Universidad Autónoma de Baja California Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza magneto-controlables, usando nanomoldeo por ALD y remoción química de plantillas de SiO<sub>2</sub>

Tesis para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Axel Agustín Ortíz Atondo

# Director de tesis: Dr. Javier Alonso López Medina

Codirector de tesis: Dr. Franklin David Muñoz Muñoz

Ensenada, Baja California, México. Marzo, 2019.

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS NUCLEO-CORAZA MAGNETO-CONTROLABLES, USANDO NANOMOLDEO POR ALD Y REMOCIÓN QUÍMICA DE PLANTILLAS DE SIO<sub>2</sub>.

### TESIS

#### PARA CUBRIR LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA OBTENER EL TÍTULO DE

#### INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

#### PRESENTA:

## AXEL AGUSTÍN ORTÍZ ATONDO

Aprobada por:

1 Hivel JOREY M.

Dr. Javier Alonso López Medina Director

Dra. Eunice Vargas Viveros Sinodal

Df. David Cervantes Vásquez Sinodal

Dr. Franklin David Muñoz Muñoz Codirector

Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez Sinodal

## Resumen en español

Resumen de la tesis que presenta Axel Agustín Ortíz Atondo como requisito parcial para la obtención del grado de Ingeniero en Nanotecnología.

# Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza magneto-controlables, usando nanomoldeo por ALD y remoción química de plantillas de SiO<sub>2</sub>

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con tamaños menores a los 12 nm por el método de coprecipitación química. A continuación, estas partículas fueron recubiertas con una coraza de sílice (SiO<sub>2</sub>) a través del método sol-gel. De esta forma, se desarrollaron sistemas nanoestructurados núcleo-coraza magneto controlables de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> con tamaños menores a los 80 nm. En adición, se recubrieron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> con óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a través de la técnica de ALD, teniendo como resultado sistemas comparativos de la forma SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, estos sistemas fueron inmersos en HF por 2 h y 15 min respectivamente, para eliminar la coraza de SiO<sub>2</sub> de las nanoestructuras. Las caracterizaciones de los materiales magnéticos núcleo-coraza propuestos se realizaron mediante XRD, TEM, XPS y VSM, y los sistemas SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por TEM. Con este trabajo se demostró que sistemas magnéticos en polvo pueden ser recubiertos con óxidos metálicos por la técnica ALD. Por otro lado, el grabado en líguido con HF condujo al colapso de la nanoestructura formando compuestos de la forma SiF<sub>4</sub> y la ruptura de la coraza externa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo que se sugiere incrementar el espesor del recubrimiento por ALD en investigaciones futuras. Finalmente, se obtuvo una densidad de magnetización asociada a los recubrimientos de 2.48, 2.71 y 15 emu/g para los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> y Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

Palabras clave: Nanopartículas núcleo-coraza; ferrita de cobalto zinc; depósito por capa atómica; grabado en líquido, HF.

# Abstract

Abstract of the thesis presented by Axel Agustín Ortíz Atondo as a partial requirement to obtain the bachelor's degree in Nanotechnology Engineer.

# Synthesis of magneto-controllable core-shell nanoparticles, using nano-molding by ALD and chemical removal of SiO2 templates

The synthesis of cobalt zinc ferrite nanoparticles ( $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ ) with smaller sizes than 12 nm by chemical coprecipitation method was carried out. Then, these particles were coated with silica shell (SiO<sub>2</sub>), via sol-gel method. With this process, core-shell nanostructure systems (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) with smaller sizes than 80 nm were developed. Next, silica nanoparticles and Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> systems were coated with alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by ALD technique, having as result SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. Later, these systems were immersed in HF for 2 h and 15 min respectively, to remove the SiO<sub>2</sub> shell from the nanostructures. The characterization of this magnetic core-shell materials was performed under XRD, TEM, XPS and VSM, and the systems SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were characterized by TEM. It was demonstrated that magnetic systems in powder can be coated with metal oxides by ALD technique. On the other side, the wet chemical etching with HF lead to the collapse of the nanostructure forming SiF<sub>4</sub> compounds and the rupture of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> external shell. It is suggested that ALD coatings with higher film thickness should be made in future research. Finally, a magnetization density associated to the coatings was obtained from 2.48, 2.71 to 15 emu/g for the systems Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> and Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectively.

Keywords: core-shell nanoparticles, cobalt zinc ferrite, atomic layer deposition, wet etching, HF.

# Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a mis mejores amigos, los que siempre estuvieron apoyándome y escuchándome. Mis papás.

# Agradecimientos

A mi familia por brindarme su apoyo incondicional y cariño a lo largo de mis estudios universitarios. Quienes sembraron en mis valores y virtudes necesarios para una vida plena y feliz.

A mi madre por su apoyo constante, confianza y amor incondicional, que es una fuente de sabiduría y motor de la familia. Quien me dio vida y me ha cuidado desde el primer día. Muchas gracias.

A mi padre por ser la figura paterna, un ejemplo a seguir, quien es el más grande maestro que he tenido en la vida y un excelente amigo. Muchas Gracias.

Al **Dr. Javier Alonso López Medina** por los conocimientos, enseñanzas, consejos, tutorías y buenos momentos compartidos a lo largo de este trabajo. Gracias por su amistad.

Al **Dr. Franklin Muñoz Muñoz** por su dedicación, tiempo y esfuerzo para hacer realidad este trabajo. Gracias.

A los integrantes del comité de evaluación: **Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez**, **Dra. Eunice Vargas Viveros** y **Dr. David Cervantes Vásquez** por su disposición para la revisión de la tesis.

Al **Dr. Hugo Alejandro Borbón Núñez** por sus consejos y enseñanzas dentro y fuera de los laboratorios.

A la Dra. Eunice Vargas Viveros por sus consejos, tutorías y mediciones en el XRD.

Al MC. David Domínguez por el apoyo en el análisis de XPS.

Al microscopista **Francisco Ruiz Medina** por su trabajo y ayuda en la búsqueda de nanopartícula en el TEM.

A la Universidad del Valle-Colombia por el apoyo en las mediciones de magnetometría

A **Quantum design Inc.**, **Sócrates Gómez** y **Dr. Tom Hogan** por permitirme visitar las instalaciones de la empresa y su apoyo en las mediciones de magnetometría.

A **CNyN** por su contribución a mi formación académica y por permitirme conocer que impulsan el desarrollo de la ciencia y la tecnología.

A la **UABC** por ser la casa de mis estudios universitarios, la que me permitió emprender y terminar un ciclo más en mi vida.

A Aimme Aragón por ser parte de mi vida y brindarme su apoyo en los momentos más difíciles.

A mis compañeros de clase Eduardo Wagner, Guillermo Pereda, Frida Aceves, Yesenia Martínez, Manuel Aguilar, Fernando Solorio, Lizeth Alvarez, Alicia Márquez, Gerdany Zuñiga y demás compañeros de carrera por su tiempo y apoyo que un compañero necesita.

A la dirección general de asuntos del personal académico GDAPA-UNAM, a través de los proyectos: PAPIIT IN 112117, IA 101018, IN 110018 y IA 103117, PAPIME PE100318, PE 101327 y FORDECYT – CONACYT 272894; y a UABC-PTC-595 PRODEP-SEP México; por la financiación del proyecto.

A Dios por guiarme en este camino recorrido.

# Tabla de contenido

Resumen en españoli
Abstractii
Dedicatoriaiii
Agradecimientosiv
Tabla de contenidovi
Lista de Figurasix
Lista de Tablasxiii
Capítulo 1 Introducción1
1.1 Antecedentes1
1.2 Justificación
1.3 Hipótesis
<b>1.4 Objetivos</b> 9         1.4.1 Objetivo general.       9         1.4.2 Objetivos específicos.       10
Capítulo 2 Marco teórico
2.1 Nanotecnología11
2.2 Nanomateriales       12         2.2.1 Nanopartículas       14         2.2.2 Nanopartículas metálicas       14         2.2.3 Nanopartículas magnéticas       15
2.3 Óxidos de hierro

2.3.1 Magnetita (Fe₃O₄)	21
2.3.2 Ferrita de cobalto zinc (Co <sub>(1-x)</sub> Zn <sub>(x)</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	
2.3.3 Estructura cristalina tipo espinela	
2.4 Síntesis de nanopartículas magnéticas	
2.4.1 Coprecipitación química	24
2.5. Estabilización de las non-mentículas modiente la síntesis de la plantilla non-exible	24
2.5 Estabilización de las nanoparticulas mediante la sintesis de la plantilla removible	
2.5.1 UXIdo de Silicio (SiU <sub>2</sub> )	
2.5.2 Metodo Stober: sol-gel	
2.6 Óxidos nanoestructurados	
2.6.1 Depósito por capa atómica (ALD)	
2.6.2 Óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
2.7 Plantillas removibles	
2.7.1 Ácido fluorhídrico (HF)	
2.8 Técnicas de caracterización	
2.8.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	
2 8 2 - Difracción de ravos X (XRD)	36
2 8 3 - Espectrofotometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	37
2.8.4 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	
Capítulo 3 Metodología experimental	40
2.1 - Materiales	40
3.1 Water ares	
3.2 Preparación de nanopartículas magnéticas núcleo-coraza	
3.2.1 Sintesis de nanoparticulas magneticas (Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	
3.2.2 Sintesis de nanoparticulas núcleo-coraza (Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> )	
3.3 Depósito de óxidos metálicos	
3.3.1 Recubrimiento con alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
3.4 Eliminación de la plantilla de SiO <sub>2</sub> mediante ácido fluorhídrico	
3.4.1 Inmersión en ácido fluorhídrico (HF)	
3.5 Caracterización de materiales	
3.5.1 Microscopía electrónica de transmisión	
3.5.2 Difracción de rayos X	
3.5.3 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X	45
3.5.4 Magnetómetro de muestra vibrante	45
Conítulo 4 - Recultados y discusionos	10
Capitulo 4 Resultados y discusiones	
4.1 Estudio sobre nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	
4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión de los sistemas de SiO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48
4.2 Síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc (Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	51
4.2.1 Caracterización Morfológica	51
4.2.2 Caracterización estructural	53
4.2.3 Composición química	54
4.2.4 Caracterización magnética	54
4.3 Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de ferrita de cobalto-zinc recubiertas con óxido de silicio	
(Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> )	56
4.3.1 Caracterización morfológica	56
4.3.2 Caracterización estructural	60
4.3.3 Composición química	61
4.3.4 Caracterización magnética	62
4.4 Síntesis de nanoestructuras de ferrita de cobalto-zinc con óxido de aluminio	
(Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	64
4.4.1 Caracterización morfológica	64
4.4.2 Caracterización estructural	66
4.4.3 Composición química	67
4.4.4 Caracterización magnética	67
4.5Inmersión en ácido fluorhídrico de la ferrita de cobalto-zinc recubierta con óxido de aluminio	
(Co <sub>0.25</sub> Zn <sub>0.75</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	69
4.5.1 Caracterización morfológica	69
4.5.2 Caracterización magnética	72
Capítulo 5 Conclusiones	74
Referencias	76
Anexos	84
Anexo A	84

# Lista de Figuras

 Figura 1.- Comparación de las dimensiones aproximadas de diferentes objetos por debajo de 1 cm. Imagen tomada de (Britto & Castro, 2012).

 11

Figura 5.- Ordenamiento de los momentos magnéticos de un material a) antiferromagnético y b) ferrimagnético. 19

**Figura 6.**- Comportamiento del campo magnético coercitivo en función del tamaño de partícula, límite de partículas monodominio y multidominio dependiendo del diámetro crítico, donde podemos observar el fenómeno superparamagnético y ferromagnético. Imagen tomada de (Mehrmohammadi, Yoon, Qu, Johnston, & Emelianov, 2011).

<b>Figura 7</b> Estructura espinela con 32 aniones de $O^{2-}$ , normal: los sitios octaédricos son ocupados por 16 cationes de $Fe^{3+}$ y los tetraédricos por 8 de $M^{2+}$ ; espinela: los sitios octaédricos son ocupado por 8 cationes de $Fe^{3+}$ más 8 de $M^2$ y los tetraédricos por 8 de $Fe^{3+}$ imagen tomada de (Abuia et al. 2010)	? + 2
	,
Figura 8 Estructura de TEOS. Imagen tomada de Sigma Aldrich.com	,
Figura 9 Ilustración esquemática de un ciclo de ALD	)
Figura 10 Se muestra los 3 tipos de quimisorción. Imagen tomada de (Puurunen, 2003)	L
<b>Figura 11</b> Esquema de las partes principales que componen un microscopio de transmisión electrónica. Imager tomada de (Tortora et al., 2013)	1 5

**Figura 12.-** Ley de Bragg, siendo d la separación entre los planos atómicos paralelos,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $\vartheta$  el ángulo de incidencia. Imagen tomada de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\_05\_5.html......**36** 

Figura 17.- Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de nanopartículas de óxido de silicio. ... 48

**Figura 19.- a), b) y c)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la partículas de SiO<sub>2</sub> recubiertas con  $Al_2O_3$  después del tratamiento de ácido fluorhídrico durante 2 h, las cuales presentan tamaños de nanopartícula de 160 a 190 nm. La imagen **a)** se utilizó para la construcción de los histogramas de la distribución de tamaño. ......**50** 

Figura 20 Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de nanopartículas de óxido de silicio	
recubiertas con óxido de aluminio	. 50

 Figura 22.- Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de las nanopartículas de ferrita de cobalto 

 zinc
 52

**Figura 23.-** Difractograma de rayos X para las nanopartículas magnéticas de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ficha cristalográfica de la ferrita de zinc (ICSD 98-007-202) y ficha bibliográfica de ferrita de cobalto (98-016-6200)......**53** 

**Figura 25.-** Curva de histéresis de la ferrita de cobalto zinc ( $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ ) donde se observa un campo coercitivo casi nulo y una saturación magnética al llegar al límite del campo externo aplicado......**56** 

**Figura 26.-** Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas núcleocoraza. **a**), **b**) y **c**) recubrimientos sobre las nanopartículas magnéticas con un espesor homogéneo aproximado de 35 nm, **d**) recubrimiento sobre nanopartículas magnéticas con un espesor no homogéneo aproximado de 2 nm. ...... **59** 

Figura 28.- Difractograma de rayos X para las nanopartículas núcleo-coraza Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>......61

**Figura 29.-** XPS generado a partir de la emisión de rayos X de nanopartículas núcleo-coraza magneto controlables de fórmula química Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>; en la Figura 29 **a**) se observa los elementos de Co, Zn, Fe, O, C y Si; mientras que en **b**), c), d) y e) se muestran solo las ventanas de zinc, cobalto, hierro y silicio respectivamente......63

**Figura 31.-** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>......**65** 

Figura 32.- Difractograma de rayos X de las nanopartículas núcleo-coraza de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...... 66

 **Figura 36.-** Imágenes de microscopía eletrónica de tranmisión de la nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la inmersión en HF......**71** 

# Lista de Tablas

Tabla 1 Las 16 diferentes fases que	componente los óxidos de hierro	(Cornell & Schwertmann, 2003)	
-------------------------------------	---------------------------------	-------------------------------	--

# Capítulo 1.- Introducción

#### **1.1.- Antecedentes**

Los óxidos metálicos juegan un rol muy importante en muchas áreas del conocimiento como Química, Física y Ciencia de los materiales. Los elementos metálicos pueden formar una gran diversidad de compuestos de óxido. Estos elementos pueden adoptar diferentes geometrías con una estructura electrónica que pueden exhibir un comportamiento ya sea de carácter metálico, semiconductor o aislante. En aplicaciones tecnológicas, los óxidos se utilizan en la fabricación de circuito microeléctricos, sensores, dispositivos piezoeléctricos, pilas de combustible, revestimientos para la protección de superficies contra la corrosión y para su activación como catalizadores <sup>1,2</sup>.

Por ejemplo, casi todos los catalizadores utilizados en aplicaciones industriales implican un óxido con una fase activa, promotor o soporte. En las industrias químicas y petroquímica, se generan productos por valor de miles de millones de dólares cada año a través de procesos que usan catalizadores de óxido y metal/óxido. En el caso de la contaminación ambiental, se emplean catalizadores que contienen óxidos para eliminar las especies de CO, NO<sub>x</sub>, y SO<sub>x</sub> formadas durante la combustión de combustibles derivados de fósiles. Además, las áreas más activas de la industria de los semiconductores implican el uso de óxidos como el óxido de indio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>3</sup>, óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) <sup>4</sup>, óxido de zinc (ZnO) <sup>5</sup>, óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) <sup>6</sup>, óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) <sup>7</sup>, óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) <sup>8</sup>. Por lo tanto, la mayoría de las tarjetas utilizadas en los computadores contienen un óxido componente <sup>1</sup>.

En el campo emergente de la nanotecnología, un objetivo es sintetizar nanoestructuras en forma de arreglos ensamblados o autoensamblados con propiedades fisicoquímicas, ópticas, de transporte, mecánicas, químicas, etc., con rangos sobresalientes al ser comparadas con las de especies voluminosas o de partículas individuales <sup>9</sup>. Los nanomateriales de óxido son indispensables para las innovaciones nanotecnológicas, ya que combinan una variedad infinita de motivos estructurales y propiedades con múltiples características morfológicas. Dado que en este campo podemos encontrar frecuentemente mucha información reportada, aún queda mucho trabajo en el aspecto científico y tecnológico por realizar para aprovechar al máximo esta familia cada vez mayor de compuestos para aplicaciones innovadoras a escala nanométrica. En adición, las opciones ilimitadas para crear óxidos nanoestructurados abren nuevas puertas hacia el desarrollo de tecnológicas con el potencial de revolucionar áreas que van desde el procesamiento de datos hasta la biocatálisis <sup>10</sup>.

Los nanomateriales son aquellos que poseen componentes estructurales con tamaños entre 1 y 100 nm, sin embargo, la elección del límite superior de la escala se justifica por el tipo de propiedades físicas que puedan llegar a presentar. Los materiales a escala nanométrica tienden a modificar su comportamiento cuando su tamaño se aproxima a un valor límite, por lo que a esta escala las propiedades de la materia, como el área superficial de partícula, cambian dando lugar a la presencia de efectos cuánticos debido al tamaño <sup>11,12</sup>.

Una de las áreas de mayor investigación en nanotecnología es el desarrollo de nanopartículas para su aplicación en campos de investigación que van desde la biomedicina <sup>13</sup>, óptica, electrónica, sensores <sup>2</sup>, nanoquímica <sup>14</sup>, catálisis <sup>15</sup>, hasta la agricultura <sup>16</sup>.

Las nanopartículas de óxidos pueden exhibir propiedades físicas y químicas únicas debido a su tamaño limitado y alta densidad del borde de los sitios superficiales. Se espera que el tamaño de partícula influya en las propiedades básicas de cualquier material; por ejemplo, en las características estructurales, como la simetría de la celda unitaria y los parámetros de red. Además, el tamaño también se encuentra relacionado con las propiedades electrónicas del óxido, las cuales controlan a su vez propiedades físicas y químicas del material <sup>17</sup>.

El gran interés de las nanopartículas se debe a la amplia gama de propiedades ya antes mencionadas, aunadas a las propiedades magnéticas. Sin embargo, no todas las nanopartículas presentan un comportamiento magnético, tal como las nanopartículas de algunos óxidos metálicos, de oro, de plata, entre otras. Estos óxidos presentan un comportamiento diamagnético, a diferencia de otro tipo de nanopartículas metálicas que

2

sí pueden interaccionar con campos magnéticos, al poseer un comportamiento ferromagnético. Muchas de estas propiedades y sus aplicaciones están fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las partículas <sup>18</sup>.

