

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES  
MAGNÉTICAMENTE DILUIDOS CON BASE EN ÓXIDO DE ESTAÑO**

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FISICA  
POPAYÁN

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES  
MAGNÉTICAMENTE DILUIDOS CON BASE EN ÓXIDO DE ESTAÑO**

PAOLA CRISTINA CAJAS DAZA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
INGENIERA FÍSICA

**Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**  
**DIRECTOR**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA**  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POPAYÁN  
2010

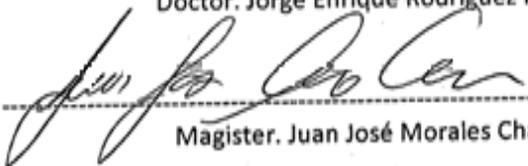
Nota de Aceptación

-----  
-----  
-----  
-----

Director

-----  
Doctor. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado

  
-----  
Magister. Juan José Morales Chávez

Jurado

-----  
Magister. Luis Fernando Echeverry

Fecha de sustentación: Popayán, 22 de septiembre de 2010

## NOTAS DE AGRADECIMIENTO

Quiero agradecer a las personas que con su, paciencia, conocimiento y dedicación han colaborado en mi desarrollo.

Agradezco a Dios por regalarme la vida, la oportunidad de explorar con el conocimiento adquirido y por poner en mi camino a personas tan especiales.

Agradezco a mi mama, Carol, Yinner, que durante mi vida han estado presentes con un consejo, por su apoyo incondicional, porque sin importar las circunstancias han estado ahí, donde siempre los necesité, mil y mil gracias por ser hacer parte de mi vida de esa forma.

A mi hijo Miguel por ser la luz de mi vida, el niño que siempre quise, por esperarme el tiempo que no pude compartir con él y por tener la facilidad de alegrarme el día con un besito.

A mi Rodrigo por su paciencia, por ser mi compañero, por todo el apoyo y cariño que me ha brindado en este tiempo, por estar conmigo cuando no había nadie más.

A mis niños, Juan y Dani, por estar siempre ahí con una sonrisita alegres en la vida, a mi primo Andrés, por ser tan especial, a mis tíos, en particular a mi tío Freddy, a mi abuela leo, y a mi papá por cuidarme y darme todo el cariño que siempre me han dado.

Al profe Jorge, por su orientación, por todo el tiempo y paciencia que me ha dado durante estos años, por su amistad y buenos concejos.

A Carlos Campo, por haber trabajado conmigo y compartirme sus cosas

Agradezco a la UNB, por permitirme realizar caracterizaciones, en especial agradezco al Profesor José Coaquira y Fermín por a su dedicación, sencillez y conocimientos que permitieron el desarrollo de este proyecto, también hago una mención a laboratorio de catálisis del instituto de química, en especial al Doctor José Alves Días, por permitirme hacer uso del difractor de rayos X, también a los muchachos del laboratorio de espectroscopia Raman, Raiza, Camila y Fabio, por haberme permitido realizar los espectros allá y recibirme muy bien.

A Hevert, a ti agradecerte por todo lo que me has enseñado durante estos años por, por estar siempre así peleáramos. Contigo he vivido muchas cosas que me han hecho crecer como persona, ojala todos tus sueños se puedan cumplir.

A mis amigas, Laura y Carolina, gracias por su cariño, por su tiempo, siempre estarán en mi corazón, por esa amistad sincera que me han dado. Gracias a ustedes amigas

A Yesid, por aguantar mi mal genio, y darme sus regañones consejos, pues a pesar de todo te quiero mucho, a Andrés por hacerme reír y por esa forma tan especial de hacer las cosas.

A mis compañeros del Grupo CYTEMAC, fueron muchos años aprendiendo de ustedes, a Marly, por la comida tan rica que prepara, a Gentil, a Chucho, a Juan Pablo, a Wilisito, a Julio y a Galvis, por hacerme sentir muy bien en el laboratorio y hacer que el trabajo ahí se volviera más fácil

## ÍNDICE GENERAL

NOTAS DE AGRADECIMIENTO	4
INDICE DE TABLAS	12
INDICE DE FIGURAS	13
RESUMEN	21
<b>1.0</b> INTRODUCCIÓN	22
<b>1.2</b> PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	23
<b>1.3</b> JUSTIFICACION DEL PROBLEMA	24
<b>1.4</b> OBJETIVOS	25
<b>1.4.1.</b> OBJETIVO GENERAL	25
<b>1.4.2</b> OBJETIVOS ESPECIFICOS	25
<b>2.0</b> EL OXIDO DE ESTAÑO COMO MATERIAL TECNOLÓGICO: SU OBTENCIÓN	28
<b>2.1</b> CARACTERISTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS OXIDOS DE ESTAÑO	29
<b>2.1.1</b> CASITERITA SnO <sub>2</sub>	30
<b>2.1.2</b> ROMARCHITA SnO	31
<b>2.2</b> EL OXIDO DE ESTAÑO COMO SEMICONDUCTOR	32
<b>2.3</b> APLICACIONES TECNOLÓGICAS DEL OXIDO DE ESTAÑO	33
<b>2.4</b> MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO	33

2.4.1. MÉTODOS CONVENCIONALES	34
2.4.2. MÉTODOS NO CONVENCIONALES	34
2.4.2.1. SOL-GEL	35
2.4.2.2. PRECURSOR POLIMERICICO	35
2.4.2.3. SÍNTESIS HIDROTERMAL	36
2.4.2.4. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA	37
2.4.2.4.1. Reacciones	38
2.4.2.4.1.1. Hidrólisis.	38
2.4.2.4.1.2. Condensación	39
2.4.2.4.2. ALGUNOS ASPECTOS DEL METODO DE SINTESIS	42
2.4.2.4.2.1. Obtención de la suspensión coloidal.	43
2.4.2.4.2.2 Tratamientos químicos	43
2.4.2.4.2.3 Tratamientos térmicos.	43
2.4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	44
2.4.3.1. Obtención del SnO <sub>2</sub> dopado con 5 y 8% en moles de hierro	47
2.4.3.1.1. Procedimiento	45
2.4.3.1.2. Valoración potenciométrica	45
2.4.3.2. Síntesis del sistema SnO <sub>2</sub> -Fe	46
2.4.3.2.1. Obtención del SnO dopado con 8 y 10% moles de hierro	46
2.4.3.2.2 Procedimiento	49
2.5 PARAMETROS CONSIDERADOS EN ESTE TRABAJO	50
2.5.1. pH de los sistemas SnO-Fe y SnO <sub>2</sub> -Fe	50

	<b>2.5.2. Tratamientos térmicos</b>	51
	<b>2.5.3. Porcentajes de dopado</b>	52
	<b>2.5.4. Estructura</b>	52
<b>3.0</b>	<b>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS OXIDOS DE ESTAÑO SINTETIZADOS</b>	57
<b>3.1</b>	<b>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER</b>	58
	<b>3.1.1. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE ACIDO ACETICO</b>	59
	<b>3.1.2. CARACTERIZACION DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA SOLUCION DE ETANOL Y AGUA</b>	62
<b>3.2</b>	<b>ESPECTROSCOPIA RAMAN</b>	65
	<b>3.2.1. ESPECTROS RAMAN DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA SOLUCION DE ETANOL Y AGUA</b>	66
	<b>3.2.2. ESPECTROS RAMAN DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE ACIDO ACETICO</b>	68
<b>3.3</b>	<b>ANALISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMETRICO (ATD/TG)</b>	69
<b>3.4</b>	<b>DIFRACCION DE RAYOS X ( DRX)</b>	72
	<b>3.4.1. DETERMINACION DEL TAMAÑO DE PARTICULA.</b>	72
	<b>3.4.2. METODO DE REFINAMIENTO RIETVEL</b>	73
	<b>3.4.3. DESORDEN IONICO EXTRINSECO</b>	73
	<b>3.4.4. ESTUDIO DE DRX DE LOS SOLIDOS</b>	74

	OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE EL ACIDO ACETICO	
	3.4.4.1. Efecto del tratamiento térmico	75
	3.4.4.2. Efecto del Ph	76
	3.4.4.3. Efecto del porcentaje de dopado	76
	3.4.4.4 ELIMINACIÓN DEL SOLVENTE UTILIZANDO UN ROTAEVAPORADOR	77
	3.4.5 ESTUDIO DE DRX DE LOS SOLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA MEZCLA DE ETANOL Y AGUA	79
	3.4.5.1. Efecto del tratamiento térmico	79
	3.4.5.2. Efecto del pH	81
	3.4.5.3. Efecto del porcentaje de dopado	82
3.5	MORFOLOGIA Y TAMAÑO DE PARTICULA DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS	83
3.6	CONCLUSIONES	85
	REFERENCIAS	87
4.0	CARACTERIZACION MAGNETICA DEL SISTEMA SnOx-Fe	89
4.1	INTRODUCCIÓN	90
4.2	ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES MAGNETICOS	90
4.3	TIPOS DE MAGNETISMO EN MATERIALES	92
	4.3.1.MATERIALES DIAMAGNETICOS	93
	4.3.2. MATERIALES PARAMAGNETICOS	93
	4.3.2.1 Ecuación de Langevin para el paramagnetismo	95

y la ley de Curie	
<b>4.3.3. MATERIALES FERROMAGNETICOS</b>	96
<b>4.3.4. FERRIMAGNETISMO</b>	99
<b>4.3.5. ANTIFERROMAGNETISMO</b>	99
<b>4.3.6. MATERIALES SUPERPARAMAGNETICOS</b>	100
<b>4.4 FUNDAMENTOS DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES MAGNETICAMENTE DILUIDOS</b>	101
<b>4.4.1. "SPINTRONIC"</b>	101
<b>4.5 OXIDO DE ESTAÑO COMO SEMICONDUCTOR MAGNETICAMENTE DILUIDO</b>	102
<b>4.5.1.ANTECEDENTES DEL SnO<sub>x</sub>-Fe</b>	104
<b>4.5.2.CARACTERIZACIONES MAGNETICAS DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS S<sub>n</sub>O<sub>x</sub> -Fe SINTETIZADAS</b>	104
<b>4.5.2.1 MEDIDAS DE SUCEPTIBILIDAD</b>	105
<b>4.5.2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA OBTENER LA SUCEPTIBILIDAD MAGNETICA</b>	106
<b>4.5.2.3. RESULTADOS DE SUCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE SISTEMAS SnO<sub>x</sub>-Fe SINTETIZADOS EN ESTE TRABAJO</b>	107
<b>4.5.2.2. MAGNETIZACION EN FUNCION DEL CAMPO</b>	110
<b>4.5.2.2.1. Muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con el 5% en moles de hierro sintetizadas a pH 10</b>	111

<b>4.5.2.2.2.</b>	Muestra de SnO <sub>2</sub> dopada con 8% en moles de Fe (pH8)	113
<b>4.5.2.2.3.</b>	Muestra de SnO <sub>2</sub> dopada con 5% en moles de Fe (pH8)	114
<b>4.5.2.2.4.</b>	Muestra de SnO <sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de Fe (pH 10)	115
<b>4.5.2.2.5.</b>	Muestra de SnO dopada con 8% en moles de Fe (pH 8)	116
<b>4.5.2.2.6.</b>	Muestra de SnO dopada con 10% en moles de Fe (pH 10)	117
<b>4.5.2.3.</b>	EFECTO DE UN CAMPO MAGNETICO EXTERNO ZFC Y FC	118
<b>4.5.2.4.</b>	ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	122
		124
<b>4.5.2.4.1.</b>	Resultados	
<b>4.6</b>	CONCLUSIONES	125
<b>5.0</b>	ANEXOS	130
<b>5.1</b>	ANEXO 1	131
<b>5.2</b>	ANEXO 2	132
<b>5.3</b>	ANEXO 3	133
<b>5.4</b>	ANEXO 4	134
<b>5.5</b>	ANEXO 5	135
<b>6.0</b>	CONCLUSIONES	136

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b>	Algunas propiedades importantes del estaño	29
<b>Tabla 2.2.</b>	Reactivos utilizados para sintetizar SnO <sub>2</sub> dopada con hierro	47
<b>Tabla 2.3.</b>	Reactivos utilizados para sintetizar SnO dopada con hierro	51
<b>Tabla 3.1.</b>	Grupos funcionales asociados a las bandas presentes en los espectros correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solventes ácidos acéticos y tratados térmicamente a 600°C.	68
<b>Tabla 3.2</b>	Grupos funcionales asociados a las bandas presentes en los espectros correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla agua y etanol (50:50), a diferentes valores de pH y tratadas térmicamente a 600°C	68
<b>Tabla 3.3</b>	Parámetros importantes obtenidos del refinamiento Rietveld realizados a los difractogramas de las muestras dopados con 8% de Fe, sintetizadas a pH 8.	86
<b>Tabla 4.1.</b>	Tipos de comportamiento magnético	114
<b>Tabla 4.2</b>	Valores obtenidos para diferentes parámetros de interés utilizando los resultados de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas	118
<b>Tabla 4.3</b>	Valores de campo coercitivo y magnetización remanente correspondientes a muestras de óxido de estaño dopadas con diferentes porcentajes de Fe y sintetizadas a diferentes valores de pH, para temperaturas de 5K y 300K.	127

