo que las nanopartículas sean usados en tratamientos anticancerígenos, como hipertermia o como un medio para transportar medicamentos anticancerígenos, los polifenoles que se encuentran en la especia de clavo contienen componentes anticancerígenos, entre los que se encuentran la quercitina, que además de tener estas propiedades, tiene efectos antioxidantes y antiinflamatorias. Además contiene ácido gálico, que es capaz de regular diversos procesos biológicos, como protección cardiovascular, evitando la oxidación de las lipoproteínas de baja densidad (LDL) que transportan colesterol en la sangre, previniendo así, enfermedades como aterosclerosis. El ácido gálico también destaca por su actividad antioxidante y anticancerígena, debido a que es un compuesto donador de electrones, que neutraliza radicales libres, siendo estos los causantes de algunos padecimientos como envejecimiento, cardiopatías y en algunos casos cáncer [40].

## 3.2. Síntesis de Nanopartículas $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ @clavo

En este trabajo se sintetizaron nanopartículas magnéticas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y ferrita de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) por el método de co-precipitación a partir de sales de cloruro de Hierro y Manganeso. Iniciando con soluciones de ácido clorhídrico (HCL) 30 % diluido con agua destilada, desgacificando el solvente mediante la inyección

constante de gas de argón comprimido. Como agente de precipitación de las sales se usó potasa (KOH) disuelta en agua desgacificada para luego añadirla a la solución de cloruros que se encuentran a una relación molar  $\text{Fe}^{III} + \text{Mn}^{II} = 2\text{Fe}^{II}$ . Una vez obtenidas las nanopartículas por este método se procedió a someterlas a tratamiento hidrotermal. Por último se llevo a cabo la funcionalización de las nanopartículas añadiendo una solución de extracto de clavo (*Syzygium aromaticum*), sometiendo a sonicación en la solución del extracto.

Para preparar el extracto de clavo se pesa un gramo de la especia seca y se mezcla en 200 ml de agua destilada. Esta mezcla se calienta a 80 °C con una agitación magnética a 300 rpm en una parrilla durante 1 hora y 30 minutos. Después se eleva la temperatura a 100 °C y se deja por 1 hora bajo las mismas condiciones de agitación. Se deja enfriar durante 24 horas antes de usar el extracto. En el caso de las muestras funcionalizadas con esencia comercial, no se obtuvieron datos sobre sus componentes, solamente que está basada en clavo.

El agua desgacificada en la que fueron preparadas todas las soluciones fue elaborada inyectando argón en 54 ml de agua desionizada durante 10 minutos, diluyendo 10 ml de ácido clorhídrico (HCL 37%) sobre ella después del tiempo transcurrido e inyectando nuevamente argón durante otros 10 minutos.

Luego se prepararon soluciones de cloruro de Hierro para obtener magnetita. Se disuelven 2.73 gr de Cloruro de Hierro (III) Hexahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 10 ml de agua desgacificada y 1.004 gr de Cloruro de Hierro (II) Tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en 2.5 ml de agua, teniendo una relación molar  $\text{Fe}^{III} = 2\text{Fe}^{II}$ . Ambas soluciones preparadas a parte. Para ir adicionando las ferritas de manganeso, se varió la relación molar de la sal de Cloruro de Manganeso Tetrahidratado ( $\text{Cl}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con la sal de Hierro (III), para obtener relaciones molares de  $\text{Mn}/(\text{Fe(III)} + \text{Mn})$  de 10, 15, 20, 25, 30, 40 y 50 %. La sal de Manganeso se disuelve en una proporción de agua equivalente a su relación molar con la sal de Hierro (III), esto es, si la relación es al 10 %, 0.2 gr de la sal de manganeso se disuelven en 1 ml de agua mientras que 2.59 gr de la sal de Hierro (III) se disuelve en 9 ml de agua desgacificada. Todas las soluciones obtenidas se cubren con parafilm y se someten a agitación magnética a 500 rpm durante 30 minutos.

Debido a que el material transita de magnetita a ferrita en función de la cantidad de Mn, la razón tomada como  $x = \text{Mn}^{2+}/(\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ , si se tiene que en cada experimento se cumple la relación  $(\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 2\text{Fe}^{2+}$ , la cantidad de ferrita de Mn en  $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}$  resulta:

$$x = \frac{2\alpha}{2\alpha + 1}, \quad (3.2.1)$$

donde  $\alpha = \text{Mn}^{2+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+})$ .

Después se realiza la reacción en un matraz de 3 cuellos. Para ello se calienta el matraz a 70° en un baño María con flujo de argón constante. Se añaden las soluciones que contienen las sales en el siguiente orden: primero la sal que contiene Hierro (III), luego la que contiene Hierro (II) y por último la sal de Manganese. Se agita mecánicamente a 150 rpm durante 15 minutos.

Mientras se agita esta solución, se disuelven 4.07 gramos de potasa (*KOH*) en 10 ml de agua desgacificada, agitando esta solución a 425 rpm durante 10 minutos. Esta agua desgacificada no contenía ácido clorhídrico. Se incorpora esta solución en la solución en el matraz de forma controlada, por goteo, a una tasa muy baja, buscando obtener un pH por encima de 12. Una vez añadida toda la solución de potasa, se deja en agitación durante 10 minutos.

Una vez terminada la reacción, se procede con el tratamiento hidrotermal. Para ello se vierte la solución en un recipiente de teflón, al cual se añade argón. Se lleva esta autoclave a un horno y se somete a 120 °C durante 24 horas.

Pasado el tiempo, se vacía la solución en un vaso deprecipitado con un imán para decantar las nanopartículas magnéticas y así retirar subproductos. Se hacen 5 lavados con agua destilada.

Una vez lavadas las muestras, se quita el excedente de agua, y se mezcla la muestra con 40 ml de extracto, sonicando esta mezcla durante 2 horas.

Finalmente, se retira el excedente de extracto decantando la muestra con un imán, se disuelve en agua desionizada y se liofiliza la muestra para así obtener nanopartículas magnéticas funcionalizadas en polvo.

### **3.3. Mecanismo de formación de nanopartículas.**

Una solución es formada a partir de la inmersión de un soluto sólido en un solvente. El soluto se disuelve formando una solución homogénea. Conforme se sigue añadiendo soluto a la misma solución, se llega a un estado tal que el soluto ya no se disuelve, y este se queda en su estado sólido. Se dice entonces que la solución está saturada. La cantidad de soluto requerida para saturar una solución es llamada solubilidad [41]. La solubilidad es función de la temperatura, en su mayoría, al incrementar la temperatura se incrementa la solubilidad del material. En un sistema de partículas monodispersas, siendo estas solubles en el solvente, se encuentran en un estado de prenucleación. Cuando la concentración alcanza su valor límite, se comienza a observar la nucleación para la formación de cristales. En esta etapa tanto el líquido (solvente) como el sólido (soluta) están en equilibrio, y se tiene una solución supersaturada. La tasa de cristales formados por unidad de tiempo depende fuerte-

mente de cuanto se sature la solución, hasta alcanzar también una cantidad límite conocido como supersaturación máxima. En él la nucleación es espontánea, por lo que el sistema es altamente inestable. Como la solubilidad de un material provee información del comportamiento de las fases de un compuesto puede ser visto en un diagrama de fases, como el mostrado en la figura 14.

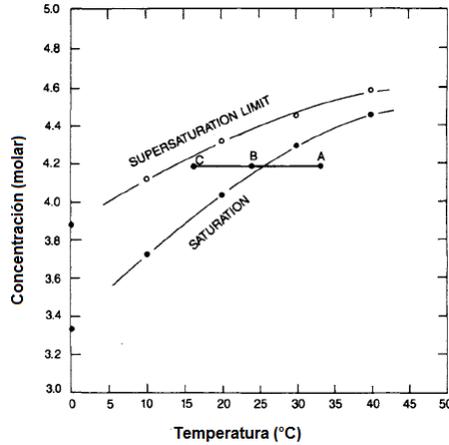


Figura 14: Diagrama de la solubilidad de un material. Se muestran la región metaestable del material, que es la zona entre la región donde el soluto deja de ser soluble y la curva límite de supersaturación.

Para pasar de una región estable a una supersaturada no es exclusivo de aumentar la cantidad de soluto. Observando el diagrama de fases de la figura 14, se puede partir de un punto estable A y luego enfriar la solución. En determinada temperatura se cruzará el límite de solubilidad, teniendo el estado B. En este se formaran cristales a una tasa muy baja, hasta que el sistema alcance un estado de equilibrio. La región de supersaturación es metaestable. Esto significa que se tendrá material que no necesariamente resulte en cristales. Si se siguiera enfriando el sistema hasta el estado C, se tendría de nuevo formación de cristales pero ahora a una tasa mucho más alta que en B. Si se siguiera saturando el estado C se llegaría a la inestable, que daría lugar a formación espontánea de cristales. Desde el punto de vista del experimento el aumento de supersaturación del sistema implica una reducción en la metaestabilidad. La cuestión ahora es resolver porque no todo el material hace nucleación que resulte en cristales habiendo sobrepasado la región de solubilidad. Una solución que ha excedido su solubilidad tiene una energía libre de Gibbs alta; el excedente de energía se invierte por la expulsión de soluto de la solución. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza de arrastre necesaria para la nucleación y crecimiento

de partículas. El proceso de nucleación está regida por parámetros termodinámicos relacionados con el tamaño de partícula formado y la solubilidad del sistema.

El cambio de energía libre de Gibbs necesario para formar agregados con forma esféricas de determinado tamaño viene dado por:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_v|, \quad (3.3.1)$$

donde  $r$  es el radio medio de partículas,  $\gamma$  es la energía libre necesaria para formar una superficie y  $\Delta G_v$  es la diferencia de energía por unidad de volumen entre el antiguo sistema (antes de la formación de partículas) y el nuevo [42]. La justificación en considerar una forma esférica es debido a que es la forma que presenta un mínimo en su energía superficial. Esta diferencia de energía depende de la concentración en la que se encuentra el sistema, y está dada por la relación Gibbs-Thomson:

$$\Delta G_v = \frac{kT}{V_m} \ln(C/C_0) = \frac{kT}{V_m} \ln(1 + \sigma), \quad (3.3.2)$$

donde  $C$  es la concentración de la solución supersaturada,  $C_0$  es la concentración límite de solubilidad,  $k$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura,  $V_m$  el volumen atómico de la partícula (distinto al volumen real de la partícula) y  $\sigma$  como la saturación. Observar que cuando la saturación es 0, no hay energía sobrante proveniente de la expulsión de soluto del solvente, por lo que no habrá formación de partículas. A determinada saturación y radio de partícula, la energía  $G_v$  será mayor que la necesaria para formar una partícula de determinada superficie, propiciando la nucleación. Esto se obtiene cuando  $\frac{d\Delta G}{dr}|_{r^*} = 0$ , que es cuando el radio y la energía libre llegan a sus valores críticos 3.3.3.

$$\begin{aligned} r^* &= 2 \frac{\gamma}{\Delta G_v} \\ \Delta G^* &= \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \end{aligned} \quad (3.3.3)$$

Por lo tanto, el radio crítico depende del grado de saturación;  $r^*$  es pequeño para alta saturación y viceversa. Con ello, se tiene que partículas de radio menor que el radio crítico se volverán a disolver en el solvente, mientras que las que sean mayores crecerán y formarán cristales. El radio crítico obtenido en la ecuación 3.3.3 nos da una idea del tamaño mínimo de partícula que se puede tener en una síntesis. Si este se quiere reducir, hay que aumentar la saturación del sistema o reducir la energía

superficial de las partículas, sea cambiando el solvente o añadiendo otras sustancias a la solución.

### 3.4. Nucleación y crecimiento de cristales

Se ha mencionado que la saturación está relacionada con la tasa de nucleación  $R_N$  que se obtendría en una solución. Esto es porque esta es proporcional a la probabilidad de que una fluctuación térmica de energía crítica  $\Delta G^*$  [43]:

$$R_N = \frac{nkT}{3\pi\lambda^3\eta} e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}, \quad (3.4.1)$$

donde  $n$  es la densidad de núcleos por unidad de volumen (que en una solución homogénea sería la concentración de saturación),  $\lambda$  el diámetro de la partícula en crecimiento y  $\eta$  la viscosidad del medio. De la ecuación 3.4.1 podemos ver que a mayor concentración de saturación, menor viscosidad y menor energía de barrera  $\Delta G^*$ , mayor tasa de formación de núcleos. Después de la etapa de nucleación, la nueva formación de núcleos es reducida por la disminución de material disponible debido al crecimiento de las partículas ya presentes en el medio. Cuando se alcanza de nuevo la concentración de solubilidad, la nucleación se detiene por completo. Las etapas de una formación de cristales debido a una solución saturada son esquematizadas en la figura 15.

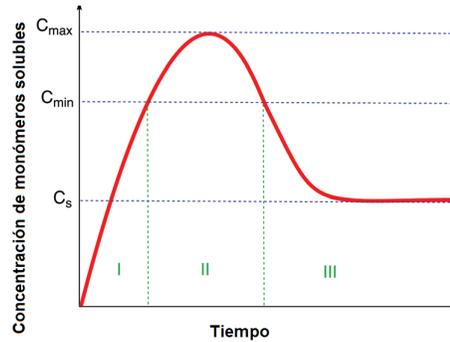


Figura 15: Etapas de la formación de partículas debido a una solución supersaturada. En la etapa 1 se aumenta la concentración hasta llegar al límite de la solubilidad  $C_s$ . En la etapa 2, al sobrepasar  $C_s$  y llegar hasta una concentración supersaturada  $C_{max}$  se tiene la nucleación. En la etapa 3, debido al crecimiento de partículas, la tasa de formación de núcleos baja, y conlleva a que el sistema baje su concentración hasta regresar a una situación estable como es la concentración de solubilidad  $C_s$ .

Sin embargo, esta información sólo nos da a conocer una posible cantidad de partículas que tendremos después de haber saturado la solución, mas no cuánto pueden crecer las partículas una vez que la nucleación se haya dado. Interesados en encontrar un tiempo característico de crecimiento y dimensiones a alcanzar después de la nucleación, se plantea una aproximación que es considerar que el crecimiento está regido únicamente por difusión, y medir la concentración  $C(\vec{r}, t)$  del sistema en cualquier punto a cualquier instante de tiempo. Al considerar conservación de la masa y la ley de difusión de Fick, la concentración satisface la ecuación:

$$D\nabla^2 C(\vec{r}, t) = \partial_t C(\vec{r}, t), \quad (3.4.2)$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión, independiente de la concentración, posición y el tiempo.

Para saber que se está observando a las partículas en crecimiento, sobre su superficie se debe observar la concentración en el límite de la solubilidad  $C(\vec{x}, t) = C_s$ , por lo que el observar el punto  $\vec{x}$  es equivalente a ver la frontera de la partícula. Además, si las dimensiones de las partículas son pequeñas en comparación con la distancia entre partículas, podría decirse que el crecimiento de cada partícula es independiente de las partículas que la rodean, y con ello observar el comportamiento de una es suficiente para describir al sistema entero. También se hace la suposición de que la concentración de todo el sistema a tiempo  $t = 0$  es homogénea y su valor es la concentración de supersaturación  $C_{ss}$ . Por último, si cada partícula es independiente, existe una frontera sobre la cual cada una tiene influencia. A partir de esta frontera no sale ni entra más material. Esto es, podríamos ver un arreglo cúbico [44], donde en el centro de cada celda se encuentra una partícula que crecerá. Esto también es una suposición de que el número de núcleos en el sistema será constante durante todo el proceso. Por último, si se plantea que el sistema se mantiene en condiciones de mínima energía, la forma de las partículas sería esférica. Lo mismo sería para la frontera impermeable, en lugar de cubos se tienen esferas. Con ello el sistema tiene un tiempo característico  $\tau$ , el cual satisface [44]:

$$\tau = \frac{h^3}{3\langle x \rangle D}, \quad (3.4.3)$$

donde ahora  $\langle x \rangle$  representa el promedio del tamaño de las partículas que crecen en el sistema y  $h$  el tamaño de celda que contiene a la partícula en crecimiento. En un sistema líquido típico, podemos suponer las dimensiones tanto de las partículas, el tamaño de celda por partícula y el coeficiente de difusión. Si el tamaño de partículas final es del orden de nanómetros, la dimensión de la celda es del orden de micras

y suponemos un coeficiente de difusión del orden de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/seg, tendremos un tiempo del orden de segundos. Esto es, en sistemas donde el único efecto relevante es el de la difusión de material, el crecimiento de partículas es perceptible. Sin embargo, aumentar la motilidad de las partículas en difusión, que es similar a disminuir la viscosidad del medio, en base a la relación Stokes-Einstein [45] donde  $D = \frac{kT}{6\pi\eta\langle x \rangle}$ , los tiempos característicos se reducen drásticamente. Bajo esta consideración y con la ecuación 1.3.3 tenemos que:

$$\frac{\tau}{\tau_B} = \frac{V_c}{2V_h}, \quad (3.4.4)$$

con  $V_c = \frac{4}{3}\pi h^3$ . Esto nos permite caracterizar el volumen de celda considerado en término del volumen hidrodinámico o viceversa. En caso de que la relación entre estos tiempos sea 1/2, implicaría que el volumen hidrodinámico es equivalente al volumen de celda, y por lo tanto el tiempo característico de crecimiento es del orden del tiempo de relajación de Brown, y este depende de cuan grandes sean las partículas en crecimiento. En escala nanométrica basta con apenas centésimas de segundo para alcanzar el tamaño límite.

No hay que dejar pasar las fuertes asunciones que se han hecho. El modelo exige una nucleación instantánea, esto es, el modelo es sólo un modelo de crecimiento, no da la explicación del origen de la generación espontánea de partículas. Además, la sustancia considerada es homogénea. No toma en cuenta la influencia que tiene la presencia de agentes externos (otras sustancias o polvo) en la nucleación. Luego está la suposición de que el número total de núcleos se mantiene constante en todo el proceso, algo físicamente incorrecto, pues se ha observado que se generan núcleos por unidad de tiempo cercanos al valor mostrado en la ecuación 3.4.1 [46]. También el modelo es sólo de partículas monodispersas ya que al no permitir interacción entre partículas, la aglomeración está descartada. El modelo sólo se usa como un método para observar dimensiones y tiempos necesarios para alcanzar un tamaño de partículas.

Una camino que se puede seguir para tomar en cuenta a la aglomeración entre partículas es considerando, para el propósito particular de este trabajo, una interacción magnética. Supóngase que cada partícula  $i$  contiene un momento magnético  $m_i$ . Cada momento magnético produce un campo magnético de la forma asociado al momento dipolar magnético que presenta [47].