Un sistema magnético nanométrico se encuentra formado por partículas o aglomerados cuyos tamaños son de algunos nanómetros. Se pueden encontrar dos sistemas magnéticos con una distribución similar de tamaños: los sólidos granulares y ferrofluidos. Estos últimos se encuentran dispersos en un medio líquido. Así, debido a las propiedades magnéticas se encuentran influenciadas por efectos de tamaño y de superficie, dependiendo del tamaño de la partícula es posible obtener diferentes propiedades magnéticas. Sin embargo, los efectos de superficie se deben al rompimiento de la estructura cristalina en las regiones límites de la partícula, acompañado de una disminución en el número de coordinación y la aparición de desorden en la estructura. Este efecto de desorden se atribuye al proceso de relajación del sistema, que cambia a hacia la formación de una estructura más estable. Estos aspectos conllevan a comportamientos excepcionales en las propiedades magnéticas de los sistemas nanométricos en comparación con materiales a escala micro y macro <sup>19</sup>.

Los avances en las nanoestructuras magnéticas han sido significativos en los campos de la ciencia y tecnología, debido a los resultados encontrados en los estudios de sus magnéticas únicas observadas propiedades а nanoescala. tales como superparamagnetismo, momento magnético mejorado, alto campo de saturación, forma anisotrópica, etc. Las morfologías más comunes de las nanoestructuras magnéticas son puntos, nanopartículas, nanocristales, nanohilos, nanotubos y películas delgadas. Además, con la aparición de nuevas técnicas de síntesis y fabricación, se han desarrollado nanomateriales magnéticos con diversas formas y tamaños de las cuales se han establecido sus relaciones en cuanto a estructura y propiedad <sup>20</sup>.

Las nanopartículas magnéticas han sido desarrolladas con diferentes formas, tamaños y composiciones, mediante diferentes técnicas de síntesis. Algunas cuentan con un gran potencial de aplicación de ciencias e ingeniería debido a su biocompatibilidad, baja toxicidad, fácil modificación de superficie y propiedades magnéticas intrínsecas <sup>21</sup>.

3

Las propiedades magnéticas de distintos materiales permiten ser aprovechadas para su manipulación externa, autoensamblaje, transporte y separación. Como resultado de estas características, las aplicaciones de campos magnéticos han tomado relevancia en actividades industriales diversas como el tratamiento de aguas, la administración de fármacos, imagen por resonancia magnética, entre otras <sup>22</sup>.

De esta manera es como las ferritas tipo espinela MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, donde M puede ser un elemento de transición (un catión de Co, Ni, Fe, Mn o Zn), son excelentes candidatos para múltiples aplicaciones debido a su alta estabilidad química, comportamiento magnético (superparamagnetismo), biocompatibilidad (cuando se encuentran recubiertas) y su capacidad para absorber o emitir radiación en un amplio rango del espectro electromagnético <sup>23,24</sup>.

Se pueden encontrar diferentes tipos de nanopartículas magnéticas con la configuración anterior ya antes mencionada, tales como: magnetita, maghemita, ferrita de níquel, ferrita de cobalto, ferrita de zinc, ferrita de cobalto-zinc, entre otras; las cuales pueden exhibir un comportamiento superparamagnético cuando el tamaño de la partícula llega a ser menor a los 15 nm <sup>25</sup>.

El desarrollo de nanoestructuras magnéticas funcionales es uno de los temas de investigación más atractivos en ciencia aplicada en nanotecnología, particularmente por sus potenciales aplicaciones en campos como la fotónica, la catálisis, la biotecnología, para el almacenamiento de datos, entre otras aplicaciones <sup>1</sup>.

Cuando se combinan las propiedades de las nanopartículas magnéticas y las propiedades de diferentes óxidos metálicos, se puede obtener sistemas conjugados que poseen las ventajas de ambos materiales, haciendo a un lado las limitaciones que cada componente o sistema puede llegar a tener por separado. Es así como se puede tener como resultado un sistema que puede ser controlado mediante un campo magnético externo, además de poseer las propiedades características de un óxido metálico. Sin embargo, una de las desventajas principales de las nanopartículas magnéticas es la aglomeración, fenómeno que ocurre debido a las fuerzas de atracción que existen entre ellas y a la inestabilidad química. Por lo anterior, se considera que, una funcionalización

de las nanopartículas, previa a la combinación de estas con óxidos metálicos es necesaria para reducir los efectos mencionados anteriormente.

Es crucial desarrollar estrategias de protección para estabilizar químicamente las nanopartículas magnéticas, evitando la aglomeración y la degradación durante y después de la síntesis. Estas pueden ser el recubrimiento con agentes orgánicos, como polímeros, o en su defecto, con inorgánicos como la sílice o el carbono.

El recubrimiento de nanopartículas magnéticas con sílice conduce a sistemas nanoestructurados tipo núcleo-coraza, con propiedades magnéticas y con una mayor estabilidad química. Estas propiedades son aprovechadas en una amplia gama de aplicaciones, tales como: liberación controlada de fármacos, bioimagen, sensores, catálisis, electrónica, mecánica, entre otras aplicaciones <sup>23</sup>. Las nanopartículas tipo núcleo-coraza son un tema de investigación abordado por la comunidad científica en los últimos años; sin embargo, son muy pocos los trabajos en donde se reporta el uso de la técnica de "depósito por capa atómica" (ALD, por sus siglas en inglés: atomic layer deposition), para lograr el refuerzo de encapsulación, al depositar sobre la superficie de los sistemas núcleo-coraza diferentes materiales basados en óxidos de metal. Con ALD se aprovechan las ventajas como control de espesor y la homogeneidad del recubrimiento <sup>26</sup>.

En el trabajo de Wan et al., en 2009, se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas núcleo-coraza con propiedades superparamagnéticas a partir de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recubierta con ZnO. Para la síntesis usaron un método simple el cual consiste en la reducción del precursor metálico mediante un poliol en presencia del agente de recubrimiento a una temperatura elevada. Estos materiales presentaron un gran impacto en el área de dispositivos espintrónicos y aplicaciones biomédicas <sup>27</sup>. Además, en el trabajo de Standridge et al., en 2009, recubrieron nanopartículas de plata con óxido de titanio, con el objetivo de comprobar que los óxidos pueden proteger a las nanopartículas de la corrosión <sup>28</sup>. De igual manera, Peng et al., en 2011, sintetizaron nanopartículas núcleo-coraza de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para aplicaciones biológicas-químicas, en donde inmovilizaron cierto tipo de proteínas para actividades electrocatalíticas para la reducción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>29</sup>.

5

Además, Nikazar et al., en 2014, recubrieron nanopartículas tipo "núcleo-coraza" de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> con ZnO para aplicaciones en fotocatálisis, en donde degradan fenol bajo el control de diferentes parámetros como temperatura y tiempo de calcinación además de la relación molar entre la ferrita y el óxido de zinc <sup>30</sup>. Por otro lado, Venkatesha et al., en 2016, reportaron el uso de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> recubiertas con ZnO para aplicaciones en biomedicina. En dicho estudio se determinó la influencia del recubrimiento de ZnO sobre las propiedades magnéticas <sup>31</sup>.

Otro ejemplo de material multifuncional magneto-controlable fue reportado en el trabajo de Uudeküll et al., en 2017, donde recubrieron la superficie de partículas magnéticas basadas en níquel, con capas de TiO<sub>2</sub> con 10 nm de espesor utilizando la técnica de ALD <sup>32</sup>. Usando el mismo tipo de ferrita y recubrimiento que Peng desarrolló en 2011, Tekiye et al., en 2017, investigaron la potencial aplicación de esta nanoestructura como catalizador para la oxidación de alcohol <sup>33</sup>.

Con base en los estudios mostrados anteriormente, es posible recubrir nanopartículas metálicas con óxidos metálicos, además, la utilización de la técnica de ALD es una herramienta viable para el recubrimiento de nanopartículas. Por lo tanto, este proyecto se dividirá en 4 etapas fundamentales, primeramente, se hará la síntesis de nanopartículas magnéticas de ferritas tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, seguido de la funcionalización y recubrimientos de los núcleos magnéticos con una plantilla removible de SiO<sub>2</sub> con la finalidad de reducir las aglomeraciones y la inestabilidad química de las nanopartículas. Durante la tercera etapa se recubrirán las nanoestructuras tipo MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> con capas ultradelgadas de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante la técnica de depósito por capa atómica (ALD). Finalmente, se llevará a cabo la eliminación de la plantilla de SiO<sub>2</sub> para obtener así nanoestructuras magneto-controlables con la propiedad de una nanopartícula tipo "yolk-shell".

La eliminación de la plantilla de SiO<sub>2</sub>, mejor conocida como proceso de grabado (seco o líquido), se lleva a cabo mediante diferentes metodologías. Principalmente, y el más utilizado, es el proceso de grabado en seco por plasma. En el trabajo de Miyawaki et al., en 2013, reportaron el proceso de grabado selectivo sobre SiO<sub>2</sub> mediante un plasma utilizando los gases de heptafluoro de ciclopenteno ( $C_5HF_7$ ), oxígeno ( $O_2$ ) y argón (Ar).

6

En dicho trabajo reportaron también la comparación entre las velocidades de grabado (nm/min) y las selectividades de este con un plasma generado a partir de  $C_5F_8/O_2/Ar^{34}$ . Por otro lado, Hayashi et al., en 2012, realizó una investigación sobre el grabado en seco de SiO<sub>2</sub> utilizando plasma de H<sub>2</sub> con NF<sub>3</sub>, encontrando velocidades de grabado en el rango de 1 a 10 nm/min, en dependencia de la concentración del grabado <sup>35</sup>.

En general, esta metodología de grabado no es considerada como óptima, debido a que el grabado en seco presenta una eliminación homogénea completa o parcial de películas delgadas, además, el uso de esta metodología eliminaría el recubrimiento de óxidos metálicos logrados por la técnica ALD. Por otro lado, en los procesos de grabado en líquido, estos son llevados a cabo mediante el uso de ácidos fuertes o bases con una alta concentración mediante de la inmersión del material o de la muestra en la solución grabadora. En el trabajo reportado por Park et al., en 2004, donde se redujo el espesor de Si-SiO<sub>x</sub> y Si amorfo crecido sobre nanoalambres utilizando ácido fluorhídrico al 5% en solución acuosa por 40 segundos. Con este proceso, donde los espesores pasaron de ser del orden de los 80 a 100 nm, a un tamaño menor que los 50 nm <sup>36</sup>. Otro ejemplo de esto se puede encontrar en el trabajo de Ryu et al., en 2005, en donde mediante inmersión de ácido fluorhídrico (HF) fue controlado el espesor del SiO<sub>2</sub> que fue crecido sobre nanoalambres de Si-C, donde por cada 20 min aproximadamente reducen el espesor de SiO<sub>2</sub> en 10 nm <sup>37</sup>. Por otro lado, en el trabajo de Hessel et al., en 2006, utilizan una solución de ácido fluorhídrico y agua para remover una parte de SiO<sub>2</sub> de sus compósitos nanocristalinos de Si-SiO<sub>2</sub>. En este trabajo, se observó el cambio en la fotoluminiscencia de estos dependiendo del tiempo de inmersión en HF<sup>38</sup>.

El proceso de grabado mediante HF es una metodología común que es aplicada para eliminar de manera completa o parcial el SiO<sub>2</sub>, por lo tanto, esta metodología resulta viable para la eliminación de la plantilla removible de las nanoestructuras propuestas en este trabajo.

## 1.2.- Justificación

La inestabilidad química de las nanopartículas y la aglomeración magnética son aspectos que impiden una completa dispersión de las nanopartículas magnéticas tanto en medios acuosos como en estado sólido. En consecuencia, la intención de realizar un recubrimiento sobre nanopartículas magnéticas aisladas, para generar superficies selectivas para una aplicación determinada. Como ejemplo de ello, al realizar un depósito de óxidos metálicos de dichas nanopartículas por medio de la técnica ALD, puede conducir al encapsulamiento de cúmulos de nanopartículas.

Por esta razón, una de las rutas más sencilla y viable para abordar este problema es la protección de las nanopartículas magnéticas por un encapsulamiento con óxido de silicio, siendo este un material estable químicamente, que actúa evitando las aglomeraciones y la inestabilidad de los núcleos magnéticos. El método "sol-gel" se destaca por ser un método sencillo y económico.

Por lo tanto, este trabajo se enfoca en la síntesis de nanopartículas tipo núcleo-coraza, utilizando la ferrita de cobalto-zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) como núcleo, ya que sus propiedades fisicoquímicas no han sido exploradas totalmente, en comparación a la ferrita de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) la cual ha sido estudiada por diferentes grupos de investigación en los últimos 50 años. Estas nanopartículas de cobalto zinc, con tamaños por debajo de los 10 nm presentan un comportamiento superparamagnético, haciendo más fácil su manipulación con campos magnéticos externos de baja y mediana intensidad. Además, estas nanopartículas se pueden sintetizar a través de métodos sencillos como la coprecipitación química

Por otro lado, la técnica de depósito ALD, permite obtener un recubrimiento homogéneo sobre la superficie de las nanopartículas tipo núcleo-coraza, sin embargo, esta técnica se encuentra reportada en mayor medida para la nanolaminados que para el recubrimiento de polvos. Por lo anterior, el recubrimiento por esta técnica de los sistemas nanoestructurados Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> para formar Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se considera como nuevo aporte científico. No obstante, debido a que el SiO<sub>2</sub> se usa como material para evitar aglomeración magnética, eliminar parte de este material para obtener sistemas del tipo Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con espacios interno que pueden ser

utilizados para transporte de otro tipo de materiales, como es el caso de fármacos. El HF se encuentra entre los ácidos más utilizados para la eliminar la plantilla de SiO<sub>2</sub> de diferentes nanoestructuras, por tal motivo, este ácido contribuirá a la eliminación completa o parcial del SiO<sub>2</sub>. Por otro lado, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ve comprometido por el HF, debido a que se necesita un gradiente de temperatura del orden de los 450 a 600°C.

De esta manera se pueden obtener materiales que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones, en las que se aprovechan las propiedades magnéticas de un material y, en efecto, su respuesta a campos magnéticos externos.

### 1.3.- Hipótesis

La síntesis de núcleos magnéticos de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por el método de coprecipitación química y su encapsulación con plantillas removibles de SiO<sub>2</sub>, sintetizada por el método sol-gel; conducirá a la formación de sistemas nanotecnológicos tipo núcleo-coraza: Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, los cuales servirán como soporte para recubrir su superficie con capas ultradelgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, usando la técnica de ALD. La subsecuente eliminación de la coraza de SiO<sub>2</sub> por vía química, conducirá a la formación de materiales nanoestructurados con propiedades magnéticas y con potencial para transportar compuestos específicos en aplicaciones biomédicas o tecnológicas.

## 1.4.- Objetivos

### 1.4.1.- Objetivo general

Síntesis y estudio de las propiedades físicas y químicas de nanoestructuras superparamagnéticas de ferrita de cobalto-zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) encapsuladas en un óxido metálico, usando una plantilla removible de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) como intermediario.

## 1.4.2.- Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas magnéticas tipo ferrita por medio del método de coprecipitación química, controlando parámetros que permitan obtener tamaños de partícula del orden nanométrico.
- Recubrir las nanopartículas magnéticas con óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) por medio del método sol-gel controlando el espesor del recubrimiento.
- Caracterizar y analizar de las propiedades físicas de las nanopartículas tipo núcleo-coraza.
- Recubrir la plantilla removible prefabricada con capas ultradelgadas (20-30nm) con óxido metálicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de depósito por capa atómica (ALD).
- Caracterizar y analizar de las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras con recubrimiento mediante ALD.
- Eliminar la plantilla removible por medio de inmersión en ácido fluorhídrico (HF).
- Caracterizar y analizar de las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras núcleo-coraza.

# Capítulo 2.- Marco teórico

## 2.1.- Nanotecnología

La nanotecnología es un campo teórico y experimental de aplicación de ciencia y tecnología. Es una ingeniería de sistemas funcionales a nivel molecular, que abarca una amplia gama de temas y se centra en controlar y explotar la estructura de la materia a gran escala por debajo de 100 nanómetros. La palabra "Nano" se deriva de la palabra griega "Nanos", que significa enano o extremadamente pequeño. El mundo de la nanotecnología hace referencia a una mil millonésima parte (1x10<sup>-9</sup>) <sup>39</sup> (Figura 1). La nanotecnología obliga a enmarcar componentes de tamaño molecular y hace referencia a la habilidad artificial para construir estructuras de abajo hacia arriba (bottom-up) y/o de arriba hacia abajo (Top-down), mediante el uso de técnicas que se han ido definiendo para formar productos de alto rendimiento. En adición, la Fundación Nacional de la Ciencia (National Science Foundation), hace referencia a la nanotecnología a la capacidad de controlar la materia a nivel de átomos y moléculas individuales. La ciencia y la ingeniería son los principales operadores de competencia tecnológica mundial; la ciencia moderna basada en las características unificadoras de la naturaleza a escala nanométrica aporta una base para la innovación, el conocimiento y la integración de la tecnología 40.



*Figura 1.-* Comparación de las dimensiones aproximadas de diferentes objetos por debajo de 1 cm. Imagen tomada de <sup>41</sup>.

## 2.2.- Nanomateriales

Los nanomateriales tienen numerosas aplicaciones industriales incluyendo electrónica, óptica y textil, además de aplicaciones en dispositivos médicos, biosensores y remediación ambiental. Estos están esencialmente hechos a medida para una aplicación en particular, además, de que existen una variedad indeterminada de nanomateriales y de nanopartículas con tamaños menores a 100 nm <sup>42,43</sup>.

Por debajo de los 100 nm es donde las propiedades como punto de fusión, color (ancho de banda y longitud de onda), potencial de ionización, dureza, actividad catalítica, selectividad, propiedades magnéticas como coercitividad, permeabilidad y magnetización de saturación varían con el tamaño. La dependencia de las propiedades por el tamaño se debe principalmente a los siguientes factores:

- Efectos superficiales: Los nanomateriales tienen una mayor área superficial en comparación con los macroscópicos, por lo tanto, las propiedades que dependen de la relación superficie/volumen cambian continuamente y se extrapolan para dar como resultado valores globales diferentes a las propiedades de los materiales macroscópicos.
- 2. Efectos cuánticos: Los fenómenos cuánticos llegan a dominar la materia a escalas tan pequeñas, afectando de esta manera sus propiedades. A medida que se van agregando átomos a un clúster, se agregan más electrones de valencia al sistema. Así, cuando se llena el nivel energía, el siguiente electrón debe de acomodarse en el siguiente nivel de energía. Estos pequeños cambios aunados al incremento de área superficial pueden producir cambios significativos en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

Sin embargo, no sólo el tamaño influye en las propiedades, sino también la dimensionalidad. La clasificación de materiales nanoestructurados (NSM, por sus siglas en inglés de "Nano-Structured Materials") por su dimensionalidad ha sido estudiado en la dos últimas décadas, sin embargo, el esquema más completo lo podemos encontrar en <sup>44</sup>, donde se incluye una clasificación por la dimensionalidad de la nanoestructura.

A continuación, se muestran algunos ejemplos:

- MSN 0D: Arreglos de partículas uniformes (quantum dots), matrices de partículas heterogéneas, puntos cuánticos núcleo-coraza, nanocebollas, esferas huecas y nano-lentes.
- 2. MSN 1D: Nano-hilos, nanoalambres, nanotubos y nanocintas
- 3. MSN 2D: Uniones (islas continuas), estructuras ramificadas, nanoprismas, nanoplacas, nanoláminas, nanoparedes y nanodiscos.
- MSN 3D: nanobolas (estructuras dendríticas), nanobobinas, nanoconos, nanopilares y nanoflores <sup>45</sup>.