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Polvos de SnO <sub>2</sub> , fase casiterita	30
<b>Figura 2.2</b>	Estructura cristalina del SnO <sub>2</sub> , fase casiterita, con parámetros de red a=b=4,738Å y c=3,186Å	31
<b>Figura 2.3.</b>	Polvos de SnO, fase romarchita	31
<b>Figura 2.4.</b>	Estructura cristalina del SnO, fase romarchita, con parámetros de red a=b= 3,8029 Å y c=4.8382 Å	32
<b>Figura. 2.5</b>	Esquema general del método de precipitación controlada	39
<b>Figura 2.6</b>	Diagrama de flujo del proceso de precipitación controlada (MPC) utilizado para sintetizar los polvos de SnO <sub>2</sub> -Fe	46
<b>Figura 2.7</b>	Curva potenciométrica(a) y su derivada (b) obtenida para el sistema de estaño utilizado en este trabajo para obtener la solución sólida SnO <sub>2</sub> -Fe	48
<b>Figura 2.8</b>	Diagrama de flujo del proceso de precipitación controlada (MPC) utilizado para sintetizar polvos de SnO-Fe	50
<b>Figura 2.9</b>	Rotaevaporador Buchi R-124	52
<b>Figura 2.10</b>	Montaje utilizado para obtener la curva de valoración potenciométrica y en general para realizar la síntesis de los polvos cerámicos de estaño-hierro	53
<b>Figura.2.11</b>	Horno	54
<b>Figura 3.1.</b>	Espectro vibracional correspondiente a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente,	62

	dopada con 10% en moles de Fe y sintetizada a pH de 10: <b>(a)</b> espectro IR general y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 800 $\text{cm}^{-1}$	
<b>Figura 3.2</b>	Espectros vibracionales correspondientes a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, dopada con 10% en moles de Fe y sintetizado a pH de 8: <b>(a)</b> espectro IR general y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 800 $\text{cm}^{-1}$	63
<b>Figura 3.3</b>	Espectro vibracional correspondiente a la muestra obtenida utilizando sintetizada en el sistema que contenía ácido acético como solvente, dopada con 10% en moles de Fe y sintetizada a pH de 8: <b>(a)</b> espectro IR general y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 800 $\text{cm}^{-1}$	64
<b>Figura 3.4</b>	Espectros vibracionales de la muestra sintetizada en el sistema que contenía ácido acético y que presento fase mayoritaria romarchita, dopada con 8% en moles de Fe a pH de 8: <b>(a)</b> espectro de infrarrojo y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 800 $\text{cm}^{-1}$	64
<b>Figura 3.5.</b>	Espectros vibracionales correspondientes al $\text{SnO}_2$ , dopado con 5% de hierro sintetizado a pH 10 y tratado térmicamente a 600°C: <b>(a)</b> espectro IR general y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 900 $\text{cm}^{-1}$	65
<b>Figura 3.6.</b>	Espectros vibracionales correspondiente a la casiterita dopada con 5% en moles de Fe, sintetizada pH 8 y tratada térmicamente a 600°C: <b>(a)</b> espectro IR general y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 900 $\text{cm}^{-1}$	66
<b>Figura 3.7</b>	Espectros vibracionales correspondientes a la casiterita dopada con 8% de Fe, sintetizada a pH 8 y tratada térmicamente a 600°C: <b>(a)</b> espectro de infrarrojo y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 900 $\text{cm}^{-1}$	66

<b>Figura 3.8.</b>	Espectros vibracionales de la casiterita dopada al 8% a pH 10, tratada térmicamente a 600°C: <b>(a)</b> espectro de infrarrojo y <b>(b)</b> deconvolución del espectro IR entre 400 y 900 cm <sup>-1</sup>	67
<b>Figura 3.9.</b>	Espectro Raman de una muestra cerámica del sistema SnO <sub>2</sub> -Fe sintetizada utilizando como solvente una mezcla de agua –etanol, a pH 8, dopada con 5% de hierro: (a) Espectro Raman (b) deconvolución del espectro Raman en el rango de 400 y 800 cm <sup>-1</sup>	70
<b>Figura 3.10</b>	Espectro Raman de una muestra cerámica de óxido de estaño sintetizada a pH8 utilizando como solvente una mezcla de agua -etanol, y dopada con 8% de hierro: (a) Espectro Raman y (b) deconvolución del espectro Raman entre 400 y 800cm <sup>-1</sup>	70
<b>Figura 3.11</b>	Espectro Raman de muestras cerámicas de óxido de estaño sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol que fueron tratadas térmicamente a 500°C, durante 1h: (a) dopada con 5% de hierro (pH 8) y (b) dopada con 8% de Fe (pH 10)	71
<b>Figura 3.12</b>	Espectros Raman de sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, tratados térmicamente a 350°C durante 1h, y dopados con hierro a: (a) un 8% en moles y (b) 10% en moles	72
<b>Figura 3.13</b>	Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, sin dopar con Fe, fase cristalina la romarchita	74
<b>Figura 3.14</b>	Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 8, y dopado con 8% en moles de Fe	75
<b>Figura 3.15</b>	Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 10, y dopado con 8% en moles de Fe, haciendo uso del rotaevaporador para eliminar el	76

solvente

<b>Figura 3.16</b>	Defectos puntuales en una estructura (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo sustitucional pequeño, (d) átomo sustitucional grande, (f) defecto Frenkel y (g) defecto Shottky	78
<b>Figura 3.17</b>	(a)Esquema del defecto puntual producido por la sustitución de un ion de carga +1 por un ion de carga+2 y (b) incorporación del hierro en la estructura del óxido de estaño	79
<b>Figura 3.18</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a un sólido dopado con 8% en moles de Fe obtenido utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 8, sin tratamiento térmico y sometido a un tratamiento a 350°C	80
<b>Figura 3.19</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos dopados con 8% en moles de Fe, obtenidos utilizando ácido acético como solvente a pH 8 y 10 , tratadas térmicamente a 350°C	81
<b>Figura 3.20</b>	Difractograma de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, a pH 8 sin dopado y con porcentajes de dopado del 8% y 10% en moles de hierro, sin tratamiento térmico	82
<b>Figura 3.21</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, a pH 8, y dopado al 10% de Fe, empleando un rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado, sin tratamiento térmico y tratado a 350°C	83
<b>Figura 3.22</b>	Difractograma de rayos X de un sólido obtenido utilizando ácido acético como solvente a pH 10, dopado al 10% obtenidos antes y después de tratar térmicamente la a 350°C. Utilizando el rotaevaporador	84
<b>Figura 3.23</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una	85

mezcla de agua y etanol dopada a 8% con hierro y a pH 10 obtenidos antes y después de ser tratadas a 350°C y a 900°C

<b>Figura 3.24</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 8% en moles de hierro obtenidos antes y después de tratar la térmicamente a 350°C, 500°C y 900°C	85
<b>Figura 3.25</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua etanol dopada con 8% de hierro, sintetizadas a pH 10 y 8, tratadas térmicamente a 600°C	87
<b>Figura 3.26</b>	Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras cerámicas sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua-etanol a un pH de 8, dopadas con diferentes porcentajes de Fe (5% y 8%), y tratadas térmicamente a 500°C	88
<b>Figura 3.27</b>	Fotografías obtenidas con MET de muestras sintetizadas en una mezcla de agua-etanol, a pH 8, y tratadas térmicamente a 400°C, dopadas con: (a) 5% en moles y (b) al 8% en moles de hierro	90
<b>Figura 3.28</b>	Fotografía de una muestra sintetizada utilizando como solvente ácido acético, a pH 8 y dopada con 8% en moles de Fe, y tratada térmicamente a 350°C	84
<b>Figura 3.29</b>	Fotografía de una muestra sintetizada utilizando como solvente el ácido acético, a pH 8, dopada con 10% en moles de hierro, y para la que se empleó un rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado	91
<b>Figura 4.1</b>	Esquema que ilustra el espín del electrón, movimiento sobre su eje y su movimiento orbital alrededor del núcleo, causantes del magnetismo en los materiales	99

<b>Figura 4.2</b>	esquema que ilustra el comportamiento de los electrones de un material:(a) sin campo externo y (b) en presencia de un campo magnético externo	100
<b>Figura 4.3</b>	Disposición de los momentos magnéticos en un material paramagnético	101
<b>Figura 4.4</b>	Esquemas que ilustran diferentes disposiciones de los espines electrónicos	104
<b>Figura 4.5</b>	Acoplamiento antiferromagnético entre dos centros ocasionados por la polarización del espín de un ligando puente	107
<b>Figura 4.6</b>	Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para diferentes tipos de materiales	114
<b>Figura 4.7</b>	Esquema básico del equipo VSM utilizado en este trabajo	115
<b>Figura 4.8</b>	Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los sistemas $Fe_xSn_{1-x}O_2$ , para diferentes x, sintetizados en este trabajo	117
<b>Figura 4.9</b>	curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura correspondientes a los sistemas $Fe_xSn_{1-x}O_2$ , para diferentes x, sintetizados en este trabajo	117
<b>Figura 4.10</b>	Curvas de susceptibilidad magnética, en función de la temperatura, correspondiente a sistemas de estaño que se sintetizaron utilizando como solvente ácido acético: (a) dopado con 8% en moles ( pH 8) y (b) dopado al 10% en moles	119
<b>Figura 4.11</b>	Curva de histéresis	120
<b>Figura 4.12</b>	Curvas de histéresis correspondientes a la muestra de $SnO_2$ dopada con el 5% en moles (pH 10)	121
<b>Figura 4.13</b>	Curvas de histéresis correspondientes a muestras de $SnO_2$ dopada con 8% en moles de Fe (pH 8)	122

<b>Figura 4.14</b>	Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del SnO <sub>2</sub> dopado con 5% en moles de Fe, sintetizada a pH 8	123
<b>Figura 4.15</b>	Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del SnO <sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de Fe y sintetizado a pH 10	124
<b>Figura 4.16</b>	Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del SnO dopad con 8% en moles de Fe (pH de 8)	125
<b>Figura 4.17</b>	Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para el SnO dopado con 10% en moles de Fe, sintetizado a pH 10	126
<b>Figura 4.18</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente al SnO <sub>2</sub> dopado con 5% en moles de Fe (pH 10)	128
<b>Figura 4.19</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente SnO <sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de Fe a un pH 8	129
<b>Figura 4.20</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente SnO <sub>2</sub> dopada con el 5% en moles de Fe (pH 8)	129
<b>Figura 4.21</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente SnO <sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de Fe a un pH 10	130
<b>Figura 4.22</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), para una muestra que utiliza ácido acético como solvente dopada con el 8% en moles a un pH 8	131
<b>Figura 4.23</b>	Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC),	131

correspondiente a una muestra que utilizo ácido acético como solvente dopada con el 10% en moles a un pH 10

<b>Figura 4.24</b>	Espectros Mössbauer correspondientes a una muestra de SnO <sub>2</sub> dopada con hierro 8% en moles (pH 8)	134
<b>Figura 5.1</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 10 y dopada a 5% en moles de hierro obtenidos a una temperatura de 500°C y a 600°C, durante dos horas	142
<b>Figura 5.2.</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 5% en moles de hierro obtenidos a una temperatura de 500°C durante dos horas	143
<b>Figura 5.3</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 8% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas	144
<b>Figura 5.4</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 10 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas	145
<b>Figura 5.5</b>	Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas	146

# CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizó nanopartículas de óxido de estaño en sus fases casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) y romarchita ( $\text{SnO}$ ), dopadas a porcentajes de 5% 8% y 10% en moles de hierro con el fin de atribuirle propiedades magnéticas a este óxido. Los polvos se sintetizaron mediante el método de precipitación controlada, para ello se utilizó como precursor de estaño el cloruro estañoso y precursor de hierro el sulfato ferroso; para favorecer las fases se utilizaron diferentes solventes, para la fase casiterita una mezcla de agua-etanol y para la fase romarchita, ácido acético, con el fin de eliminar los sulfatos y cloruros que poseen los precursores utilizados, se realizó una serie de lavados para estas muestras, en una solución de 0.1 M de dietilamina, también se estudió el efecto del rotaevaporador para decantar el solvente en la síntesis.

Los polvos sintetizados se caracterizaron utilizando difracción de rayos X (DRX), espectroscopias vibracionales, infrarroja y Raman, y microscopia electrónica de transmisión (MET). Se encontró que al utilizar como solvente de síntesis el ácido acético, los óxidos obtenidos encontraban como principal fase cristalina ( $\text{SnO}$ ), romarchita, con un pequeño porcentaje de ( $\text{SnO}_2$ ) casiterita.