Así, la energía necesaria para colocar 2 dipolos magnéticos a una distancia  $x$  entre sí, que es  $E = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_i(\vec{x})$  resulta:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi} \left( \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\hat{n} \cdot \vec{m}_2)(\hat{n} \cdot \vec{m}_1)}{|\vec{x}|^3} \right). \quad (3.4.5)$$

La configuración más estable es cuando ambos momentos magnéticos están alineados y son paralelos al vector que los une. Si consideramos que cada momento magnético es resultado de partículas esféricas individuales monodominio, tal y como se muestra en la figura 16, en el caso de partículas con separación  $s = 0$ , la energía necesaria para separar a 2 partículas es:

$$E = \frac{\mu_0 \left( \frac{mn\pi d^3}{6} \right)^2}{2\pi d^3}, \quad (3.4.6)$$

donde  $n$  es el número de moléculas por unidad de volumen que componen a cada partícula,  $d$  el diámetro de partícula y  $m$  el momento magnético efectivo por molécula.

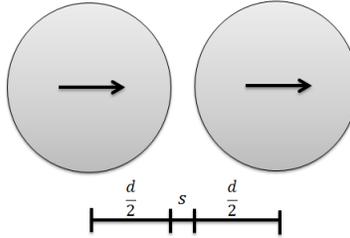


Figura 16: Esquema de 2 partículas en su configuración de aglomeración más fuerte.

Si se quiere que la energía térmica de los alrededores sea suficiente para apartar a estas 2 partículas aglomeradas, se espera que  $kT$  sea mayor que esta energía.

Para el caso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , donde cada molécula tiene un momento efectivo esperado de  $4\mu_B$ , se tiene un radio crítico de 6.56 nm para que la aglomeración sea evitada por la energía térmica a temperatura ambiente (300 K). Shliomis [29] remarca que por debajo de este volumen crítico predominan las fuerzas de van der Waals. Esto también es una forma de ver que cuanto más grandes sean las nanopartículas, mayor será la aglomeración, pues requiere energías muy altas para ser separadas. Las formas de aglomeración también dependen de cuán grande sean las partículas, pues además de aglomerarse y formar granos, también es posible formar cadenas de partículas, dando como resultado una dependencia incluso en las formas del recipiente que contiene a las nanopartículas. En cualquier caso, hay muchos factores a considerar para lograr un tamaño de partícula. Dichos factores, como saturación, temperatura y propiedades del medio de reacción (como la viscosidad) deben ser controlados para de este modo tener bien establecido un protocolo a seguir, para que las partículas a sintetizar

satisfagan las características que se buscan en ellas.

## 3.5. Técnicas de caracterización

### 3.5.1. Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X de muestras en polvo es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales, de donde se puede obtener información de la estructura atómica, fase, grupo espacial, parámetros de red y geometría, identificación de nuevos materiales, orientación de cristales, direcciones preferenciales, defectos, estrés, tamaños de partícula, etc. La unidad de medida en la región de rayos X son los angstroms ( $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), que es del orden de las distancias interatómicas. Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas (electrones) de suficiente energía cinética son rápidamente desaceleradas. La radiación es producida por una fuente de estos electrones y dos electrodos. Un alto voltaje presente entre los 2 electrodos dirige los electrones a un ánodo u objetivo, donde los electrones colisionan a muy alta energía. La radiación es producida en el punto de impacto y es irradiada en todas direcciones. Usualmente se usa un tubo de voltaje de 30,000 volts, donde la velocidad es de casi un tercio de la velocidad de la luz. Sin embargo, la mayoría de la energía cinética de los electrones es transformada en calor, y un porcentaje muy pequeño se convierte en radiación de rayos X, los cuales tienen un ancho de banda distinto de cero, esto es, emiten en un espectro de frecuencias. Sin embargo, electrones que colisionan contra el metal tienen la capacidad de arrancar electrones de los niveles energéticos más profundos de los átomos que conforman el metal, los cuales, al estar discretizados, al ocupar de nuevo esos niveles energéticos se emiten fotones de determinada energía, que son equivalentes a haces monocromáticos. La absorción de rayos X por la materia se da mediante 2 procesos, absorción lineal y dispersión. La absorción lineal se refiere a que cuando la radiación se encuentra a un material de espesor  $t$ , parte de la radiación se transmite después del material y otra parte se absorbe. Este decaimiento en la intensidad de la radiación es exponencial, pues cuanto más penetra en la muestra más se ve reducida su intensidad [48]. El otro tipo de absorción se da mediante la propia dispersión de los rayos X. Si consideramos que sobre una partícula libre de carga  $e$  y masa  $m$ , como es un electrón, incide una onda plana de radiación electromagnética monocromática, esta partícula será acelerada y por ello emitirá radiación. La radiación emitida será coherente, puesto que la carga oscilará debido al efecto del campo eléctrico que conforma al haz de luz, esto mientras el movimiento de la partícula no sea relativista [47]. Como la radiación emitida por la carga es directamente proporcional a la sección eficaz de dispersión:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}\right)^2 \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2}, \quad (3.5.1)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permeabilidad eléctrica del medio circundante, que se supone como vacío,  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío y  $\theta$  es el ángulo que existe entre la dirección del haz incidente y el punto de observación. En esta expresión se ha supuesto un haz de luz no polarizado. Esta es la llamada ecuación de Thompson para la dispersión de un electrón. El término  $\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}\right)^2$  es conocido como el radio clásico del electrón, el cual es del orden de  $10^{-15}$  m, lo cual nos hace ver que la cantidad de radiación dispersada por un electrón es muy pequeña comparada con la radiación incidente. La ecuación de Thompson 3.5.1 también nos ayuda a ver que un núcleo de un átomo dispersa muy poca radiación en comparación con lo que hace un electrón, debido a que su masa varios órdenes de magnitud mayor, lo que nos indica que la dispersión debida a un átomo se debe únicamente a los electrones que lo conforman. Hay un efecto más que tomar en cuenta para la dispersión, que es el efecto Compton. Cuando se ve al haz de luz de longitud de onda  $\lambda$ , puede ser tratado como un fotón que colisiona contra un electrón. El haz dispersado sufre un desplazamiento en el valor de la longitud de onda a un nuevo valor  $\lambda^*$ , el cual satisface :

$$\lambda^* - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos(2\theta)), \quad (3.5.2)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\theta$  es nuevamente el ángulo que hay entre el haz incidente y el haz dispersado [49]. Lo que ocurre en esta forma de dispersión es que no depende de la fase con la cual incida el fotón, esto es, el haz dispersado es incoherente. Al medir los haces dispersados, los que provienen del efecto Compton sólo contribuyen al ruido de fondo, y no puede tener efectos de interferencia como los haces coherentes.

Al medir cuán efectivo ha sido la dispersión de un átomo nos estamos refiriendo al factor de dispersión  $f$  del átomo, que es una relación directa entre la amplitud de la onda dispersada de un átomo y la amplitud de la onda dispersada por un electrón. Esta cantidad es simplemente la transformada de Fourier de la densidad de distribución de electrones en el átomo:

$$f_e = \int_{\text{Todo el espacio}} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r})} d^3\vec{r}, \quad (3.5.3)$$

donde  $\vec{q}$  es el conocido vector de dispersión. Para obtener el factor de dispersión atómica  $f$  simplemente se suma sobre todos los electrones presentes en el átomo.

Notar que el factor de dispersión atómica es función del ángulo entre el haz incidente, el haz dispersado y la longitud de onda incidente:

$$|\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad (3.5.4)$$

donde  $\vec{k}$  y  $\vec{k}_0$  son los vectores de onda del haz dispersado y el haz incidente. Entonces cada átomo dispersará distinto dependiendo de qué longitud de onda se use y en qué ángulo se observe [50].

Ya sabemos cómo los haces de rayos X son dispersados por un simple átomo. Ahora nos confiere estudiar a átomos acomodados en una red tipo cristal. En un cristal sucede que al repetirse la celda unitaria a lo largo de todo el sólido, basta simplemente con encontrar cómo dispersa esta celda unitaria. El ejemplo más sencillo a considerar es el de átomos acomodados en una red cúbica (figura 17).

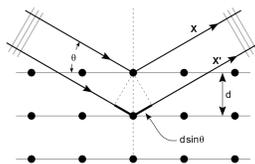


Figura 17: Esquema de un haz de rayos X sobre una muestra cristalina en estructura cúbica.

En este ejemplo, para 2 átomos sobre el eje vertical, 2 haces coherentes  $X$  y  $X'$  inciden a un ángulo  $\theta$  respecto a la horizontal, donde cada uno incide sobre un átomo y son dispersados. Sin embargo cada haz recorre distintos caminos ópticos, donde si la longitud de este camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente, interferirán entre sí constructivamente [51]. En el caso planteado, para interferencia constructiva debe satisfacerse la ley de Bragg [48]:

$$\lambda = 2d \sin \theta. \quad (3.5.5)$$

Para considerar cualquier tipo de red, y referirnos a diferencia de fase en lugar de hablar de diferencia de camino óptico, esta diferencia de fase que produce interferencia debe satisfacer:

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw), \quad (3.5.6)$$

donde las posiciones de los átomos en la red están indicados por las cantidades  $(hkl)$  para la posición del átomo 1 y  $(uvw)$  para el átomo 2, los cuales son una relación entre la posición atómica y la constante de red. Si queremos calcular entonces el campo

eléctrico total emitida por el sólido cuando se satisface interferencia constructiva de los átomos circundantes al átomo 1, tendremos que sumar la amplitud de dispersión de cada átomo  $f_j$  y la fase que contiene el haz después de ser dispersado, lo que nos da como resultado el factor de estructura de la red:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hu+kv+lw)}, \quad (3.5.7)$$

donde la suma corre sobre todos los átomos  $N$  en la red. Este factor contendrá la información de qué átomos se tienen en el cristal, direcciones preferenciales de difracción, que a su vez es independiente de la forma y tamaño de la celda unitaria. Las posiciones de los picos de Bragg son medidos de una forma muy precisa en un difractograma de rayos X. Estos picos se desfazan o varían alrededor de un valor esperado debido a deformaciones en los cristallitos que conforman al material, o también a una distribución de tamaños de los cristallitos. El tamaño de cristallito  $D$ , cuando estas variaciones son homogéneas, puede ser determinado con la fórmula de Scherrer:

$$\frac{B_{hkl}^2}{\tan \theta_B^2} = \frac{K\lambda B_{hkl}}{D \cos(\theta_B)} + 16e^2, \quad (3.5.8)$$

donde  $K$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente,  $B$  el ancho del pico de Bragg a altura media,  $\theta_B$  es el ángulo medio donde se observa el pico de Bragg y  $e$  es el factor de estrés, el cual es la relación entre la deformación máxima entre distancias interplanares, esto es  $e = \frac{\Delta d}{d}$ , que en el caso de redes cúbicas se traduce en deformaciones de la constante de red [52]. El valor de  $K$  depende de la forma de las partículas (cristallitos) que se observen. Típicamente se asume un valor de  $K = 0,92$ , que es para partículas esféricas. Si bien se puede hacer esta suposición para todos los experimentos, bajo el entendido de que no se están midiendo dimensiones reales de la nanopartícula, que son las que describen su forma. Una desventaja en mediciones de rayos X es que elementos de un número atómico  $Z$  pequeño dispersan muy poco comparado con átomos de mayor masa. Debido a esto, sustancias con componentes orgánicos no pueden ser caracterizados mediante esta técnica, al menos no en sus componentes orgánicas.

### 3.5.2. Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) permite obtener información sobre la topología de la superficie y composición química. La técnica de SEM consiste en recibir distintas señales debidas a la interacción entre

los electrones primarios (incidentes) y la muestra a analizar, la cual dispersará a estos mediante colisiones elásticas e inelásticas producidas con los electrones que componen a los átomos de la muestra y sus núcleos. Dentro de las ventajas de esta técnica se encuentra una magnificación de 500 kx de aumentos, lo que permite obtener resolución de nanómetros y trabajar con muestras de mayor tamaño, en comparación a la microscopia de transmisión (TEM)[53].

La emisión de electrones en el microscopio electrónico de barrido se hace mediante el calentamiento de filamentos de Tungsteno o Hexaboruro de Lantano, que produce una expulsión de los mismos, acelerados hasta obtener energías entre 0,1 – 1000 keV [54]. Estos se dirigen mediante bobinas para obtener un haz colimado, y cámaras de ultra vacío, para que los electrones emitidos no sean dispersados por las partículas de aire circundantes.

Los electrones inciden en la muestra provocando interacciones elásticas con la muestra, esto es, regresan con la misma energía que con la que incidieron, y se dice que los electrones primarios son retrodispersados, BSE (backscattered) [55]. Estos electrones poseen energías mayores a 50 keV, y surgen principalmente debido a que interaccionan con los núcleos de la muestra. Materiales con un número atómico grande (mayor carga positiva en su núcleo) reflejan una mayor cantidad de electrones retrodispersados, dando una señal BSE más intensa. Si bien esta señal depende del número atómico de la muestra sobre la que incide, esta señal no permite caracterizar la composición química del material, pero en la obtención de imágenes de la superficie sí pueden dar una idea de los distintos componentes, pues se tiene un contraste distinto para cada material. Debido a que estos electrones son menos propensos a ser absorbidos, su región de penetración es muy profunda (del orden de  $\mu m$ ), por lo que pierde resolución lateral. Otra interacción elástica son los llamados electrones secundarios (SE) [55], que son electrones arrancados de la muestra en sus últimas capas energéticas. La energía que presentan los SE son alrededor de 3 – 5 eV, por lo que los átomos más cercanos a la superficie son los que pueden enviar señales hasta los detectores, teniendo por lo tanto resoluciones laterales del orden de nm. Por esa razón la señal SE es usada principalmente en la visualización de la textura de la superficie. También se tienen las colisiones inelásticas, que son las que permiten caracterizar a la muestra en su composición química, y en estas señales se encuentran los rayos X [56], los cuales surgen cuando un electrón primario interactúa con un electrón del átomo de la muestra en sus niveles más profundos energéticamente hablando, ionizando al átomo. La tendencia por regresar a su estado original hace que electrones de otras capas de energía llenen el espacio generado por el electrón incidente, emitiendo fotones en el espectro de rayos X. Existen ocasiones en que en lugar de emitir fotones, la materia expulsa electrones llamados electrones Auger, o presentando fenómenos

de catodoluminiscencia, donde el fenómeno es el mismo que el explicado en la emisión de rayos X, pero los fotones emitidos presentan un espectro visible, infrarrojo o UV. Los fotones o electrones emitidos por estas señales contienen información del espaciado entre los niveles energéticos del átomo sobre el que se incide, permitiendo la caracterización precisa de qué materiales se están viendo en específico, e incluso del total de señales recibidas se observa la proporción de las señales recibidas de cada tipo de átomo, se puede con ello dar, en proporción, la cantidad de material presente.

### 3.5.3. Microscopía electrónica de transmisión TEM

El funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es muy parecido al del SEM. Las diferencias son que ahora un haz de electrones muy energético, de entre 100 keV y 3 MeV (depende de la resolución buscada en cada equipo), incide sobre una muestra de espesor no más a 100 nm. Parte del haz penetra la muestra sin desviarse y otra parte es desviada por efecto de dispersión elástica. Las magnificaciones en el TEM es de 1 Mx. La utilidad de esta técnica es que además de obtención de imágenes, esta puede proveer información cristalográfica del material, pues al ser un haz de electrones muy energéticos, se alcanzan longitudes con valores de 0.0037 nm para 100 keV [57]. En general podemos calcular la longitud de onda  $\lambda$  en función del voltaje  $V$  aplicado:

$$\lambda = \frac{h}{2m_e V \left(1 + \frac{eV}{2m_e c^2}\right)}, \quad (3.5.9)$$

donde  $m_e$  y  $e$  son la masa y carga del electrón respectivamente,  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Podría pensarse que cuanto más alto es el voltaje, al tener una menor longitud de onda más alta será la resolución del equipo. A la información cristalográfica, puesto que el haz es muy localizado, se le atribuye el nombre de difracción de área selecta SAD. En todo el material se puede enfocar a una zona en particular, y de este modo, al igual que en rayos X, observar los haces dispersados debido a la estructura cristalina del material.

### 3.5.4. Espectroscopía en Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

La luz infrarroja (IR), o más conocida como radiación infrarroja, es una radiación electromagnética que cuenta con longitudes de onda mucho más largas que las de la luz visible, por lo cual para el ojo humano es invisible, pero esta luz puede ser percibido en forma de radiación térmica. El espectro electromagnética de la luz in-

frarroja se divide en tres regiones: infrarrojos cercanos ( $\lambda = 750 - 2600 \text{ nm}$ ), medios (2600-25000 nm) y lejanos (25-200  $\mu\text{m}$ ); con relación con el espectro visible.

La espectroscopia infrarroja sucede debido a que la mayoría de las moléculas absorben la luz en la región infrarroja del espectro electromagnético convirtiéndolas en vibración molecular. Los picos en el espectro IR representan las excitaciones de estos modos de vibración, las cuales son asociadas al tipo de enlaces y compuestos que contiene dicha muestra [58].

El método utilizado para la espectroscopia infrarroja es través del instrumento llamado espectrómetro infrarrojo (o espectrofotómetro), el cual produce un espectro infrarrojo. Con el espectrómetro se mide la absorción como una función de longitud de onda media, aproximadamente entre 4 000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . El resultado que obtenemos de este espectro infrarrojo sirve como una "huella digital molecular", la cual es útil para identificar muestras orgánicas e inorgánicas.

El espectrómetro más usado es el de Michelson, el cual tiene el siguiente funcionamiento: la luz infrarroja golpea primero un divisor que incide en el haz de la luz en dos partes iguales. Los dos haces de la luz interfieren en el divisor y de vuelta cuando son reflejados sobre otros dos espejos, un espejo está ubicado frente a la trayectoria del haz original el cual es un espejo móvil y el otro perpendicular que es un espejo fijo. Durante esta trayectoria se dispone la muestra y a continuación el detector IR.

Las contribuciones energéticas de radiación IR son tales que promueven transiciones en los niveles de energía rotacionales y vibracionales más bajos, contrario a lo que sucede con la radiación UV, que promueve transiciones en bandas de energía. Sin embargo es de resaltar que cada vibración o pico observado puede no corresponder a un modo normal de vibración de la molécula, pues está conformada por muchos átomos y se pueden obtener modos que son mezcla de modos vibracionales, donde también pueden verse los efectos eléctricos, efectos del tamaño de la red que conforma al material o la presencia de hidrógeno y  $\text{CO}_2$  circundante que pueden alterar el espectro obtenido.