Existen dos aproximaciones para la generación de materiales nanoestructurados: primeramente, tenemos, todos los métodos descendentes mejor conocidos como "*top-down*" o "*arriba-abajo*" y, por otro lado, los métodos ascendentes "*bottom-up*" o "*abajo-arriba*". Las técnicas *top-down* son aquellas que producen materiales pequeños a partir de un material más grande, como, por ejemplo, las técnicas de litografía por haz de electrones o litografía por UV o bien por rayos X de longitud de onda corta. Por otro lado, las técnicas *bottom-up* son aquellas en las que los materiales nanoestructurados se construyen o fabrican a partir de sus componentes atómicos y moleculares, un ejemplo de esto sería la síntesis de una suspensión coloidal para dar lugar a la fabricación de nanopartículas o la utilización de técnicas para generar películas delgadas, como ALD o CVD <sup>46</sup>.

En general, podemos encontrar una gran variedad de métodos para la síntesis de nanomateriales con diferentes dimensionalidades. El control de los parámetros para cada uno de los métodos de síntesis da como resultado tamaños, formas y superficies diferentes para cada una de las nanoestructuras, lo que lleva a propiedades diferentes que les permite ser adoptadas a una aplicación en particular.

#### 2.2.1.- Nanopartículas

El interés de la nanoquímica ha crecido en la última década debido a la variedad de conjuntos súper moleculares que se pueden llegar a sintetizar <sup>47,48</sup>. Las nanopartículas y materiales nanoestructurados presentan un área muy activa para la investigación, el sector tecnológico y el económico con una expansión completa en muchos dominios de aplicaciones, debido a sus características fisicoquímicas sintonizables, como punto de fusión, humectabilidad, conductividad eléctrica y térmica, actividad catalítica, absorción de luz y dispersión. Lo anterior conlleva a un mejor rendimiento de estos sistemas, comparado con los materiales en masa <sup>49</sup>.

Las aplicaciones de las nanopartículas son numerosas y los principales campos de acción van desde Biomedicina <sup>50,51</sup>, Electrónica <sup>52,53</sup>, Óptica, Sensores <sup>54,55</sup>, Liberación de Químicos <sup>56,57</sup>, Biología, Catálisis <sup>58,59</sup>, Agricultura <sup>60</sup>, hasta Cosméticos <sup>61,62</sup>. Una nanopartícula se define como un material de forma aproximadamente esférica con propiedades definidas de tamaño inferior a 100 nm, sin embargo, podemos encontrar tanta cantidad de nanopartículas diferentes como aplicaciones en los diferentes campos ya antes mencionados <sup>63</sup>.

### 2.2.2.- Nanopartículas metálicas

Dentro de la categoría de las nanopartículas, las metálicas son de gran interés dentro de los sistemas a nanoescala, debido a que pueden ser sintetizadas y modificadas fácilmente. Los efectos ópticos y electrónicos de estás nanopartículas metálicas ofrecen ventajas sobre los materiales en bulto, debido a que tienen una semejanza en sus propiedades, pero presentan dimensiones excesivamente pequeñas <sup>48</sup>. Aunque las nanopartículas metálicas exhiben excelente propiedades, no todas tienen la propiedad de responder a un campo magnético externo, como es el caso de, las nanopartículas de oro y de plata, las cuales son mayormente utilizadas en el área de la biomedicina <sup>64</sup>. Sin embargo, estas presentan un comportamiento diamagnético (repelen el campo magnético) <sup>65</sup> a diferencias de otras que sí responden a la aplicación de un campo magnético, ya que poseen un comportamiento ferromagnético.

#### 2.2.3.- Nanopartículas magnéticas

Actualmente se han desarrollado una diversidad de nanopartículas magnéticas de diferentes formas, tamaños y composiciones, mediante diferentes tipos de síntesis. Las nanopartículas magnéticas son de gran interés para los investigadores debido a su amplia gama de disciplinas, incluyendo fluidos magnéticos, catálisis, biotecnología, biomedicina, imagen por resonancia magnética, almacenamiento de datos y remediación ambiental <sup>66,67</sup>.

En los campos de la nanotecnología y nanociencia existen diferentes metodologías para la síntesis de este tipo de nanopartículas magnéticas, como coprecipitación química, descomposición térmica, microemulsión, síntesis hidrotermal, entre otras. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones, las nanopartículas se encuentran por debajo de un tamaño crítico, entre los 10 y los 20 nm. La técnica de coprecipitación química permite obtener nanopartículas con tamaños menores a los 15 nm mediante el control de sus parámetros. Debido al tamaño crítico de las nanopartículas, cada una de estas resulta tener un solo dominio magnético, donde algunas pueden llegar a presentar comportamiento superparamagnético. Estas conllevan a una respuesta rápida a los campos magnéticos externos aplicados con un remanencia y coercitividad casi nula <sup>23</sup>.

Las nanopartículas magnéticas generalmente se componen de elementos magnéticos, como el hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), zinc (Zn) y sus óxidos como magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ferrita de zinc (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y ferrita de cobalto-zinc (Co<sub>x</sub>Zn<sub>x-1</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) <sup>25,68</sup>. Todos estos materiales pueden llegar a presentar diferentes tipos de fenómenos magnéticos, por lo que es necesaria una herramienta para conocer el comportamiento magnético de cada uno de ellos.

### 2.2.3.1.- Ciclo de histéresis y dominios magnéticos

Para conocer el cambio en la magnetización de un material es necesario introducir el concepto de ciclo de histéresis (Figura 2), en el cual se establece una relación entre la inducción magnética B con respecto un campo magnético externo H aplicado. La intensidad de H se aumenta hasta alcanzar un punto de saturación magnética en el material. Al disminuir H la trayectoria de regreso no es la misma, por lo que B se reduce

más lentamente que H. Cuando H llega a 0, habrá un campo magnético en el material conocido como magnetización remanente. Para disminuir este campo es necesario aplicar un campo magnético, conocido como campo coercitivo Hc. H se reduce en dirección negativa hasta que B alcance un magnetización nula. Si H se reduce aún más, en la misma dirección, se obtiene una saturación magnética negativa en el material. Si se aumenta H en dirección positiva se obtiene el mismo comportamiento, H llegaría a ser 0 y B se mantendrá con una magnetización remanente. Por lo tanto, al aumentar H hasta que B obtenga una magnetización nula, el resultado final es un ciclo en el cual se describe el comportamiento magnético del material, diamagnético, paramagnético, ferromagnético o superparamagnético.

La histéresis tiene origen en los materiales ferromagnéticos, los cuales poseen pequeñas regiones conocidas como dominios magnéticos, estas se encuentran alineados de manera aleatoria, por lo que una parte del material no presenta polaridad. Sin embargo, cuando se aplica un campo magnético externo los dominios orientados al campo magnético crecen incrementando la densidad de campo magnético, lo que provoca el alineamiento de más dominios magnéticos<sup>69</sup>.



*Figura 2.-* Ciclo de histéresis: (1) Saturación del material, (2) remanencia magnética, (3) campo coercitivo negativo aplicado, (4) saturación negativa del material, (5) remanencia magnética negativa, (6) campo coercitivo positivo aplicado. Imagen tomada de e-educativa.catedu.es.

### 2.2.3.2.- Fenómenos magnéticos

Los materiales magnéticos pueden ser clasificados basados en el flujo magnético interno y externo, por lo que podemos encontrar 3 comportamientos magnéticos principales de la materia: el diamagnetismo, el paramagnetismo y el ferromagnetismo. Por ejemplo, el hierro metálico presenta comportamiento ferromagnético, el gas oxígeno es paramagnético y el agua diamagnética <sup>70</sup>. Sin embargo, existen también los comportamientos conocidos como ferrimagnetismo y antiferromagnetismo <sup>71</sup>.

El fenómeno de diamagnetismo se puede decir que se encuentra presente en toda la materia, sin embargo, este solo puede ser observado si el material no presente otro tipo de comportamiento magnético. Cuando un campo magnético es aplicado, el material diamagnético reacciona con un campo en dirección contraria al campo aplicado, lo que provoca que el material sea ligeramente repelido por el campo aplicado <sup>72</sup>. En pocas palabras un material diamagnético tiende a ser repelido por un campo magnético externo. Este comportamiento puede ser observado en materiales que contengan todos sus electrones apareados y sistemas de átomos que contengan orbitales completamente llenos <sup>73</sup>.

En el comportamiento del paramagnetismo se puede decir que los elementos que presentan este fenómeno son principalmente de transición, debido a la configuración electrónica paralela de los espines de los electrones <sup>73</sup>. Al estar sin campo magnético los momentos magnéticos del material se encuentran desalineados debido a la energía térmica del entorno y a las interacciones de los átomos vecinos que interactúan débilmente entre sí (Figura 3a). Cuando se aplica un campo magnético externo estos son atraídos por el campo, lo que genera un alineamiento de los momentos magnéticos (Figura 3b). Cuando este se retira, la energía térmica del entorno desalinea nuevamente los momentos magnéticos <sup>72</sup>.



**Figura 3.- a)** Material paramagnético con momentos magnéticos unidos entre sí y alineados de manera de aleatoria. **b)** Cuando se aplica un campo magnético externo, una parte de los momentos son alineados paralelamente al campo aplicado, teniendo como resultado una magnetización definida.

Los materiales ferromagnéticos son aquellos a los cuales comúnmente se les conoce como "los materiales magnéticos". En comparación con los primeros dos comportamientos, donde se exhiben propiedades débiles de inducción magnética, el fenómeno del ferromagnetismo exhibe propiedades magnéticas de muchos más órdenes de magnitud que los anteriores <sup>74</sup>. Los momentos magnéticos de estos materiales son permanentes, los cuales se alinean entre sí, aun en presencia de un campo externo débil. A medida que el campo magnético externo crece, los momentos magnéticos que se encuentran alineados a este crecen junto con el campo, haciendo que los no alineados disminuyan de tamaño (Figura 4) . Cuando se retira el campo magnético, este material queda con una magnetización remanente <sup>72</sup>.



**Figura 4.- a)** Comportamiento ferromagnético de una material sin magnetizar, con regiones de dominios magnéticos posicionados de manera aleatoria. **b)** Los dominios magnéticos que se alinean paralelamente al campo magnético externo aplicado y aumenta el tamaño de las regiones de los dominios. **c)** Al aumentar el campo externo los dominios desalineados disminuyen de tamaño, hasta el momento en que se obtiene una magnetización remanente.

El antiferromagnetismo es un caso específico donde los momentos magnéticos tienden a ser alineados de manera adyacente, formando redes antiparalelas entre sí cuando un campo magnético es aplicado. Sin embargo, se requiere que todos estos momentos magnéticos tengan la misma magnitud, dando como resultado un momento magnético nulo (Figura 5a). En conclusión, estos materiales no presentan un magnetización espontánea. Por otro lado, el ferrimagnetismo es muy parecido al antiferromagnetismo, en el cual los momentos magnéticos opuestos tienden a ser desiguales, obteniendo como resultado una magnetización neta (Figura 5b)<sup>69</sup>.



*Figura 5.-* Ordenamiento de los momentos magnéticos de un material a) antiferromagnético y b) ferrimagnético.

Por debajo de un tamaño crítico de diámetro de partícula, las propiedades magnéticas de las partículas están dominadas por la presencia de monodominios magnéticos. Como se observó anteriormente, los materiales ferromagnéticos están compuestos por regiones de dominios magnéticos, donde en cada una de ellas los momentos magnéticos se encuentran alineados en una sola dirección. Las fronteras de las regiones son conocidas como "paredes de dominio", con un grosor aproximado de 100 nm. Por lo tanto, si se pueden sintetizar nanopartículas del orden de los 100 nm, no se podrán establecer las paredes de los dominios magnéticos dentro de la partícula, lo que dará como resultado una partícula con monodominio magnético <sup>72</sup>.

Si se reduce aún más el tamaño de la partícula, la coercitividad del material crece, no obstante, por debajo de un diámetro crítico (D<sub>c</sub>) la coercitividad decrece y eventualmente tiende a cero. La disminución de la coercitividad magnética en partículas pequeñas resulta de la disminución de la anisotropía magnética de las partículas, debido a su

reducido tamaño. Aquí es donde el superparamagnetismo entra en acción, el cual sucede concretamente en nanopartículas, debido a que se consideran de monodominio y la magnetización es debida a un momento gigante único que es la suma de todos los momentos magnéticos individuales de los átomos de la nanopartícula (Figura 6)<sup>75</sup>.



**Figura 6.-** Comportamiento del campo magnético coercitivo en función del tamaño de partícula, límite de partículas monodominio y multidominio dependiendo del diámetro crítico, donde podemos observar el fenómeno superparamagnético y ferromagnético. Imagen tomada de <sup>76</sup>.

# 2.3.- Óxidos de hierro

El hierro tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, algunos de los cuales han sido usados por la humanidad desde tiempos lejanos. Estos compuestos, se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos; para los cuales, algunos presentan un grado de hidratación. También se presentan en estado ferroso y férrico, con propiedades físicas variadas, como aislantes, semiconductores y conductores. Son antiferromagnéticos, paramagnéticos o ferrimagnéticos, todo esto asociado a las diferentes formas de cristalización y al ordenamiento cúbico de la red espinela invertida de la magnetita y maghemita. En la tabla 1, se enlistan los 16 diferentes fases de los óxidos de hierro <sup>77,78</sup>.

Óxidos				
Hematita	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fase épsilon	ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Fase beta	β-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Maghemita	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Wustita	Fe <sub>1-x</sub> O	
Hidróxidos				
Hidróxido férrico	Fe(OH) <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Corrosiones	Fe <sub>x</sub> <sup>3</sup> +Fe <sub>y</sub> <sup>2+</sup> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ;	
		verdes	donde A <sup>-</sup> =Cl <sup>-</sup> o 0.5 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
Hidróxido ferroso	Fe(OH) <sub>2</sub>			
	Oxihidróxi	dos		
Goethita	α-FeO(OH)	Feroxihita	δ-FeOOH y δ'-FeOOH	
Lepidocrocita	γ-FeO(OH)	Oxihidróxido de	FeO(OH)	
		hierro (III)		
Akaganeíta	β-FeO(OH)	Ferrihidrita	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8'4</sub> H <sub>2</sub> O	
Schwertmannita	$Fe_{16}O_{16}(OH)_y(SO_4)_z \cdot nH_2O$			

Tabla 1.- Las 16 diferentes fases que componente los óxidos de hierro 79.

## 2.3.1.- Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

De los óxidos mencionados anteriormente, la ferrita cúbica tetraóxido de trihierro u óxido ferroso feúrico, con la fórmula general Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sup>II</sup>O·Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>3</sub> o Fe<sup>II</sup>Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>O<sub>4</sub> es la que tiene una aplicación tecnológica más común en la mayoría de los campos, mejor conocida como magnetita, la cual puede ser sintetizada con tamaños menores a los 100 nm <sup>67,77</sup>. Este óxido de hierro cristaliza en un sistema cúbico centrado en las caras con una estructura espinela inversa. Aunque es de las ferritas más utilizadas, tiende a oxidarse durante o después del proceso de síntesis al entrar en contacto con el ambiente <sup>23</sup>. Otro punto por destacar es que la ferrita presenta un comportamiento ferromagnético, lo que dificulta el control del material mediante campos magnéticos externos debido a la remanencia magnética, como se pudo observar en la curva de histéresis para materiales ferromagnéticos.
#### 2.3.2.- Ferrita de cobalto zinc (Co<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>(x)</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

Las nanopartículas de ferrita de cobalto zinc (Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), al contrario de los óxidos comunes, son materiales que poseen una curva de histéresis casi nula, es decir, que tienen un campo coercitivo muy pequeño, lo que hace que se requiera un campo magnético externo pequeño para eliminar la remanencia magnética del material. Por lo tanto, estos materiales son más fáciles de magnetizar, en comparación de las otras ferritas. A medida que se aumenta la cantidad del zinc en las nanopartículas, el campo coercitivo, el tamaño de cristal, y tamaño de nanopartícula disminuyen. Si "X" es igual a 0, el material tendría fórmula CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en este caso se presentaría un comportamiento ferromagnético.

Este compuesto tiene una tendencia al comportamiento superparamagnético, a temperatura ambiente, en función de la cantidad de átomos de zinc presentes, además, presenta una estructura cristalina tipo espinela inversa. Estas propiedades confieren a la nanopartículas de Co<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> la posibilidad de ser usadas en los campos de biomedicina, liberación de fármacos, almacenamiento de información, dispositivos electrónicos y como ferrofluidos <sup>66</sup>.

#### 2.3.3.- Estructura cristalina tipo espinela

Las ferritas cúbicas cristalizan en una estructura tipo espinela (Figura 7). Estas estructuras tienen una fórmula general de la forma  $MO \cdot E_2O_3$ , en donde M es un ion M = Mn, Co, Ni, Zn, Mg, Fe, Cu, Cd y E es algún elemento de la familia de las espinelas, E = Al, Fe, Cr, V, Si, Sb. Para el caso de la ferritas de hierro, dependiendo de cómo se distribuyan los cationes puede ser una espinela normal, inversa o parcialmente inversa <sup>80</sup>. Esta estructura consiste en un celda unitaria de 56 átomos, 32 de oxígeno (O<sup>2-</sup>) y 24 de hierro. Para la ferrita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o FeOFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO·F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), de la estructura espinela normal, de los de los 24 cationes de hierro, 16 están en la forma férrica (Fe<sup>3+</sup>), los cuales están ubicados en sitios octaédricos y 8 en la forma ferrosa (Fe<sup>2+</sup> o M<sup>2+</sup>) que se ubican en los sitios tetraédricos. En cuanto a la espinela inversa, en los sitios octaédricos 8

cationes de Fe<sup>3+ 81</sup>. La Figura 7 muestra la estructura espinela junto con los sitios tetraédricos y octaédricos.



**Figura 7.-** Estructura espinela con 32 aniones de  $O^{2-}$ , normal: los sitios octaédricos son ocupados por 16 cationes de Fe<sup>3+</sup> y los tetraédricos por 8 de  $M^{2+}$ ; espinela: los sitios octaédricos son ocupado por 8 cationes de Fe<sup>3+</sup> más 8 de  $M^{2+}$  y los tetraédricos por 8 de Fe<sup>3+</sup>. Imagen tomada de <sup>82</sup>.

## 2.4.- Síntesis de nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas han sido sintetizadas con diferentes composiciones y fases, especialmente en los últimos años. En muchas publicaciones se describen rutas de síntesis eficientes para el control de la forma, de la estabilidad y monodispersión. Existen diferentes variaciones en las propiedades estructurales, magnéticas, dieléctricas, entre otras; dependiendo del método de síntesis <sup>23</sup>. Las nanopartículas pueden ser sintetizadas por métodos que consisten en procesos como hidrólisis, oxidación, neutralización de mezclas de hidróxidos metálicos y descomposición a altas temperaturas de precursores orgánicos. Entre estos métodos se destacan sol-gel, microemulsiones, sonólisis e hidrotermales. Sin embargo, el más utilizado para la fabricación de nanopartículas magnéticas es la coprecipitación química de sales de hierro, debido a que es una técnica que no requiere altos tiempos de operación, ni de inversión energética. Además, por este tiempo, se obtiene un alto rendimiento y homogeneidad en comparación con las otras técnicas de síntesis <sup>13</sup>.