Las bandas características de la romarchita utilizando espectroscopia Raman, se encuentran a  $120\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}$  y  $210\text{cm}^{-1}$ ,  $E_g$  y para la casiterita en  $650\text{cm}^{-1}$   $A_{1g}$ , a  $770\text{cm}^{-1}$   $B_{2g}$  y a  $470\text{cm}^{-1}$   $E_g$ . El tamaño de partícula para los polvos sintetizados fue menor que 20nm

El comportamiento magnético de las soluciones sólidas de  $\text{SnO}_x\text{-Fe}$  se estudió utilizando medidas de susceptibilidad magnética en función de temperatura, curvas de magnetización y curvas de histéresis a diferentes temperaturas. Los resultados indican que el Fe se incorporó en la estructura de los óxidos, conformándose las soluciones sólidas. Las curvas de histéresis obtenidas, a 5K, mostraron que los sistemas  $\text{SnO}_x\text{-Fe}$  presentaron un campo coercitivo y una magnetización remanente.

## 1.1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la investigación en materiales se basa en la obtención de productos con características específicas, razón por la cual cada vez se dedica más tiempo, esfuerzo y recursos económicos al estudio de métodos de síntesis, que permiten obtener materiales con características deseadas, garantizando su reproducibilidad. [1].

El material de interés en este trabajo es el óxido de estaño, un semiconductor tipo n, tiene una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo; su fase romarchita, como se conoce comúnmente al SnO, es de color negro-azul, soluble en ácidos y en bases fuertes, se emplea para fabricar sales estañosas en galvanoplastia y en manufactura de vidrio [2], tiene una banda prohibida de 2.5 – 3.0 eV, grupo espacial P4/nmm [3]. La fase casiterita, con un valor de banda prohibida de 3.7 eV [4] comúnmente se conoce como SnO<sub>2</sub>, es un polvo blanco, insoluble en ácidos y álcalis, se utiliza en la fabricación de electrodos [5], sensores de gases [6] y varistores [7]; tiene como grupo espacial P/42mm, además es estable a elevadas temperaturas.

Debido a que el óxido de estaño es un semiconductor no magnético [8], en este trabajo, se dopó con hierro, metal de transición, con el fin de transformarlo en un óxido semiconductor magnéticamente diluido (SMD), como se ha visto en trabajos anteriores.

Los semiconductores magnéticos usualmente se emplean para obtener una segunda generación de dispositivos electrónicos en el campo de la “*spintronic*” [9] que se puedan utilizar como dispositivos optoelectrónicos y magneto-electrónicos [10], sensores de gases [11], etc.

# CAPITULO 2

**EL ÓXIDO DE ESTAÑO COMO MATERIAL TECNOLÓGICO: SU  
OBTENCIÓN**

## 2. EL ÓXIDO DE ESTAÑO COMO MATERIAL TECNOLÓGICO: SU OBTENCIÓN

### 2.1 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS ÓXIDOS DE ESTAÑO

El estaño, con símbolo, Sn, se encuentra en el grupo VI de la tabla periódica y dada su configuración electrónica es muy propenso a formar enlaces fuertes y estables con la mayoría de los elementos. En los compuestos de estaño muchos de los enlaces que forma son, principalmente, de carácter covalente, aunque, cuando se une a metales alcalinos y alcalinos térreos pesados, son de naturaleza iónica. Esta gran versatilidad en la naturaleza de los enlaces del estaño, le permite conformar un amplio rango de geometrías de coordinación, propiciando gran diversidad de estructuras cristalinas y por lo tanto existe una gran riqueza en la química del estado sólido de este elemento [1].

**Tabla 2.1** Algunas propiedades importantes del estaño [1].

Propiedades	Valor
Electronegatividad de Pauling	1.8
Electronegatividad de Allred Rochow	1.7
Electronegatividad de Sanderson	2.0
Electronegatividad de Hargitta	2.3
Bliefert	
Electronegatividad de Sanderson (M <sup>IV</sup> )	2.30
Electronegatividad de Sanderson (M <sup>II</sup> )	1.49
Radio Covalente (M <sup>IV</sup> )	140.5 pm
Radio iónico (M <sup>IV</sup> )	69 pm
Radio iónico (M <sup>II</sup> )	118 pm
Radio van der Waals	217 pm
Primer potencial de ionización	7.344 eV
Segundo potencial de ionización	14.632 eV
Longitud del enlace Sn – O	215 pm

En la tabla 2.1 Se indican algunas de las principales características del estaño. Considerando los valores de energía del primero y segundo potencial de ionización, el Sn presenta un estado de oxidación 2+ que permite la formación de la fase romarchita (SnO).

El estado de oxidación 4+, es más estable que el estado 2+, dando origen a la fase casiterita SnO<sub>2</sub>, aunque la diferencia de energía entre los dos estados es bastante pequeña el potencial electroquímico para la reacción  $\text{Sn}^{2+} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$  es de aproximadamente 0.1364 eV [1].

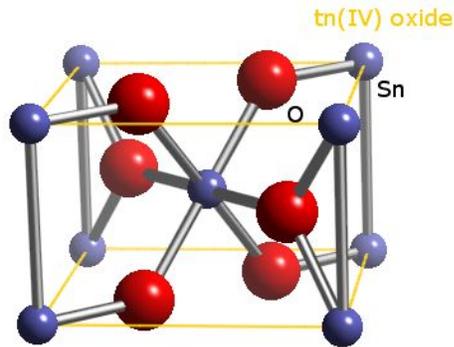
### 2.1.1 CASITERITA SnO<sub>2</sub>

La casiterita es un mineral del grupo IV según la clasificación de Strunz que presenta una forma pulverulenta, de color blanca (figura 2.1) insoluble en ácidos y álcalis y se cristaliza en una estructura tetragonal tipo rutilo [2], con un grupo espacial, P/42mm, y celda unitaria con dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno como se observa en la figura 2.2.



**Figura 2.1** Polvos de SnO<sub>2</sub>, fase casiterita.

Sus parámetros de red son  $a=b= 4,738\text{Å}$  y  $c=3,186\text{Å}$  [3], el calor de formación de esta estructura es de  $1.9 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1}$  y su capacidad calorífica de  $C_p=52.59 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Su densidad es de  $6.95 \text{ g.cm}^{-3}$  y su punto de fusión es a  $1630^\circ\text{C}$ , presenta una dureza entre 6 y 7 puntos en la escala de Mohos [4]. Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en Brasil, Perú y Bolivia.



**Figura 2.2** Estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$ , fase casiterita, con para metros de red  $a=b=4,738\text{\AA}$  y  $c=3,186$

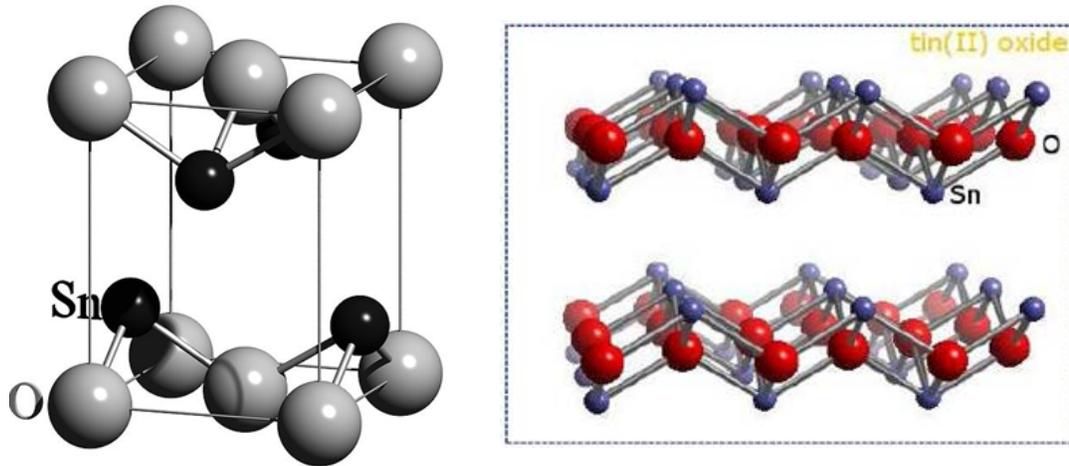
### 2.1.2 ROMARCHITA $\text{SnO}$

El  $\text{SnO}$ , monóxido de estaño, se conoce como romarchita, es de color negro-azul



**Figura 2.3.** Polvos de  $\text{SnO}$ , fase romarchita.

Esta fase es soluble en ácidos comunes y en bases fuertes, presenta una estructura tetragonal tipo rutilo, con parámetros de red  $a=b= 3,8029 \text{\AA}$  y  $c=4.8382 \text{\AA}$  y con grupo espacial  $P4/nmm$  [5]. (Figura 2.4), una temperatura de fusión de  $1080^\circ\text{C}$  y densidad de  $134.71 \text{ g/mol}$ , la celda unidad contiene dos unidades de fórmula con los átomos de oxígeno, sus principales yacimientos se encuentran en Brasil, Perú y Bolivia.



**Figura 2.4.** Estructura cristalina del SnO, fase romarchita, con parámetros de red  $a=b= 3,8029 \text{ \AA}$  y  $c=4.8382 \text{ \AA}$  [6].

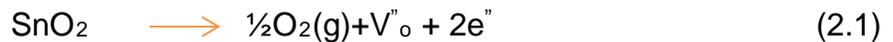
La estructura del SnO está conformada por capas, y cada átomo de Sn se encuentra en la cúspide de una pirámide cuadrada cuya base está formada por cuatro átomos de oxígeno. Los vecinos-Sn más cercanos al oxígeno, se encuentran a una distancia de  $2,22 \text{ \AA}$ , cada ion oxígeno está rodeado por cuatro iones Sn. [7].

## 2.2. EL ÓXIDO DE ESTAÑO COMO SEMICONDUCTOR

El óxido de estaño, SnO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo n debido a que el presenta niveles donadores, que se atribuyen generalmente a la simple y doble ionización de las vacancias de oxígeno. Tiene una banda prohibida, “gap” de energía bastante ancha con la banda de valencia, derivada del orbital 2p del oxígeno y completamente llena, la banda de conducción, derivada del orbital 5s del estaño, vacía; el óxido de estaño estequiométrico, a temperatura ambiente, sería un buen aislante, con una resistividad de  $106 \Omega \cdot m$  [8]. En la práctica, tanto los cristales sintéticos como los naturales son deficientes en oxígeno lo que genera niveles donadores ubicados a  $0,1 \text{ eV}$  por debajo de la banda de conducción, ocasionando que presente un comportamiento de semiconductor tipo n.

Algunas técnicas espectroscópicas, por ejemplo la resonancia paramagnética electrónica-EPR, han mostrado, que a temperatura ambiente, el oxígeno que existe en el aire se adsorbe sobre la superficie del SnO<sub>2</sub>. El oxígeno adsorbido en la superficie toma electrones de la banda de conducción del SnO<sub>2</sub> cuando se desplaza hacia las vacancias del oxígeno, lo que ocasiona la disminución de la densidad de la carga electrónica y por lo tanto de su conductividad (aumento de su resistividad eléctrica); este despoblamiento de carga eléctrica cerca a la superficie produce una curvatura de las bandas de valencia y conducción, que se extiende sobre el volumen hasta una longitud X<sub>o</sub>, denominada zona de carga espacial. [9]

En el SnO<sub>2</sub> se forman vacancias de oxígeno durante el tratamiento térmico, proceso que se puede expresar a través de la siguiente reacción [9]:



donde V''<sub>o</sub> representa una vacancia de oxígeno con dos cargas positivas; la generación de vacancias de oxígeno, y por lo tanto de electrones libres, contribuyen al incremento de la conductividad del óxido de estaño [9]

### 2.3. APLICACIONES TECNOLÓGICAS DEL ÓXIDO DE ESTAÑO

El óxido de estaño, en sus fases casiterita y romarchita es de gran interés tecnológico puesto que tiene diferentes aplicaciones industriales. El dióxido de estaño, en su fase casiterita (SnO<sub>2</sub>), se utiliza en muchos dispositivos electrónicos, [10] electrodos, varistores [11] semiconductores transparentes, electrodos transparentes, sensores de gas [12] paneles solares, entre otros. Con relación a la sensibilidad química del óxido de estaño, puede considerarse desde dos puntos de vista, la función receptora que reconoce o identifica la sustancia química o como transductor que transforma una señal de salida; la primera está determinada por la superficie de cada partícula mientras que la segunda depende de la microestructura del sensor.

Por otro lado las aplicaciones de la fase romarchita son menos conocidas debido a que este óxido se vuelve inestable a una temperatura de 300°C [13] y sufre una reacción de desproporción. Los polvos de SnO se utilizan como materiales de ánodo en las baterías recargables de litio [14], como materiales de recubrimiento o como catalizador de varios ácidos. [15]

#### 2.4. MÉTODOS UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO

Trabajos previos se han realizado con el objetivo de optimizar algunas de las propiedades del óxido de estaño, tales como tamaño de partícula y pureza química, se han utilizado varios métodos para sintetizar este material. F. I Pires y colaboradores [16] obtuvieron polvos de óxido de estaño, como SnO, por medio del método de microondas hidrotermales, las partículas del material sintetizado presentaron tamaños micrométricos y nanométricos que al variaban con la temperatura y el tiempo de tratamiento. Sanhita [17] utilizó el método de precipitación controlada, sonicación y determinó que a una potencia de sonicación de 450 W se podría inducir la cristalización y la formación de SnO. Por otro lado, Zhi-jie Jia, sintetizó polvos de SnO [18] utilizando un método húmedo, sus resultados mostraron que el diámetro y la longitud de las partículas fueron 10-30 y 200-400 nm, respectivamente, N. Khakpash [19] sintetizó nanopartículas de óxido de estaño con un tamaño medio entre 4 y 80 nm por el método de condensación en fase gaseosa, se observó que las partículas se transformaron en SnO<sub>2</sub> tetragonal después del tratamiento térmico a 350 ° C.