Los cambios en el estado de energía vibracional de muchos grupos funcionales se ubican en la región del IR medio, por lo que la aparición de bandas de absorción de estos grupos funcionales determinan la presencia de los mismos en la molécula a estudiar. Varios grupos funcionales y su zona de absorción son mostradas en la figura 18. Las vibraciones de la molécula como un todo son observadas en la región "fingerprint", esto es, para longitudes de onda altas, que puede ser usada para la caracterización.

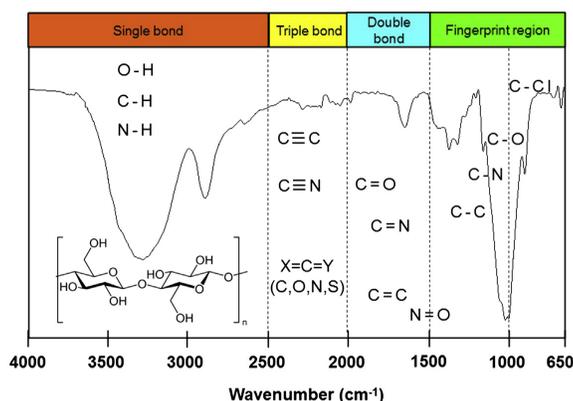


Figura 18: Espectro FTIR típicos de membrana de celulosa [59] con las regiones de absorción de los diversos tipos de enlaces moleculares.

### 3.5.5. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) es una técnica de análisis de superficies no invasiva que se utiliza en física e ingeniería para determinar con precisión la química superficial en materiales sólidos. Esta técnica se utiliza habitualmente para determinar elementos químicos y su abundancia en las superficies, así como también el estado químico de los iones midiendo las energías de enlace de los elementos [60]. Los materiales que se suelen analizar con XPS son compuestos inorgánicos (minerales), semiconductores, compuestos orgánicos, películas delgadas y recubrimientos de materiales naturales y artificiales. Con esta técnica se pueden detectar todos los elementos, exceptuando el Hidrógeno y Helio. La sensibilidad en los resultados depende de cada elemento en particular. Se podría decir que el objetivo principal de esta técnica consiste en dar la composición de una determinada capa así como el estado de oxidación de los elementos que la componen.

Esta técnica es una aplicación directa del efecto fotoeléctrico. Este efecto consiste en la emisión de electrones cuando un haz de luz incide contra una superficie. Para escapar de una superficie los electrones deben absorber energía suficiente de la radiación incidente para superar la atracción de los iones positivos del material [61]. Esta atracción produce una barrera de energía potencial que confina a los electrones al interior del material.

El efecto fotoeléctrico fue observado por primera vez en 1887 por Heinrich Hertz, pero no fue explicado sino hasta 1905 por Albert Einstein con ayuda de la hipótesis de Planck. Einstein predijo que se producirían fotoelectrones a partir de una material

cuando la energía de los fotones superará la energía de los enlaces de los electrones en el material. La energía es proporcional a  $h\nu$  y es independiente de la intensidad o duración de la exposición a la radiación electromagnética incidente. La energía cinética de un electrón emitido (fotoelectrón) está relacionada con la energía de enlace de cada electrón. La respuesta resultante será entonces un rango de electrones emitidos con diferentes energías de enlace (y energías cinéticas) produciendo así lo que se conoce como espectro XPS.

El efecto fotoeléctrico [61] se puede expresar como:

$$E_b = E_{ph} - E_K - \varphi, \quad (3.5.10)$$

donde  $E_b$  es la energía de enlace de los electrones con el átomo,  $E_{ph}$  es la energía del fotón incidente,  $E_K$  es la energía cinética de los fotoelectrones y  $\varphi$  es la función de trabajo del material que se expresa como la diferencia de energía entre el nivel de energía del vacío ( $E_V$ ) y el nivel de Fermi ( $E_f$ ) (figura 19).

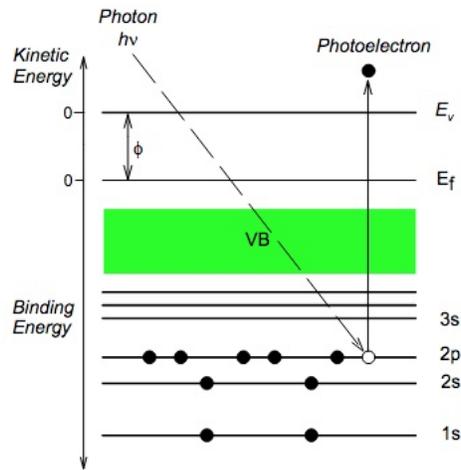


Figura 19: Esquema del efecto fotoeléctrico en un proceso XPS. El fotón incidente con energía  $h\nu$  interactúa con un electrón en alguna de las subcapas  $s, p, d, f$  y se le transfiere suficiente energía para abandonar el átomo. La banda de valencia se remarca en color verde.

Los datos XPS se presentan como espectros donde el eje X corresponde a la energía de enlace (eV) vs los conteos de fotoelectrones medidos en el eje Y. Los datos generalmente se recopilan en modo barrido completo de elementos en la superficie de un material o mediante escaneos de alta resolución de picos de interés a una energía para revelar los enlaces químicos que involucran elementos en específico. Las energías de enlace de los numerosos fotoelectrones emitidos por una muestra de superficie

se utilizan como una "huella digital" para identificar los elementos presentes. Los cambios químicos en los espectros XPS se observan cuando un elemento entra en un estado de unión diferente, lo que resulta en cambios en la energía de enlace de los electrones del núcleo. En general, el aumento del estado de oxidación aumenta la energía de enlace y la adición de electrones de valencia disminuye la energía de enlace.

Cuando se hace el estudio de alta resolución hay que tener cuidado de analizar correctamente el acoplamiento Spin-Orbita. Esto implica tomar en cuenta el uso de la relación de intensidad y área adecuada para un par de picos de división spin-órbita [60, 62]. Para los electrones en los orbitales  $p, d$  o  $f$  ( $l = 1, 2, 3$ ) se observan dos picos y la separación de estos picos se conoce como división de spin-órbita. La diferencia de energía (eV) y la proporción de áreas bajo estos picos divididos se utiliza para confirmar la identidad de los elementos en la superficie [60]. La nomenclatura para identificar picos sigue esta forma: se utilizan tres números  $[n, l, j]$  para etiquetar el estado de un electrón,  $n = 1, 2, 3, \dots$  es el número cuántico principal y corresponde a la capa en la que se encuentra el electrón,  $l$  el número cuántico orbital que toma valores  $l = s, p, d, f$  para  $l = 0, 1, 2, 3$  y se asocia a la subcapa del electrón;  $j$  es el número cuántico de momento angular total y en él se manifiesta el fenómeno de acoplamiento spin-órbita. Un estado para el acoplamiento spin-órbita se identifica con  $|j, m\rangle$  [63] donde  $j = l + s$ ;  $-j \leq m \leq j$ , con  $s$  el número de spin que para el caso de XPS se estudian fermiones que tienen  $s = \pm\frac{1}{2}$ . La degeneración de  $j$  está dada por:

$$g = 2j + 1.$$

Los dos valores posibles de  $j$ ,  $j = l + s$  y  $j = l - s$  se conocen como dobletes y siempre van a aparecer en las subcapas  $p, d, f, \dots$ . Tomando  $l = 1$  subcapa  $p$ , se tienen los dobletes  $j = \frac{3}{2}$  y  $j = \frac{1}{2}$ ; estos dobletes van a aparecer como dos picos en un escaneo de alta resolución. La degeneración de los dobletes  $j = \frac{3}{2}$  y  $j = \frac{1}{2}$  es  $g = 4$  y  $g = 2$ , respectivamente. Tomando el cociente entre estas degeneraciones, podemos decir que la altura de los picos y sus áreas están a una razón de 2 : 1, respectivamente. Una tabla con los dobletes y sus razones entre alturas de picos y áreas se da en la tabla III.

### 3.5.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

El funcionamiento del AFM consiste en que una punta muy fina de radios de curvatura del orden de unos cuantos nanómetros, interactúa mediante fuerzas de repulsión y atracción con la muestra, midiendo esta fuerza mediante la deflexión del

Subnivel l	j	razón
s	1/2,0	NA
p	3/2,1/2	2:1
d	5/2,3/2	3:2
f	7/2,5/2	4:3

Tabla III: Razones entre picos y áreas para dobletes [60].

cantilever al que está sujeta (figura 20). Este cantilever tiene constante elástica bien conocida. Mediante el escáner piezoeléctrico es como se logra que la punta barra toda una zona de interés, que puede ser de tamaño de  $1 \mu \times 1 \mu$  hasta  $100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ . Para distinguir las variaciones en la altura que sufre la punta al realizar el escaneo, un láser incide sobre el espejo que tiene la punta, donde este se refleja hacia un fotodetector, antes calibrado en el punto 0 de altura, y las distintas alturas registradas en la medición son convertidas en señales eléctricas que ahora pueden ser analizadas en forma de imágenes.

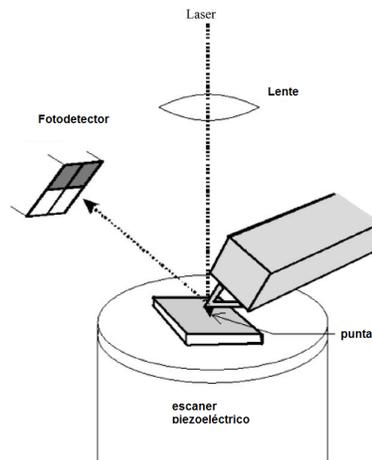


Figura 20: Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

Con la técnica usada en AFM es posible realizar distintas mediciones, donde por ejemplo en el perfil de alturas puede realizarse en distintos modos, como es de contacto, no contacto y contacto intermitente, siendo cada modo destinado a cierto tipo de muestra a estudiar, dependiendo principalmente de la dureza de la misma. En el modo contacto se estudian muestras que no serán alteradas significativamente por la punta en el momento que se realice el escaneo, mientras que el modo no contacto está destinado para medir muestras blandas. A su vez, un perfil de fuerzas laterales da

información de la fricción que se tiene en la superficie. Los distintos datos recabados pueden dar lugar a contrastes que se relacionaría con la composición del material estudiado. Además, en el modo intermitente, inicialmente se ajusta una frecuencia de escaneo, la cual al interactuar con toda la muestra, el escaneo esperado sufre un desfase que depende de la dureza del material sobre el cual se ubique la punta.

Cuando la punta se aproxima a la muestra, existe una interacción de tipo fuerzas atractivas y repulsivas.

Se supone una interacción entre punta y muestra bajo un potencial tipo Lennard-Jones [64]:

$$U_{ij} = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (3.5.11)$$

donde  $\epsilon$  es una constante que dice la profundidad del potencial, y  $\sigma$  puede tomarse como la distancia más pequeña que puede haber entre la punta y la muestra, que están en contacto pero la muestra no se deforma.

Para distancias entre la punta y la muestra pequeñas se está en el régimen de contacto, esto es, la muestra repele a la punta. Para distancias cortas, la muestra debido a interacciones Van Der Waals atrae a la punta, lo cual se dice que es el régimen de no contacto .

La fuerza de repulsión se debe al principio de exclusión de Pauli, donde las nubes electrónicas de los electrones de la muestra y la punta se superponen, generando esta oposición a mantenerse cerca [65].

De esta forma en el modo contacto la punta escanea toda la muestra tocando siempre a la muestra. Para mantener esa interacción, el sistema del AFM fija una fuerza dada por el operador (en el modo contacto), que son fuerzas del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  N. Para poder tener un perfil de alturas de la superficie de la muestra, constantemente se envían señales provenientes del cantilever (estas señales también generan ruido en las mediciones) hacia el piezoeléctrico, donde en caso de mantener una fuerza constante, varía entonces la distancia entre la punta y la muestra para mantener ese valor. Existe otro modo en el modo contacto, que consiste en mantener la altura constante (distancia entre la punta y la muestra), y las señales recibidas para crear la imagen de la superficie proviene únicamente del cantilever. Este tipo de mediciones son mucho más rápidas de hacer, pues no existe retroalimentación con el piezoeléctrico. Las mediciones en modo contacto son útiles en materiales cuya superficie son planas, rígidas como son los cristales o polímeros rígidos.

Las fuerzas atractivas que pueden existir entre la punta y la muestra pueden provenir de distintas interacciones, como son fuerzas de Van Der Waals, fuerzas capilares, efectos magnéticos o electrostáticos [64]. Debido a estos efectos, es posible

ajustar una fuerza constante como se hizo en el modo contacto o una altura constante, pero en el régimen de no contacto. Este modo es principalmente usado para muestras suaves, donde es rentable perder información sobre la precisión de la medición de la superficie a cambio de no alterar la muestra.

Existe también un modo entre el modo contacto y el no contacto, que es el llamado contacto intermitente. Este modo podría decirse que tiene la precisión lograda en el modo contacto, pero sin dañar la muestra como en el modo no contacto. En este modo se hace oscilar a la punta a una determinada frecuencia, ajustando tanto el punto de equilibrio como la amplitud de oscilación, donde entonces se entra en contacto con la muestra de forma intermitente, como su nombre lo indica. Al interactuar con la muestra, la frecuencia de oscilación sufre un desfase, y también se tiene cambios en la amplitud por las deflexiones del cantilever al tocar las variaciones de alturas de la superficie. De este modo se colecta información de la topografía (con los cambios de amplitud) y la rugosidad (por los cambios de fase), este último sirviendo como contraste para distinguir entre distintos materiales presentes en la medición.

### 3.5.7. Microscopía de Fuerza Magnética (MFM)

Si usamos una punta con propiedades magnéticas, y la muestra responde a estímulos magnéticos, podemos usar el modo de operación del AFM tal que considera sólo interacciones magnéticas, con el nombre de microscopio de fuerza magnética (MFM por sus siglas en inglés).

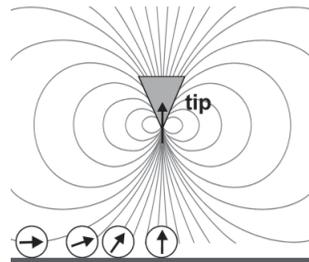


Figura 21: Señales de fase en el modo contacto intermitente en AFM, donde el desfase se debe a las propiedades particulares de la superficie del material a estudiar.

Al igual que sucede con muestras de distinta rugosidad en el modo de contacto intermitente, un desfase ocurre debido a gradientes en la fuerza que siente la punta debido al campo magnético que la muestra induce por su mutua interacción (figura 21), el cual es proporcional al gradiente del campo de fuerza en su componente

vertical [66]. Manteniendo a la punta oscilando a una altura  $h$  respecto al plano de la muestra, el desfase  $\Delta f$  que sufre la punta está dado por:

$$\Delta f(z = h) = m \int_{punta} \frac{f_0}{2k} \frac{d^2}{dz^2} \vec{M}_{punta}(\vec{r}' - h\hat{z}) \cdot \frac{(\hat{z} \cdot \vec{r}')\vec{r}' - r'^2\hat{z}}{r'^5} d\vec{r}', \quad (3.5.12)$$

donde  $f_0$  es la frecuencia en la que oscila la punta,  $m$  es el momento magnético de cada nanopartícula,  $k$  es la constante de elasticidad de la punta,  $\vec{M}_{punta}$  es la magnetización de la punta y  $\vec{r}'$  es un vector que va de la muestra (el origen) a la punta, y la integral se hace sobre todo el volumen de la punta. Como hemos evaluado la integral en la posición de altura media de la punta respecto a la muestra, la integral no es más que una constante  $c(h)$  que depende de a qué altura se posicione la punta y las propiedades magnéticas de la muestra. En una medición en MFM es crucial determinar una altura óptima a la cual medir y determinar esta constante  $c$ , pues midiendo el desfase, nos da las propiedades magnéticas de la muestra. En una medición de nanopartículas que se encuentran aglomeradas pero distribuidas sobre una superficie plana, para que una medición sea posible es necesario trabajar a una altura donde los campos magnéticos emitidos por cada partícula no se superpongan, y de este modo, caracterizar mejor a la muestra.

### 3.5.8. Magnetización

Limitándonos a materiales isotrópicos y lineales, resulta que la magnetización que se induce sobre un material es directamente proporcional al campo magnético aplicado:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}, \quad (3.5.13)$$

resultando en una relación lineal también entre la magnetización y el campo de inducción magnética externo [3]. Estos materiales son los diamagnéticos y paramagnéticos, pues dada su independencia magnética entre sus componentes no existen direcciones preferenciales de magnetización debido a la energía térmica de los alrededores, y por ello su alineación en la dirección de un campo externo depende solamente de la intensidad de este. Por otro lado consideremos a un material ferromagnético desmagnetizado. Si la intensidad magnética, inicialmente cero, se aumenta monótonamente, entonces la relación  $\vec{B} - \vec{H}$  describirá una curva de magnetización. En un aumento de campo  $\vec{B}$ , el campo  $\vec{H}$  (y por tanto  $\vec{M}$ ) llega a un valor máximo, esa cantidad es

conocida como campo de saturación  $M_s$ .

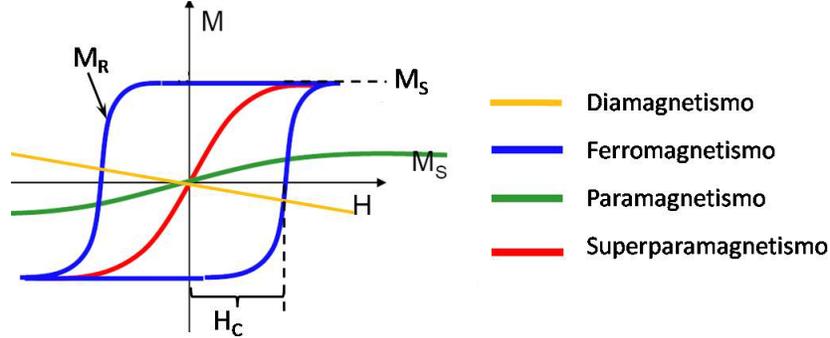


Figura 22: Señales de fase en el modo contacto intermitente en AFM, donde el desfase se debe a las propiedades particulares de la superficie del material a estudiar.