#### 2.4.1.- Coprecipitación química

La coprecipitación química es un método muy prometedor debido a su simplicidad y reproducibilidad, además, es una ruta fácil y conveniente de sintetizar óxidos de hierro utilizando una mezcla de soluciones acuosas de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, mediante la adición de una base en presencia de una atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperatura elevada. El tamaño, forma y composición de las nanopartículas magnéticas dependerá específicamente de los siguientes parámetros: el tipo de sales utilizado (cloratos, nitratos, sulfatos, etc), la razón de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, la temperatura de la reacción, el valor del pH y la fuerza iónica del medio. Una vez que se establecen las condiciones deseadas en esta síntesis, la calidad de las nanopartículas magnéticas es completamente reproducible <sup>13,23</sup>.

Existen dos pasos en el proceso de coprecipitación. Primero la formación de núcleos pequeños en el medio, cuando la concentración de la especie alcanza supersaturación critica, y es seguida por el crecimiento del cristal. En el siguiente paso, los solutos se difunden a la superficie del cristal, y el proceso se controla mediante transporte de masa. Los dos pasos deben de ser separados debido a que no es conveniente que la nucleación ocurra durante la etapa de crecimiento <sup>13</sup>.

# 2.5.- Estabilización de las nanopartículas mediante la síntesis de la plantilla removible

La estabilidad es un requerimiento crucial para casi cualquier aplicación de nanopartículas magnéticas. Esta estabilidad de las partículas está determinada por tres fuerzas: fuerzas hidrofóbicas e hidrofílicas, fuerzas magnéticas y fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas generan inestabilidad y aglomerados durante y después de la síntesis <sup>13</sup>. Por consiguiente, el método más sencillo para suprimir estas fuerzas es la protección de las nanopartículas mediante una capa con materiales orgánicos o inorgánicos, de tal manera que el oxígeno del ambiente no alcance las superficie de las nanopartículas. Sin embargo, todas las estrategias de protección conllevan a la formación de nanopartículas núcleo-coraza, es decir, la nanopartícula magnética funge

como el núcleo y la protección (el recubrimiento) como una coraza alrededor de la nanopartícula.

Las estrategias de recubrimiento se dividen en 2 grupos principales: revestimientos con cubiertas orgánicas que, incluyen surfactante y polímeros, o cubiertas con compuestos inorgánicos, como la sílice, carbono, metales preciosos (por ejemplo, Au o Ag) u óxidos. Los nanocristales protegidos individualmente son libremente dispersables y estables a una amplia variedad de medios debido a la capa protectora que los rodea <sup>23</sup>.

Los compuestos son utilizados para recubrir las nanopartículas durante o después del proceso de síntesis. Cuando se funcionalizan las nanopartículas magnéticas con compuesto orgánicos, además de obtener las características magnéticas, estas presentan buena dispersión y biocompatibilidad. Por otro lado, la funcionalización de la nanopartículas con materiales inorgánicos, no sólo proveen estabilidad a las nanopartículas en solución, sino que ayudan a la adición de varios ligandos biológicos a la superficie de la nanopartícula <sup>83</sup>.

A continuación, se enlistan algunos de los métodos para la estabilizar las nanopartículas: pasivación de superficie por oxidación leve; revestimiento por medio de surfactantes y polímeros; revestimiento por medio de metales preciosos; recubrimiento con sílice; recubrimiento con carbón; nanopartículas magnéticós dispersas en una matriz; recubrimiento por medio de polímeros estabilizadores; y estabilizadores poliméricos <sup>23,83</sup>.

El recubrimiento con sílice es un proceso muy estudiado y reportado para la estabilización de nanopartículas magnéticas, dado que aporta protección y estabilidad a bajo costo.

#### 2.5.1.- Óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>)

El nombre de sílice trasciende una amplia clase de productos con una fórmula general SiO<sub>2</sub> o SiO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O, en cualquiera de sus formas: cristalina, amorfa hidratada o hidroxilada <sup>84</sup>. La sílice como materiales de recubrimiento para nanopartículas magnéticas, promueve la agregación en líquido, mejora la estabilidad química y promueve una mejor protección contra la toxicidad. Este recubrimiento estabiliza a la nanopartícula de dos

maneras diferentes. Primero es la protección de la interacción del dipolo magnético con la coraza de sílice. Por otro lado, las nanopartículas de sílice presentan cargas negativas, por lo que el recubrimiento con sílice promueve la repulsión de Coulomb de las nanopartículas magnéticas <sup>83</sup>.

Al utilizar el óxido de silicio como coraza no sólo se protegen los núcleos magnéticos, sino también previene el contacto directo del núcleo magnético con agentes adicionales que pueden ligarse a la superficie de la sílice, evitando así, interacciones no deseadas. Los recubrimientos de sílice tienen varias ventajas derivadas de su estabilidad en condiciones acuosas (cuando el valor de pH es lo suficientemente bajo), además, la fácil modificación de la superficie y control de las interacción entre partículas, tanto en solución como dentro de las estructuras mediante la variación del espesor de la capa<sup>23</sup>.

Algunos de los métodos para el recubrimiento mediante SiO<sub>2</sub> se enlistan a continuación: método Stober: sol-gel <sup>85</sup>, microemulsión <sup>23</sup>, microemulsión en reversa <sup>86</sup>, inmersión <sup>87</sup>, entre otras. Sin embargo, el método Stober sobresale de los demás, dado que es un método muy sencillo, en el cual el crecimiento de SiO<sub>2</sub> puede ser controlado mediante el cambio de los parámetros de síntesis.

#### 2.5.2.- Método Stober: sol-gel

El método Stober y los procesos sol-gel son las opciones predominantes para recubrir nanopartículas magnéticas con sílice. Este método se basa en la preparación de un sol, la solidificación del sol (gelificación) y la remoción del solvente de dispersión. Un sol es una suspensión coloidal de partículas con diámetros aproximado de 1 a 100 nm las cuales se encuentran dispersas en un medio líquido. Un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas. No obstante, el término "gel", abarca una diversidad de sustancias que pueden clasificarse en cuatro categorías: estructuras lamelares bien ordenadas; redes poliméricas covalentes, redes poliméricas formadas a través de la agregación física y estructuras desordenadas particulares. Un gel de sílice puede ser formado a partir de una matriz de partículas coloidales o por medio de la formación de una red tridimensional interconectada mediante hidrólisis y policondensación de un precursor organometálico <sup>88,89</sup>.

El grosor del revestimiento se puede ajustar mediante la concentración de amonio y la relación del tetraortosilicato (TEOS) con agua. Las superficies de nanopartículas recubiertas con sílice resultan ser hidrofílicas y pueden ser modificadas fácilmente con otro grupos funcionales <sup>23</sup>. En el método Stober, la sílice es formada *in situ* mediante la hidrólisis y condensación de un precursor sol-gel como el TEOS. En la Figura 8 se muestra la estructura de este precursor <sup>83</sup>.



Figura 8.- Estructura de TEOS. Imagen tomada de Sigma Aldrich.com.

Este proceso se divide en 7 pasos importantes: mezclado, fundición, gelificación, envejecimiento, secado, deshidratación y densificación. En la primera etapa, las reacciones de hidrólisis y policondensación comienzan en diferentes sitios donde la mezcla del TEOS y H<sub>2</sub>O ocurre. Cuando suficientes enlaces de Si-O-Si son formados en una región, estos responden cooperativamente como solución coloidal. En la fundición, el sol puede ser medido en molde para la formación del gel. En la tercera etapa, las partículas coloidales y las especies de sílice se unen para convertirse en una red tridimensional. Pasando al envejecimiento, en esta etapa el gel debe mantenerse inmerso en líquido por un cierto periodo de tiempo. Durante el secado, primero el líquido es removido del gel formado; sin embargo, se obtienen dos tipos de gel dependiendo del secado: aerogel para los casos en el que el secado es realizado, a condiciones hipercríticas, obteniéndose un material altamente poroso, mientras que un xerogel es formado para los casos en que el secado se realiza bajo condiciones no críticas,

obteniéndose así un material sólido no poroso. Por otro lado, la deshidratación o estabilización química, es donde los enlaces de la superficie (Si-OH) son eliminados, lo que resulta en un sólido químicamente estable. Finalmente, en la densificación, se calienta el gel a altas temperaturas para que los poros se eliminen y la masa finalmente se convierte en un equivalente de cuarzo fundido o sílice fundida <sup>88,90</sup>.

## 2.6.- Óxidos nanoestructurados

Los elementos metálicos pueden formar una gran variedad de compuestos de óxidos. Estos elementos adquieren geometrías con una estructura electrónica que representa las características de un metal, un semiconductor o un aislante. En el campo de la Nanotecnología, las nanopartículas de óxidos pueden exhibir propiedades físicas y químicas únicas debido a su tamaño limitado y una alta densidad de sitios de superficie. Es de esperarse que el tamaño de partícula influya en dos propiedades importantes de cualquier material. La primera compromete a las características estructurales, como la simetría de la red y los parámetros de la celda; la segunda está relacionada con las propiedades electrónicas del óxido; en cualquier material, la nanoestructura produce los llamados efectos cuánticos, los cuales surgen de la presencia de estados electrónicos similares a átomos. Finalmente, el conjunto de las propiedades estructurales y electrónicas influyen en las propiedades físicas y químicas del material <sup>1</sup>.

En los últimos años, la síntesis en estado sólido de óxidos y nanomateriales ha sido desarrollada hasta los niveles teóricos y tecnológicos más elevados, sin embargo, la preparación específica de nanomateriales a menudo requiere enfoques más especializados para los cuales se han desarrollado nuevos métodos basados en soluciones, los cuales pueden clasificarse en las siguientes categorías: los métodos hidro y solvotermales, métodos asistidas por microondas, métodos sonoquímicos, métodos síntesis de nanomateriales de óxidos con líquidos iónicos y una variedad de métodos sintéticos combinados <sup>10</sup>.

No obstante, estos métodos son mayormente utilizados para sintetizar nanomateriales de óxidos nanoestructurados en 3D, sin embargo, es necesario un método de síntesis el cual sea específico para la síntesis de nanomateriales 2D por estrategias de

recubrimiento de materiales mediante capas. Entre estos métodos sobresale la técnica de depósito por capa atómica.

## 2.6.1.- Depósito por capa atómica (ALD)

La técnica de depósito por capa atómica ALD es una variante de la técnica de depósito de vapor químico "CVD" (Chemical Vapor Deposition). ALD se basa en reacciones sucesivas, autolimitantes y controladas en superficie desde la fase gaseosa, y tiene como finalidad el producir recubrimientos confórmales en sustratos planos o plantillas nanoestructuradas tridimensionales. La principal diferencia con ALD radicada en que cada impulso de precursor se encuentra separado por periodos de purga, lo que da como resultado la saturación de la superficie con una monocapa de ese precursor, brindando a la muestra ventajas como alta uniformidad y conformalidad, además de un control en el crecimiento del recubrimiento a escalas atómicas <sup>91,92</sup>.

El principio de la técnica ALD se basa en alternar reacciones entre, un precursor organometálico y un reactante (agente oxidante), para generar un óxido metálico, sobre la superficie de un material. Por lo tanto, un ciclo de ALD se completa cuando la reacción entre el precursor y el reactante se lleva a cabo en el reactor. Cuando termina un ciclo, se considera que una monocapa crece sobre la superficie del material, así, al repetir este proceso tiene un control preciso sobre el crecimiento del óxido metálico. De forma específica, el ciclo de ALD se esquematiza en los siguientes cuatro pasos (Figura 9):

- 1. Exposición del precursor mediante quimisorción con la superficie del material
- Purga mediante un gas de arrastre inerte para eliminar el resto de precursor en el reactor y compuestos generados.
- 3. Exposición del reactante con el material para la síntesis de la monocapa.
- Purga mediante el gas inerte para remover el exceso de reactantes y subproductos formados en el reactor.

Después de que un ciclo es completado, la superficie vuelve a su estado original y se encuentra preparada para los siguientes "N" ciclos dependiendo del espesor requerido. Este mecanismo da como resultado un crecimiento de capa por capa, proporcionando un control sobre espesor mediante la repetición de los 4 pasos <sup>92</sup>.



Figura 9.- Ilustración esquemática de un ciclo de ALD.

Repitiendo ciclos de ALD se puede lograr una película con el grosor deseado, dependiendo de la cantidad de ciclos, sin embargo, la reacción puede ocurrir en 3 diferentes tipos de quimisorción (Figura 10):

- A. Intercambio de ligandos: la molécula reactiva se divide y uno de los ligando se combina con un grupo de la superficie. Como resultado se libera un compuesto como subproducto de la reacción.
- B. Disociación: la molécula reactiva se disocia en sitios reactivos sobre la superficie.
   De forma similar al intercambio de ligandos, la disociación puede continuar en la superficie, pero no afecta el número de átomos unidos.
- C. Asociación: la molécula reactiva forma un enlace coordinado con un sitio reactivo en la superficie y es quimisorbido sin liberarse ligandos.

Este tipo de mecanismo de crecimiento tiene varias ventajas: control de espesor simple y preciso cambiando el número de ciclos de reacción; conformalidad y uniformidad; control a nivel atómico de la composición de la materia; depósito del material de alta calidad a bajas temperaturas y buena reproducibilidad. Esta técnica favorece el uso de precursores muy reactivos y presenta la capacidad para preparar estructuras multicapa en un proceso continuo <sup>93,94</sup>.



Figura 10.- Se muestra los 3 tipos de quimisorción. Imagen tomada de 93.

La cantidad de materiales accesibles para esta técnica incluye un amplio rango de óxidos, nitruros, sulfuros, calcogenuros y metales que comprenden más de 60 elementos diferentes. Estos óxidos en conjunto con elementos metálicos pueden formar diversos compuestos, los cuales pueden ser utilizados para aplicación en la fabricación de sensores <sup>95</sup>, revestimientos de superficies <sup>96</sup>, tratamiento de aguas <sup>97</sup>, degradación de tintes <sup>98</sup> y como catalizadores <sup>9,99</sup>. El óxido de aluminio ha sido utilizado para estas aplicaciones, sobre todo durante la última década, por lo tanto, es un material atractivo para el recubrimiento de las nanopartículas núcleo-coraza, ya que puede actuar como material inerte y térmicamente estable, que confiere protección o mayor estabilidad química y térmica a un núcleo.

# 2.6.2.- Óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

El óxido de aluminio, o también conocido como alúmina, tiene numerosas aplicaciones las cuales van desde electrónica <sup>100</sup>, biología <sup>101</sup>, medicina <sup>102</sup>, remediación ambiental <sup>103</sup> y hasta en cosméticos <sup>104</sup>.

En el campo de la nanotecnología, la alúmina ha sido utilizada en estos campos de la ciencias debido a las diferentes propiedades que este óxido puede llegar a tener cuando sus dimensiones están en el orden de los nanómetros. Por ejemplo, sus propiedades mecánicas tales como fuerza, soporte y alta resistencia. Además, también se resaltan en este material las excelentes propiedades dieléctricas, el carácter refractario, la alta dureza y su resistencia térmica a la degradación <sup>105</sup>.

Es por ello que con el uso de la técnica ALD y de precursor TMA (trimetilaluminio), es posible sintetizar recubrimientos homogéneos de alúmina, con un espesor controlado. Este tipo de recubrimiento no se limita a la síntesis de materiales 2D, y puede extenderse el recubrimiento de nanopartículas. Así, las nanoestructuras magnéticas tipo núcleocoraza pueden ser recubiertas con alúmina para obtener sistemas magneto controlables con las propiedades de superficie que otorga a este material a nanoescala.

# 2.7.- Plantillas removibles

Muchos materiales se depositan a escalas nanométricas sobres la superficie de otro material, contribuyendo a la forma y tamaño del sistema a formar. A este último se le considera plantilla o molde. No obstante, en algunos trabajos de investigación ha surgido interés de remover dichas plantillas, y por lo tanto, se han desarrollado varias metodologías para lograrlo. Para el caso en que la plantilla se compone principalmente de SiO<sub>2</sub>, para comprender su eliminación, es necesario primero conocer el proceso de grabado. Este proceso está definido por la eliminación parcial o total de la superficie de una capa de forma muy selectiva. Por lo general, se compone de un reactivo, es decir, la molécula o sustancia que se encargará de atacar la superficie del material; y también del producto, es decir, del material o molécula que se obtendrá al finalizar el proceso.

Los principales tipos de grabado son el grabado húmedo y el grabado en seco. El primero involucra el uso de reactivos químicos o agentes de grabado líquidos para eliminar material de una muestra <sup>106</sup>. Por otro lado, está el grabado en seco en el cual principalmente se utiliza plasma o gases de grabados para eliminar cierta cantidad de material. Además, este proceso puede ser dividido en 3 tipos: reacciones químicas (plasma), remoción física (transferencia de momento) y una combinación de ambos tipos <sup>107,108</sup>.

Las ventajas de los procesos de grabado húmedos son el empleo de un equipo más sencillo, velocidades elevadas de grabado y una alta selectividad química, sin embargo, este proceso es por lo general isotrópico, por lo que las sustancias químicas grabadoras tienden a eliminar material por debajo de la superficie. Otra desventaja, consiste en que el grabado húmedo requiere de grandes cantidades de sustancias química, debido a que deben cubrir por completo el material. Por otro lado, los costos de las sustancias químicas y la eliminación de desechos son sumamente altos, lo que también se considera como desventaja <sup>106</sup>.

Al utilizar una concentración controlada de solución grabadora podemos remover la capa de SiO<sub>2</sub> eliminando parcialmente la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además al tener sintetizados nanomateriales, la inmersión de estos en una pequeña cantidad de solución grabadora es viable, por lo tanto, los costos y los desechos de la solución grabadora se ven reducidos en cantidad. Para el grabado en líquido de SiO<sub>2</sub>, entre las soluciones más utilizadas, se encuentra el ácido fluorhídrico (HF) <sup>36</sup> y el hidróxido de sodio (NaOH) concentrado <sup>109</sup>. El NaOH requiere largos periodos para la eliminación completa de la plantilla (24 h), mientras que con HF a bajas concentraciones, tiene la capacidad de eliminar el SiO<sub>2</sub> en lapsos de tiempo cortos. Aunado a lo anterior, el NaOH reacciona con el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la siguiente manera:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$$
<sup>(1)</sup>

De esta manera, se puede inferir que la utilización de HF como solución grabadora es la más viable para la fabricación de la estructura deseada en esta investigación.

## 2.7.1.- Ácido fluorhídrico (HF)

Debido a que en este trabajo se pretende la eliminación de la plantilla de SiO<sub>2</sub> y no del recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el uso de una solución grabadora específica es necesaria para remover la capa interna y no la capa externa. Una de la sustancia más utilizadas para la eliminación de materiales con SiO<sub>2</sub> es el HF diluido.

En el trabajo reportado por Ryu et al., en 2005, se muestra como el espesor de SiO<sub>2</sub> sobre nanoalambres es controlado por inmersión, en disolución acuosa al 0.25% de HF. En dicho trabajo encontraron que el espesor se reduce aproximadamente en 10 nm por cada 20 minutos en inmersión <sup>37</sup>. De forma similar, en el trabajo de Park et al., en 2004, reportaron un proceso de grabado mediante la inmersión de nanotubos recubiertos con silicio en HF. En dicho trabajo, variaron el tiempo de inmersión y la concentración de la solución para eliminar el silicio restante en la muestra, partiendo de una disolución acuosa de 5% de HF por 40 s donde a los nanotubos se les removió aproximadamente un 60% de Si <sup>36</sup>.