La fase casiterita, SnO<sub>2</sub>, se ha obtenido por diferentes métodos de síntesis, entre ellos el denominado, precursor polimérico Pechini. Mosquera A, y colaboradores [20] sintetizaron este óxido por este método y obtuvieron nanopartículas con tamaño de grano de 110nm lo que permitió conformar nanoestructuras bidimensionales. Billika [21] utilizando el método de mecanoquímica, obtuvo partículas con tamaño de cristalito entre 2-48 nm, al tratarlas a temperaturas de 300 a 700K. Mediante el método de Sol-gel, Kang y colaboradores,[22] obtuvieron nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, oxidando los iones Sn<sup>2+</sup> en la interface de agua-aceite; las partículas obtenidas presentando un tamaño de cristalito de 12nm, Hea Yunpu [23] mediante reacción hidrotermal, sintetizó polvos de SnO<sub>2</sub> cuyo tamaño de cristalito fue de 2,9 nm. Chappel y Zaban A [24] sintetizaron nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, por el método de suspensión coloidal, obteniendo partículas con un tamaño de 18 nm; esta suspensión permitió fabricar

electrodos de una manera homogénea. Fraigi [25] utilizó el método de combustión para obtener polvos de SnO<sub>2</sub>, con un tamaño de cristalito de 10,5 nm.

### 2.4.1. MÉTODOS CONVENCIONALES

Existen varias formas de obtener el óxido de estaño de forma industrial. Una de estas consiste en atomizar el estaño, por medio de vapor de agua a gran presión, quedando el metal finamente dividido o se puede optar por calcinar el óxido hidratado. Otra forma consiste en lanzar una corriente de aire caliente por encima del estaño fundido y este se atomiza. También se puede sintetizar el óxido de estaño tratando el tetracloruro de estaño con vapor de agua a altas temperaturas (ecuación 2.2), así como descomponiendo térmicamente el SnO (ecuación 3.41) [26] o a través de la termo hidrólisis del SnCl<sub>4</sub> o SnCl<sub>4n</sub> (Acac)<sub>n</sub>. [26]



Se han desarrollado gran diversidad de métodos de síntesis con el fin de obtener polvos de óxido de estaño, SnO<sub>2</sub> y SnO, que permitan controlar tanto de su pureza química como su tamaño, distribución de tamaño y morfología de las partículas que lo conforman.

### 2.4.2. MÉTODOS NO CONVENCIONALES

A continuación se indican las características más importantes de algunos métodos químicos que se utilizan para obtener óxidos del estaño con características pre-determinadas.

### 2.4.2.1. SOL-GEL

Mediante este método se obtienen nanopartículas de óxidos de una forma controlada y relativamente fácil. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en una fase líquida, donde las partículas dispersas son muy pequeñas ( $<1\mu m$ ) y permanecen suspendidas debido al movimiento Browniano. Por otro lado un gel es una red de material sólido que contiene en su interior una fase líquida, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso [27].

El sol-gel se puede realizar de tres formas [28].

1. Un sol coloidal se conforma inicialmente y del cual las partículas coloidales (polvo) son precipitadas, usualmente por un cambio de pH. Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas de procesamiento cerámico tradicionales.
2. Se prepara un sol, al igual que en el primer método, en el cual las partículas se enlazan para formar un gel, en lugar de precipitarse, y posteriormente, el gel se seca, para obtener una cerámica porosa que se calcina para cristalizar o densificar el material.
3. En el tercer método, un gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas, en lugar de partículas coloidales.

Tanto en el segundo como en el tercer método, las soluciones coloidales que se obtienen pueden ser lanzadas, rociadas o sumergidas encima de los sustratos antes de la gelación, para conformar películas o recubrimientos funcionales.

El segundo método se conoce como “sol-gel de revestimiento por inmersión”, una vez que se forma el sol, el sustrato (previamente tratado para asegurar una buena adherencia) se sumerge en la solución coloidal y se retira de manera uniforme, bajo condiciones específicas.

#### 2.4.2.2. PRECURSOR POLIMÉRICO (PECHINI)

El método de precursor polimérico (Pechini) se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que son solubles un amplio rango de sales metálicas; la presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico facilita el proceso de poliesterificación. En esta técnica se favorece la formación de complejos metálicos a partir en las disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, que contienen sales, u óxidos, de los cationes requeridos para la formación de óxidos mixtos. [29].

El proceso consiste en adicionar las sales, que contienen los cationes de interés, a una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes se pueden conformar quelatos polibásicos que posteriormente por calentamiento experimentarían polimerización dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450 °C hasta que toda el agua y el ácido acético se eliminen. [29].

Los inconvenientes de la segregación o precipitación preferencial se eliminan utilizando este método de síntesis debido a los cationes en la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. De esta manera, se pueden sintetizar óxidos mixtos, multicomponentes, con las siguientes características: alta pureza y homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula muy pequeño, del orden de los nanómetros. [29].

#### 2.4.2.3. SÍNTESIS HIDROTHERMAL

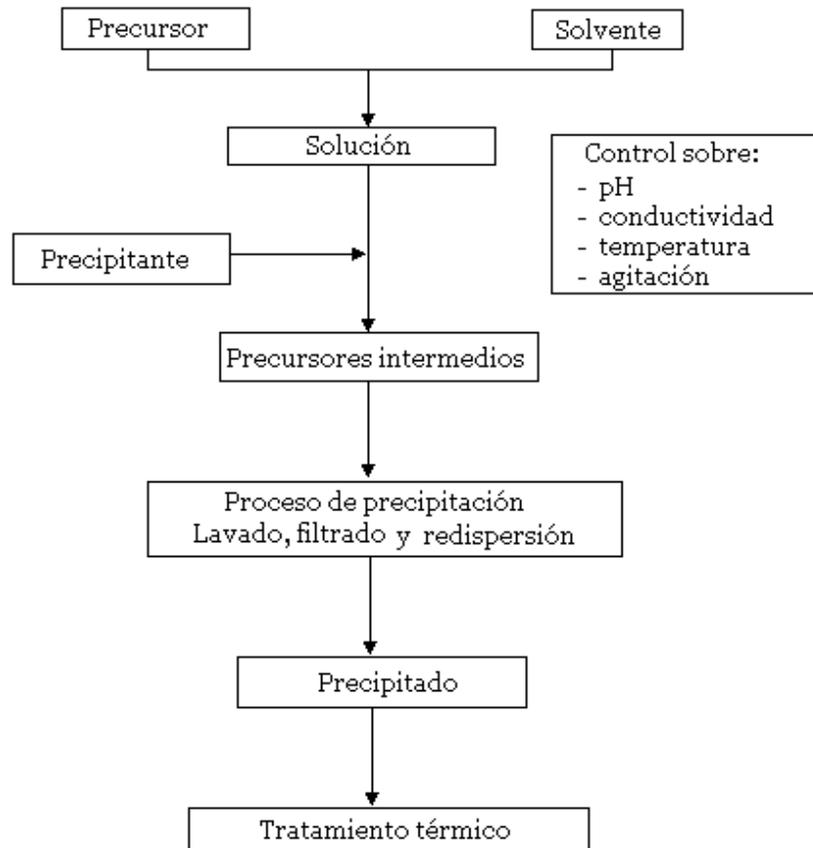
Este método de síntesis también es conocido con el nombre de síntesis solvotermal y es utilizado, solamente, para reacciones homogéneas en un medio acuoso, por encima de 100°C. En este método se consideran varias técnicas en las que un líquido, generalmente agua, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, generando así una presión superior a la atmosférica [30]. Sin embargo, cada vez se van utilizando, con mayor frecuencia,

otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y entonces se obtiene, la síntesis solvotermal.

Este método tiene como característica principal que los reactivos que difícilmente se pueden disolver en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente, lográndose así su disolución o favoreciendo la reacción de especies muy poco solubles a condiciones habituales. En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C, experimenta una disociación ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: el potencial, de auto disociación  $K_w$  pasa de  $10^{-6}$  a  $10^{-14}$ , lo que indica que a estas condiciones, el agua, se comportaría como un ácido y a la vez como una base bastante fuerte, capaz, por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores” a complejantes tanto básicos, como ácidos o reductores que potencian la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Bajo estas condiciones, el agua libera oxígeno, actuando como agente reductor, lo que permitiría variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados. Otro aspecto importante es el uso de especies que se puedan utilizar como “plantilla” con el fin de nuclear el producto, en su entorno, generando cavidades o porosidad “a la medida”. En este sentido, cationes orgánicos con geometrías definidas como el terametilamonio (TMA) y otros se utilizan frecuentemente, con gran éxito, en la síntesis de nuevas especies. [30]

#### **2.4.2.4. MÉTODO DE PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

En este trabajo se utilizó el método de precipitación controlada para obtener polvos del sistema  $\text{SnO}_x\text{-Fe}$ . Este método se empleó con el fin de obtener nanopartículas con diseño morfológico adecuado y para garantizar además, la reproducibilidad del proceso, y controlar las características de las partículas a través de los procesos de nucleación y crecimiento.



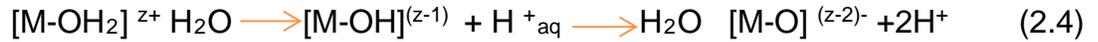
**Figura. 2.5** Esquema general del método de precipitación controlada.

En la figura 2.5 se muestra un esquema general del proceso, en el cual se destacan tres etapas importantes del método: la obtención de la suspensión coloidal y los, tratamientos químicos y tratamientos térmicos. [31]

#### 2.4.2.4.1. REACCIONES

##### 2.4.2.4.1.1 Hidrólisis.

Esta es una reacción ácido-base entre el anión, o catión, con el agua y se basa en el desprendimiento de protones de las moléculas de agua que rodean al ion, para nuestro caso, el ion metálico que están formando la primera esfera de solvatación; estas reacciones se pueden escribir de la siguiente manera:



La magnitud de la carga formal del ion es la que determina la acidez del ión acuoso. El catión puede coordinarse a tres tipos de ligandos: acuoso ( $H_2O$ ), hidroxilo ( $OH^-$ ) u oxo ( $O^{2-}$ ). [32]

En la reacción de hidrólisis es posible modificar la esfera de coordinación del catión ya que los complejos que se forman en la solución dependerán del catión: de su carga, tamaño y naturaleza.

Cuando el catión solvatado actúa como un ácido de Lewis, y el agua como una base de Lewis, se forma un ligando hidroxilo a través de la siguiente reacción:



En la reacción de global hidrólisis, el catión solvatado puede sufrir un desprendimiento consecutivo de protones debido a que el complejo formado puede experimentar otras sucesivas desprotonaciones, proceso que se puede expresar así:



donde “ $h$ ” representa la razón de hidrólisis del elemento  $M$ , y  $h$  depende del pH del sistema, el número de coordinación del catión y sus características, principalmente la electronegatividad. La cantidad de protones liberados “ $h$ ” estará dada por (33):

$$h = \frac{1}{1 + 0.014 pH} \left( 1.36Z - N(0.236 - 0.038 pH) - \left( \frac{2.621 - 0.02 pH - \chi_{Al}^*}{\sqrt{\chi^*}} \right) \right) \quad (2.7)$$

Donde:

- $\chi^*$  = Electronegatividad del Metal (escala Allred-Roched)  
 N = Número de coordinación del catión, para el caso del Al  $N = 6$   
 Z = Carga del catión  
 pH = pH de la solución.

Los cationes con carga formal “z” menor a 4 formarían complejos “acu-hidroxo”,  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ , en un medio ácido o neutro, e “hidroxo”  $[M(OH)_h]^{(z-h)}$ , en un medio básico. Elementos con carga formal mayor,  $z > 4$ , formarían complejos aniónicos “oxo - hidroxo”  $[MO_{h-N}(OH)_{2N-h}]^{(h-z)-}$ .