Si ahora reducimos el valor del campo  $\vec{H}$ , la relación  $\vec{B} - \vec{H}$  no seguirá el mismo camino que hizo en el primer paso. Esto conlleva a que en la ausencia de campo externo, existe una magnetización remanente distinta de cero. Si  $\vec{H}$  continúa aumentando en el sentido invertido, entonces  $\vec{M}$  se establecerá en el sentido invertido, y la trayectoria seguida en todo el proceso empieza a mostrar cierta simetría. Finalmente, cuando  $\vec{H}$  aumenta de nuevo, el punto de operación sigue una curva distinta cuando se invierte el campo externo en sentido contrario. Por tanto, la curva  $\vec{B} - \vec{H}$  para  $\vec{H}$  creciente es completamente distinta de la de  $\vec{H}$  decreciente. Este fenómeno se llama histéresis (figura 22). Los materiales paramagnéticos y diamagnéticos no presentan curva de histéresis, debido a que la energía térmica es suficiente para orientar en direcciones aleatorias a los momentos magnéticos que conforman al material en ausencia de campo magnético externo. A su vez, la magnetización de saturación es mucho menor que lo observado en materiales ferromagnéticos. El valor de  $B$  en ausencia de campo  $H$  se llama retentividad o remanencia, mientras que la magnitud de  $H$  en ausencia de  $B$  se llama fuerza coercitiva o coercitividad del material. La forma de la curva de histéresis depende de, además de los valores mencionados, del valor máximo del campo externo aplicado. Empíricamente se obtuvo que condiciones como la temperatura influyen en las propiedades de histéresis, como que enfriar un imán permanente aumenta el campo coercitivo. Además la presencia de otros materiales no magnéticos, como Carbono, también aumentan el campo coercitivo [8]. Otro mecanismo que tiene como resultado en histéresis es la anisotropía cristalina, pues materiales ferromagnéticos con una alta anisotropía tienen como respuesta una alta histéresis. Al tener direcciones cristalográficas preferenciales de magnetización, cuando se aplica un campo magnético externo, la magnetización pasa de las direccio-

nes de menor energía a aquellas direcciones que sean paralelas al campo, siendo esta configuración ahora la de menor energía. Esto resulta en una rotación discontinua e irreversible de los momentos magnéticos.

Estas curvas dan una idea de la energía que las partículas magnéticas realizan por trabajo en presencia de un campo externo, tal como se discute en la sección 1.6.3.

Es posible además, de forma empírica, encontrar la constante de anisotropía efectiva en un sistema compuesto por nanopartículas a partir de curvas de magnetización [67]. Esto se hace en base a que las partículas no son interactuantes entre sí (régimen superparamagnético) y poseen anisotropía uniaxial. La expresión para ajustar una curva de magnetización bajo estas consideraciones está dada por:

$$\frac{M}{M_s} = g(c_i, d_i, \frac{H}{H_k})L(\eta) + [1 - g(c_i, d_i, \frac{H}{H_k})]g(a_i, b_i, \eta), \quad (3.5.14)$$

siendo  $L(x) = \coth(x) - 1/x$  la función de Langevin y  $g(a_i, b_i)$  dada por:

$$g(a_i, b_i, x) = \sum_{i=1}^3 a_i \tanh(b_i x), \quad (3.5.15)$$

donde  $H$  representa el campo magnético aplicado,  $H_k = \frac{2K}{M_s \mu_0}$  es el campo anisotrópico, que es el campo necesario para alcanzar la magnetización de saturación  $M_s$  en contra de la energía anisotrópica [6],  $K$  es la constante anisotrópica uniaxial,  $\eta = \frac{\mu_0 M_s V H}{kT}$ , siendo  $V$  el volumen de las nanopartículas y los coeficientes son constantes,  $a_1 = 0.3374$ ,  $b_1 = 0.8225$ ,  $a_2 = 0.1467$ ,  $b_2 = 0.3703$ ,  $a_3 = 0.0159$ , and  $b_3 = 0.0948$ ,  $c_1 = 0.893$ ,  $d_1 = 1.27$ ,  $c_2 = 0.04$ ,  $d_2 = 0.228$ ,  $c_3 = 0.067$ , y  $d_3 = 54.6$ . Es claro que existen métodos más efectivos y precisos para determinar las constantes anisotrópicas [6], pero parece ser un buen ajuste ya que predice ordenes de magnitud en cantidades, como la constante anisotrópica de forma cercana a valores esperados. Por ejemplo, tomando de referencia los datos de las curvas de magnetización de Hiroaki [68], obteniendo un ajuste de parámetros considerando una magnetización de saturación de 374 kA/m y diámetro medio de partículas de 17.7 nm, se obtiene una constante anisotrópica de 13.5 kJ/m<sup>3</sup>, estando dentro de los valores reportados pues se espera anisotropía entre 10 y 20 kJ/m<sup>3</sup> (figura 23).

Para este ajuste no se ha tomado en cuenta la dispersión de tamaños presentes en la muestra, pues esta es muy pequeña y lo que se intenta mostrar es sólo la validez del ajuste, que puede mejorar pero no significativamente pues la muestra es monodispersa. El error experimental mostrado se ha tomado como el ancho de los puntos de los datos reportados. Se quiere estimar la constante anisotrópica ya que esta es necesaria para determinar la potencia de calor que es posible generar en

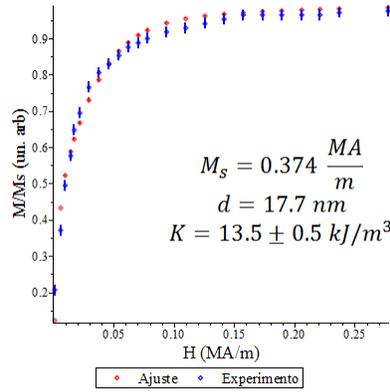


Figura 23: Ajuste de curvas de magnetización bajo la consideración de régimen superparamagnético y anisotropía uniaxial de datos experimentales obtenidos de la referencia [68].

las nanopartículas cuando se encuentran bajo la influencia de un campo magnético externo oscilante (sección 1.6.3). Determinar el origen de dicha anisotropía puede ser observada cualitativamente en estudios de MFM (sección 3.5.7).

## 4. Resultados

### 4.1. XRD

Para este trabajo se utilizó el difractómetro de rayos X SmartLab de la marca Rigaku.

Se realizó un escaneo  $\theta - 2\theta$  básico con radiación de  $Cu$  con longitud de onda de  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$  ( $Cu - K\alpha$ ), con un voltaje de  $40kV$  y una corriente de  $100mA$ . Para la muestra de magnetita y ferrita se utilizó un rango de  $2\theta$ , que abarcó desde  $25^\circ$  a  $70^\circ$ , realizando el escaneo con un paso de  $0,02^\circ$  a una velocidad de  $4^\circ$  por minuto. Posteriormente mediante el software Smartlab Guidance se proyectó el patrón de rayos X de la muestra.

En los resultados del difractograma de rayos-X (figura 24) se observa la estructura que concuerda con JCPDS card no. 00-019-0629 para  $Fe_3O_4$  y 00-010-0319 para  $MnFe_2O_4$  [69, 70]. El difractograma parece encontrarse en un background no horizontal, que se asocia a la contribución de la cubierta de polifenoles la cual es amorfa, y genera dispersión, así como también a la humedad relativa del aire que puede ser absorbida por las nanopartículas [48].

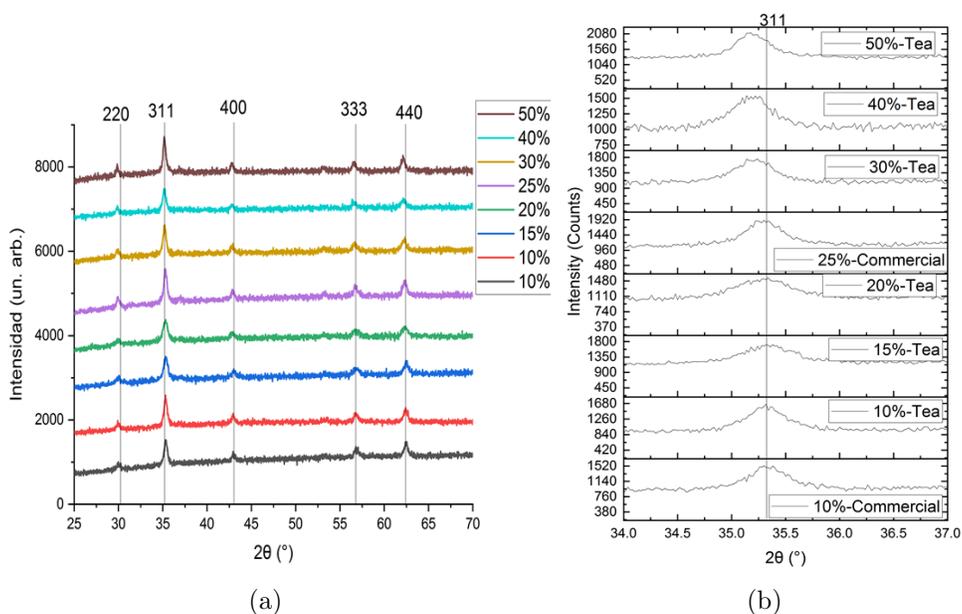


Figura 24: Difractograma de rayos X obtenido para las distintas muestras de magnetita-ferrita. Cada gráfica corresponde a la relación de cantidad  $Mn/(Fe^{3+} + Mn)$  en porcentaje.

Usando el software Powder Cell se realizó un refinamiento de cada difractograma, caracterizando así la posición media de los picos, ancho a altura media (FWHM) y estrés, mientras que con el software Diamond 3.0 se determinan otras propiedades como peso molecular de cada muestra y su densidad. Esta información nos permite primeramente identificar los planos cristalográficos presentes en la fase, siendo los picos más intensos en los planos (220), (311), (400), (333) y (440), observadas en la estructura de  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  donde se espera un parámetro de red de entre 8.384 Å [69] y 8.515 Å [70]. Además también de la ecuación 3.5.8 es posible determinar el tamaño de cristalito para cada experimento, observando diámetros de entre 17 y 28 nm.

Los resultados de la constante de red, tamaño de cristalito  $D$ , estrés, peso molecular y densidad son determinados, mostrando sus resultados en la tabla IV. Para el refinamiento se considera que se tiene una fracción  $x$  de ferrita de Mn con respecto a magnetita, teniendo entonces que los iones se acomodan en la estructura espinela de la forma  $[Mn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}]^{tet}[Fe_{1-x}^{2+}Fe_{1+x}^{3+}]^{oct}O_4$ .

$\alpha$ (%)	a (Å)	D (nm)	$\frac{\Delta a}{a} * 10^{-3}$	PM (g/mol)	Dens (g/cm <sup>3</sup> )
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.384	-	-	231.5	5.17
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.515	-	-	230.6	4.77
10	8.388	16.46	0.74	231.4	5.21
20	8.407	22.89	1.70	231.3	5.17
30	8.415	22.62	1.68	231.2	5.15
40	8.426	25.53	2.42	231.1	5.13
50	8.434	27.32	1.92	231.1	5.11

Tabla IV: Parámetros obtenidos después de refinamiento.

Puesto que en la muestra se encuentra entre la fase de magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la ferrita de manganeso MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> principalmente, a pesar de compartir estructura, espinela inversa o espinela respectivamente, al tener distintos parámetros de red la posición de los picos de Bragg se desplazan un experimento respecto a otro, tal como se muestra en la figura 25.b.

Además, factores como la oxidación provoca la formación de otras fases, como puede ser Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual, en caso de estar presente, múltiples picos deberían distinguirse (figura 25.a). De los difractogramas obtenidos, en la figura 24.b el desplazamiento es claro, pero la fase se muestra uniforme pues se tiene un único máximo en la intensidad respecto al ángulo de Bragg. El tener distintas intensidades y ancho medio indica una variación en la cristalinidad de las muestras. El ancho medio más grande es debido a la presencia de cristalitos más pequeños, mientras que la intensi-

dad más pequeña indica una alta dispersión, que puede provenir de la influencia de la sustancia orgánica.

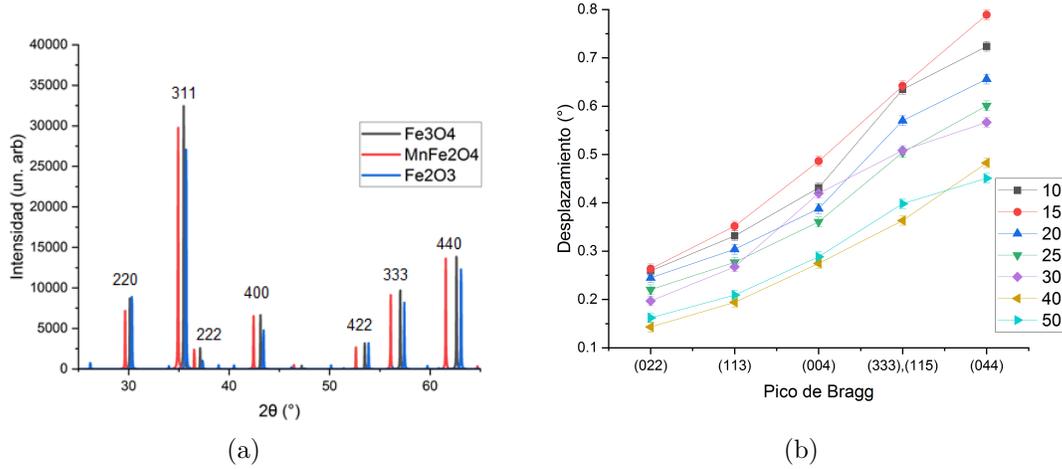


Figura 25: Difractograma de rayos X esperado a) para ferrita de manganeso  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y posición media de los picos desplazados respecto a lo esperado para ferrita de Manganeso b) para distintas concentraciones de  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Mn})$  en porcentaje. El espectro es similar pero existe un desplazamiento debido a que ambos materiales presentan distinta constante de red, siendo  $a = 8,515 \text{ \AA}$  y  $a = 8,384 \text{ \AA}$  respectivamente.

Se observa una tendencia en el crecimiento de la constante de red, si se considera que el material dopante parte de la estructura de la magnetita. Esto es debido al reemplazamiento de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  en las posiciones tetraédricas, provocando un estrés en la estructura por los defectos presentes, expandiendo así su constante de red. Se esperaría por la misma razón que el tamaño de partícula más pequeño corresponda en valores de  $x$  pequeños [71]. Particularmente, por encima de los 30% se tiene un incremento tanto en el estrés y un abrupto incremento en el tamaño de cristalito. En caracterizaciones hechas en TEM se confirma que se tiene la presencia de formas más complejas, como octaedros y cubos, provocando esta transición en el tamaño de cristalito. Esto también implica que en la síntesis se tiene una mayor energía disponible en el momento de crecimiento de las nanopartículas, donde si hay partículas cúbicas, se tiene que también hay partículas esféricas mucho más grandes.

## 4.2. Determinación de composición de $Mn_xFe_{3-x}O_4$ por análisis de EDS

Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido SEM *JEOL JSM-7401F*. Se usó un voltaje de aceleración de 10 kV debido a que la muestra es metálica en su mayoría, pero al tener un recubrimiento orgánico, se espera también ver presente a los átomos de carbono, los cuales interactúan con electrones de energía muy baja comparada con lo que hace un metal. Una vez que estos parámetros son ajustados y que se tiene una buena imagen, se inicia el barrido y con ayuda de un software se obtiene un gráfico de cuentas en función de la energía, lo que dio lugar a un espectro EDS (figura 26) y es posible interpretar dicho espectro en función de la energía, para identificar la composición en porcentaje de la muestra.

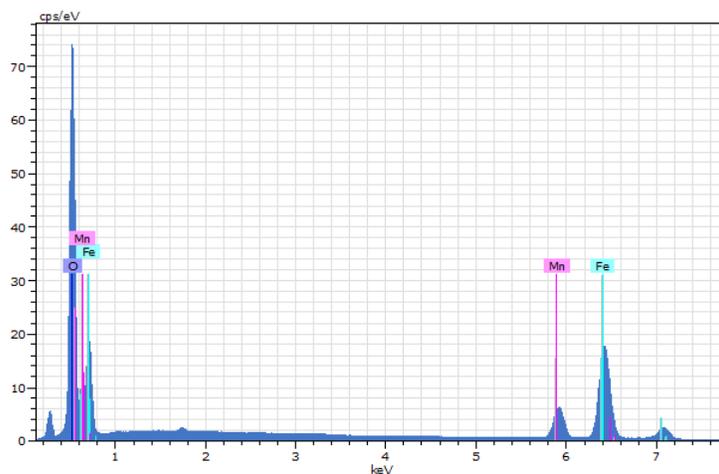


Figura 26: Ejemplo de medición de EDS para una muestra de magnetita dopada con ferrita de Manganeso y funcionalizada con material orgánico.

En las muestras se esperan ver a los átomos C, O, Fe y Mn, los cuales emiten fotones de energías  $K_\alpha$  de 0.277, 0.525, 6.398 y 5.894 keV respectivamente. En el estudio no se le muestra importancia a qué cantidad de átomos de Carbono hay en las nanopartículas ya que en las celdas de análisis también se tiene Carbono presente, pero en un análisis de EDS se puede observar que la funcionalización de las mismas al menos se ha logrado observando la presencia de material orgánico ya que la intensidad observada es muy alta.

De la cantidad de rayos-X emitidos por la muestra debido a la interacción con los electrones del haz que arrancan electrones de las capas electrónicas más profundas,

podemos asociar la fracción de fotones de determinada energía recibidos a la cantidad de átomos que la muestra contiene, dando así la información de composición. Los resultados son mostrados en la figura 27. En ella se tiene a la fracción de átomos de Mn respecto a la cantidad de átomos de Fe, mostrando que en la síntesis de nanopartículas no se genera la pérdida de uno u otro material, teniendo una cantidad de ferrita total a una fracción de los materiales usados para sintetizarlas.

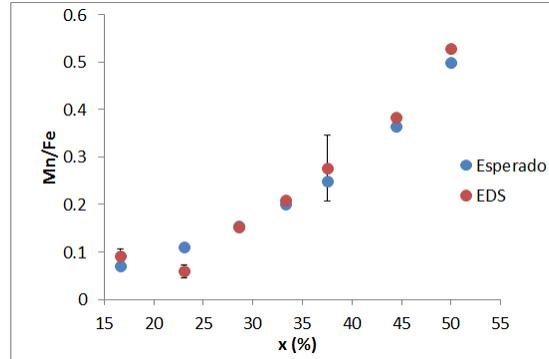


Figura 27: Relación de átomos de Manganeso con átomos de Hierro totales esperado y medido en  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  para los distintos experimentos.

Comparado con los resultados de composición vistos en rayos X, por medio de EDS es posible corroborar que en el material se tienen átomos de Mn en una cantidad esperada, pero de aquí no es posible determinar qué cantidad de la ferrita tiene una estructura espinela inversa (si la hay), pues recordar que esta fracción es una cantidad de factor de calidad, pues cuanto mayor sea esta fracción, menor será su respuesta a estímulos magnéticos comparado con lo que sería si la ferrita tuviera únicamente estructura espinela. De modo que tanto la síntesis como lavados del material son eficientes al menos para garantizar que el parámetro  $x$  en  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  sí indica la cantidad de Manganeso presente, pero no si se tiene esa misma proporción de ferrita de manganeso respecto la magnetita.