El uso de HF como agente grabador para eliminar total o parcialmente la superficie de SiO<sub>2</sub> ha sido bien estudiada, sin embargo, trabajos sobre la inmersión de nanopartículas con SiO<sub>2</sub> son escasos. Por otro lado, la reacción que tiene la alúmina con el HF se lleva a cabo por arriba de 450 grados de temperatura para la formación de fluoruro de aluminio, como se puede ver en la siguiente ecuación química, por lo tanto, la interacción de la alúmina con la solución grabadora, a temperatura ambiente, no se lleva a cabo.

$$Al_2O_3 + HF - \Delta T \rightarrow 2AlF_3 + 3H_2O \tag{2}$$

De esta manera, en este trabajo se planea sintetizar un sistema núcleo-coraza con un recubrimiento adicional de alúmina, tal como se plantea en el capítulo 1 de este escrito.

Por lo tanto, a continuación se describen las generalidades de las técnicas de caracterización para el estudio de este tipo de sistema nanoestructurados.

# 2.8.- Técnicas de caracterización

## 2.8.1.- Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En esta técnica, un haz de electrones enfocados proveniente de un cañón de electrones atraviesa la muestra. El haz se enfoca sobre un área pequeña de la muestra mediante un condensador electromagnético, el cual se encarga de dirigir el haz de electrones en línea recta para irradiar la muestra. Este microscópico electrónico contiene lentes electromagnéticas para controlar la intensidad del haz de electrones, el enfoque y los aumentos <sup>110</sup>.

El haz de electrones atraviesa la muestra y después las lentes electromagnéticas del objetivo, con lo cual se aumenta el tamaño de la imagen. Por último, los electrones son enfocados por las lentes electromagnéticas proyectoras sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica (Figura 11)<sup>110</sup>. Los electrones que atraviesan la muestra pueden dispersarse o retrodispersarse elástica o inelásticamente, o producir diferentes interacciones como señales de rayos X, electrones Auger o luz <sup>111</sup>.

El contraste de la imagen se puede aumentar de forma notoria mediante el empleo de una tinción que absorba electrones y produzca una imagen más oscura en la región teñida. La microscopía electrónica de transmisión tiene una alta resolución y es extremadamente útil para examinar capas distintas de una muestra, así como el tamaño y la morfología de las partículas a escala nanométrica <sup>110</sup>.



*Figura 11.-* Esquema de las partes principales que componen un microscopio de transmisión electrónica. Imagen tomada de <sup>110</sup>.

## 2.8.2.- Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X, (XRD por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*), nos permite obtener información sobre la estructura de un material. Tiene como principio la ley de Bragg, la cual permite deducir las distancias interplanares de los cristales a partir de un ángulo dado al cual se reflejan los rayos X de una determinada longitud de onda,  $\lambda$  <sup>112,113</sup> (Figura 12).



**Figura 12.-** Ley de Bragg, siendo d la separación entre los planos atómicos paralelos,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $\theta$  el ángulo de incidencia. Imagen tomada de http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte\_05\_5.html

La ley de Bragg se puede explicar de la siguiente manera: supongamos que las ondas incidentes se reflejan especularmente en los planos paralelos de los átomos de cristal, de forma que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación. En la reflexión especular, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, por lo tanto, aparecen haces de luz difractados cuando las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos interfieren constructivamente. Se considera la distancia de los planos como *d*. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en los planos adyacentes está dada por  $2d \, sen\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo con el que inciden y reflejan los rayos X. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando las diferencias de trayectos es un número n de la longitud de onda  $\lambda$ , de modo que:

$$2dsen\theta = n\lambda$$
 (3)

La reflexión de la ley de Bragg puede producirse para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ . La difracción de rayos X tienen muchas aplicaciones en el estudio de la materia sólida, a partir de mezclas de polvo mono y policristalino y otras a partir de cristales con menos de un milímetro de diámetro. Pueden realizarse estudios no destructivos de diversos tipos: análisis cualitativo, análisis cuantitativo, de los cuales se puede obtener: el tamaño de cristal, además, podemos analizar cambios de fase y la estructura de la muestra <sup>114</sup>.

#### 2.8.3.- Espectrofotometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La técnica de espectrometría fotoeletrónica de rayos-X, XPS por sus siglas en inglés (X-Ray Fotoelectron Microscopy), se basa en el análisis no destructivo de superficie. Incluye, una de las interacciones fundamentales de los fotones con la materia, el efecto fotoeléctrico. La muestra, almacenada en vacío, es irradiada por un tubo de rayos X, una lámpara de descarga ultravioleta (UV), o un emisor sincrotrón. Esta energía fotónica puede ser absorbida por un electrón en un átomo de la muestra sólida, lo que genera una expulsión de un fotoelectrón con energía cinética E<sub>k</sub>. Esta energía es conservada por el electrón hasta que abandona la muestra sólida siempre y cuando no sufra más colisiones inelásticas dentro del sólido (Figura 13). Después esta energía puede ser medida a una alta precisión por un analizador electrostático <sup>84</sup>. Cada elemento tiene una energía específica, por lo tanto, es necesaria cierta cantidad de energía para poder quitar un electrón de su átomo. Esta técnica nos permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos que se encuentran en un compuesto, además, de los estados químicos asociados. Como la profundidad de escape de la materia condensada se encuentra limitada, el XPS es particularmente utilizado como una herramienta de análisis de superficie <sup>115</sup>.



**Figura 13.-** Principio básico del funcionamiento de la técnica de XPS, donde los rayos X inciden sobre el material dando la energía necesaria para que el electrón salga del átomo como fotoelectrón con una energía cinética  $E_k$ . Imagen tomada de wiki.utep.edu

#### 2.8.4.- Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM por sus siglas en inglés Vibrating Sample Magnetometer), es una de las mejores implementaciones del magnetómetro, ya que, se utiliza para medir el comportamiento magnético de los materiales magnéticos. La Figura 14 muestra un esquema general de un VSM. Este funciona bajo la segunda Ley de inducción de Faraday, la cual dice que un campo magnético cambiante producirá un campo eléctrico. El campo eléctrico es medido y se obtiene información sobre el cambio del campo magnético; el cambio de flujo causado por la muestra magnética en

movimiento causa un voltaje de inducción a través de las terminales de las bobinas de captación, el cual es proporcional a la magnetización de la muestra.

La muestra se mantiene en un campo magnético, si esta es magnética, el campo magnético magnetizará la muestra alineando los dominios magnéticos con el campo. A medida que la muestra se mueve de arriba hacia abajo este campo magnético está cambiando en función del tiempo, y en consecuencia, es detectado por un conjunto de bobinas de captación. El campo magnético causa una corriente eléctrica en las bobinas de captación, siendo la corriente medida proporcional a la magnetización de la muestra. Cuando mayor es la magnetización, mayor es la corriente inducida. <sup>116,117</sup>.



Figura 14.- Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante. Imagen tomada de Researchgate.net

# Capítulo 3.- Metodología experimental

En el presente capítulo se describen los métodos para la síntesis de nanopartículas magnéticas por medio del método de coprecipitación química y el recubrimiento con óxido de silicio por sol-gel. De igual manera se describe el proceso para el recubrimiento con óxidos metálicos mediante ALD y la subsecuente eliminación de la plantilla de óxido de silicio con ácido fluorhídrico (HF). Además, un lote de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> sintetizadas previamente fueron utilizadas como material de prueba para depósitos de óxidos metálicos y posterior eliminación de la plantilla, siguiendo los mismos parámetros de depósito en ALD y de eliminación por método químico.

#### 3.1.- Materiales

Los compuestos utilizados para la síntesis del núcleo magnético, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (97%), CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (98%) y ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (99.5%) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich, mientras que el NaOH (97%) fue obtenido de Karal, el etanol 98.9% se obtuvo de Jalmek y se utilizó agua mili-Q con un resistividad aproximada de 18M $\Omega$ . Para la síntesis de la coraza de SiO<sub>2</sub>, el precursor TEOS (98%) fue obtenido de Sigma-Aldrich y el NaOH (97%) de Karal. El precursor TMA (trimetilaluminio) (98%) fue obtenido de Strem Chemicals y el isopropanol (99.7%) de Sigma-Aldrich. El ácido fluorhídrico grado A.C.S (7664) fue obtenido de Karal; el etanol y el agua destilada se describen en la sección 3.1.1.

#### 3.2.- Preparación de nanopartículas magnéticas núcleo-coraza

Para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se eligió el método de coprecipitación química, para posteriormente ser recubiertas con una coraza de sílice (SiO<sub>2</sub>) a través del método sol-gel. Con este procedimiento se desarrolló un sistema nanoestructurado tipo núcleo-coraza de la forma Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>. Se eligieron los núcleos magnéticos de ferrita de cobalto zinc debido a que es un sistema que presenta propiedades superparamagnéticas y es un material poco estudiado como núcleo magnético con recubrimiento de óxidos metálicos.

#### 3.2.1.- Síntesis de nanopartículas magnéticas (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Para la síntesis de la ferrita de cobalto zinc se siguió el método de coprecipitación química modificado a partir de <sup>69</sup>. Debido a que los resultados obtenidos no fueron los que se esperaban se optó por cambiar algunos parámetros del método para una mejor dispersión y obtener un menor tamaño de partícula. A continuación se describe el proceso realizado:

En tres vasos de precipitado por separado se disolvieron las siguientes disoluciones: FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O a 0.133 M, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a 0.0166 M y ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O a 0.05 M en 27.27 mL de H<sub>2</sub>O desionizada. Las soluciones se mezclaron y se agitaron vigorosamente a 300 rpm en un reactor de vidrio cerrado, durante 60 minutos en baño maría a 90°C, con una rampa de calentamiento de 4°C/min. Cuando el reactor alcanzó los 80°C se adicionaron 18.2 mL de NaOH 3M a una razón de 7.5 mL/min. La solución cambió a un color café obscuro característico del material durante la precipitación. Pasados los 60 min, la solución se dejó en un baño frío y se aplicó decantación magnética. Cuando la solución alcanzó los 25°C se agregaron 100 mL de agua desionizada, de forma lenta mediante pipeteo para no redispersar el precipitado. Se agitó suavemente hasta la homogenización de las fases acuosas y la solución básica, para posteriormente extraer el sobrenadante líquido hasta obtener solo el precipitado. Luego, las nanopartículas fueron lavadas en 40 mL de etanol durante 30 minutos en la sonicadora. Transcurrido dicho tiempo, las nanopartículas se decantaron magnéticamente y se extrajo el sobrenadante hasta obtener solamente el precipitado. Finalmente, las nanopartículas fueron secadas a tratamiento térmico en un horno de vacío (0.1 bar) durante 12 horas a 70°C grados Celsius; las nanopartículas fueron pesadas y almacenadas.

## 3.2.2.- Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>)

Para el recubrimiento de las nanopartículas con óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) se siguió el método sol-gel reportado por <sup>118</sup>, del cual se obtuvieron sistemas homogéneos en cuanto al espesor del recubrimiento.

Del material obtenido, 40 mg de las nanopartículas magnéticas sintetizadas previamente fueron dispersados en una mezcla compuesta por 16.8 mL de agua destilada, 64 mL de etanol y 4 mL de NH₄OH. El pH de la solución se conservó en valores cercanos de 12. Posteriormente, la mezcla fue llevada a una punta ultrasónica (0.5 s/ciclo y 60% de amplitud) durante 30 min a temperatura ambiente. Para iniciar el recubrimiento con SiO<sub>2</sub>, se agregó lentamente 0.4 mL de TEOS en continua agitación mecánica a 300 rpm. Se continúo con la agitación durante 4 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo las nanopartículas núcleo coraza fueron decantadas magnéticamente y el sobrenadante fue extraído hasta obtener solo el precipitado. Luego, las nanopartículas son purificadas repetidamente mediante lavados para remover los restos de sílice; donde se adicionaron 8.2 mL de agua destilada y 32 mL de etanol al reactor. Posteriormente, se sonicó por 30 min, por 3 veces. El producto final fue llevado al horno de vacío (0.1 Bar) a una temperatura de 70°C durante un tiempo de 8 horas. Transcurrido dicho tiempo las nanopartículas tipo núcleo-coraza fueron recuperadas usando un imán, y luego fueron pesadas.

## 3.3.- Depósito de óxidos metálicos

Los recubrimientos con alúmina se llevaron a cabo utilizando el precursor de TMA en un rector Beneq TFS 200, ubicado en el laboratorio de Ingeniería de Superficies en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

#### 3.3.1.- Recubrimiento con alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

De los sistemas de nanopartículas tipo núcleo-coraza (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>) se tomaron 10 mg y se introdujeron en una cápsula para retener los polvos en el reactor Beneq, durante el proceso de recubrimiento. Adicionalmente se colocaron sustratos de Si (100) dentro y fuera de la cápsula para usarlos como material testigo del depósito. La cápsula fue colocada a la entrada de los precursores, a través del reactor para el recubrimiento sobre las nanopartículas con los óxidos metálicos. Los depósitos se realizaron una temperatura de depósito de 150°C, con 200 ciclos de ALD (alrededor 20 a 25 nm), usando 3 pulsos del precursor (TMA) y 3 pulsos de reactante (H<sub>2</sub>O) por ciclo, en donde cada pulso duró 100 ms (Anexo A). Además, al finalizar los 3 pulsos se realizó una purga de 7 segundos. Al terminar el depósito la muestra fue pesada para conocer el porcentaje de pérdida de material por la acción del funcionamiento del sistema de depósito. De igual manera, las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> fueron introducidas al reactor con el mismo procedimiento utilizado para las nanoestructuras magneto-controlables. Después de cada depósito la cápsula es lavada con isopropanol por 10min en ultrasonido.

## 3.4.- Eliminación de la plantilla de SiO<sub>2</sub> mediante ácido fluorhídrico

La eliminación de la plantilla de SiO<sub>2</sub> de las nanoestructuras tipo núcleo-coraza de  $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_3@SiO_2@Al_2O_3$  y de los sistemas de SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue llevada a cabo en tubos falcon (15 mL) con la finalidad de minimizar la pérdida del material al momento de la extracción del exceso ácido fluorhídrico (HF).

## 3.4.1.- Inmersión en ácido fluorhídrico (HF)

La eliminación de la plantilla removible de SiO<sub>2</sub> fue llevada a cabo mediante un proceso de inmersión de la nanoestructura magneto-controlable y nanopartículas núcleo-coraza de SiO<sub>2</sub> en HF (en viales separados), donde se utilizó una concentración de 0.25% de HF en solución, similar a la reportada en el trabajo de Ryu et al, en 2004, para remover 10 nm de SiO<sub>2</sub> por cada 20 min de inmersión.

En un recipiente de plástico se mezclaron 39.9 mL de agua destilada y 0.1 mL de HF (Karal) para preparar la solución de 0.25% de HF. En un tubo falcon, se introdujeron 5 mg de los sistemas de nanopartículas núcleo-coraza de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al2O<sub>3</sub> (o SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 4 mL de la solución previamente preparada; en el momento que la solución entra en contacto con las nanoestructuras esta fue puesta en ultrasonido por 5 min. Pasados 15 min del proceso de inmersión (incluyendo el tiempo de ultrasonido), se aplicó decantación magnética para las nanoestructuras magneto-controlables, sin embargo, para las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utilizó un tiempo de 2h inmersas en HF y 10 min de centrifugación a 13000 rpm, en donde los 10 min están incluidos en el tiempo del tratamiento de inmersión. Luego, las nanoestructuras fueron purificadas mediante 2 lavados con 4 mL de etanol y 5 min en ultrasonido, con la finalidad de eliminar los restos de HF que puedan llegar a tener las nanoestructuras. Finalmente, las nanoestructuras recuperadas fueron llevadas a un horno de vacío (0.1 Bar) a una temperatura de 70°C por 4 h.

## 3.5.- Caracterización de materiales

## 3.5.1.- Microscopía electrónica de transmisión

El tamaño de partícula fue estudiado mediante microscopía electrónica de transmisión "TEM" (Transmission electron microscopy) utilizando un microscopio JEOL<sup>™</sup> JEM 2010 a 200 keV. Las muestras se prepararon en una solución de nanopartículas diluida en alcohol isopropílico y sonicadas durante 10 min, posteriormente se extrajeron 3 gotas las cuales fueron depositadas sobre una rejilla de carbono y cobre (SPI supplies).

## 3.5.2.- Difracción de rayos X

Por medio de XRD se midieron las fases cristalinas de los sistemas sintetizados. La medición fue realizada desde 10 a 80° utilizando radiación Cu Kα de 8.04 KeV emitida por un ánodo de cobre, con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de captura de 0.5 segundos en el equipo Bruker<sup>™</sup> D2 Phaser.

El tamaño de partícula (D<sub>DRX</sub>) se determinó a partir del ancho a media altura (FWHM) del pico cristalino más intenso con orientación cristalográfica (311) aplicando la ecuación de Scherrer para partículas pequeñas <sup>113,119</sup>, dada por:

$$\tau = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde K es una función de la forma de nanopartículas, con valor de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $\beta$  es el ancho del pico a la altura media (FWHM) en radianes y  $\theta$  el ángulo de Bragg.

#### 3.5.3.- Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Se realizaron medidas de espectroscopía por XPS para conocer la composición de las nanopartículas. El rango de medida se realizó para energías comprendidas entre 0 a 1300 eV, utilizando la radiación A1 Kα de 1.48 KeV, emitida por un ánodo de aluminio, con ayuda de un equipo XPS de alta resolución marca SPECS<sup>™</sup>.

## 3.5.4.- Magnetómetro de muestra vibrante

El estudio del comportamiento del ciclo de histéresis del núcleo magnético con y sin recubrimientos fue realizado en el sistema PPMS de Quantum design® en el módulo ACMS en el Centro de Excelencia de Nuevos Materiales (CENM) de la Universidad del Valle-Colombia, y además en el sistema VersaLab free de Quantum design® en el módulo VSM en la empresa Quantum design Inc. pacific center, San Diego. Las medidas magnéticas se realizaron con un campo aplicado de ± 20000 Oe con un paso de 15 Oe a temperatura ambiente (300 K). Además, previo a la medida se realizó un proceso de desmagnetización de las muestras.

# Capítulo 4.- Resultados y discusiones

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos de la síntesis de las nanopartículas de ferrita de cobalto zinc a través del método de coprecipitación química, el recubrimiento de los núcleos magnéticos con óxido de silicio mediante el método sol-gel, el recubrimiento con óxido de aluminio utilizando la técnica de ALD y la subsecuente eliminación de la plantilla. Además, se muestran los resultados obtenidos de la inmersión de nanopartículas de óxido de silicio en HF con y sin recubrimiento de óxido de aluminio. Las nanopartículas magnéticas fueron analizadas a través de diferentes métodos de caracterización como XRD, TEM, XPS y VSM. Por otro lado, las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> solo se caracterizaron por TEM.

## 4.1.- Estudio sobre nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

Para realizar la inmersión de las nanopartículas tipo núcleo-coraza en ácido fluorhídrico, se hizo un estudio previo sobre nanopartículas de óxido de silicio, las cuales fueron inmersas en ácido fluorhídrico durante dos horas. Posteriormente se repitió el proceso de inmersión con nanopartículas de óxido de silicio recubiertas con óxido de aluminio, con la finalidad de obtener un tiempo de inmersión óptimo para las nanopartículas núcleo-coraza magneto-controlables. Además, se realizó una distribución de tamaños para las partículas que fueron tratadas mediante de ácido fluorhídrico.

## 4.1.1.- Microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

La microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de óxido de silicio muestra imágenes de alta resolución de nanopartículas con tamaños aproximados de 200 nm de diámetro, las cuales se pueden observar en la Figura 15.