Si el metal tiene un oxígeno “ácido” es posible formar ligandos hidroxo adicionando una base a la solución:

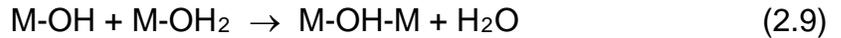


El ión nucleofílico  $OH^-$  ataca a uno de los átomos de hidrógeno de una de las moléculas de agua, ligadas al metal M, que se encuentren en su primera esfera de solvatación. Este proceso ocasiona la transferencia de carga electrónica entre el ión  $OH^-$  y el complejo metálico original, debido a la carga positiva que posee el  $H^+$ . La carga parcial del  $H_2O$ , generada por el  $OH^-$  y el H atacado, se debe incrementar hasta que sea igual a cero; en ese momento esta molécula de agua sale del complejo metálico. [33]

#### 2.4.2.4.1.2. Condensación

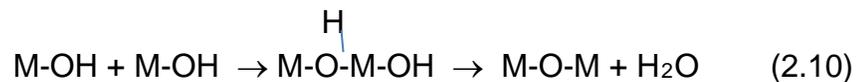
La reacción de condensación de los complejos metálicos en puede ocurrir después de la reacción de hidrólisis, y es equivalente a la polimerización “orgánica”. Para conformar esta “estructura”, en el sistema se forman cadenas largas por la unión de las especies químicas mononucleares. Esto ocurre, generalmente si existe al menos un ligando hidroxo (OH) enlazado al catión M; Este ligando hidroxo puede pertenecer a un complejo acu – hidroxo, del tipo  $[M(OH)(OH_2)_{N-1}]^{(z-1)+}$  o a un complejo del tipo oxo - hidroxo  $[M(OH)(O)_{N-1}]^{(z-2N-1)+}$ . Para que tengan lugar las reacciones de la condensación deben existir en el

sistema tanto especies nucleófilicas (ligandos oxo e hidróxo o sólo hidróxo) como ligandos acuo (grupo saliente) para que ocurra siguiente reacción: [33]



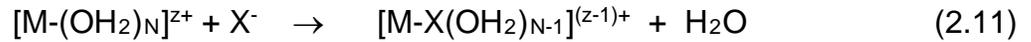
Proceso que ocurrirá en el sistema, hasta que un complejo  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ , con  $h < z$ , no experimente ninguna otra reacción de condensación; esta reacción puede continuar hasta que se genere una polimerización ilimitada del  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  formándose el precipitado.

El ligando hidroxilo puede actuar como grupo saliente, de tal manera que cuando se presenta la transferencia de un protón a la especie química que contiene el OH, es posible la formación de la molécula de agua. Durante este proceso se forma un puente "oxo" y el proceso se denomina oxolación [33]. El protón del puente "ol", especie OH que une dos núcleos M, puede ser más ácido que el protón del OH terminal y por lo tanto podría migrar para formar un ligando acuo, que se podría eliminar si su carga parcial es positiva. En este caso la reacción de condensación ocurre por la formación de un puente oxo a través de la siguiente reacción [33].

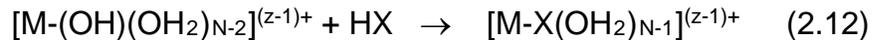


Durante la formación de la fase sólida, los aniones presentes en el sistema se generan por la disociación de los reactivos (precursores) o por la adición de otros aditivos inorgánicos. En el momento en que se conforman los complejos, los aniones compiten con los ligandos acuo, hidroxilo u oxo de tal manera que su estabilidad, y tiempo de vida, dependerán de la intensidad nucleofílica del anión. El rango de estabilidad de los complejos aniónicos se extiende desde los muy estables, en los que el anión se enlaza con el metal, hasta aquellos que existen temporalmente y no se puede determinar su estructura debido a su corto tiempo de vida.

La reacción de acomplejamiento de un catión solvatado, ( $[M(OH_2)_N]^{z+}$ ), con un grupo aniónico mono dentado (X), se puede representar así:



Por otro lado, si lo que existe en el sistema es un grupo molecular HX, la reacción que describe la formación del complejo es diferente:



Generalizando, la formación de los complejos metálicos será muy específica cuando el anión  $X^n$  reemplace las moléculas de agua durante su reacción con un catión metálico solvatado.

### Formación de la fase sólida

Durante el proceso de precipitación se forma una fase sólida de una fase líquida aparentemente homogénea [34] y comienza con la formación de “embriones” que posteriormente adquieren un tamaño crítico dando origen a los núcleos de las partículas. Este proceso no es posible si el sistema no alcanza la condición de sobresaturación. Los núcleos crecen formando cristales visibles y en algunas ocasiones su crecimiento está acompañado por la formación de nuevos núcleos (secundarios), lo que ocasiona que se obtengan cristales de tamaños variados. Los cristales pueden formar una suspensión estable o coagular y cuando estos cristales secundarios o “clusters”, son grandes tienden a sedimentar; si el sistema se deja envejecer, durante mucho tiempo, es evidente que los cristales más pequeños se re-disuelven y los más grandes crecen [35] produciéndose un proceso de tipo “oswald ripining”.

La teoría de nucleación indica que para la formación de un núcleo estable se requiere superar una barrera de energía y la saturación “S”, que es parámetro fundamental para el proceso, el cual se define en términos de la diferencia de los potenciales químicos de una solución sobresaturada y una saturada estable [36]:

$$S = e^{[\mu(a) - \mu(as)] / RT} \quad (2.13)$$

Donde  $\mu$  es el potencial químico y los sub-índices “a” y “as” indican que corresponden a las actividades del soluto en la solución sobresaturada y en el equilibrio, respectivamente, R es la constante universal de los gases y T la temperatura. La sobresaturación, usualmente, varía durante el desarrollo de la precipitación y este cambio no es sólo temporal sino que también puede presentar cambios espaciales en el interior del sistema, donde ocurre el proceso.

### **Formación de núcleos**

En el sistema sobresaturado se forman algunas especies químicas y estas interactúan, entre sí agrupándose a través de enlaces débiles tal que al cambiar las condiciones de la solución, como su concentración, y composición, estas agrupaciones se disuelven y posteriormente se pueden reagrupar; estas agrupaciones son los denominados “embriones” de la fase sólida. La agrupación puede llegar a ser lo suficientemente grande para alcanzar un tamaño crítico y consolidar un núcleo, todo esto debido a que la concentración de los iones complejos, las especies polinucleares y/o la de los polímeros pequeños es bastante alta en el sistema. Los núcleos son unidades irreversibles que crecen espontáneamente. [37]

### **Crecimiento de núcleos**

Debido a que los núcleos son extremadamente pequeños, estos se forman aleatoriamente y son extremadamente inestables tal que inmediatamente empiezan a crecer. No es posible observar directamente el proceso de nucleación en una solución porque los núcleos no se pueden observar hasta que adquieren un tamaño adecuado a través de los procesos de crecimiento; estos procesos se pueden manipular controlando la reacción de las especies químicas en la superficie del núcleo.

Los cristales crecen por la adición continua de unidades moleculares sobre su superficie, lo que produce nuevas “capas” sobre los núcleos, que se desarrolla dentro de la solución por la difusión de estas unidades moleculares que al llegar a la superficie del cristal se ajustan a la red cristalina del mismo; es por esto que el crecimiento de los núcleos puede estar controlado por procesos difusionales en la solución o por las reacciones superficiales que ocurren sobre los núcleos.

Cuando una unidad de crecimiento llega a la interface cristal-líquido, en general se absorberá, se moverá a lo largo de la interface y se desolvatará (parcialmente) antes de entrar a un sitio de red cristalina superficial del núcleo [37]

#### 2.4.2.4.2. ALGUNOS ASPECTOS DEL MÉTODO DE SÍNTESIS

El método de precipitación controlada (MPC) se desarrolló con el fin de controlar la morfología y tamaño de las partículas, también para garantizar la reproducibilidad del proceso. Aunque se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que ocurren durante el MPC, se ha podido determinar que este consta de tres etapas importantes.

##### a) Obtención de la suspensión coloidal

En esta primera etapa se forman compuestos intermedios metaestables del catión de interés, cuyo óxido se quiere obtener, mediante la adición de una base (hidróxido de amonio por ejemplo) a una disolución del precursor, por ejemplo a la del cloruro estañoso (interés para este trabajo). En este método, la formación de los complejos intermedios metaestables del catión de interés se controla utilizando la información que brindan los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de las fases sólida y líquida que existen en la suspensión coloidal que se obtiene [37].

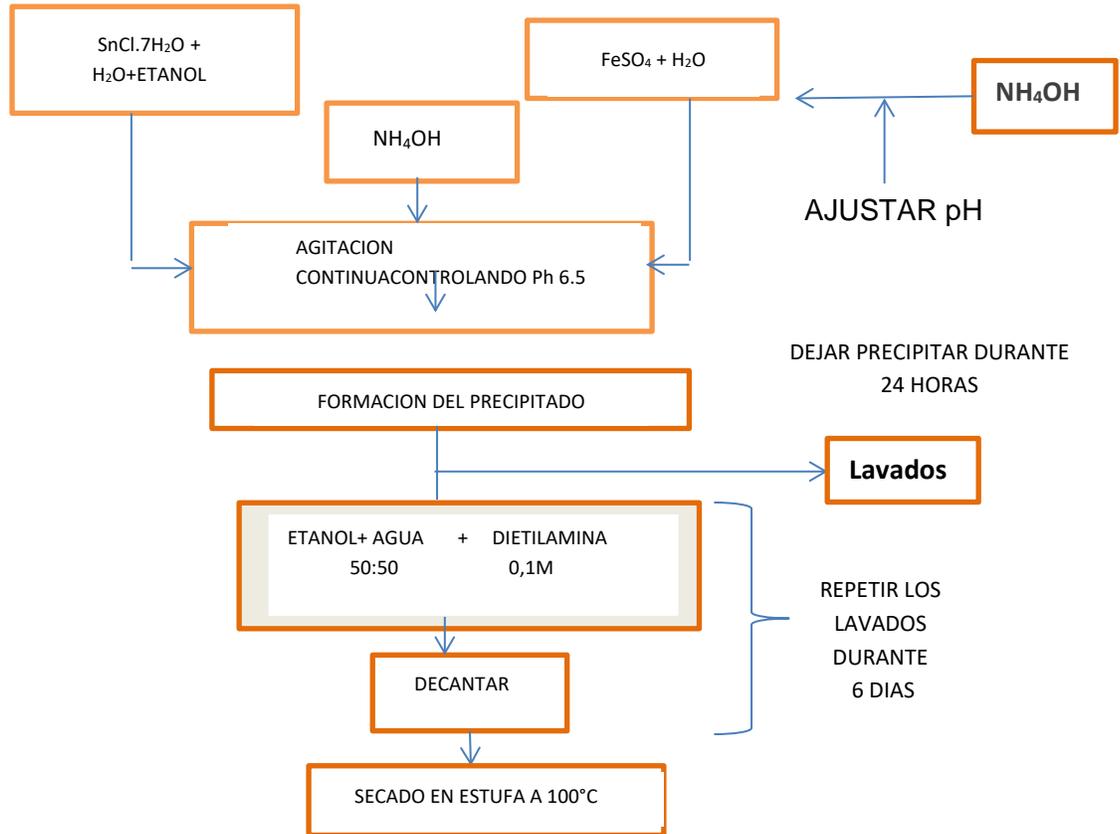
##### b) Tratamientos químicos

Se favorece la liberación del catión de interés, para el presente caso, del  $\text{Sn}^{4+}$  o  $\text{Sn}^{2+}$ , a través de procesos de filtrado y redispersión en agua, etanol o ácido acético u otro solvente previamente determinado. En esta etapa se propicia la transformación de los compuestos intermedios previamente obtenidos, a fases más estables o la recristalización con formación de nuevas fases.

##### c) Tratamientos térmicos

El polvo cerámico obtenido después de tratar térmicamente la suspensión coloidal inicial se debe someter a algunos tratamientos térmicos para obtener el producto deseado. Normalmente se utiliza el análisis térmico, ATD/TG o DSC, para determinar el tratamiento térmico más adecuado para obtener el óxido de interés.

## 2.4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



**Figura 2.6** Diagrama de flujo del proceso de precipitación controlada (MPC) utilizado para sintetizar los polvos de  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$

2.4.3.1. Obtención del  $\text{SnO}_2$  dopado con 5 y 8% en moles de hierro

En la tabla 2.2. Se indican los reactivos utilizados para sintetizar casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) dopada con 5 y 8% en moles de hierro.