### 4.3. Identificación de componentes orgánicas provenientes del clavo por FTIR

Los resultados obtenidos en espectroscopía FTIR son mostrados en la figura 28.b. En ellas se muestran los picos característicos asociados a los óxidos metálicos en la ferrita, que se observan alrededor de 476 y 568  $cm^{-1}$  [72]. Además una zona de

absorción asociada al enlace Mn-O alrededor de  $520\text{ cm}^{-1}$  y una banda débil en  $1051\text{ cm}^{-1}$  asociada al modo de vibración de la molécula  $\text{Mn}^{3+}\text{-O}$  [73]. También se observa la presencia de sustancias orgánicas, los cuales contienen enlaces OH ( $3460\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1636\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C ( $724\text{ cm}^{-1}$ ) principalmente, componentes abundantes en el eugenol y quercitina que forman parte a su vez de la esencia de clavo usada (ver grafica 28 Esencia). Componentes como  $\text{CO}_2$  ( $2355\text{ cm}^{-1}$ ) puede ser atribuido al aire circundante en las mediciones.

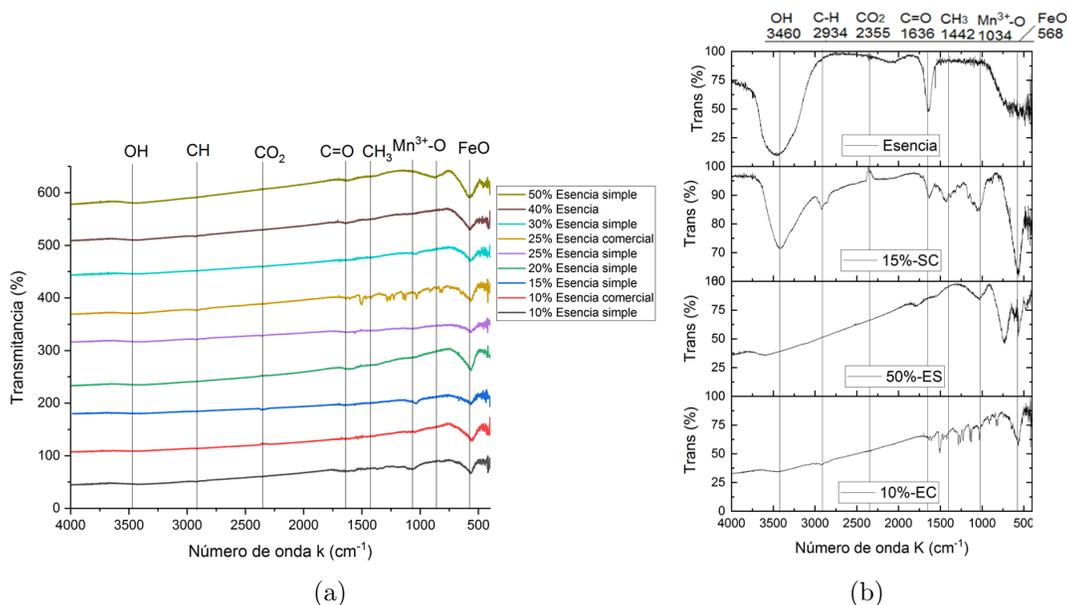


Figura 28: Espectro de transmitancia para distintos experimentos. Se observan los picos característicos de los óxidos metálicos y los principales enlaces orgánicos esperados en la funcionalización con polifenoles. El espectro de "esencia" es el obtenido para sólo la esencia de clavo, mientras que 15 %-SC es espectro de nanopartículas sin recubrimiento orgánico, el de 30 %-ES es par partículas con recubrimiento y por último el espectro 10 %-EC es usando una esencia de clavo comercial. Cada porcentaje representa la relación  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Mn})$  usada para cada experimento.

Además, en las muestras donde se usó una alta concentración de material orgánico, se observan una mayor cantidad de picos respecto a lo que se ve en muestras donde se usó esencia simple, indicando que la esencia comercial tiene una variedad de sustancias además de los polifenoles, a pesar de que ambas esencias se basan en el mismo material orgánico, como es la especia de clavo.

Si asociamos la intensidad de los picos con la cantidad de material adjunto a las nanopartículas, es claro que la esencia comercial tiene mayor presencia, pero también la esencia simple muestra una cantidad considerable de material orgánico, donde la

cual no es posible caracterizar de qué forma se ha adjuntado a las nanopartículas, pero al menos se sabe por este método que la sustancia orgánica se encuentra en la muestra obtenida.

Recordar que la funcionalización también busca hacer hidrofílicas a las nanopartículas, pues si la concentración de estas en agua es considerable (desde 1 mg/ml) estas comienzan a sedimentarse, de modo que propiedades y características que resultan de tener suspendidas a las nanopartículas son inhibidas. En el análisis FTIR, aunque muestre la presencia de moléculas orgánicas, no puede asegurar si estas se ubican a la superficie de las nanopartículas o las aglomeran para formar granos, que si bien directamente puede no afectar a sus propiedades magnéticas, sí las vuelve no viables por ejemplo en sus aplicaciones, en específico para aplicación de hipertermia, pues al incrementar su dimensión mediante la aglomeración, no podrían entrar a la célula por las cavidades de su membrana, reduciendo así la eficiencia del tratamiento ya que se requieren partículas por debajo de los 100 nm.

#### 4.4. TEM

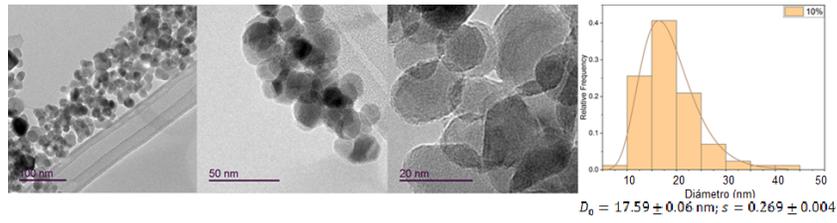
Se emplearon microscopios TEM Jeol JEM-2010 teniendo como principal propósito caracterizar el tamaño real de las nanopartículas, así como también determinar si la funcionalización se logró como se esperaba. Para la caracterización de tamaños se usó un haz de electrones acelerados mediante un voltaje de 200 keV logrando una magnificación de 300 kx aumentos. Para poder tener una buena dispersión de la muestra sobre el sustrato, se diluye el material en etanol y se sonica durante 5 minutos. Después se espera durante 24 horas a que el material más aglomerado se vaya al fondo del recipiente que contiene al material y se toma de la parte transparente para luego depositar una gota en una rejilla de Cu que se usan para los análisis en TEM. Los resultados de distintos experimentos son mostrados en la figura 29.

En los experimentos se muestra una dependencia en la dispersión de tamaños respecto a la cantidad del material dopante, pues cuanto menor se tenga mayor es la monodispersividad. También se tiene que las partículas tienden a tener una forma cúbica conforme se tena una mayor presencia de partículas de ferrita de Mn, tal como lo reportado en la literatura [1]. Experimentalmente el único parámetro distinto, además de las condiciones ambientales, es la cantidad de Mn añadido. Resulta interesante estudiar el efecto que tiene el estrés que provoca el intercambio de iones de  $Mn^{2+}$  por  $Fe^{3+}$ . En la red cristalina, los átomos más cercanos entre sí son aquellos que están en las posiciones octaédricas, donde por ejemplo del refinamiento de rayos X para la muestra de 50 %, resulta ser de apenas 0.678 Å, seguido por la interacción entre posiciones octaédricas y tetraédricas, donde están a una distancia de 0.696 Å.

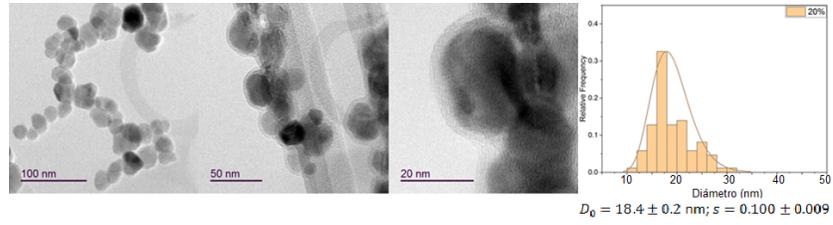
El caso es que sobre la dirección  $[11\bar{1}]$  es donde se tiene la menor distancia entre posiciones tetrahédricas, lo que implica que es la dirección sobre la que más interactúan. Esta posición es importante ya que es donde tiende a ubicarse el ion  $\text{Mn}^{2+}$ .

Muro [74] y Qiao [75] discuten cómo se puede pasar de estructuras esféricas en magnetita, que son la estructura energéticamente más favorables pues es la estructura de mínima energía, a estructuras como tetradecaedros o cubos. Su argumento se basa en que el potencial químico de los monómeros  $\mu_m$  disponible al momento de la formación de las nanopartículas es mayor respecto al potencial químico en los distintos planos cristalográficos. En el caso de la magnetita, los planos (111) tiene un empaquetamiento de átomos muy grande respecto a las otras direcciones, y por lo tanto tiene el menor potencial químico. Por el contrario los planos (100) tienen el empaquetamiento de átomos menos denso posible, y el plano (110) tiene una densidad intermedia entre estos 2 planos. Se tiene entonces que en comparación los potenciales químicos se comparan como  $\mu_{100} > \mu_{110} > \mu_{111}$ .

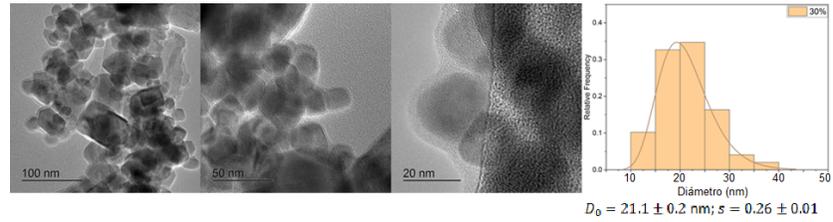
Para poder conseguir partículas cúbicas, se debe tener el potencial químico  $\mu_m$  apropiado para cada paso en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas (figura 30). En la nucleación se dispone de un potencial químico lo suficientemente grande como para hacer posible el crecimiento de la partícula en cualquier dirección. Lo que distingue la dirección preferencial de crecimiento es la tasa de agrupamiento de átomos en estas direcciones, donde esta tasa es inversamente proporcional al potencial químico de esa dirección, de modo que el plano (100) es la que crecerá a mayor rapidez. Inicialmente, al tener la suficiente energía para crecer en cualquier dirección, la estructura a alcanzar si se mantiene esta condición son octaedros. Conforme siga la reacción, eventualmente se tendrá que el potencial químico de los monómeros será menor que el del plano (100), por lo que esta dirección será bloqueada, pero los planos (110) y (111) seguirán disponibles, lo que provocará la formación de tetradecaedros. De nuevo, eventualmente se tendrá un potencial químico de los monómeros menor que la del plano (110) dejando únicamente disponible para el crecimiento el plano (111), dejando como resultado la formación de cubos. El disponer de los potenciales químicos adecuados en cada etapa depende de factores como la temperatura, la concentración de monómeros y el coeficiente de actividad. Es evidente que conforme se vaya avanzando en el crecimiento de las nanopartículas, la concentración de estas va disminuyendo, pero el cuán rápida se de el alcanzar la concentración de saturación es lo que determina su forma final. En este caso en particular, tanto la magnetita como la ferrita poseen características de empaquetamiento similar, pues ambas forman una estructura espinela. El hecho de ir aumentando la concentración de Manganeso en la reacción conduce a que algunas partículas estén en proceso de la formación de partículas cúbicas, tal energía disponible también conduce a la formación de partícu-



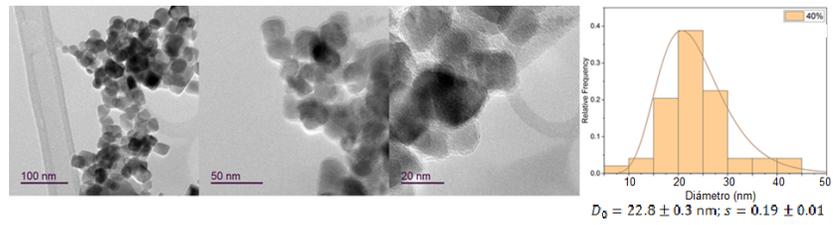
(a) 10 %



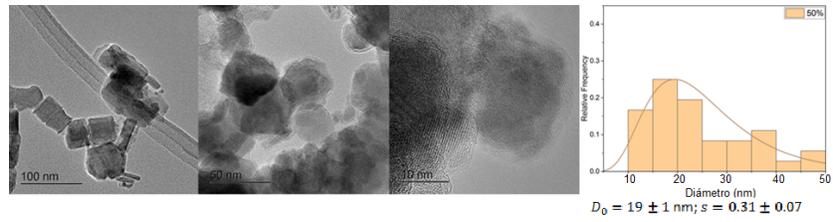
(b) 20 %



(c) 30 %



(d) 40 %



(e) 50 %

Figura 29: Imágenes en TEM de experimentos al 10, 20, 30, 40 y 50 % respectivamente en relación de átomos de Mn respecto a átomos de ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}$ ).

las esféricas de mayor tamaño al visto en la técnica de Rayos X, produciendo esta polidispersividad en los tamaños de partícula observados.

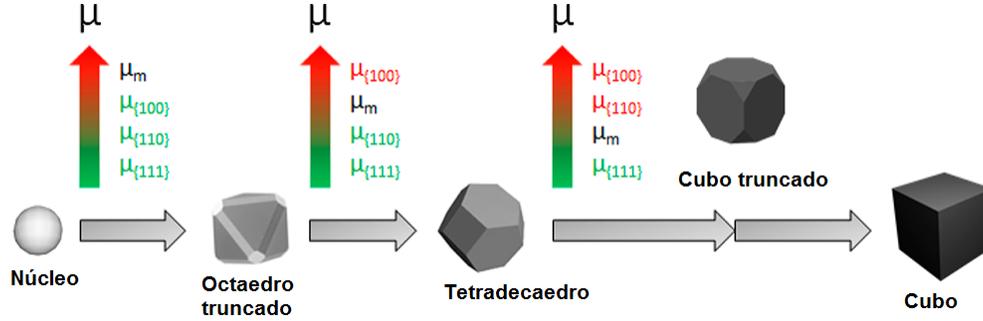


Figura 30: Esquema de la transición desde la nucleación hasta la formación de nanopartículas cúbicas [74].

Por último se observa que la funcionalización satisfactoria con clavo, teniendo cubiertas de  $5.6 \pm 0.8$ ,  $3.3 \pm 0.3$ ,  $3.6 \pm 0.5$ ,  $2.0 \pm 0.2$  y  $2.7 \pm 0.9$  nm de espesor para  $x = 0.17$ ,  $0.29$ ,  $0.38$ ,  $0.44$  y  $0.5$  respectivamente.

Si bien los tamaños esperados están en una escala aceptable, la aglomeración es inevitable, incluso en la obtención de datos esto conlleva a restricciones ya que sólo pudieron ser medidas aquellas partículas que tenían sus fronteras bien definidas. Reducir la concentración en las soluciones es un camino para evitar esta aglomeración, pero como lo visto en la sección 1.6.3, si se quiere aplicar el material en estudios que requieran la aplicación de un campo magnético, se debe encontrar la magnitud del momento magnético o el SAR efectivo dependiente de la concentración utilizada. De este modo el trabajar con concentraciones bajas es indispensable.

Mediante la técnica de difracción de electrones en área selecta (SAED) (figura 31) es posible determinar los planos de ordenamiento atómico, para así confirmar la estructura de la muestra tal como se hizo con la difracción de rayos X. Los resultados son mostrados en la tabla V. En ella se observan picos característicos correspondientes a los planos (220), (311) y (400) siendo estos los más intensos, tal como se encontró en el difractograma de rayos X. Se observa un ligero desplazamiento en principio aleatorio en cada proporción de dopante añadido, contrario a lo esperado que era una tendencia a tener parámetros similares a los de la ferrita conforme se añadiera Mn a los experimentos. Esto puede ser debido a que la presencia de sustancia orgánica u otro factor que cambiara la fase del material, que es principalmente influir en su estado de oxidación. Sin embargo, los resultados son suficientes para caracterizar las direcciones características de los arreglos atómicos en la red.

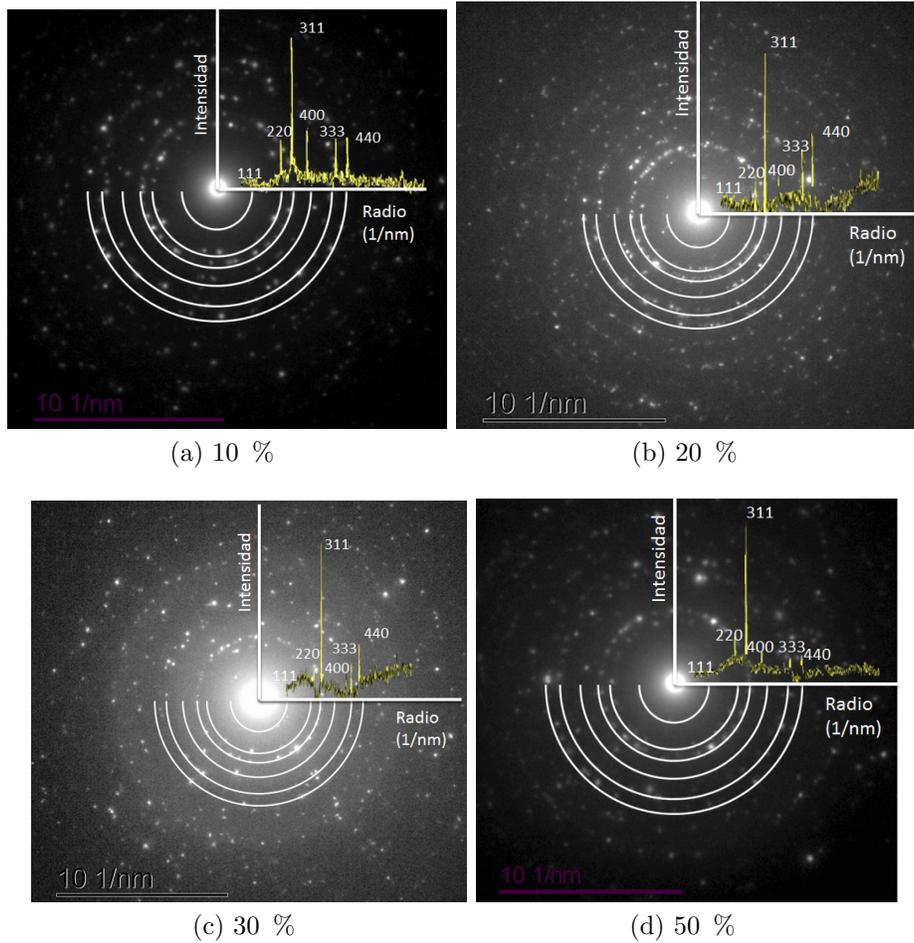


Figura 31: Imágenes de SAED para experimentos a distinta relación  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Mn})$ . Se compara con el espectro obtenido en rayos X, donde se marcan los planos característicos (111), (220), (311), (400), (333) y (440) respectivamente.