Estas nanopartículas son excelentes plantillas para el crecimiento de películas delgadas de óxidos metálicos sobre su superficie dado a su forma esférica y a que se presentan en forma de partículas individuales y no como aglomerados.



**Figura 15.- a) y b)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con tamaños aproximados a los 200 nm.

Dado que estas nanopartículas presentan tamaños en el rango de los 200 nm, se procedió a sintetizar partículas con tamaños menores a los 100 nm, recortando el tiempo agitación del método sol-gel, con la finalidad de comparar el efecto del tamaño de nanopartícula con respecto a la taza de depósito del óxido metálico.

# 4.1.1.1.- Tratamiento con HF

La microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas de óxido de silicio después de un tratamiento de grabado en líquido con ácido fluorhídrico durante dos horas. Las imágenes de alta resolución muestran nanopartículas con tamaños aproximados que oscilan entre los 170 y 180 nm. Las cuales pueden ser observadas en la Figura 16.



**Figura 16.- a), b) y c)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la partículas de SiO<sub>2</sub> después del tratamiento de ácido fluorhídrico durante 2 h, las cuales presentan tamaños de nanopartícula de 170 a 180 nm. La imagen **a)** en conjunto con otras imágenes (imágenes no mostradas) se utilizaron para la construcción de un histograma de la distribución de tamaños.

Los histogramas de los tamaños de las nanopartículas óxido de silicio después de realizar el tratamiento en ácido fluorhídrico se muestran en la Figura 17, donde podemos observar partículas en el rango de 130 a 200 nm, en el cual predomina el rango de 170 a 180 nm.

El HF como agente grabador, a la concentración preparada como se especifica en el capítulo 3, eliminó de 30 a 40 nm de óxido silicio en las nanopartículas, sin embargo, no es posible inferir que fue lo único que el HF eliminó, dado que en las imágenes de TEM se puede observar cómo las nanopartículas presentan cierta porosidad, por lo tanto, podemos suponer la formación de partículas huecas.

Con base en estos resultados, se fijó un tiempo de inmersión de 15 minutos para las nanopartículas magnéticas núcleo-coraza, con el objetivo de lograr un tamaño aproximado de 60 nm de diámetro en las nanoestructuras magneto-controlables.



**Figura 17.-** *Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de nanopartículas de óxido de silicio.* 

## 4.1.2.- Microscopía electrónica de transmisión de los sistemas de SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las imágenes de alta resolución de la microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de óxido de silicio recubiertas con óxidos de aluminio muestran nanopartículas con tamaños aproximados a los 210 nm con un recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 11 nm de espesor, aproximadamente. Las cuales pueden ser observadas en la Figura 18.



**Figura 18.- a)** Imagen de microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de SiO<sub>2</sub> recubiertas con  $Al_2O_3$  con tamaños aproximados a los 210 nm. **b)** recubrimiento de  $Al_2O_3$  con 11 nm de espesor.

El recubrimiento con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la plantilla de SiO<sub>2</sub> es difícil de visualizar dado que el aluminio y silicio presentan densidades parecidas, por lo tanto, para trabajo a futuro se propone la utilización de otros óxidos metálicos, como el óxido de zinc (ZnO) o el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), facilitando la visualización de la película delgada sobre la superficie de la nanopartícula de SiO<sub>2</sub>.

## 4.1.2.1.- Tratamiento con HF

La microscopía electrónica de transmisión muestra las nanopartículas de óxido de silicio recubiertas con óxido de aluminio, y a las que posteriormente se les aplicó un tratamiento de grabado en líquido con HF durante dos horas. Las imágenes de alta resolución muestran nanopartículas con tamaños aproximados que oscilan entre los 160 y 190 nm. Las cuales pueden ser observadas en la Figura 19. Podemos observar nanopartículas que siguen conservando la forma esférica, como se muestra en la imagen a), lo cual es un indicativo de la protección de la nanopartícula con la película delgada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los histogramas de los tamaños de las nanopartículas de óxido de silicio recubiertas con óxido de aluminio después del tratamiento en HF se muestran en la Figura 20, donde podemos observar partículas que oscilan en el rango de 130 a 210 nm donde predominan partículas con tamaño en el rango de 160 a 190 nm.



**Figura 19.- a), b) y c)** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión para la partículas de SiO<sub>2</sub> recubiertas con  $Al_2O_3$  después del tratamiento de ácido fluorhídrico durante 2 h, las cuales presentan tamaños de nanopartícula de 160 a 190 nm. La imagen **a)** se utilizó para la construcción de los histogramas de la distribución de tamaño.



*Figura 20.-* Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de nanopartículas de óxido de silicio recubiertas con óxido de aluminio.

Los histogramas muestran un rango amplio en la distribución de tamaños. En comparación con los histogramas del apartado anterior, se puede observar que el recubrimiento de óxido de aluminio sirvió como protección de las nanopartículas SiO<sub>2</sub> dando como resultado nanopartículas con un diámetro mayor. Por lo tanto, aunque no se puede apreciar el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de forma concreta en las imágenes de TEM, haciendo este procedimiento se concluye que si es posible recubrir nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con óxidos metálicos a través de la técnica ALD.

## 4.2.- Síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas magnéticas de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por el método de coprecipitación química a partir del protocolo establecido por López et al., 2012, el cual consiste en la precipitación química de la solución de sales de hierro en un medio alcalino, las cuales se secaron al vacío a una temperatura de 70°C por un tiempo de 12 horas, con la finalidad de obtener nanopartículas con características superparamagnéticas.

#### 4.2.1.- Caracterización Morfológica

La microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto-zinc, pueden ser observadas en la Figura 21. **a)** y **b)** muestran imágenes panorámicas de nanopartículas aglomeradas entre sí, dadas las fuerzas de atracción magnéticas y eléctricas entre ellas; **c)** y **b)** muestran un tamaño aproximado que oscila entre los 8 y 12 nm. Aunque las nanopartículas tienen tamaños menores a los 15 nm, no se puede observar homogeneidad en la morfología de la partícula.

Los histogramas de los tamaños de las nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc se muestran en la Figura 22, en el cual podemos observar tamaños aproximados de partículas que oscilan entre los 6 y 14 nm donde predominan las partículas con un tamaño en el rango de los 9 a 11 nm. Sin embargo, podemos observar como el tamaño predominante, arrojado por el histograma, es de 9 nm.

Comparando los resultados obtenidos en el difractograma, las imágenes de TEM y los histogramas, se obtuvieron nanopartículas con un diámetro menor que un valor crítico de partícula, dando lugar a la formación de monodominios magnéticos. Se obtuvieron nanopartículas por debajo de los 14 nm, con mayor distribución en los 9 nm, indicativo de que la nanopartícula de ferrita de cobalto-zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) es un material que presenta propiedades con una tendencia al comportamiento superparamagnético.



**Figura 21.- a) y b)** Imágenes panorámicas de microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc, c) y d) nanopartículas con tamaños aproximados que oscilan entre los 8 y los 12 nanómetros. Las figuras b) y c) se utilizaron para la construcción de los histogramas de la distribución de tamaños.



*Figura 22.-* Histograma de la distribución de tamaños para los diámetros de las nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc

#### 4.2.2.- Caracterización estructural

La caracterización por difracción de rayos X para las nanopartículas de ferrita de cobaltozinc se observa en la Figura 23. En el difractograma para estas muestras se pueden observar picos característicos de un compuesto de óxido de hierro con una estructura tipo espinela para la orientación cristalina (311). Se utilizaron las fichas de la ferrita de zinc (ICSD 98-007-2027) y de la ferrita de cobalto (ICSD 98-016-6200) para comparar los picos obtenidos de la ferrita de cobalto-zinc. Tras hacer un análisis del tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer arrojó un tamaño de 7.72 nm. Cabe mencionar que se pueden apreciar dos picos en  $2\theta = 32^\circ$  y  $2\theta = 47^\circ$ , los cuales no concuerdan con la fichas cristalográficas de la ferrita de zinc y de la ferrita de cobalto. Por lo tanto, estos picos están relacionados con una impureza en la fase cristalina asociada al sodio, como se describe en el trabajo de López et al. 2010.



**Figura 23.-** Difractograma de rayos X para las nanopartículas magnéticas de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ficha cristalográfica de la ferrita de zinc (ICSD 98-007-202) y ficha bibliográfica de ferrita de cobalto (98-016-6200).

#### 4.2.3.- Composición química

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X muestra un espectro XPS para los elementos presentes en las nanopartículas magnéticas. La Figura 24a muestra el espectro general de XPS, además, las ventanas de energía emitidas por los elementos que la componen la ferrita de cobalto zinc se muestran la Figura 24.**b**, 24.**c**, 24.**d** y 24.**e**. Se puede, observar en el XPS resultante un pico de Na, correspondiente al NaOH utilizado durante de la síntesis de las partículas magnéticas, lo que es un indicativo de la falta de purificación de las partículas magnéticas, por lo tanto, se propone aumentar el número de lavados con etanol así como el tiempo de ultrasonido. Además, se calculó el porcentaje de cada uno de los elementos presentes en la partícula excluyendo el Na, C y O ambiental como puede ser observado en la Figura 24.**a**. Los porcentajes sugieren la fórmula para esta partícula magnética (Co<sub>0.29</sub>Zn<sub>0.76</sub>Fe<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>), la cual, se aproximada a la partícula sintetizada por López, 2010.

## 4.2.4.- Caracterización magnética

El magnetómetro de muestra vibrante arrojó una curva de histéresis para la ferrita de cobalto-zinc (Figura 25), en donde se puede observar una tendencia al comportamiento superparamagnético. Lo anterior debido a la existencia de un campo coercitivo del orden de  $H_c = (13 \pm 0.5)$  Oe a temperatura ambiente, en comparación con el campo externo aplicado de 20000 Oe. Por lo tanto, estas se consideran como partículas monodominio. Por otro lado, se observa que este material alcanza una saturación casi completa al llegar al máximo del campo aplicado. Además, podemos observar una magnetización de saturación a 2T de 2.48 emu/g, un valor pequeño cuando se compara con el reportado en el trabajo de <sup>120</sup>



**Figura 24.-** XPS generado a partir de la emisión de rayos X de nanopartículas magnética de fórmula química  $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4$ , en la Figura 23 **a**) se observa los elementos de Co, Zn, Fe, O, C y Na, mientras que en **b**), **c**), **d**) y **e**) se muestran solo las ventanas de zinc, cobalto, hierro y oxígeno, respectivamente.



**Figura 25.-** Curva de histéresis de la ferrita de cobalto zinc (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) donde se observa un campo coercitivo casi nulo y una saturación magnética al llegar al límite del campo externo aplicado.

# 4.3.- Síntesis de nanopartículas núcleo-coraza de ferrita de cobalto-zinc recubiertas con óxido de silicio (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>)

Los resultados obtenidos de la síntesis del recubrimiento con óxido de silicio por el método sol-gel sobre las nanopartículas magnéticas, a partir del método Hi Kieu et al, 2016, se exponen a continuación. Este método consiste en la formación de una solución coloidal a temperatura ambiente, el precursor de SiO<sub>2</sub> se agrega a la solución cuando esta alcanza un pH básico, mediante la adición de hidróxido de amonio. La solución se agitó durante 4 h a 300 rpm, se extrajo el sobrenadante y finalmente el precipitado se secó al vacío con una temperatura de 70°C por un tiempo de 8 h.

#### 4.3.1.- Caracterización morfológica

La microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas núcleo coraza se observa en la Figura 26. En las imágenes de alta resolución (Fig. 26 **a-c**) se muestran recubrimientos o encapsulaciones formando sistemas homogéneos de óxido de silicio con un espesor aproximado de los 35 nm. Algunas nanopartículas formadas no

presentan uniformidad (Figura 26.**d**) o presentan una morfología y dispersión de tamaño diferente a la mayoría de las analizadas en este trabajo. Lo anterior se puede atribuir a que algunas variables del proceso sol-gel para la síntesis de SiO<sub>2</sub> no fueron ajustadas a su valor óptimo (tiempo de agitación, concentración de reactivos, etc.).

Otro factor para tener en cuenta es que la inclusión "in situ" de núcleos magnéticos en el proceso de síntesis de SiO<sub>2</sub>, es un proceso estocástico, pero depende significativamente de factores como la concentración de partículas a encapsular, su agregación o aglomeración, la cinética de reacción. Todo lo anterior incide directamente sobre la probabilidad de colisión de partículas magnéticas con el SiO<sub>2</sub>.

En adición, es importante resaltar que las muestras aisladas para su análisis en microscopía TEM son aquellas que dentro de un lote de muestra, responden al campo magnético externo aplicado. Esto quiere decir que durante el proceso de síntesis de SiO<sub>2</sub> en presencia de los núcleos magnéticos, cabe la posibilidad de que se forme el sistema núcleo-coraza con el SiO<sub>2</sub> encapsulando al núcleo, como también de que se formen nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y de que algunos núcleos magnéticos permanezcan sin encapsular en el medio de reacción. Por consiguiente, todas las partículas que tengan incluido el componente magnético en el lote sintetizado, independiente de su morfología, tamaño o composición, por el método de separación utilizado en este proyecto, tiene la probabilidad de ser visualizadas o analizadas por las técnicas de caracterización elegidas. Por lo tanto, se considera un área de oportunidad que en futuros trabajos se propongan procesos de separación más específicos que permitan obtener las nanopartículas tipo núcleo-coraza con morfología o tamaños seleccionados o deseados.

Considerando que el proceso de síntesis deja abierta la posibilidad de que los núcleos magnéticos no sean embebidos en la matriz de SiO<sub>2</sub>, se resalta que en la Figura 26 no se presenta en este caso. Esto se considera como un indicio de que el rendimiento de recubrimiento o encapsulación de núcleos fue alto.

Por otro lado, se observa que aunque se obtuvo un recubrimiento homogéneo sobre la mayoría de las nanopartículas magnéticas, en la Figura 26 se observa que, de manera general, el recubrimiento con SiO<sub>2</sub> creció de manera aglomerada y, en consecuencia, condujo a la formación de sistemas núcleo-coraza compuestos de múltiples estructuras
aparentemente esférica, unidas entre sí. Aunque con estos resultado se observa que la separación de los núcleos magnéticos es efectiva con SiO<sub>2</sub>, y esto evita su aglomeración y mejora su estabilidad química; es deseable, para aplicaciones en las que se quiere aumentar el área superficial del material propuesto, que las nanopartículas núcleo-coraza no presenten aglomeración. Por tal motivo, como el área de oportunidad de este trabajo deja abierta la posibilidad de que en una investigación a corto plazo, se proponga un tratamiento químico para desprender estas estructuras aglomeradas, con la finalidad de tener partículas individuales, que a su vez, faciliten el análisis microscópico y también su posterior recubrimiento con técnicas como ALD.

Los histogramas de los tamaños de los espesores de SiO<sub>2</sub> presente en las nanopartículas núcleo-coraza se muestran en la Figura 27. Estos fueron estimados del procesamiento detallado de las micrografías TEM realizadas sobre un total de 15 análisis efectuados (resultados no mostrados) sobre diferentes lotes de nanopartículas núcleo-coraza sintetizados. Se determinaron tamaños de espesor aproximados de recubrimiento que oscilan entre los 30 y 40 nm, donde predominan, por su mayor contribución sobre este rango, los valores específicos de 33 y 35 nm.

Cabe resaltar que la medición se hizo considerando la distancia determinada desde el borde del sistema núcleo-coraza, el cual se constituye de SiO<sub>2</sub>, hasta la zona en donde se encuentran embebidos los núcleos magnéticos. Considerando estos parámetros de medición, así como los resultados determinados del espesor de SiO<sub>2</sub> y la aproximación de que los sistemas núcleo-coraza se componen de esfera aglomeradas; se estima que el tamaño de cada nanopartícula, sin aglomeración, correspondía a un diámetro aproximadamente de 75 nm.



**Figura 26.-** Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas núcleo-coraza. **a**), **b**) y **c**) recubrimientos sobre las nanopartículas magnéticas con un espesor homogéneo aproximado de 35 nm, **d**) recubrimiento sobre nanopartículas magnéticas con un espesor no homogéneo aproximado de 2 nm.

La distribución en el histograma de la Figura 27 proporciona información sobre el recubrimiento de los núcleos magnéticos con SiO<sub>2</sub>. Efectivamente, estos resultados correlacionan con los mostrados en las micrografías de la Figura 26 (**a-c**). Así mismo, la micrografía de la Figura 26.**d**, también correlaciona con los factores que influyen en la variación de tamaño, espesor y morfología, dentro del rango determinado en el histograma (Figura 27). Esto se comprende al tener en cuenta que en dicha micrografía de la partícula, difiere de las otras muestras obtenidas, y por lo tanto, contribuye con espesores menores, comparados con las demás muestras o las diferentes áreas de la misma muestra analizadas con TEM.



*Figura 27.- Histograma de distribución de tamaños para los espesores de recubrimiento con óxido de silicio sobre la ferrita de cobalto-zinc.* 

### 4.3.2.- Caracterización estructural

La caracterización por XRD para las nanopartículas de ferrita de cobalto-zinc recubiertas con óxido de silicio se observan en la Figura 28. El patrón de difracción es característico de un compuesto de óxido de hierro con estructura cúbica espinela. El cual se comparó con la fichas cristalográficas pasadas. Después de hacer el análisis del tamaño de cristal, la ecuación de Scherrer arrojó un valor de 8.87 nm. Por otro lado, se observa como la señal de la fase cristalina impurificada con Na en el ángulo  $2\theta = 32^{\circ}$  ya no es encuentra presente. En cambio, la señal en el ángulo  $2\theta = 47^{\circ}$  permanece pero con una menor intensidad. Cabe mencionar, que la intensidad y definición de los picos (220), (311), (222), (400), (511) y (440) disminuyeron en gran medida, lo cual puede atribuirse al efecto que tiene el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> sobre los núcleos magnéticos de ferrita de Co-Zn.



Figura 28.- Difractograma de rayos X para las nanopartículas núcleo-coraza Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>

### 4.3.3.- Composición química

La espectroscopía XPS se utilizó para determinar cualitativamente los elementos presentes en las nanopartículas núcleo-coraza. La Figura 29.**a** muestra el espectro XPS de baja resolución. En este se observa la presencia aún de señales correspondiente a los elementos de Zn, Fe, Co, O y Si (con energía en 1025, 720, 785, 99 y 110 eV respectivamente), que corresponden a la presencia de la ferrita de Co-Zn. Sin embargo, la señal característica del elemento O se incrementa, comparada con el XPS de la ferrita sin recubrir (Figura 24). En adición, la señal correspondiente a Si aparece esta vez en el espectro, lo que indica que después de efectuado el proceso de encapsulación con SiO<sub>2</sub>, los elementos de Si y O son predominantes en la superficie del material. La relación entre la intensidad de Si:O en un rango superior a 1:2, también confirma la formación de SiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, la razón por la que aparecen las señales de la ferrita Co-Zn en el espectro XPS, aun cuando el recubrimiento promedio determinado de la capa de SiO<sub>2</sub> supera los 10 nm, se atribuye a la porosidad característica del SiO<sub>2</sub> y también a los productos cuyo recubrimiento no se formó de manera homogénea, dejando más expuesta sobre la superficie el núcleo magnético. En el espectro XPS de baja de resolución para el sistema núcleo-coraza la señal proveniente de Na, comparando los resultados XPS para la ferrita

Co-Zn (Figura 24), ya no se encuentra presente. Se puede atribuir que la señal de Na fue ocluida con el recubrimiento de SiO<sub>2</sub>.