**Reactivos:****Tabla 2.2.** Reactivos utilizados para sintetizar SnO<sub>2</sub> dopada con hierro

REACTIVO	MARCA	CARACTERÍSTICAS (PUREZA)
Cloruro estañoso (SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O)	Mallinckrodt	En polvo (99,4% de pureza)
Hidroxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH)	Mallinckrodt	Líquido
Etanol absoluto	Merck	Líquido
Sulfato ferroso (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	Mallinckrodt	granular (99,8% de pureza)

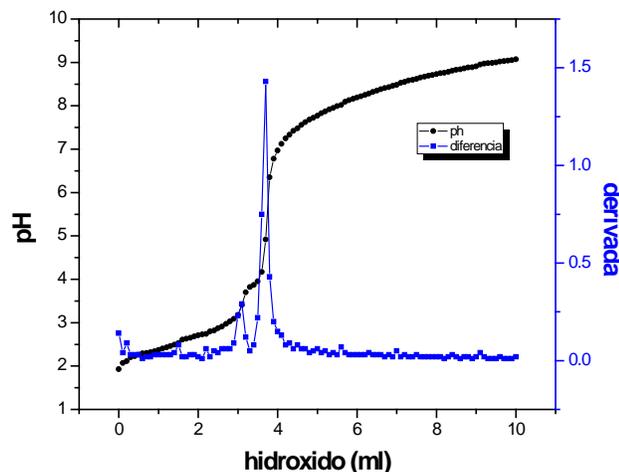
Para la obtención de la solución sólida de SnO<sub>2</sub>-Fe en el presente trabajo, se empleó la metodología indicada en la figura 2.6. A diferencia del modelo convencional del método de precipitación controlada (Ver figura 2.5), se consideró adicionalmente como variable el proceso, el lavado del precipitado con 0,1 M de dietilamina, en agua o etanol; con el propósito principal de eliminar los cloruros y sulfatos presentes en el sistema como consecuencia de la naturaleza de los precursores de estaño y del hierro utilizados. Pero, como lo indican los resultados de este trabajo, el proceso de lavado ocasiona “transformaciones de fase” y modificación de las características morfológicas y de tamaño de las partículas del precipitado.

**2.4.3.1.1. Procedimiento****2.4.3.1.2. Valoración potenciométrica**

Para conocer el comportamiento de la solución de estaño, al adicionar la base (NH<sub>4</sub>OH), se realizó la valoración potenciométrica del sistema. Adicionalmente, con base en esta curva que indica las diferentes etapas del proceso, se determinó el pH óptimo de interés.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante el potencial eléctrico que aparece entre dos electrodos, el indicador y el de referencia. La medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica, lo que implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para llegar al equilibrio, afectando lo menos posible el potencial medido para no influir sobre el equilibrio que se establece entre la membrana y la disolución muestra [38].

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos debe ser de potencial constante y no experimente cambios entre una y otra medida; El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del electrodo restante, llamado electrodo indicador o de trabajo. El potencial registrado durante el proceso es en realidad la suma de todos los potenciales individuales, con su signo correspondiente, producidos por los electrodos indicadores y referencia.



**Figura 2.7.** Curva potenciométrica(a) y su derivada (b) obtenida para el sistema de estaño utilizado en este trabajo para obtener la solución sólida  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$

Para conocer el cambio de pH en el sistema, durante la adición del precipitante,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se utilizó un pH-metro, METROHM 744 con electrodo de vidrio Ref 60259100, tal como se indica en la figura, 2.10.

La curva de valoración potenciométrica obtenida para el sistema de estaño se muestra en la figura 2.7

De acuerdo a la figura 2.8 se concluyó que el pH en que la fase casiterita del óxido de estaño, cristaliza mejor es un pH de 6.5.

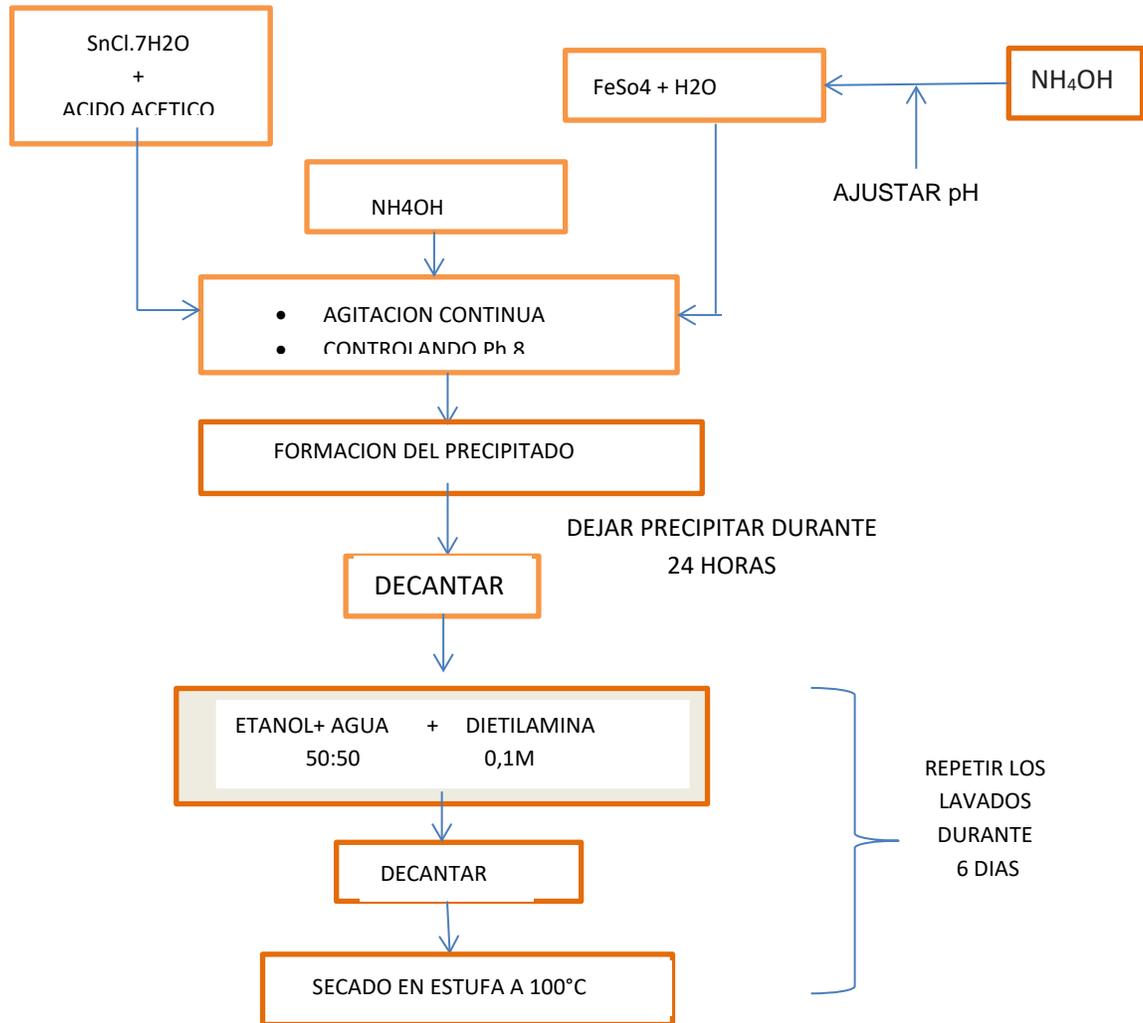
#### **2.4.3.2 Síntesis del sistema SnO<sub>2</sub>-Fe**

Se tomaron 5 gr del precursor de estaño, SnCl<sub>2</sub>, y se le adiciono una solución de etanol con agua destilada en proporciones iguales, 50:50. Con esta mezcla en continua agitación de 100 r.p.m utilizando un agitador mecánico, se ajustó su pH a un valor de 6,5 previamente determinado de la curva de valoración potenciométrica del sistema (figura 2,8), para formar la fase casiterita con la adición de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH), para lo cual se utilizó un dosimat E-775 marca Metrohm. Por otro lado, se disolvió el FeSO<sub>4</sub> en 5ml de agua destilada y se llevó a pH de 8 y a pH de 10 utilizando NH<sub>4</sub>OH para favorecer la formación de las fases de hematita y magnetita, respectivamente, según teoría [39] luego se mezclaron las suspensiones de estaño y de hierro, utilizando un dispersor de alta cizalla (ultraturrax T-50).

Como el precursor de estaño utilizado contiene cloro, y el de hierro sulfato, se realizó una serie de 6 lavados en agua, cada veinticuatro horas y después de una previa decantación. Para realizar estos lavados se preparó una solución 0,1 mol de dietilamina, una vez terminados los lavados se procedió a secar el sólido en una estufa a 100°C por 6 horas

##### **2.4.3.2.1. Obtención del SnO dopado con 8 y 10% moles de hierro**

Durante el desarrollo del presente trabajo, para la obtención de SnO-Fe, se empleó la metodología indicada en la figura 2.8. A diferencia del modelo convencional del método de precipitación controlada (Ver figura2.5), se ha incorporado un proceso de lavado en una solución 0,1 M de dietilamina de agua y etanol. Este lavado se realizó con el propósito de eliminar los cloruros y los sulfatos provenientes de los precursores de estaño y del hierro utilizados en el proceso.



**Figura 2.8** Diagrama de flujo del proceso de precipitación controlada (MPC) utilizado para sintetizar polvos de SnO-Fe

En la tabla 2.3 se indican los reactivos utilizados para sintetizar el sistema SnO-Fe

**Reactivos:****Tabla 2.3.** Reactivos utilizados para sintetizar SnO dopada con hierro

REACTIVO	MARCA	CARACTERISTICAS (PUREZA)
Cloruro estañoso ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	Mallinckrodt	En polvo (99,4% de pureza)
Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	Mallinckrodt	Líquido
Ácido acético	Mallinckrodt	Líquido
Sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )	Mallinckrodt	Granular (99,8% de pureza)

**2.4.3.2.2. Procedimiento**

Se tomaron 5 gr del precursor de estaño,  $\text{SnCl}_2$ , y se adiciono 25 ml de ácido acético. Con esta solución en continua agitación a 100 r.p.m utilizando un agitador mecánico, se le adiciono hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), para ajustar su pH a un valor 8.0, el cual fue el valor obtenido en trabajos previos como por ejemplo en el trabajo de Humar y colaboradores [40]. Para ello se utilizó un dosimat E-775 marca Metrohm. Por otro lado, se tomaron cantidades adecuadas de  $\text{FeSO}_4$ , para dopar el SnO con porcentajes del 8% y de 10% en moles de Fe, que se disolvieron en 5 ml de agua destilada, esta solución se llevó a pH de 8 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para favorecer la formación de las fases hematita y magnetita de acuerdo a trabajos previos respectivamente [40]; luego estas dos soluciones se mezclaron utilizando para ello un dispersor de alta cizalla.

Como los precursores utilizados contienen cloros y sulfatos, al sistema se le realizó una serie de 6 lavados adecuados con una solución 0,1 mol de dietilamina, cada veinticuatro horas, después de una previa decantación.



**Figura 2.9.** Rotaevaporador Buchi

Debido a que el proceso de decantación se realizó utilizando una pipeta, se observó pérdida de hierro durante cada lavado, por lo tanto se procedió a utilizar un rotaevaporador Buchi, (figura 2.9) para eliminar el solvente y reducir así las pérdidas de hierro y poder así garantizar la estequiometría en el sistema SnO-Fe.

## **2.5. PARÁMETROS CONSIDERADOS EN ESTE TRABAJO**

Con el fin de determinar las condiciones de síntesis óptimas de los sistemas SnO<sub>2</sub>-Fe y SnO-Fe, se definieron como parámetros de interés los que se indican a continuación.

### **2.5.1 pH de los sistemas SnO-Fe y SnO<sub>2</sub>-Fe**

El pH para formar la fase casiterita se determinó con base en la curva de valoración potenciométrica (figura 2.11).

Se determinó el punto de equivalencia, que indica cuando el precursor ha reaccionado completamente con el precipitante y donde el precursor como el precipitante se encuentra en equilibrio molar. Esta representación del pH en

función del volumen del precipitante, adicionado, figura 2.9, ilustra el proceso de neutralización y permite determinar los valores de pH de interés para el proceso. Tomando la primera derivada de esta curva y representando la derivada del pH con respecto al volumen adicionado ( $\Delta\text{pH}/\Delta V$  (figura 2,8)), se obtiene un valor máximo que corresponde al punto de inflexión de la curva pH vs V; éste punto es uno de los valores de pH de interés para el presente trabajo, que representa el punto de equivalencia.

Para el caso del sistema con romarchita,  $\text{SnO}$ , se tomaron de trabajos previos los valores de pH adecuados para la síntesis [40].



**Figura 2.10.** Sistema utilizado para obtener la curva de valoración potenciométrica y en general para realizar la síntesis de los polvos cerámicos de estaño-hierro.

### 2.5.2. Tratamientos térmicos

Las muestras de  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ , después de ser sintetizadas, se trataron térmicamente. Utilizando una etapa de calcinación, a  $250^\circ\text{C}$  durante dos horas, y una de tratamiento a temperaturas de  $350^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , durante una hora, para estudiar la evolución de las fases, todo este proceso térmico se realizó a una velocidad de  $2^\circ\text{C}$  por minuto.

Debido a que la romarchita se vuelve inestable a una temperatura entre 350°C, [41], donde sufre una reacción de desproporción, las muestras de SnO-Fe, después de sintetizadas se trataron térmicamente a 350°C durante dos horas, a una velocidad de 2°C por minuto.



**Figura.2.11.** horno

### 2.5.3. Porcentajes de dopado

El sistema SnO<sub>2</sub>-Fe, fue dopado con porcentajes de 5% y 8% en moles de hierro, tomando como referencia trabajos previos [42], debido a que el sistema SnO-Fe mostro perdidas del hierro significativas en el proceso de síntesis, que se redujeron con el uso del rotaevaporador para eliminar el solvente, se optó por doparlo con porcentajes de 8% y 10% en moles de hierro. Estos porcentajes fueron también definidos por el equipo utilizado para realizar las mediciones magnéticas ya que su sensibilidad solo permitía analizar materiales dopados con un porcentaje superior al 5% en moles con del material magnético (hierro en nuestro caso).