#### 4.5. Análisis de enlaces entre el clavo y las MNPs de $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ por XPS

El análisis de XPS da la información superficial del material que, teniendo sólo partículas funcionalizadas, se obtendrán contribuciones de la sustancia orgánica. Particularmente, el uso de XPS se justifica porque permite determinar los estados de oxidación resultantes. Para estas mediciones, se utilizó un espectrómetro K-Alpha Thermo Fisher Scientific de excitación  $\text{AlK}\alpha$  con una energía de 1486.6 eV y con

Plano	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Å)	MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Å)	10 % (Å)	20 % (Å)	30 % (Å)	50 % (Å)
220	3.01	2.96	2.99	3.00	3.06	3.08
311	2.56	2.53	2.48	2.56	2.60	2.60
400	2.12	2.10	2.07	2.12	2.20	2.22
a (Å)	8.38	8.50	8.32	8.48	8.70	8.64

Tabla V: Espacio interatómico y planos presentes en patrón de difracción obtenido por SAED en distintos experimentos de relación Mn/(Fe<sup>3+</sup>+Mn).

un tamaño de paso de energía de 0.1 eV cuando se adquirieron los espectros de alta resolución.

Los resultados de la caracterización mediante XPS de los orbitales C1s, O1s, Mn2p y Fe2p son mostrados en las figuras 32, 33, 34 y 35, respectivamente. Para los dobletes de los orbitales Mn2p y Fe2p, se consideró el criterio de razones de área 2:1, atribuyendo esta razón a la degeneración de los estados  $j=3/2$  y  $j=1/2$ . Las energías de enlace de los estados C1s (figura 32) pueden ser ajustados mediante 3 picos con posiciones medias de 284.79, 286.29 y 288.50 eV, indicando la presencia de enlaces C-C (Carbono adventicio), C-O y C=O [76], confirmando nuevamente la presencia de los componentes orgánicos de los polifenoles en la superficie de las nanopartículas. El orbital O1s también puede ser ajustado mediante 3 picos en las posiciones medias 530.20, 531.42 y 532.94 eV, indicando que en la superficie se siguen teniendo los enlaces metálicos Fe-O y Mn-O, y los componentes orgánicos C=O y C-O, respectivamente (33). Esto nos indica que el recubrimiento orgánico interactúa con la superficie de las nanopartículas [77].

En el orbital Mn2p, podemos observar la contribución de 3 componentes asociados a diferentes estados de oxidación, con un desdoblamiento de los niveles  $j = 3/2$  y  $j = 1/2$  de 11.8 eV. Los picos ubicados alrededor de 640.05 y 651.83 eV son atribuidos al estado Mn<sup>2+</sup> de MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [78]. Además pueden generarse estados de oxidación Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, donde la componente Mn<sup>3+</sup>2p<sub>3/2</sub> se encuentra en 641.09 eV, con su respectivo doblete Mn<sup>3+</sup>2p<sub>1/2</sub> en 652.89. El orbital Mn<sup>4+</sup>2p<sub>3/2</sub> se encuentran en la posición media de 642.11 eV y su doblete Mn<sup>4+</sup>2p<sub>1/2</sub> en 653.92 eV. Como se discutió en la sección 1.5, estos estados oxidados pueden ocasionar una respuesta magnética menor a la esperada. Otro pico con posición media en 644.39 se atribuye un satélite proveniente del estado de oxidación Mn<sup>2+</sup>, donde su doblete espera verse alrededor de los 660 eV [79]. Este satélite sólo es observado cuando se estudia Mn<sup>2+</sup>. Estos estados oxidados generan un ordenamiento amorfo junto con el material orgánico, pues tanto en XRD como en TEM no se registra ninguna contribución proveniente de estos estados oxidados.

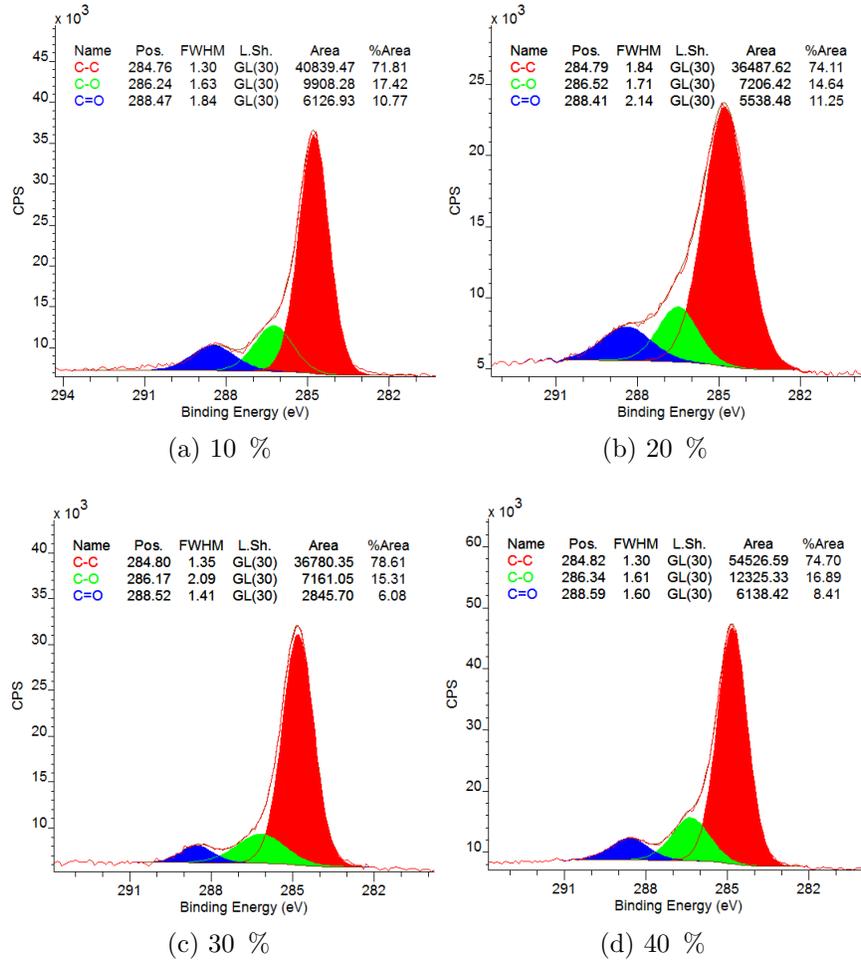


Figura 32: Espectro de XPS en la región C1s.

Por último, se analiza al hierro en la región Fe2p (figura 35). El espectro obtenido puede ser ajustado mediante la inclusión de 4 dobletes (8 picos), donde los picos ubicados en 710.31 y 723.82 eV son los correspondientes a la magnetita, que también se le atribuyen los satélites ubicados en 713.76 y 727.88 eV [80, 81]. Estos picos mencionados pueden tomarse como la contribución de los estados  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en la magnetita. Además se tiene otro componente, ubicado en 711.21 y 724.62 eV, con sus satélites en 719.19 y 733.49 eV. Estos picos son atribuidos a la molécula  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [81], la cual conforma a las moléculas de hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y magnetita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , pudiendo ser estados oxidados de la magnetita. El satélite ubicado

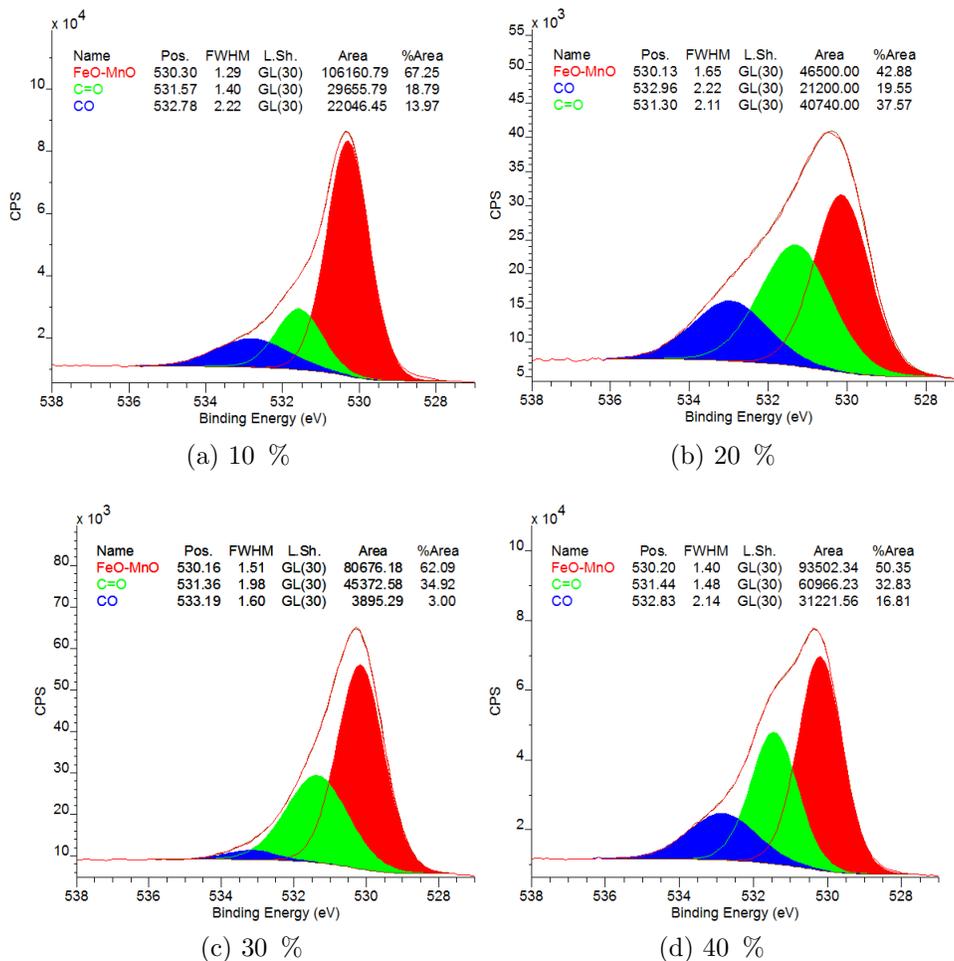


Figura 33: Espectro de XPS en la región O1s.

alrededor de 719 eV puede ser atribuido a la interacción del  $\text{Fe}^{3+}$  con compuestos OH [82], confirmando su enlace con los polifenoles. Este último compuesto no genera ninguna estructura en las nanopartículas, ya que de nuevo, no es detectado en el espectro de XRD.

Los estados oxidados son vistos debido a la interacción de la capa orgánica con los metales. Esta interacción inhibe los efectos magnéticos, pues los electrones desapareados de las últimas capas electrónicas interactúan generando enlaces con los componentes OH de la sustancia orgánica principalmente. Cuan lejos llegue esta interacción, por ejemplo, pudiendo ser con la última celda unitaria de la región cris-

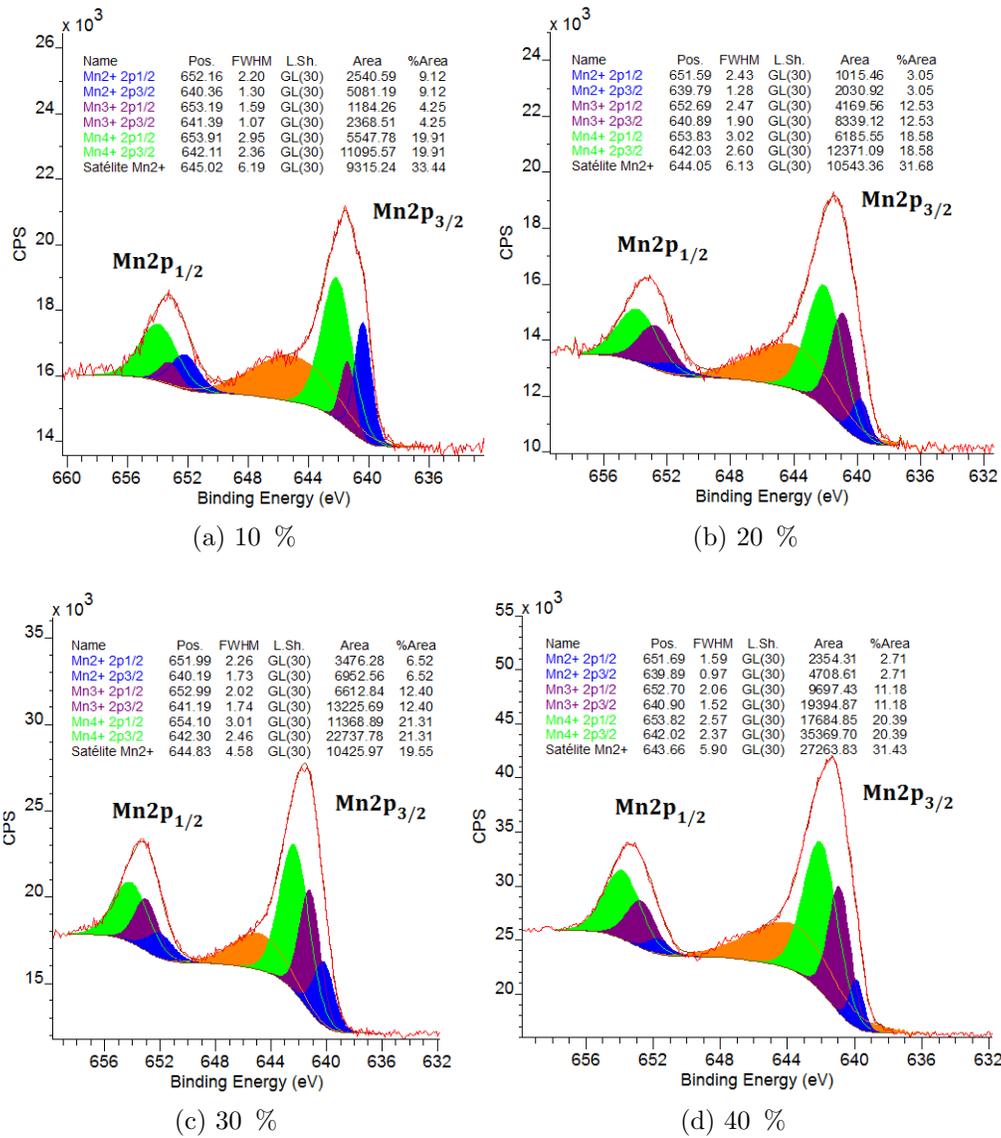


Figura 34: Espectro de XPS en la región Mn2p.

talina de la nanopartícula [16], define un nuevo volumen, que es el volumen magnético efectivo de la partícula.

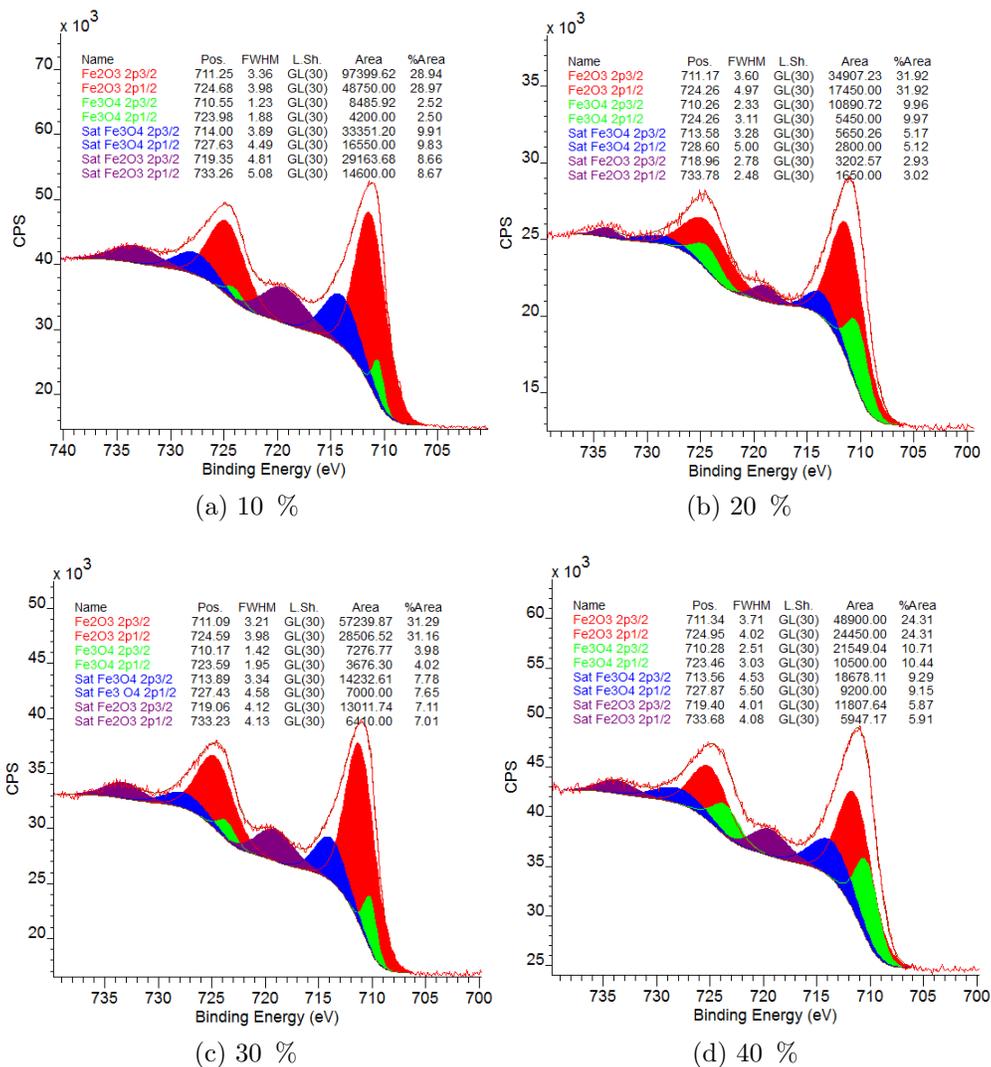


Figura 35: Espectro de XPS en la región Fe2p.