En la Figura 29.**b-e** se encuentran los espectros XPS de alta resolución, en donde se muestran las señales correspondientes a los elementos de Zn, Co, Fe y Si presentes en la muestra. Cabe resaltar que la señal de Co presenta una intensidad muy baja comparada con la obtenida para la ferrita sin recubrir. Esto se debe a que Co es el elemento del compuesto con menor proporción, por ello, después de recubrir el núcleo magnético con SiO<sub>2</sub>, su señal deja de ser apreciable.

### 4.3.4.- Caracterización magnética

El magnetómetro de muestra vibrante arrojó una curva de histéresis para la nanopartícula magnética núcleo-coraza (Figura 30), en donde se pude observar una tendencia del comportamiento superparamagnético debido a la existencia de un campo coercitivo casi nulo del orden de  $H_c=(15 \pm 1)$  Oe a temperatura ambiente, en comparación con el campo magnético externo aplicado de 2T. El incremento del tamaño de la partícula, dado el recubrimiento del núcleo con SiO<sub>2</sub>, aumentó el campo coercitivo de la partícula, aumentó la magnetización, sin embargo, disminuyó la saturación del material haciendo que alcanzara una saturación completa por debajo de los 7500 Oe y se obtuvo una magnetización a 2T de 2.71 emu/g. Un valor significativamente menor al obtenido por <sup>120</sup> de 15.69 Am<sup>2</sup>/Kg para el material con fórmula Co<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 29.-** XPS generado a partir de la emisión de rayos X de nanopartículas núcleo-coraza magneto controlables de fórmula química  $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4@SiO_2$ ; en la Figura 29 **a**) se observa los elementos de Co, Zn, Fe, O, C y Si; mientras que en **b**), **c**), **d**) y **e**) se muestran solo las ventanas de zinc, cobalto, hierro y silicio respectivamente.



*Figura 30.-* Curva de histéresis de la nanopartículas núcleo-coraza donde se observa un campo coercitivo casi nulo y una saturación completa al llegar a los 7500 Oe aproximadamente.

# 4.4.- Síntesis de nanoestructuras de ferrita de cobalto-zinc con óxido de aluminio (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A continuación, se exponen los resultados obtenidos del recubrimiento de la nanopartícula magnética núcleo-coraza Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usando la ALD. Una cantidad determinada de las nanopartículas núcleo-coraza son introducidas al reactor mediante el uso de un cápsula especial para polvos. La muestra es sometida a reacciones repetitivas alternando el precursor de aluminio (TMA) y el agente oxidante (H<sub>2</sub>O).

### 4.4.1.- Caracterización morfológica

Las imágenes TEM para las nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan en la Figura 31. En las imágenes de alta resolución (Fig. 31. **b-d**) se muestra el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las nanopartículas núcleo-coraza, sin embargo, al tener aglomerados de nanopartículas en lugar de nanopartículas individuales, el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se depositó sobre toda la superficie del sistema formado por varias nanoestructuras. Por este motivo, se dificulta determinar un espesor general de película

delgada sobre las nanoestructuras núcleo-coraza. No obstante, la medida de elipsometría del sustrato de silicio, dentro de la cápsula, arrojó un valor de 16 nm para el depósito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual es un indicativo de la cantidad depositada sobre la nanopartículas núcleo-coraza. En adición, debido a que, el aluminio y el silicio tienen densidades similares, limita la diferenciación entre el contraste que estos elementos generan en la microscopía TEM. En la imagen 31.**a** se puede observar sistemas en los cuales sistemas de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> no se encuentran recubiertos con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por lo tanto, se deben realizar una curva de calibración sobre la taza de depósito del óxido metálico cuando se utiliza la cápsula para recubrir polvos con la finalidad de obtener un recubrimiento homogéneo sobre estos.



**Figura 31.-** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de las nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 4.4.2.- Caracterización estructural

La difracción de rayos X para las nanoestructuras magnéticas núcleo-doble coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan en la Figura 32. El patrón de difracción es característico de un compuesto de óxido de hierro, sin embargo, aunque podemos observar el pico característico (311) de la estructura espinela, el pico (222) ya no aparece en el difractograma, puede que la contribución del óxido de aluminio al difractograma está generando este fenómeno. El análisis de tamaño de cristal con la ecuación de Scherrer arrojó un tamaño de 8.7 nm. De igual manera que en el difractograma de la Figura 28, la intensidad y definición de los picos disminuye haciendo más difícil la apreciación de las señales características para un óxido de hierro, lo cual puede deberse al efecto de oclusión generada por el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.



**Figura 32.-** Difractograma de rayos X de las nanopartículas núcleo-coraza de  $C_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4@SiO_2@Al_2O_3$ .

### 4.4.3.- Composición química

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X muestra un espectro XPS para los elementos presentes en las nanopartículas núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La Figura 33.**a** muestra el espectro XPS de baja resolución. En este se puede observar que las señales características de los núcleos de la ferrita de Co-Zn ya no son observables o su intensidad es muy baja. En contraste, las señales correspondientes a los elementos O y Si están presentes en la muestra, lo que indica que el material SiO<sub>2</sub> aún es detectado por esta técnica después del recubrimiento con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ALD. En congruencia con los resultando TEM mostrados en la Figura 31, la posibilidad de que el recubrimiento ALD sobre el sistema núcleo-coraza no haya sido homogéneo, también puede ocasionar que se sigan observando señales de Si y O. No obstante, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un material que se caracteriza por ser poroso, lo cual también ocasiona que superen los límites de detección de XPS (10 nm), con relación a la profundidad del material, y conlleva a que el material que se encuentra debajo del recubrimiento siga siendo observado.

Se resalta que la intensidad del elemento O aumenta, y se observa la señal de Al a 76.5 eV. Esto evidencía que la superficie del material se compone de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la Figura 33. **b-c** se encuentran las ventanas de alta resolución emitidas por elementos que componen el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El porcentaje de Al y O se determinó despreciando la contribución de oxígeno del SiO<sub>2</sub> obteniéndose una relación aproximada de 1.88:3.11, lo que confirma la presencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el recubrimiento parcial de la muestra, y comprueba que el depósito de ALD se efectuó sobre la muestra en polvo. En estos resultados no se presentan las ventanas de alta resolución de alta resolución de las señales correspondientes a Co, Zn y Fe, debido a su baja o nula intensidad.

### 4.4.4.- Caracterización magnética

El magnetómetro de muestra vibrante arroja una curva de histéresis para las nanopartículas magnéticas núcleo-coraza recubiertas con óxido de aluminio, donde se observa la tendencia hacia el comportamiento superparamagnético al presentarse un campo coercitivo casi nulo del orden de  $H_c=(16 \pm 1)$  Oe a temperatura ambiente, en relación con el campo magnético externo aplicado (figura 34). Además, no se observa

una saturación completa en el material, lo cual puede deberse al recubrimiento con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las nanopartículas núcleo-coraza. Sin embargo, se observa una saturación parcial al llegar a los 20000 Oe, con una magnetización a 2T de 15 emu/g. La contribución del recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las nanopartículas magnéticas núcleo-coraza, siendo este no homogéneo, aumentó la magnetización notablemente en comparación con las curvas de histéresis anteriores, obteniendo como resultado que la nanopartícula no alcanzara la saturación dentro del rango de los 2T.



**Figura 33.-** XPS generado a partir de la emisión de rayos X de nanopartículas núcleo-coraza recubiertos con óxido de aluminio de fórmula química  $Co_{0.25}Zn_{0.75}Fe_2O_4@SiO_2@Al_2O_3$ , en la Figura 33 **a**) se observa los elementos de Si, Al, O y C, mientras que en **b**) y **c**) se muestran solo las ventanas de silicio y aluminio, respectivamente.



*Figura 34.-* Curva de histéresis de las nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con  $Al_2O_3$  donde se observa un campo coercitivo casi nulo y no se observa una saturación del material.

## 4.5.-Inmersión en ácido fluorhídrico de la ferrita de cobalto-zinc recubierta con óxido de aluminio (Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Los resultados obtenidos de la inmersión de las nanoestructuras de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> con depósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ácido fluorhídrico (HF) se muestran a continuación. De los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 mg son inmersos en 4ml de HF durante 15 minutos y posteriormente purificadas con lavados en etanol. Como la cantidad obtenida de material es muy poca tras la inmersión en ácido fluorhídrico, las técnicas de caracterización XPS y XRD no se llevaron a cabo.

### 4.5.1.- Caracterización morfológica

La microscopía electrónica de transmisión para las nanopartículas núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fueron inmersas en HF se observan en la Figura 35. En las Figuras 35 **a-c** se observa que el HF afectó la morfología y el tamaño de las nanopartículas núcleo-coraza. En las micrografías de la Figura 35 **d-f** se observa como los sistemas aparentemente pierden todo el recubrimiento conformado por SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Asumiendo que el recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de unos pocos nanómetros, se observa que el tratamiento con HF condujo al colapso del sistema nanoestructurado al intentar eliminar la plantilla de SiO<sub>2</sub>. Cabe resaltar que el tratamiento con HF para las nanopartículas SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sin embeber los núcleos magnéticos) no arrojaron el colapso del sistema (ver Figura 19), y en contraste, mantuvieron la forma esférica de las nanoestructuras bajo las mismas condiciones de reacción de grabado. Por consiguiente, la destrucción o eliminación de las capas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los sistemas magnéticos es atribuida a la baja uniformidad de las nanopartículas, ocasionada por las aglomeraciones obtenidas en los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>.

Así, aunque el recubrimiento con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por la técnica de ALD es de carácter conformal, el bajo espesor de la película depositada sobre los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> aglomerados, no presenta la suficiente fuerza mecánica para sostener el sistema nanoestructurado una vez es retirada la plantilla entre dos partículas adyacentes. En consecuencia, esto conduce al rompimiento de la coraza externa y a la liberación de los núcleos magnéticos para ser dispersados en la solución acuosa que contiene el HF. En seguida, debido a que el material que se recupera de esta solución para su posterior análisis es aquel que corresponde al campo magnético externo, las nanopartículas liberadas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son recuperadas, el SiO<sub>2</sub> es eliminado por su transformación en SiF<sub>4</sub> y permanece en disolución acuosa, mientras que las corazas fragmentadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se quedan dispersas en el medio. Es por ello que después del tratamiento de grabado sólo se observan nanopartículas de Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o fragmentos de estos materiales (Figura 35).



**Figura 35.-** Esquema del proceso de grabado químico con HF, **a**) Sistemas núcleo-coraza recubiertos con  $Al_2O_3$  más HF en un recipiente plástico, **b**) reacción del HF con el SiO<sub>2</sub> provocando el rompimiento de la coraza de  $Al_2O_3$ , **c**) extracción magnética de los núcleos, dejando atrás la coraza de  $Al_2O_3$  y el compuesto SiF<sub>4</sub>.

Dado que no se recuperó una cantidad substancial del material postratamiento con HF, la caracterización por las técnicas XPS y XRD se limitó. No obstante, esto abre una oportunidad a generar una propuesta de investigación en la que se compruebe el mecanismo por el cual la estructura de los sistemas núcleo-coraza colapsan después del tratamiento de grabado, su composición de todos los componentes recuperados por XPS y XRD, se optimice el proceso para evitar la aglomeración de las partículas después del recubrimiento con SiO<sub>2</sub>, y/o se estudie la dependencia del espesor de la película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para generar recubrimientos con el espesor suficiente que permite mantener la integridad del sistema nanoestructurado al eliminar el SiO<sub>2</sub>.



*Figura 36.-* Imágenes de microscopía eletrónica de tranmisión de la nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con  $Al_2O_3$  después de la inmersión en HF.

### 4.5.2.- Caracterización magnética

El magnetómetro de muestra vibrante arrojó una curva de histéresis para las nanopartículas magnéticas núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inmersas en HF donde se observa la misma tendencia a un comportamiento superparamagnético al presentar un campo coercitivo casi nulo a temperatura ambiente (Figura 36). Por otro lado, se muestra cómo esta nanoestructura no presenta saturación magnética alguna dentro del rango del campo magnético aplicado.

El colapso de las corazas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permitió el paso del HF hacia los núcleos magnéticos lo que ocasionó un cambio en los núcleos magnéticos al reaccionar con este ácido o variar el pH inicial del sistema, dando como resultado la saturación magnética. Sin embargo, la tendencia del material al fenómeno del superparamagnetismo permanece en la gráfica. Como trabajo a futuro, la medición de la curva de histéresis deberá aplicarse en un rango más amplio del campo externo aplicado con la finalidad de conocer el valor de saturación magnética para cada una de las muestras presentes.



**Figura 37.-** Curva de histéresis de las nanoestructuras núcleo-coraza recubiertas con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tratadas con HF donde se observa un campo coercitivo casi nulo. Además, no se observa una saturación del material.

Este material fue diseñado y sintetizado con la prospectiva de ser potencialmente utilizado para la extracción magnética de ácidos nucleicos. Estos materiales aprovechan las propiedades magnéticas de los núcleos para ser extraídos por aplicación con campos magnéticos externos, y aprovechan su superficie para establecer uniones físicas con moléculas biológicas. La coraza además, impide la aglomeración de los núcleos, y se reduce simultáneamente su inestabilidad química.

## **Capítulo 5.- Conclusiones**

- Se sintetizaron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> huecas con tamaños aproximados a los 180 nm.
- Se sintetizaron nanopartículas magnéticas (Co<sub>0.29</sub>Zn<sub>0.76</sub>Fe<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>) con un tamaño predominante de los 9 nm calculado a través de histogramas y la ecuación de Scherrer. Además, las partículas presentan una tendencia al comportamiento superparamagnético al tener un campo coercitivo casi nulo, con una magnetización de saturación de 2.48 emu/g dentro de un campo externo aplicado de 2T.
- Se logró sintetizar sistemas de la forma Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, en donde se obtuvo un recubrimiento de SiO<sub>2</sub> aproximado de 35 nm de espesor mayormente homogéneo sobre las nanopartículas magnéticas. Cabe mencionar que el recubrimiento creció de manera aglomerada dada la interacción magnética entre los núcleos. Sin embargo, se obtuvo un rendimiento alto en el recubrimiento de los núcleos magnéticos.
- El recubrimiento de 35 nm de SiO<sub>2</sub> afectó la medición del difractograma para el sistema Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>, haciendo que la intensidad y definición de los picos característicos de un óxido de hierro disminuyera en gran medida, por tanto, estos fueron difíciles de apreciar. Sin embargo, el análisis con la ecuación de Scherrer arrojó un valor de 8.87 nm para el tamaña del núcleo magnético. Por otro lado, el efecto del recubrimiento de SiO<sub>2</sub> sobre la magnetización del material aumentó a 2.71 emu/g.
- Las micrografías de alta resolución de TEM en conjunto con el espectro de XPS para los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> demostraron un recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las nanopartículas núcleo-coraza magneto controlable, sin embargo, al existir aglomeraciones el recubrimiento creció de tal manera que encapsuló a los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> en lugar de solo encapsular un solo sistema y formar nanopartículas individuales. En adición, el análisis de elipsometría arrojó un valor de 16 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositado sobre el testigo, lo cual

es un indicador de la cantidad de depósito de óxido metálico sobre los sistemas núcleo-coraza.

- El recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo este un compuesto amorfo, afectó la medición de la caracterización estructural en la cual no se observó el pico característico (222). Además, la intensidad y definición de los picos disminuyeron de igual manera que en el recubrimiento de SiO<sub>2</sub> sobre las nanopartículas magnéticas.
- La caracterización magnética arrojó una curva de histéresis que conserva el campo coercitivo casi nulo con magnitud de 16 Oe, sin embargo, la magnetización de saturación aumentó drásticamente hasta los 15 emu/g, por lo tanto, el sistema Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no alcanzó una saturación completa dentro del campo 2T. Este efecto se le atribuye al efecto que tiene el recubrimiento Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre los sistemas núcleo-coraza.
- El tratamiento con HF condujo al colapso de la nanoestructura al intentar eliminar la plantilla de SiO<sub>2</sub>, debido a la baja uniformidad de las nanopartículas aglomeradas obtenidas en los sistemas Co<sub>0.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> y a la poca resistencia mecánica de la película depositada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- El HF reaccionó con los núcleos magnéticos lo que ocasionó un cambio en el comportamiento magnético del material. Aunque permanece el comportamiento superparamagnético, podemos identificar como el sistema no alcanzó una saturación completa obteniendo de esta manera una magnetización de saturación de 8 emu/g en 2T.

## Referencias

- 1. Rodríguez, J. A. & Fernández García, M. in *Synthesis, Properties, and Applications* of Oxide Nanomaterials 1–5 (John wiley & Sons, Inc., 2007).
- 2. Xie, Y. *et al.* Mixed Transition-Metal Oxides: Design, Synthesis and Energy-Related Applications. *Angew. chemie Int. ediation* **53**, 1488–1504 (2014).
- 3. Jeong, S., Lee, J., Lee, S. S., Choi, Y. & Ryu, B. Impact of Metal Salt Precursor on Low-Temperature Annealed Solution-Derived Ga-doped In2O3 Semiconductor for Thin-Film Transistors. *J. Phys. Chem.* **115**, 11773–11780 (2011).
- 4. Higashiwaki, M., Sasaki, K., Kuramata, A., Masui, T. & Yamakoshi, S. Gallium oxide (Ga2O3) metal-semiconductor field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 4 (2012).
- Fleischhaker, F., Wloka, V. & Hennig, I. ZnO based field-effect transistors (FETs): solution-processable at low temperatures on flexible substrates. *J. Mater. Chem.* 20, 6622–6625 (2010).
- Ma, X. & Ni, X. Copolymerization of EDOT with Pyrrole on TiO<sub>2</sub> Semiconductor Films by One-Step Reaction, Structure-Dependent Electronic Properties and Charge Conduction Models of the Composite Films. *Langmuir* **30**, 2241–2248 (2014).
- Wang, L., Lou, Z., Zhang, T., Fan, H. & Xu, X. Sensors and Actuators B: Chemical Facile synthesis of hierarchical SnO2 semiconductor microspheres for gas sensor application. Sensors Actuators B. Chem. 155, 285–289 (2011).
- 8. Tahir, D. *et al.* Electronic and optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films grown on Si substrate. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **43**, 1 7 (2010).
- 9. Rodríguez, J. A. & Fernández, M. *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials.* (John wiley & Sons, Inc., 2007).
- 10. Patzke, G. R., Zhou, Y., Kontic, R. & Conrad, F. Oxide Nanomaterials: Synthetic Developments, Mechanistic Studies and Technological Innovations. *Angew. chemie Int. Ed.* **50**, 826–859 (2011).
- 11. Buzea, C., Pacheco, I. I. & Robbie, K. Nanomaterials and nanoparticles : Sources and toxicity. *Biointerphases* **2**, 17–71 (2007).
- 12. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles : Properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.* 1–24 (2017). doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- 13. Fu, C. & Ravindra, N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and applications. *Bioinspired, Biometric and Nanobiomaterials* **1**, 229–244 (2012).
- 14. Taylor, R. *et al.* Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *J. Appl. Phys.* **113**, 1–19 (2013).
- 15. Ayati, A. *et al.* Chemosphere A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere* **107**, 163–174

(2014).