### 2.5.4. Estructura

En el método de síntesis utilizado, método de precipitación controlada, se emplearon dos clases de solventes, y dos pH diferentes, el primer solvente fue una solución de agua y etanol, este se utilizó a un pH de 6,5 para obtener la fase

casiterita del óxido de estaño, y el segundo solvente fue el etanol, a un pH de 8, para favorecer la fase romarchita de este óxido.

## REFERENCIAS.

- [1]. Oxidación anódica directa del tolueno sobre electrodos de SnO<sub>2</sub> dopado, gonzaga 04 Laboratorio de Proceso Mineral sep. Magnética, conc. Gravimétrico, monografías.com//<http://www.monografias.com/trabajos22/oxidacion-tolueno/oxidacion-tolueno.shtml>.
- [2]. Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica, [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UB/AVAILABLE/TDX-1018102-110211/Tol1226.pdf](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-1018102-110211/Tol1226.pdf)
- [4]. La minería en las villuercas ibores y jara, 19 de octubre de 2009, maria jose garcia, blogger // <http://mineriavilluercasiboresjara.blogspot.com/2009/10/lacasiterita.html>
- [5]. Efecto del lavado con etilendiamina sobre las propiedades de las nanopartículas de óxido de estaño A. Montenegro Hernández, M. S. Castro, J. E. Rodríguez Páez, boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.
- [6]. [http://www.webelements.com/compounds/tin/tin\\_oxide.html](http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_oxide.html)
- [7]. Leonardo A. Errico. Physica B, Workshop study of the semiconductors SnO and SnO<sub>2</sub>, Condensed Matter Volume 389, Issue 1, 1 February 2007, Pages 140-144,
- [8]. Síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> y su uso en la conformación de varistores, Revista Facultad de Ingeniería *Adolfo Alfredo Mosquera Lozano*<sup>a</sup>, José Arana Varela<sup>b</sup>, Jorge Enrique Rodríguez Páez, LIEC. N. ° 39. pp. 33-41. Marzo, 2007
- [9]. Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema SN-SB, Alejandra Montenegro, Miguel Ponce, Miriam Castro, Jorge Rodríguez, Dyna, marzo, año 2007, vol 74, número 151, Universidad Nacional de Colombia, Medellín Colombia, pp 97-105.

- [10]. Freddy Dante, Torres Ojeda, Oxidación anódica directa del tolueno sobre electrodos de SnO<sub>2</sub> dopado, Huancayo – Perú, 2005.
- [11]. Varistores de SnO<sub>2</sub> obtenidos por el método de precursor polimérico (pechini), A. Mosquera<sup>1</sup>, J. A. Varela<sup>2</sup> & J. E. Rodríguez-Páez, Rev. Academia Colombiana Cienc. 31 (118): 89-96, 2007. ISSN 0370-3908.
- [12]. Bahrami, B., Khodadadi, A., Kazemeini, M. Mortazavi, Y., Sens. Actuators B 133, 352 (2008).
- [13]. Kinetics of the disproportionation of SnO H. Giefersa,, F. Porschb, G. Wortmanna Bonn, D-53115 Bonn, Germany Received 1 April 2004; received in revised form 2 June 2004; accepted 17 June 2004, Journal of Physics and Chemistry of Solids
- [14]. Electrochemical impedance spectroscopy study of son and nano-SnO anodes in lithium rechargeable batteries, Hong Li, Xuejie Huang and Liquan Chen\*Laboratory for Solid State Ionics, Institute of Physics, Chinese Academy of
- [15]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 70, Issue 10, October 2009, Pages 1369-1373 *Ab initio* study of Fe-doped SnO: Local structure and hyperfine interactions at the Fe nucleus,Leonardo Errico and Mariana Weissmann
- [16]. Materials Letters, Volume 62, Issue 2, 31 January 2008, Pages 239-242 , Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders,F.I. Pires, E. Joanni, R. Savu M.A. Zaghete, E. Longo and J.A. Varel, SP, Brazil, Received 18 April 2007; , accepted 6 May 2007. Available online 10 May 2007.
- [17]. Materials Letters, Volume 62, Issues 8-9, 31 March 2008, Pages 1249-1251 ,Room temperature synthesis of nanocrystalline SnO through sonochemical route, Sanhita Majumda, Shirshendu Chakraborty, Received 15 June 2007; accepted 9 August 2007. Available online 16 August 2007.
- [18]. Solid State Communications Volume 132, Issue 2, October 2004, Pages 79-82 Preparation and characterization of SnO nanowhiskers Zhi-jie Jia, Lu-ping Zhu, Gui-hong Liao, Yin Yu and Yi-wen, People's Republic of China Received 26 June 2004; accepted 13 July 2004. by C.N.R. Rao. Available online 29 July 2004.

- [19]. Journal of Alloys and Compounds Volume 470, Issues 1-2, 20 February 2009, Pages 289-293 Gas phase synthesis of SnO<sub>x</sub> nanoparticles and characterization N. Khakpash, A. Simchi and P.
- [20]. A. Mosquera, J. E. Rodríguez-Páez, Obtención de nanoestructuras bidimensionales de SnO<sub>2</sub> utilizando el método de pechini: estudio de la conformación de la resina, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 47, Nº. 5, 2008 , pags. 278-2
- [21]. Powder Technology Volume 191, Issue 3, 24 April 2009, Pages 235-239 Synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powder from SnCl<sub>4</sub> by mechanochemical processing , P. Billi and M. Čaplovičová
- [22]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 298, Issue 3, 1 May 2007, Pages 280-283 Solvothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via oxidation of Sn<sup>2+</sup> ions at the water–oil interface, Shi-Zhao Kang<sup>a</sup>, Yikai Yang<sup>a</sup> and Jin Mu
- [23]. Materials Letters, Volume 40, Issue 1, July 1999, Pages 23-26 Chemical control synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by hydrothermal reaction Yunpu He, Yadong Li, Juan Yu and Yitai Qian
- [24]. Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 71, Issue 2, 1 February 2002, Pages 141-152 Nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO<sub>2</sub> colloids S. Chappel and A. Zaban
- [25]. Materials Letters Volume 47, Issues 4-5, February 2001, Pages 262-266 Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsöe de Reca
- [26]. articulo del profe Jorge
- [27]. Kololuama Terho, Preparation of multifunctional coating material and their application, VTT Publication 499, ESPOO 2003.
- [28] Wachtman B. John y Haber A. Richard, Ceramic films and coatings, Ed. Noyes Pub, 1993.

- [29]. Anteproyecto de trabajo de grado, Yasser Ochoa, Yamileth Ortegón Fernández, Universidad del Cauca. 2008
- [30]. *Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos*, TEMA 2 SÍNTESIS HIDROTERMAL [http://www.joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA\\_2.pdf](http://www.joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf)
- [31]. Cobo, Q. J, Tesis Estudio de la síntesis de alúmina por el método de precipitación controlada (MPC), Universidad del Cauca, 2005.
- [32]. LIVAJE J, HENRY M, SANCHEZ C, “Sol-gel Chemistry of transition metal oxides, prog. Solid St. chem., vol 18 (1998), p 259-341.
- [33]. JOLIVET.J.P, HENRY.M, LIVAJE.J, “Metal Oxide Chemistry and Synthesis”, John Wiley and Sons. LTDA, England, 200
- [34]. PIERRE A.C, “Introduction to Sol-Gel Processing Kluwer Academic Publishers
- [35]. MATIEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids En: Chem. Mater vol 5, No 4 (1993), p 412-426.
- [36]. RODRIGUEZ –PAEZ, J.E, “síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 40 [3] 173-184 (2001)
- [37]. NIESEL, A.E, “Precipitación”, Croat. Chem. Acta, 42 [2] 319-333 (1972)
- [38]. Potenciometria ,Almeida Robles Christian Alessandro CURSO: ANALISIS QUIMICO INSTRUMENTAL -INFORME N° 5 <http://www.monografias.com/trabajos59/potenciometria/potenciometria.shtml>
- [39]. Estudio de la síntesis y caracterización de hexaferritas de bario, Daniel Mauricio Muñoz, trabajo de grado del programa de física de la universidad del cauca, 2003
- [40]. H. A. Avila, J. E. Rodríguez-Páez, “Solvent effects in the synthesis process of the tin oxide”, J. Non-Cryst Sol., Vol. 355, 885-890 (2009)

**[41].** N.M.A.Hadia, S.V.Ryabtsev, P.V.Seredin, E.P.Domashevskayaa. Effect of the temperatures on structural and optical properties of tin oxide (SnO<sub>x</sub>) powder, el sevier, 18 de agosto de 2009.

**[42].** Fe-doped SnO<sub>2</sub> obtained by mechanical alloying, L.C.Sanchez A.M.Callea, J.D.Arboledaa, J.Osorioa, K.Nomurab, C.A.Barreraa, Grupo de Estado Sólido, Universidad de Antioquia ,AA1226, Medellín, Colombia Microelectronics Journal 39 (2008) 1320–1321



### 3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LOS ÓXIDOS DE ESTAÑO SINTETIZADOS

Los polvos sintetizados de óxido de estaño dopados con hierro, se caracterizaron para conocer su tamaño y forma de partícula, estructura cristalina, fases cristalinas, grupos funcionales y comportamiento de estos materiales con la temperatura.

#### 3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopia infrarroja es una técnica que emplea un interferómetro, dispositivo que posee dos espejos dispuestos en ángulo recto, uno respecto del otro, y un divisor de haz a  $45^\circ$  de los espejos. Un espejo está fijo en una posición estacionaria y el otro puede ser desplazado en una dirección perpendicular a su superficie frontal, a una velocidad constante, el elemento óptico que divide el rayo permite obtener, de la luz proveniente de la fuente luminosa, que un 50% de ésta sea transmitida y el otro 50% sea reflejada. [1]

La espectroscopia IR es una espectroscopia vibracional, que se emplea para determinar las variaciones moleculares que existen en el material sintetizado, para el presente proyecto el óxido de estaño dopado con hierro; si se conocen las vibraciones moleculares que existen en el sólido se podrían identificar fases presentes en el sistema.

Para obtener los espectros IR de los sólidos de interés es necesario preparar una muestra previamente, esta se conforma en forma de pastilla, muy delgada, para ellos se mezclan unos pocos miligramos del sólido (polvo sintetizado) con una pequeña cantidad de bromuro de potasio (KBr), calentado previamente a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  y durante dos horas aproximadamente para disminuir la humedad que este presenta y por último la mezcla se prensa para obtener la pastilla.

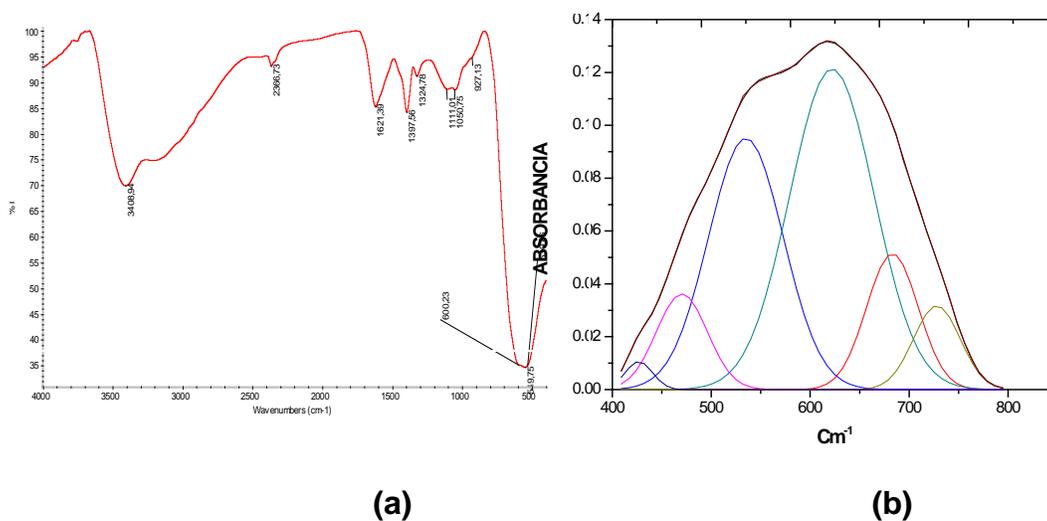
Inicialmente se debe tomar un espectro de referencia, que suministre información del medio ambiente y el KBr, para sustraérselo al espectro obtenido de la pastilla conformada; esta diferencia proporciona el espectro a analizar. Las condiciones óptimas para obtener los espectros requieren de un medio con baja humedad, para que no interfiera con las medidas.