#### 4.6. Determinación de tamaño de partícula y respuesta magnética por AFM y MFM

Las mediciones de AFM y MFM fueron realizadas en un microscopio JSPM-5200 de JEOL bajo operaciones de contacto intermitente, utilizando una punta de constante elástica de 2.8 N/m, una frecuencia de resonancia de 75 kHz, radio de curvatura

$< 60$  nm y un momento magnético de  $10^{-13}$  emu. La topografía de nanopartículas magnéticas se definió en un área escaneada de  $500 \times 500$  nm por MFM en condiciones iniciales sin campo aplicado ( $H_0 \approx 2$  A/m). La figura 36 muestra la superficie en 3D de distribución de las nanopartículas y el perfil indica los tamaños obtenidos de 9.5 a 13.5 nm.

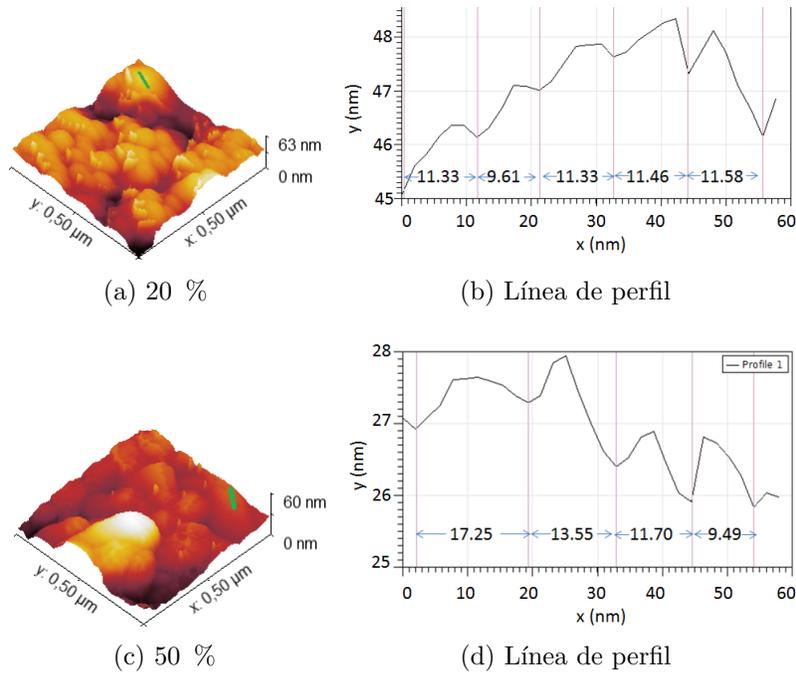
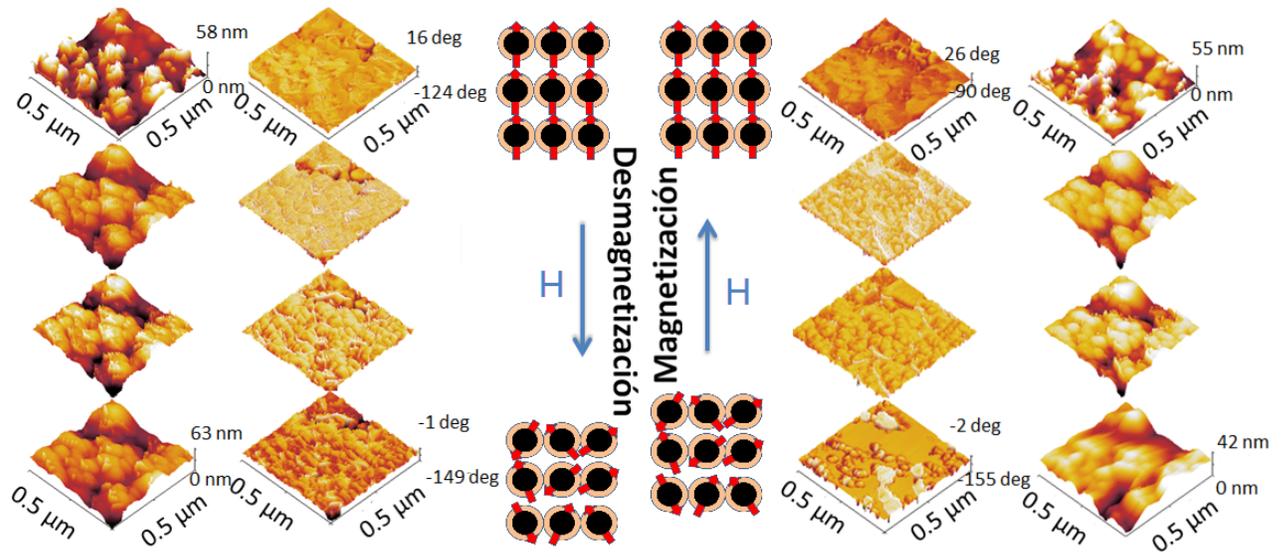


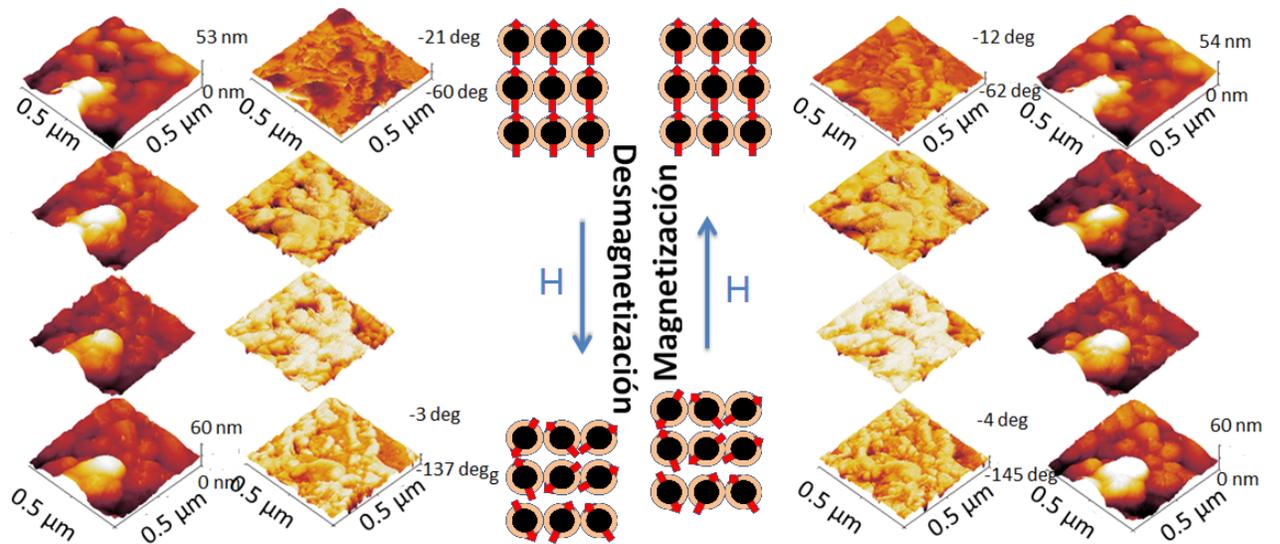
Figura 36: Topografía de las nanopartículas vistas desde AFM en modo tapping.

El mapeo MFM se construyó desde  $H_0$  hasta condiciones de saturación y la desmagnetización desde la saturación hasta  $H_0$ . En el análisis de la topografía (figura 37) se observa una aglomeración de nanopartículas en la muestra de  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}) = 20\%$ , pues su orientación y direccionamiento cambia conforme se varían los parámetros de campo magnético, contrario a lo que sucede en la muestra al 50%, donde la topografía se mantiene constante a lo largo del experimento. A excepción de la aglomeración, la desmagnetización mostró la recuperación en las condiciones iniciales al pasar de la saturación a campo externo nulo. La topografía indicó la distribución de nanopartículas, mientras que MFM mostró la señal con casi nula remanencia y distribución aleatoria en condiciones de saturación en ambas mediciones, indicando la posibilidad de haber alcanzado el régimen superparamagnético.

Realizando un zoom en las mediciones de MFM en condiciones de saturación



(a) 20 %



(b) 50 %

Figura 37: Mediciones de MFM (centro) y topografía (extremos) de muestras magnéticas bajo distintas condiciones de campo magnético externo. Los porcentajes indican la concentración de  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Mn})$ .

(figura 38), se obtiene la información de las líneas de campo debido a la interacción

de la punta magnética con la superficie [83]. Las líneas de campo se muestran paralelas entre sí, lo que implica una anisotropía uniaxial, que es un eje preferencial de magnetización que se alinea o tiende a alinearse a la dirección del campo magnético aplicado. Estas líneas presentan dimensiones de  $\approx 5$  nm. Ambas muestras presentan propiedades similares en cuanto a la magnetización, principalmente en tiempos de relajación menores al tiempo en que se efectúa la medición de AFM, trayendo consigo el poder recuperar las condiciones iniciales al comenzar una medición de magnetización. También es posible observar que aumenta la distribución de tamaños como se agrega Mn al material, tal como se observó en los resultados de TEM. Por último, el material presenta anisotropía uniaxial, que puede ser tanto anisotropía cristalina, de forma y superficial.

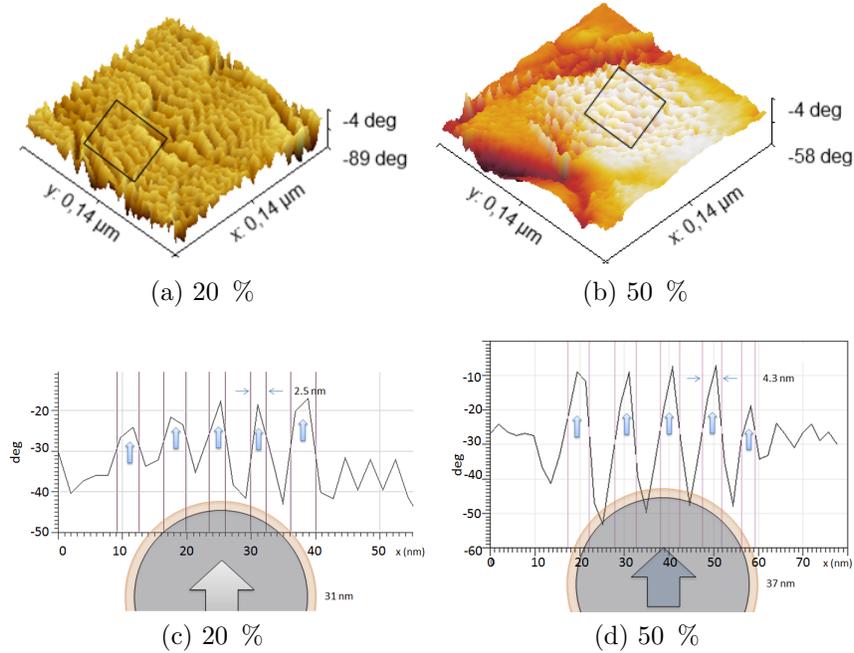


Figura 38: Líneas de perfil en análisis MFM en condiciones de saturación. Se observan las líneas de campo generadas en la superficie de las nanopartículas.

#### 4.7. Respuesta magnética por curvas de histéresis

La caracterización de curvas de magnetización a temperatura constante de 300 K se han obtenido mediante un dispositivo de interferencia cuántica superconductora

(SQUID Quantum Design PPMS-9T), y los resultados son mostrados en la figura 39.

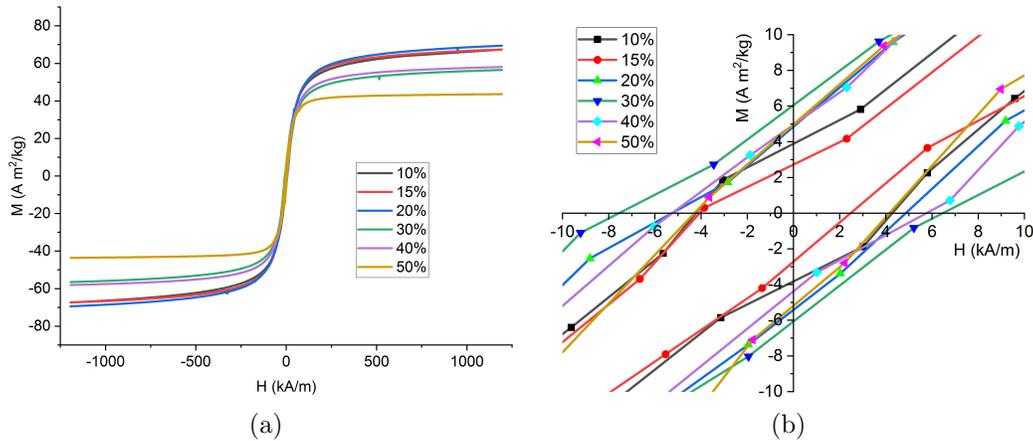


Figura 39: a) Curvas de magnetización de las distintas muestras en función del porcentaje de  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Mn})$  a 300 K. En b) se muestra el comportamiento de la magnetización en campo débil.

Se observa que todas las muestras presentan una magnetización remanente y campo coercitivo bajo, entre los 4.2 y 7.0 kA/m, confirmando que se está en el régimen superparamagnético. Estos datos son mostrados en la tabla 39. Se esperaba que debido al aumento de la ferrita de Mn, que tiene por molécula un momento magnético de  $5\mu_B$ , se incrementara igualmente la magnetización de saturación pues la magnetita en su configuración máxima de spin tiene un momento de  $4\mu_B$  por molécula. Sin embargo, se ve lo contrario. Podría ser no sólo a que en la superficie se encontraron distintos estados de oxidación de Mn, además el material orgánico, en su respuesta diamagnética, atenúa la intensidad de campo magnético en el interior de las partículas debido al blindaje diamagnético [47]. Otro factor que puede considerarse como principal es que se tiene una disminución en el volumen magnético efectivo de las partículas tal y como lo describe Caizer [84], ocasionando que en la superficie de las nanopartículas la respuesta magnética sea azarosa debido a la interacción con el material orgánico.

A su vez sólo una muestra llega a la saturación en presencia de un campo bajo. Esto es un indicador de que la energía anisotrópica es más intensa en partículas con formas esféricas respecto a aquellas que tienen una forma cúbica [84]. Puesto que el volumen de nanopartículas incrementa conforme se aumenta la cantidad de Mn, el factor relevante es la constante anisotrópica, principalmente aquellas debidas a la forma y superficie, ya que la cristalina no debería considerarse debido a la policristalinidad presente en las nanopartículas [6]. Una forma de determinar esta constante anisotrópica uniaxial es realizando el ajuste propuesto en la sección 3.5.8.

Los resultados del ajuste son mostrados en la tabla VI. Para el ajuste se considera un error en la magnetización de  $\pm 10000 A/m$ , el cual es conveniente pues es del orden de magnitud de la magnetización remanente.

Pareciera ser que para alcanzar el régimen superparamagnético no sólo basta con tener la dimensión apropiada, sino que la anisotropía magnética presente en el material es un factor igual de importante, tanto así que en muestras con baja cantidad de Mn, por lo visto en TEM, se tiene una monodispersividad y tamaño medio de partículas mucho menor respecto a muestras con alta cantidad de Mn. Sin embargo, se tiene que la respuesta superparamagnética es mejor en aquellas muestras con alta cantidad de Mn.

$\alpha$ (%)	Ms (Am <sup>2</sup> /kg)	K (kJ/m <sup>3</sup> )	Hc (kA/m)	Mr (Am <sup>2</sup> /kg)
10	65.749 $\pm$ 0.057	66.83 $\pm$ 0.64	4.2	3.8
20	67.996 $\pm$ 0.058	68.06 $\pm$ 0.64	5.1	5.1
30	55.306 $\pm$ 0.059	47.83 $\pm$ 0.60	7.0	6.1
40	57.054 $\pm$ 0.059	46.16 $\pm$ 0.58	5.5	4.7
50	43.316 $\pm$ 0.060	15.27 $\pm$ 0.41	4.2	5.1

Tabla VI: Ajuste de datos de magnetización de saturación Ms y constante anisotrópica en base al ajuste propuesto por Elrefai [67] considerando que el tamaño medio de nanopartículas es el observado mediante TEM. Además se muestra el resultado experimental del campo coercitivo Hc y magnetización remanente Mr.

## 5. Conclusión

Varias muestras de Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> se han procesado con diferente concentración de Mn y funcionalizado con polifenoles provenientes de la especia de clavo (*Syzygium aromaticum*). Se determinó su fase cristalina tipo espinela, tamaño de partícula de entre menores a 28 nm, direccionamiento bajo un campo magnético externo tipo uniaxial con un lazo de histéresis cerrado y se ha conseguido una funcionalización con recubrimientos de entre 2 y 5 nm que aporta grupos OH a la superficie de las MNPs.

En el análisis de XRD se corrobora la fase de ferrita MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aumentando el parámetro de red de 8.39 a 8.44 Å, así como también aumenta el tamaño de partícula en función de la cantidad de Mn de 16 a 27 nm.

En la caracterización de FTIR y XPS se ha determinado la presencia del compuesto orgánico de clavo y sus enlaces OH a la superficie de las MNPs. Adicionalmente

se tiene una oxidación de los iones metálicos.

Mediante microscopía electrónica fue posible caracterizar de forma más precisa el tamaño de partículas, estando por debajo de los 24 nm de diámetro y mediante EDS se corrobora que en la síntesis no se tiene pérdida de material. Además, se ha observado la funcionalización con el compuesto orgánico, el cual forma una capa alrededor de las superficies de las nanopartículas con espesores de entre 2 y 5 nm.

En el análisis de MFM se corrobora la respuesta magnética de las nanopartículas, tendiendo a orientarse en dirección del campo aplicado, donde la magnetización de las partículas se observa uniforme pudiendo ser prueba de anisotropía uniaxial, puesto que las nanopartículas se orientan en la dirección de su eje fácil de magnetización a  $90^\circ$ . El tamaño de las líneas de campo se muestra en un rango de 2 a 5 nm, similar a materiales superparamagnéticos.

En estudios de magnetización se tiene un comportamiento tal que muestras con una alto porcentaje de Mn presentan una menor magnetización de saturación. A su vez, debido a la transición de partículas esféricas a formas más complejas, entre ellas nanopartículas con forma cúbica, se observa una reducción en su anisotropía magnética, donde el régimen superparamagnético es fácilmente alcanzado por aquellas muestras que contienen más de estas últimas estructuras. El origen de estas estructuras se propone que, como el Mn tiende a estar en las posiciones tetraédricas, en la familia de direcciones [111] la interacción entre estas posiciones es más intensa ya que sobre esta dirección dichos átomos son más cercanos entre sí. De modo que añadir Mn al material induce un estrés sobre esta dirección principalmente, propiciando la formación de formas cúbicas.