- 16. Parisi, C., Vigani, M. & Rodríguez-cerezo, E. Agricultural Nanotechnologies: What are the current possibilities? *Nano Today* **10**, 124–127 (2015).
- 17. Fernandez, M. & Rodríguez, J. A. Metal Oxide Nanoparticles. *Nanomater. Inorg. Bioinorg. Perspect.* 22 (2011). doi:10.1002/9781119951438.eibc0331
- 18. Sattler, K. D. Handbook of nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots. (CRC Press. Taylor & Francis Group, 2011).
- 19. Spaldin, N. A. *Magnetic Materials: fundamentals and device applications*. (Cambridge University Press, 2003).
- 20. Shukla, S., Deheri, P. K. & Ramanujan, R. V. in *Springer Handbook of Nanomaterials* (ed. Vajtai, R.) 474–506 (Springer, 2013).
- 21. Mou, X., Ali, Z., Li, S. & He, N. Applications of Magnetic Nanoparticles in Targeted Drug Delivery System. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **50**, 54–62 (2015).
- 22. Govan, J. & Gun, Y. K. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts. *Nanomaterials* **4**, 222–241 (2014).
- 23. Lu, A., Salabas, E. L. & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization and Application. *Angew. chemie* **46**, 1222–1244 (2007).
- 24. Leal, E. *et al.* Effect of the surface treatment on the structural, morphological, magnetic and biological properties of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> iron spinels (M=Cu, Ni, Co, Mn and Fe). *Appl. Surf. Sci.* **455**, 635–645 (2018).
- 25. López, J. *et al.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials Study of magnetic and structural properties of ferrofluids based on cobalt–zinc ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 394–402 (2012).
- 26. George, S. M. Atomic Layer Deposition : An Overview. *Chem. Rev.* **110**, 111–131 (2010).
- 27. Wan, J., Li, H. & Chen, K. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core shell structured nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 30–32 (2009).
- Standridge, S. D., Schatz, G. C. & Hupp, J. T. Toward Plasmonic Solar Cells: Protection of Silver Nanoparticles via Atomic Layer Deposition of TiO2. *Langmuir* 25, 2596–2600 (2009).
- Peng, H., Liang, R. & Qiu, J. Biosensors and Bioelectronics Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticles and their application to the highly specific capture of heme proteins for direct electrochemistry. *Biosens. Bioelectron.* 26, 3005–3011 (2011).
- Nikazar, M., Alizadeh, M., Lalavi, R. & Rostami, M. H. The optimum conditions for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core-shell magnetic nanoparticles for photodegradation of phenol. *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.* **12**, 2–7 (2014).

- Venkatesha, N., Qurishi, Y., Streya, H. S. & Srivastava, C. ZnO coated CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Multimodal Bio-imaging. *RSC Adv.* 1–29 (2016). doi:10.1039/C5RA25953C
- 32. Uudeküll, P. *et al.* Atomic Layer Deposition of Titanium Oxide Films on As-Synthesized Magnetic Ni Particles: Magnetic and Safety Properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **429**, 229–304 (2017).
- 33. Tekiye, E. S., Aghajani, Z. & Sharif, M. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and investigation its catalyst application. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **28**, 5360–5365 (2017).
- 34. Miyawaki, Y. *et al.* Highly Selective Etching of SiO<sub>2</sub> over Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si in Capacitively Coupled Plasma Employing C5HF7 Gas. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 1–9 (2013).
- 35. Hayashi, T. *et al.* Quantum Chemical Investigation for Chemical Dry Etching of SiO2 by Flowing NF3 into H2 Downflow Plasma. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 1–5 (2012).
- 36. Park, B. T. & Yong, K. Controlled growth of core–shell Si–SiO<sub>x</sub> and amorphous SiO<sub>2</sub> nanowires directly from NiO/Si. *Nanotechnology* **15**, 365–370 (2004).
- 37. Ryu, Y., Tak, Y. & Yong, K. Direct growth of core–shell SiC–SiO<sub>2</sub> nanowires and field emission. *Nanotechnology* **16**, 370–374 (2005).
- Hessel, C. M., Henderson, E. J. & Veinot, J. G. C. Hydrogen Silsesquioxane: A Molecular Precursor for Nanocrystalline Si-SiO<sub>2</sub> Composites and Freestanding Hydride-Surface-Terminated Silicon Nanoparticles. *Chem. Mater.* 18, 6139–6146 (2006).
- 39. Kaur, G., Singh, T. & Kumar, A. Nanotechnology: A Review. *Int. J. Educ. Appl. Res.* **2**, 50–53 (2012).
- 40. Mandeep, K., Gurjeevan, S., Kamal, K. & Navneet, K. Nanotechnology: A Review. 7 (2015).
- 41. Britto, F. M. & Castro, G. R. Nanotecnología , hacia un nuevo portal científicotecnológico. *Química Viva* **11**, 171–183 (2012).
- 42. Handy, R. D. & Shaw, B. J. Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of nanotechnology. *Health. Risk Soc.* **9**, 125–144 (2007).
- 43. Cao, G. & Wang, Y. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. (Imperial College Press, 2011).
- 44. Pokropivny, V. V & Skorokhod, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Mater. Sci. Eng. C* **27**, 990–993 (2007).
- 45. Tiwari, J. N., Tiwari, R. N. & Kim, K. S. Progress in Materials Science threedimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Prog. Mater. Sci.* **57**, 724–803 (2012).

- 46. Aguayo, F., Zarzuela, E. & Lama, J. Nanotecnología y Nanoquímica. 36, (2011).
- 47. Feldheim, D. L. & Foss, C. A. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*. (Marcel Dekker Inc., 2002).
- 48. Tao, F. F., Nguyen, L. & Zhang, S. in *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications* **17**, 285 (Royal Society of Chemistry, 2014).
- 49. Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A. & Danquah, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* **9**, 1050–1074 (2018).
- 50. Pankhrust, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K. & Bodson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **36**, 167–181 (2003).
- 51. Aguilar, Z. P. Nanomaterials for Medical Applications. (Elsevier Inc., 2013).
- 52. Lee, Y., Choi, J., Lee, K. J. & Stott, N. E. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of. *Nanotechnology* **19**, 7 (2008).
- 53. Mishra, Y. K., Murugan, N. A., Kotakoski, J. & Adam, J. Progress in Electronics and Photonics with Nanomaterials. *Vacuum* **146**, 304–307 (2017).
- 54. Willner, I., Shipway, A. N. & Katz, E. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical and Sensor Applications. *ChemPhysChem* **1**, 18–52 (2000).
- 55. Ullah, N., Mansha, M., Khan, I. & Qurashi, A. Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges. *Trends Anal. Chem.* **100**, 155–166 (2018).
- 56. Torney, F., Trewyn, B. G., Lin, V. S. & Wang, K. A. N. Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nanotechnology* **2**, 295–300 (2007).
- 57. Zhao, J., Weng, G., Li, J., Zhu, J. & Zhao, J. Polyester-based nanoparticles for nucleic acid delivery. *Mater. Sci. Eng. C* **92**, 983–994 (2018).
- 58. Daniel, M. & Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
- 59. Tao, Y., Ju, E., Ren, J. & Qu, X. Bifunctionalized Mesoporous Silica-Supported Gold Nanoparticles: Intrinsic Oxidase and Peroxidase Catalytic Activities for Antibacterial Applications. *Adv. Mater.* **6**, 1–8 (2015).
- Sabir, S., Arshad, M. & Chaudhari, S. K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications. *Sci. World J.* 2014, 1–8 (2014).
- 61. Wissing, S. A. & Müller, R. H. Cosmetic applications for solid lipid nanoparticles (SLN). *Int. J. Pharm.* **254**, 65–68 (2003).

- Suter, F., Schmid, D., Wandrey, F. & Zülli, F. Heptapeptide-loaded Solid Lipid Nanoparticles for Cosmetic Anti-Aging Applications. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **108**, 304–309 (2016).
- 63. Juárez, B. H. Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. **107**, 229–236 (2011).
- 64. Zhou, Y., Kong, Y., Kundu, S., Cirillo, J. D. & Liang, H. Antibacterial activities of gold and silver nanoparticles against Escherichia coli and bacillus Calmette-Guérin. *J. Nanobiotechnology* 10–19 (2012).
- 65. Nealon, G. L. *et al.* Magnetism in gold nanoparticles. *R. Soc. Chem.* **4**, 5244–5258 (2012).
- López, J., Espinoza, F. J., Zambrano, G., Gómez, M. E. & Prieto, P. Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe2O4 y CoZnFe2O4 preparadas por el método de coprecipitación química. *Rev. Mex. Fis.* 58, 293–300 (2012).
- 67. Biehl, P., Lühe, M. Von Der, Dutz, S. & Schacher, F. H. Synthesis, Characterization, and Applications of Magnetic Nanoparticles Featuring Polyzwitterionic Coatings. *Polymers (Basel).* **10**, 1–28 (2018).
- 68. Indira, T. K. & Lakshmi, P. K. Magnetic Nanoparticles A Review. *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.* **3**, 1035–1042 (2010).
- 69. López, J. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS DE FERRITAS DE Co<sub>(1-x)</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. **4**, (Universidad del Valle, 2010).
- 70. Yamaguchi, M. & Tanimoto, Y. Magneto Science, Magnetic Field Effects on Materials: Fundamentals and Applications. (Springer, 2006).
- 71. Chen, C.-W. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. (Elsevier Northholland, Inc., 1977).
- 72. Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter. (Oxford University, 2001).
- 73. Chang, R. & College, W. Quimica General. (Mc Graw Hill, 2002).
- 74. Goldman, A. Handbook of Modern Ferromagnetic Materials. (Springer Science+Business Media, 1990). doi:10.1007/978-1-4613-7230-1
- 75. Kronmuller, H. & Parkin, S. Handbook of Magnetism and advance magnetic materials. (Jhon wiley & Sons, 2007).
- 76. Mehrmohammadi, M., Yoon, K. Y., Qu, M., Johnston, K. P. & Emelianov, S. Y. Enhanced pulsed magneto-motive ultrasound imaging using superparamagnetic nanoclusters. *Nanotechnology* **22**, 1–8 (2011).
- Castaño, J. G. & Arroyave, C. La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Rev. Metal.* 34, 274–280 (1998).
- 78. Ali, A. *et al.* Synthesis, Characterization, Applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **9**, 49–67 (2016).

- 79. Cornell, R. M. & Schwertmann, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Ocurrences and Uses.* (Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003).
- 80. Schwartz, M. *Encyclopedia and Handbook of Materials, Parts, and Finishes*. (CRC Press. Taylor & Francis Group, 2016).
- 81. Yang, C., Wu, J. & Hou, Y. Fe3O4 nanoestructures: synthesis, growth, mechanism, properties and applications. *ChemmComm* **47**, 5130–5141 (2011).
- Ahuja, B. L. *et al.* Reversal of orbital magnetic moment on substitution of Bi in multiferroic Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>: A magnetic Compton scattering study. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 1–4 (2010).
- 83. Laurent, S. *et al.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles : Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations and Biological Applications. *Chem. Rev.* **108**, 2064–2110 (2008).
- 84. Vansant, E. F., Van Der Voort, P. & Vrancken, K. C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. (Elsevier B.V., 1995).
- 85. Li, D., Huang, F. & Ding, S. Sol–gel preparation and characterization of nanoporous ZnO/SiO<sub>2</sub> coatings with broadband antireflection properties. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9752–9756 (2011).
- Wu, S., Sun, A., Lu, Z., Cheng, C. & Gao, X. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Magnetic properties of iron-based soft magnetic composites with SiO<sub>2</sub> coating obtained by reverse microemulsion method. *J. Magn. Magn. Mater.* 1–6 (2015). doi:10.1016/j.jmmm.2015.01.030
- Ning, C., Mingyan, L. & Weidong, Z. Fouling and Corrosion Properties of SiO<sub>2</sub> Coatings on Copper in Geothermal Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 6001–6017 (2012).
- 88. Hench, L. L. & West, J. O. N. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **90**, 33–72 (1990).
- 89. Sakka, S. in *Handbook of Advance Ceramics. Materials, Applications, Processing and Properties.* (ed. Somiya, S.) 883–910 (Academic Press, 2013).
- 90. Stober, W. E. R. N. E. R., Fink, A. & Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
- 91. Leskela, M. & Ritala, M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* **409**, 138–146 (2002).
- 92. Johnson, R. W., Hultqvist, A. & Bent, S. F. A brief review of atomic layer deposition : from fundamentals to applications. *Biochem. Pharmacol.* **17**, 236–246 (2014).
- 93. Puurunen, R. L. Growth Per Cycle in Atomic Layer Deposition : A Theoretical Model. *Chem. Vap. Depos.* **5**, 249–257 (2003).
- 94. Miikkulainen, V., Leskela, M., Ritala, M. & Puurunen, R. L. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends. *J. Appl. Phys.*

**113,** 1–101 (2013).

- Waghuley, S. A. Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> gas sensing response of SnO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> double layer sensor. *Inidan Jorunal Pure Appl. Phys.* 49, 816–819 (2011).
- Maurice, V. *et al.* Low-temperature atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin coatings for corrosion protection of steel: Surface and electrochemical analysis. *Corros. Sci.* 53, 2168–2175 (2011).
- 97. Ma, N., Zhang, Y., Quan, X., Fan, X. & Zhao, H. Performing a microfiltration integrated with photocatalysis using an Ag-TiO<sub>2</sub>/HAP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membrane for water treatment: Evaluating effectiveness for humic acid removal and antifouling properties. *Water Res.* **44**, 6104–6114 (2010).
- 98. Pathania, D. *et al.* Novel guar gum/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite as an effective photocatalyst for the degradation of malachite green dye. *Int. J. Biol. Macromol.* **87**, 366–374 (2016).
- 99. Miwa, T. *et al.* Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6554–6560 (2010).
- 100. Mardare, A. I., Kaltenbrunner, M., Sariciftci, N. S., Bauer, S. & Walter, A. Ultra-thin anodic alumina capacitor films for plastic electronics. *Phys. Status solidi a* **209**, 813–818 (2012).
- 101. Sadiq, I. M., Chowdhury, B., Chandrasekaran, N. & Mukherjee, A. Antimicrobial sensitivity of Escherichia coli to alumina nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **5**, 282–286 (2009).
- 102. Takaoka, T. *et al.* Histological and biochemical evaluation of osteogenic response in porous hydroxyapatite coated alumina ceramics. *Biomaterials* **17**, 1499–1505 (1996).
- 103. Chiavola, A., Stoller, M., Di, L. & Rosaria, M. Magnetic Core Nanoparticles Coated by Titania and Alumina for Water and Wastewater Remediation from Metal Contaminants. *Chem. Eng. Trans.* **60**, 205–210 (2017).
- 104. Moeez, S., Ahmad, E., Khan, S. & Ahmad, A. Size Reduction of Bulk Alumina for Mass Production of Fluorescent Nanoalumina by Fungus Humicola sp. *J. Clust. Sci.* **28**, 1981–1993 (2017).
- Chee, C. Y. *et al.* Characterization of Mechanical Properties: Low-Density Polyethylene Nanocomposite Using Nanoalumina Particle as Filler. *J. Nanomater.* **2012**, 1–6 (2012).
- 106. Villarroya, M. Diseño y fabricación de sistemas micro/nano electromecánicos integrados monolíticamente para aplicaciones de sensores de masa y sensores biológicos con palancas como elementos transductores. (Universidad Autonoma de Barcelona, 2005).

- 107. Leal Romero, R., Zaldivar Huerta, I. E., Reynoso Hernández, J. A. & Reyes Betanzo, C. Proceso de grabado seco de silicio monocristalino para aplicaciones en guías de onda coplanares. *Rev. Mex. Fis.* **56**, 92–96 (2010).
- 108. Nguyen, N.-T. in *Micromixers* 113–161 (2012). doi:10.1016/B978-1-4377-3520-8.00004-8
- 109. Zhang, Q., Zhang, T., Ge, J. & Yin, Y. Permeable Silica Shell through Surface-Protected Etching. *Nano Lett.* **8**, 2867–2871 (2008).
- 110. Tortora, G. J., Funke, B. R. & Case, C. L. *Microbiology: An Introduction*. (Pearson, 2013).
- 111. Brundle, C. R., Evans, C. A. & Wilson, S. *Encyclopedia of Materials Characterization*. (Butterworth-Heinemann, 1992).
- 112. Mazuelas, A. Caracterizacion por Difracción de Rayos X de Heteroestructuras de Semiconductores III-V. Aplicación al Diseño Superredes Tensadas para Epitaxias de GaAs/si. (Universidad Complutense de madrid, 1992).
- 113. Uvarov, V. & Popov, I. ScienceDirect Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. *Mater. Charact.* **85**, 111–123 (2013).
- 114. Kittel, C. Introducción a la Física del Estado Sólido. (Reverteé, S. A., 2003).
- 115. Mather, R. R. in *Surface modification of textiles* (ed. Wai, Q.) 296–317 (Woodhead Publishing Limited, 2009). doi:10.1533/9781845696689.296
- 116. Jiles, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. (Springer-Science+Business Media, B.V., 1991). doi:10.1007/978-1-4615-3868-4
- 117. Singh, H. in *Handbook of Thin Film Materials* (ed. Singh, H.) 633 (2001).
- Kieu, T. *et al.* Synthesis and Surface Functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole For Bio-applications. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **504**, 376–383 (2016).
- 119. Langford, J. I. & Wilson, J. C. Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. *J. Appl. Crystallogr.* **11**, 102–113 (1978).
- 120. Vaidyanathan, G., Sendhilnathan, S. & Arulmurugan, R. Structural and magnetic properties of Co 1 À x Zn x Fe 2 O 4 nanoparticles by co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 293–299 (2007).

## Anexos

### Anexo A

Pasos programados para el depósito de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las nanopartículas núcleo-coraza, la cual es "una receta pulsada" con la finalidad de recubrir homogéneamente los polvos dentro de la cápsula para obtener un recubrimiento más homogéneo.

*Recipe AO 2018-11-20 200 Al2O3 capsula 3pulsos R150C 100 ms	
*Precursors Al2O3 and Water by own vapor pressures	
*Al2O3 at gasline	
*Water at hot source	
*Program start	
SPRÖG	
*Check the vacuum level	
WUNTIL PT-P1<10 10s	
*Open the N2 main valve and chamber flow valve and make sure filling valve is clo	sed
OPEN DV-SN1.DV-NV2	
CLOSE DV-NV1	
*Open main vacuum valve	
OPEN DV-VP1	
*Set flows	
FLOW MFC-NOVS=200	
FLOW MFC-NOPS=300	
*Close pulse valves	
CLOSE DV-PL3.DV-BL3	
CLOSE DV-PL2.DV-BL2	
CLOSE DV-PH1.DV-BH1.DV-BHA1	
CLOSE DV-PH2.DV-BH2.DV-BHA2	
CLOSE DV-PN1	
*Close process gas valves	
CLOSE DV-PG1, DV-PG1C	
*Set temperatures	
TEMP TE-R1S=150	
*wait until temperature is ok	
WUNTIL TE-R1>148 5h	
*Pulsing Al2O3 and Water 200 cycles, appr. 20 nm	
REPEAT 200	
REPEAT 3	
Pulse DV-PL1 100ms	
WTIME 750ms	
REND	
Purge 8s	
REPEAT 3	
Pulse DV-PL4 100ms	
WTIME 750ms	
REND	
Purge 8s	
REND	
*Set temperatures	
TEMP TE-R1S=150	
*Close pulse valves	
CLOSE DV-PL3,DV-BL3	
CLOSE DV-PL2,DV-BL2	
CLOSE DV-PH1,DV-BH1,DV-BHA1	
CLOSE DV-PH2,DV-BH2,DV-BHA2	
CLOSE DV-PH3,DV-BH3,DV-BHA3	
CLOSE DV-PH4,DV-BH4,DV-BHA4	
CLOSE DV-PN1	
*Close process gas valves	
CLOSE DV-PG1,DV-PG1C	
*Set flows	
FLOW MFC-NOVS=20	
FLOW MFC-NOPS=20	
<sup>°</sup> end program	