Como resumen en la tabla VII se muestran las cantidades físicas más relevantes estudiadas. También en la figura 40 se muestra el SAR esperado para las distintas muestras en presencia de un campo magnético débil que se encuentra a una frecuencia de 500 kHz. En dichos resultados se asume que el tiempo característico de Neel  $\tau_0$  es de  $5 * 10^{-8}$  y la temperatura de Curie es la observada para magnetita (868 K).

Se propone además el uso de distintas formas en las señales de campo con propósitos experimentales, especialmente el uso de ondas cuadradas, debido a que para su formación se requiere superposición de frecuencias altas, resultando en tasas de calor generado por las nanopartículas mucho más altas, reduciendo así el tiempo experimental que conlleva el caracterizar el SAR.

$\alpha$ (%)	$D_{XRD}$	$D_{TEM}$	$D_{AFM}$	$M_s$ ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )	$H_c$ (kA/m)	$M_r$ ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )
10	17.66	18.23	-	65.749	4.2	3.8
20	22.84	18.75	11.06	67.996	5.1	5.1
30	22.55	21.82	-	55.306	7.0	6.1
40	23.85	23.21	-	57.054	5.5	4.7
50	27.25	19.93	13.00	43.316	4.2	5.1

Tabla VII: Tabla con los parámetros principales encontrados. Los errores se encuentran en cada una de las secciones correspondientes.

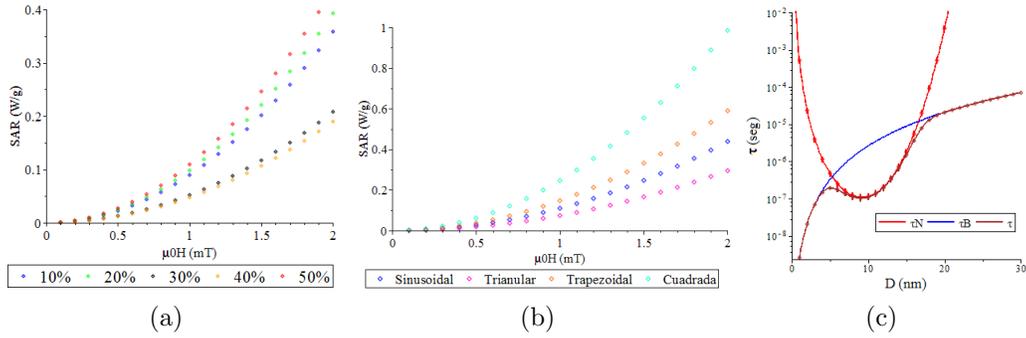


Figura 40: a) SAR esperado para las distintas muestras en función del campo aplicado. En b) se muestra el comportamiento del SAR bajo la influencia de señales de campo magnético con distinta forma para la muestra de  $\text{Mn}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}) = 50\%$ . En c) se muestra el tiempo de relajación efectivo de la muestra de 50% diluida en agua, observando su límite en donde los efectos viscosos son relevantes. En todos los datos se ha considerado una frecuencia de 500 kHz, una concentración de 10 mg/ml,  $\tau_0 = 5 * 10^{-8}$  seg y  $T_c$  de 868 K, además de sus respectivos datos de densidad y peso molecular.

## 6. Perspectivas

Se espera poder estudiar el comportamiento experimental de las MNPs en presencia de campos magnéticos oscilantes, y con ello cuestionar y proponer aquellos factores que resulten erróneos en el modelo propuesto, pues dicho modelo ha sido ampliamente utilizado y da las variables físicas más relevantes a estudiar.

También se espera tener información sobre toxicidad o viabilidad celular de las nanopartículas, pues se tiene como principal objetivo en el uso terapéutico, como es su aplicación en tratamientos de hipertermia, liberación de fármacos o como material de contraste en imágenes de resonancia magnética.

El explicar por qué se reduce la magnetización de saturación puede ser realizada mediante técnicas como Mossbauer, ya que en este trabajo se asume a que esto

ocurre únicamente debido a efectos superficiales, pero dicha hipótesis tiene que ser corroborada.

Por último ver si se puede controlar las estructuras presentes únicamente mediante la adición de Mn. En caso de negativo ver lo que provoca la formación de las distintas estructuras encontradas en las nanopartículas.

## Referencias

- [1] N. Akhlaghi and G. Najafpour-Darzi, “Manganese ferrite (mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>) nanoparticles: From synthesis to application-a review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 103, pp. 292–304, 2021.
- [2] C. Binns, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2021.
- [3] J. R. Reitz, *Foundations of electromagnetic theory*. Pearson Education India, 2009.
- [4] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [5] J. Gratton, “Introducción a la mecánica cuántica,” *parte*, vol. 4, p. 18, 2003.
- [6] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] R. Fitzpatrick, “Applications of statistical thermodynamics: General paramagnetism,” 2016. <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/Thermalhtml/node72.html> [Accessed: (2023)].
- [8] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*. CRC press, 2015.
- [9] R. Hergt, S. Dutz, and M. Zeisberger, “Validity limits of the néel relaxation model of magnetic nanoparticles for hyperthermia,” *Nanotechnology*, vol. 21, no. 1, p. 015706, 2009.
- [10] F. Schwabl, *Quantum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [11] W. Kutzelnigg and J. Morgan, “Hund’s rules,” *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 36, pp. 197–214, 1996.
- [12] R. Fitzpatrick, “Applications of statistical thermodynamics: Ferromagnetism,” 2016. <https://farside.ph.utexas.edu/teaching/sm1/Thermalhtml/Thermalhtml.html> [Accessed: (2023)].
- [13] C. Caizer and M. Rai, *Magnetic nanoparticles in human health and medicine: current medical applications and alternative therapy of cancer*. John Wiley & Sons, 2021.

- [14] L. Néel, “Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d’orientation,” *J. phys. radium*, vol. 15, no. 4, pp. 225–239, 1954.
- [15] A. P. Guimarães and A. P. Guimaraes, *Principles of nanomagnetism*, vol. 7. Springer, 2009.
- [16] C. Caizer, “Nanoparticle size effect on some magnetic properties,” *Handbook of nanoparticles*, vol. 475, 2016.
- [17] S. Lindsay, *Introduction to nanoscience*. Oxford University Press, 2010.
- [18] I. M. Billas, A. Chatelain, and W. A. de Heer, “Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters,” *Science*, vol. 265, no. 5179, pp. 1682–1684, 1994.
- [19] I. I. Frenkel, “Kinetic theory of liquids,” (*No Title*), 1955.
- [20] A. Eschenfelder, “In landolt-börnstein, magnetic properties i,” 1962.
- [21] K. Vamvakidis, M. Katsikini, D. Sakellari, E. Paloura, O. Kalogirou, and C. Dendrinou-Samara, “Reducing the inversion degree of mnfe 2 o 4 nanoparticles through synthesis to enhance magnetization: evaluation of their 1 h nmr relaxation and heating efficiency,” *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 33, pp. 12754–12765, 2014.
- [22] K. Islam, M. Haque, A. Kumar, A. Hoq, F. Hyder, and S. M. Hoque, “Manganese ferrite nanoparticles (mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>): Size dependence for hyperthermia and negative/positive contrast enhancement in mri,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 11, p. 2297, 2020.
- [23] Y. Xiao and J. Du, “Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 3, pp. 354–367, 2020.
- [24] A.-H. Lu, E. e. Salabas, and F. Schüth, “Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 8, pp. 1222–1244, 2007.
- [25] P. Thomas, *Nanoscience. Volume 2, Nanostructures through chemistry: a review of recent literature*, vol. 2. 2014.
- [26] A. E. Deatsch and B. A. Evans, “Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia,” *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, vol. 354, pp. 163–172, 2014.

- [27] R. E. Rosensweig, “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 252, pp. 370–374, 2002.
- [28] D. Ortega and Q. A. Pankhurst, “Magnetic hyperthermia,” *Nanoscience*, vol. 1, no. 60, p. e88, 2013.
- [29] M. I. Shliomis, “Magnetic fluids,” *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 17, no. 2, p. 153, 1974.
- [30] M. Zeinoun, D. Serrano, P. T. Medina, Ó. García, M. Vasić, and J. J. Serrano-Olmedo, “Configurable high-frequency alternating magnetic field generator for nanomedical magnetic hyperthermia applications,” *IEEE Access*, vol. 9, pp. 105805–105816, 2021.
- [31] L. Korson, W. Drost-Hansen, and F. J. Millero, “Viscosity of water at various temperatures,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, no. 1, pp. 34–39, 1969.
- [32] I. Hughes and T. Hase, *Measurements and their uncertainties: a practical guide to modern error analysis*. OUP Oxford, 2010.
- [33] R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, and M. Zeisberger, “Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 38, p. S2919, 2006.
- [34] A. A. Hernández-Hernández, G. Aguirre-Álvarez, R. Cariño-Cortés, L. H. Mendoza-Huizar, and R. Jiménez-Alvarado, “Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in diagnosis and treatment of cancer,” *Chemical Papers*, vol. 74, no. 11, pp. 3809–3824, 2020.
- [35] R. C. Popescu, E. Andronescu, and B. S. Vasile, “Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 12, p. 1791, 2019.
- [36] S. I. Eguía-Eguía, L. Gildo-Ortiz, M. Pérez-González, S. A. Tomas, J. A. Arenas-Alatorre, and J. Santoyo-Salazar, “Magnetic domains orientation in (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles coated by gadolinium-diethylenetriaminepentaacetic acid (Gd<sup>3+</sup>-DTPA),” *Nano express*, vol. 2, no. 2, p. 020019, 2021.
- [37] D. Malwal and G. Packirisamy, “Recent advances in the synthesis of metal oxide (MO) nanostructures,” *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, pp. 255–281, 2018.

- [38] A. Faiyas, E. Vinod, J. Joseph, R. Ganesan, and R. Pandey, “Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles and its properties,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 4, pp. 400–404, 2010.
- [39] J. Pérez-Jiménez, V. Neveu, F. Vos, and A. Scalbert, “Identification of the 100 richest dietary sources of polyphenols: an application of the phenol-explorer database,” *European journal of clinical nutrition*, vol. 64, no. 3, pp. S112–S120, 2010.
- [40] M. G. Salas, A. Z. Cruz, S. Y. S. Belmares, and B. Valdivia, “Actividad anticancerígena del ácido gálico en modelos biológicos in vitro,” *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, vol. 5, no. 9, pp. 5–11, 2013.
- [41] A. Myerson, *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann, 2002.
- [42] G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, and J. J. Moore, *Introduction to nanoscience and nanotechnology*. CRC press, 2008.
- [43] G. Cao, *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*. Imperial college press, 2004.
- [44] F. S. Ham, “Theory of diffusion-limited precipitation,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 6, no. 4, pp. 335–351, 1958.
- [45] M. Cappelazzo, C. Capellari, S. Pezzin, and L. Coelho, “Stokes-einstein relation for pure simple fluids,” *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 22, p. 224516, 2007.
- [46] C. B. Whitehead, S. Ozkar, and R. G. Finke, “Lamer’s 1950 model for particle formation of instantaneous nucleation and diffusion-controlled growth: a historical look at the model’s origins, assumptions, equations, and underlying sulfur sol formation kinetics data,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 18, pp. 7116–7132, 2019.
- [47] J. D. Jackson, “Classical electrodynamics,” 1999.
- [48] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing, 1956.
- [49] U. E. Schroder, *Special relativity*, vol. 33. World Scientific, 1990.

- [50] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [51] G. S. Monk, *Light: principles and experiments*. Dover publications, 1963.
- [52] S. Dolabella, A. Borzì, A. Dommann, and A. Neels, “Lattice strain and defects analysis in nanostructured semiconductor materials and devices by high-resolution x-ray diffraction: theoretical and practical aspects,” *Small Methods*, vol. 6, no. 2, p. 2100932, 2022.
- [53] A. Ul-Hamid, *A beginners’ guide to scanning electron microscopy*, vol. 1. Springer, 2018.
- [54] K. Vernon-Parry, “Scanning electron microscopy: an introduction,” *III-Vs Review*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, 2000.
- [55] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy (sem),” in *Scanning microscopy for nanotechnology*, pp. 1–40, Springer, 2006.
- [56] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [57] D. B. Williams, C. B. Carter, D. B. Williams, and C. B. Carter, *The transmission electron microscope*. Springer, 1996.
- [58] A. A. Ismail, F. R. van de Voort, and J. Sedman, “Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications,” in *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, vol. 18, pp. 93–139, Elsevier, 1997.
- [59] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. Ismail, M. Othman, and M. Rahman, “Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy,” in *Membrane characterization*, pp. 3–29, Elsevier, 2017.
- [60] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*. John Wiley & Sons, 2011.
- [61] M. Alonso and E. J. Finn, “Fundamental university physics, vol. iii,” *American Journal of Physics*, vol. 37, no. 2, pp. 235–235, 1969.

- [62] G. H. Major, N. Fairley, P. M. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez, and K. Artyushkova, “Practical guide for curve fitting in x-ray photoelectron spectroscopy,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 38, no. 6, p. 061203, 2020.
- [63] N. Zettili, “Quantum mechanics: concepts and applications,” 2003.
- [64] P. Eaton and P. West, *Atomic force microscopy*. Oxford university press, 2010.
- [65] B. Kyeyune, “Atomic force microscopy,” *Finland: Research Gate*, 2017.
- [66] S. Sievers, K.-F. Braun, D. Eberbeck, S. Gustafsson, E. Olsson, H. W. Schumacher, and U. Siegner, “Quantitative measurement of the magnetic moment of individual magnetic nanoparticles by magnetic force microscopy,” *small*, vol. 8, no. 17, pp. 2675–2679, 2012.
- [67] A. L. Elrefai, T. Sasayama, T. Yoshida, and K. Enpuku, “Empirical expression for dc magnetization curve of immobilized magnetic nanoparticles for use in biomedical applications,” *AIP Advances*, vol. 8, no. 5, 2018.
- [68] H. Mamiya, H. Fukumoto, J. L. Cuya Huaman, K. Suzuki, H. Miyamura, and J. Balachandran, “Estimation of magnetic anisotropy of individual magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia,” *ACS nano*, vol. 14, no. 7, pp. 8421–8432, 2020.
- [69] V. Montoro, “Miscibilita fra gli ossidi salini di ferro e di manganese,” *Gaz Chim Ital*, vol. 68, pp. 728–733, 1938.
- [70] L. Passerini, “Ricerche sugli spinelli. ii. i composti: Cual<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; mgal<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; mgfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; znal<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; znrc<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; znfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>; mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub>,” *Gazz Chim Ital*, vol. 60, pp. 389–399, 1930.
- [71] N. Modaresi, R. Afzalzadeh, B. Aslibeiki, and P. Kameli, “Competition between the impact of cation distribution and crystallite size on properties of mnxfe<sub>3-x</sub>o<sub>4</sub> nanoparticles synthesized at room temperature,” *Ceramics International*, vol. 43, no. 17, pp. 15381–15391, 2017.
- [72] Y. Shen, L. Wang, Y. Wu, X. Li, Q. Zhao, Y. Hou, and W. Teng, “Facile solvothermal synthesis of mnfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> hollow nanospheres and their photocatalytic degradation of benzene investigated by in situ ftir,” *Catalysis Communications*, vol. 68, pp. 11–14, 2015.

- [73] C. Stella, N. Soundararajan, and K. Ramachandran, “Structural, optical, dielectric and magnetic properties of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanowires,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 71, pp. 203–210, 2014.
- [74] J. Muro-Cruces, A. G. Roca, A. López-Ortega, E. Fantechi, D. del Pozo-Bueno, S. Estradé, F. Peiró, B. Sepúlveda, F. Pineider, C. Sangregorio, *et al.*, “Precise size control of the growth of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanocubes over a wide size range using a rationally designed one-pot synthesis,” *ACS nano*, vol. 13, no. 7, pp. 7716–7728, 2019.
- [75] L. Qiao, Z. Fu, J. Li, J. Ghosen, M. Zeng, J. Stebbins, P. N. Prasad, and M. T. Swihart, “Standardizing size- and shape-controlled synthesis of monodisperse magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanocrystals by identifying and exploiting effects of organic impurities,” *ACS nano*, vol. 11, no. 6, pp. 6370–6381, 2017.
- [76] Z. Zhuang, L. Huang, F. Wang, and Z. Chen, “Effects of cyclodextrin on the morphology and reactivity of iron-based nanoparticles using eucalyptus leaf extract,” *Industrial Crops and Products*, vol. 69, pp. 308–313, 2015.
- [77] B. Ajitha, Y. A. K. Reddy, Y. Lee, M. J. Kim, and C. W. Ahn, “Biomimetic synthesis of silver nanoparticles using *Syzygium aromaticum* (clove) extract: Catalytic and antimicrobial effects,” *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 33, no. 5, p. e4867, 2019.
- [78] Y. Ma, X. Xu, L. Lu, K. Meng, Y. Wu, J. Chen, J. Miao, and Y. Jiang, “Facile synthesis of ultrasmall  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with high saturation magnetization for magnetic resonance imaging,” *Ceramics International*, vol. 47, no. 24, pp. 34005–34011, 2021.
- [79] M. Langell, C. Hutchings, G. Carson, and M. Nassir, “High resolution electron energy loss spectroscopy of  $\text{MnO}(100)$  and oxidized  $\text{MnO}(100)$ ,” *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, no. 3, pp. 1656–1661, 1996.
- [80] S. M. Roopan, A. Kajbafvala, A. D. Banadaki, G. Madhumitha, and K. S. Pillai, “Bimetallic nanomaterials: functional efficacy towards synthesis, photocatalytic degradation, and biomedical catalysts,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, pp. 5–5, 2014.
- [81] T. Yamashita and P. Hayes, “Analysis of xps spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in oxide materials,” *Applied surface science*, vol. 254, no. 8, pp. 2441–2449, 2008.

- [82] V. Akshay, M. Vasundhara, A. Muthu, *et al.*, “Biosynthesis of multiphase iron nanoparticles using syzygium aromaticum and their magnetic properties,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 603, p. 125241, 2020.
- [83] M. L. Alvarado-Noguez, A. E. Matías-Reyes, M. Pérez-González, S. A. Tomás, C. Hernández-Aguilar, F. A. Domínguez-Pacheco, J. A. Arenas-Alatorre, A. Cruz-Orea, M. D. Carbajal-Tinoco, J. Galot-Linaldi, *et al.*, “Processing and physicochemical properties of magnetite nanoparticles coated with curcuma longa l. extract,” *Materials*, vol. 16, no. 8, p. 3020, 2023.
- [84] G. Salazar-Alvarez, J. Qin, V. Sepelak, I. Bergmann, M. Vasilakaki, K. Trohidou, J. Ardisson, W. Macedo, M. Mikhaylova, M. Muhammed, *et al.*, “Cubic versus spherical magnetic nanoparticles: the role of surface anisotropy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 40, pp. 13234–13239, 2008.