### 3.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE ÁCIDO ACÉTICO

Para conocer cuáles son los grupos funcionales principales presentes en los sólidos obtenidos utilizando como solvente ácido acético, se obtuvo el espectro IR general de la muestra y se centró el interés en el rango entre 400 y 1000 $\text{cm}^{-1}$  donde se encuentran, principalmente, los enlaces M-O, M-OH y M-C. En la figura 3.1 se muestran los espectros IR correspondientes a la muestra sintetizada cuando se utilizó como solvente el ácido acético; la muestra contenía 10% en moles de Fe y se sintetizó a pH 10.

Para analizar las bandas correspondientes a cada grupo funcional se tuvieron en cuenta las algunas referencias (tabla 3.1-3.2).

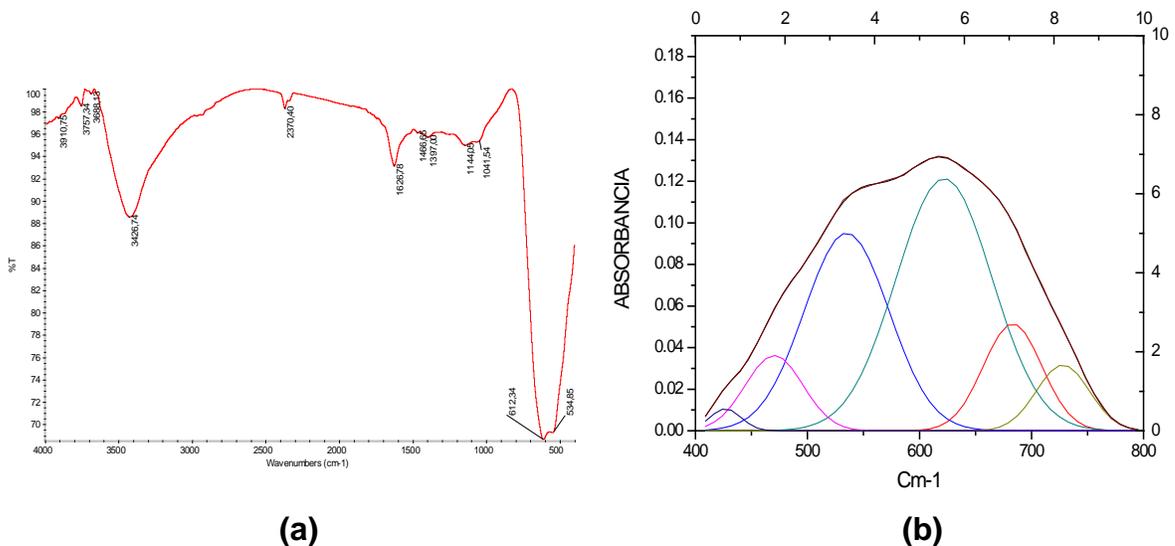
La figura 3.1(b) muestra el resultado del proceso de deconvolución del espectro entre 400 y 1000 $\text{cm}^{-1}$  y las bandas fundamentales corresponden a 600 y 530 $\text{cm}^{-1}$  a enlaces de Sn-O, a 450 $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra una banda característica de enlaces presentes en la fase romarchita.



**Figura 3.1.** Espectro vibracional correspondiente a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, dopada con 10% en moles de Fe y sintetizada a pH de 10: **(a)** espectro IR general y **(b)** deconvolución del espectro IR entre 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$

Para determinar el efecto del pH del sistema sobre la naturaleza de la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, dopada con 10% en moles de Fe, en la figura 3.2 se muestra el espectro IR del sólido sintetizado a pH 8. Observando la deconvolución del espectro IR, entre  $400$  y  $1000\text{cm}^{-1}$ , se destacan las bandas asociadas a los grupos funcionales de Sn-O encontradas en  $657$  y  $532\text{cm}^{-1}$  y a  $427\text{cm}^{-1}$  se encuentra la banda que probablemente esté asociada a enlaces de la fase romarchita.

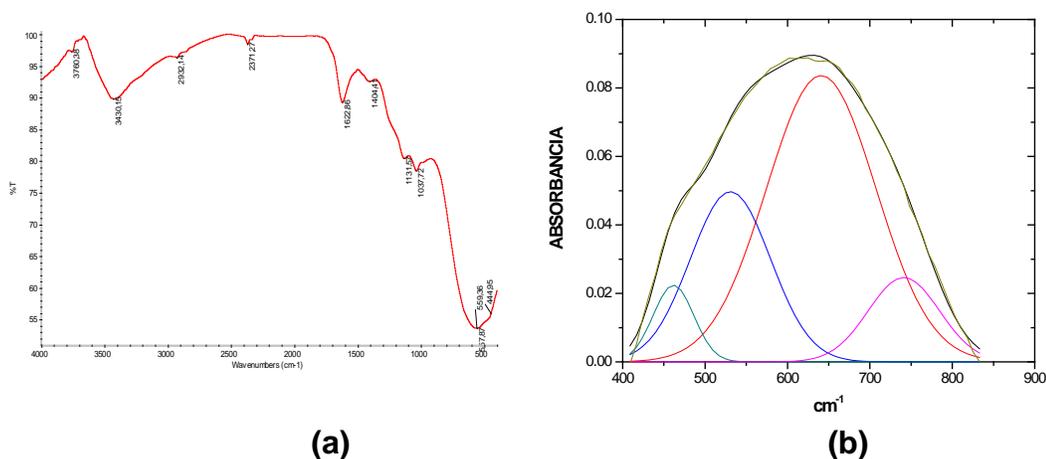
En la figura 3.3 se muestran los espectro IR correspondientes al sólido sintetizado utilizando ácido acético como solvente, con 10% en moles de Fe y a pH 8, y donde se eliminó el solvente utilizando un rotaevaporador. Analizando la deconvolución del espectro IR, entre  $400$  y  $1000\text{cm}^{-1}$  se destacan las bandas asociadas a los grupos funcionales del Sn-O a  $559\text{cm}^{-1}$ , y la banda asociada a la fase romarchita a  $445\text{cm}^{-1}$ .



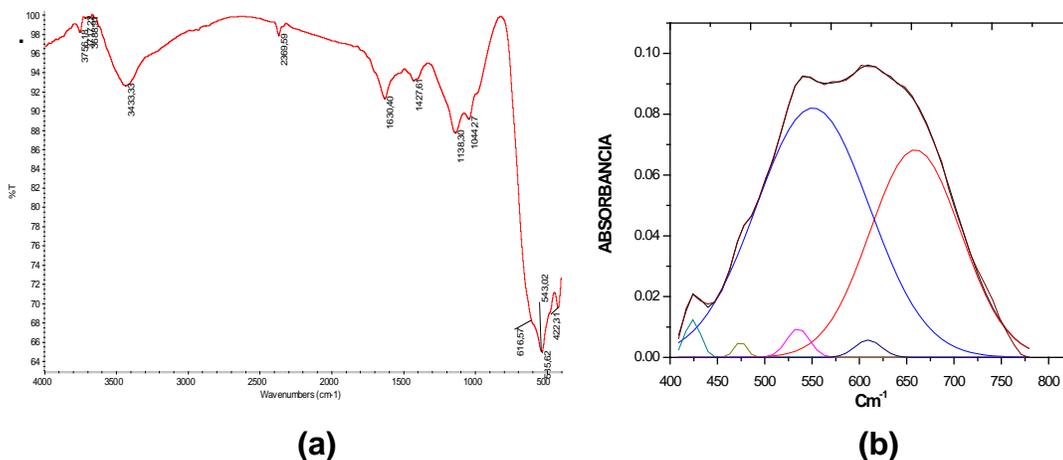
**Figura 3.2** Espectros vibracionales correspondientes a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, dopada con 10% en moles de Fe y sintetizado a pH de 8: **(a)** espectro IR general y **(b)** deconvolución del espectro IR entre  $400$  y  $800\text{cm}^{-1}$ .

Comparando los espectros IR de las figuras 3.1(a) y 3.2(a) es evidente que el tratamiento en rotaevaporador afecta la naturaleza de las fases presentes en el sólido ya que la fase romarchita se oxida y se transforma en casiterita.

Para determinar el efecto del porcentaje de hierro (Fe) presente en el sistema, se tomó el espectro IR de la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, con 8% en moles y a pH 8. (Figura 3.4), se observaron las bandas características del Sn-O ubicadas a 617 y 543  $\text{cm}^{-1}$ , y la posible banda asociada con la fase romarchita en 422  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.3.** Espectro vibracional correspondiente a la muestra obtenida utilizando sintetizada en el sistema que contenía ácido acético como solvente, y tratada con rotaevaporador, dopada con 10% en moles de Fe y sintetizada a pH de 8 : (a) espectro IR general y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$ .

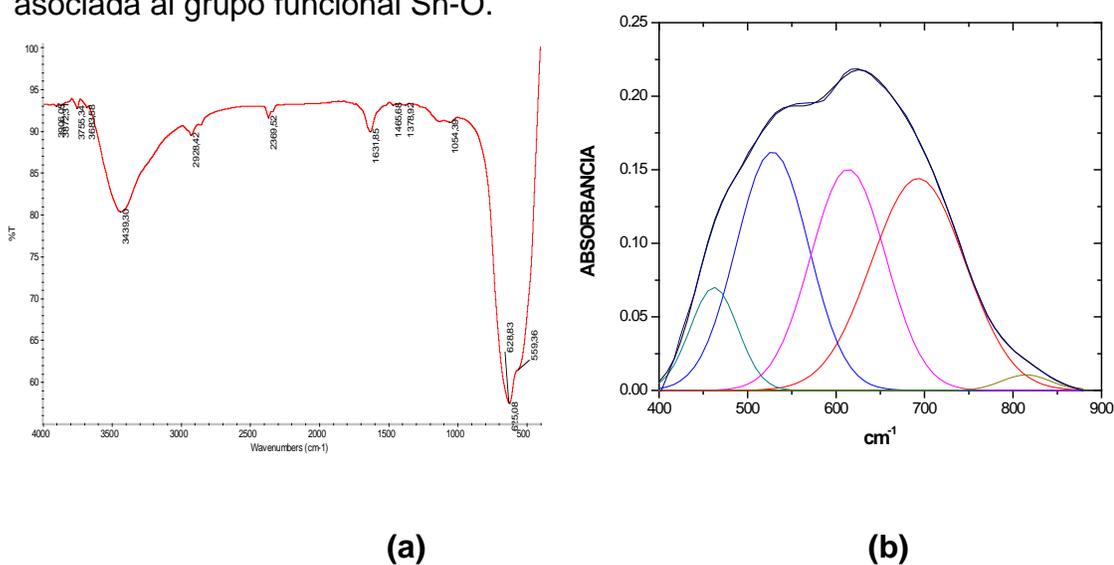


**Figura 3.4** Espectros vibracionales de la muestra sintetizada en el sistema que contiene ácido acético y que presentó fase mayoritaria romarchita, dopada con 8% en moles de Fe a pH de 8: (a) espectro de infrarrojo y (b) deconvolución del espectro IR entre 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$ .

Comparando las figuras 3.2 y 3.4 no se observan cambios apreciables en los espectros de IR al variar el % de hierro en el sistema.

### 3.1.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA SOLUCIÓN DE ETANOL Y AGUA

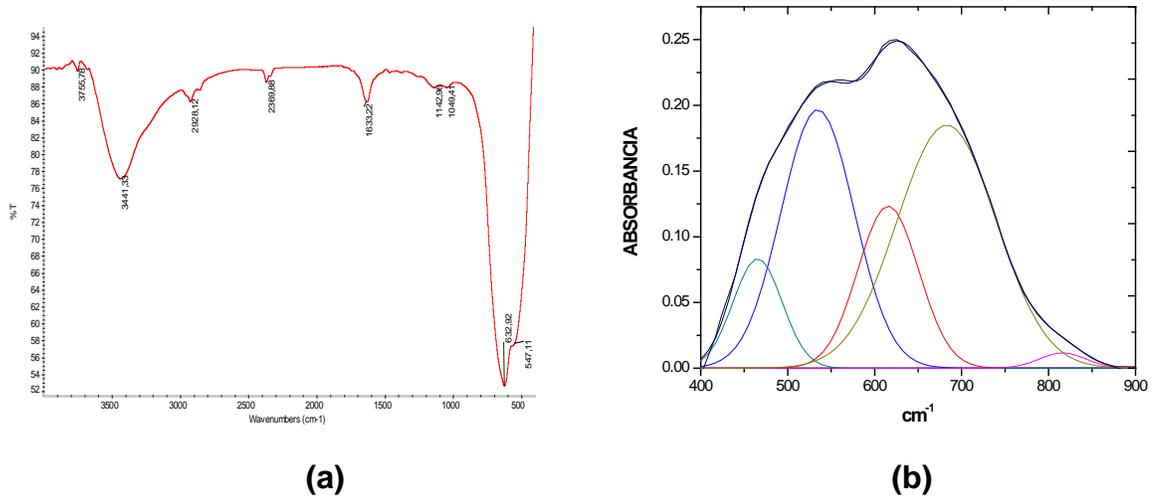
En la figura 3.5 se muestra el espectro IR de la muestra sintetizada a pH 10, con 5% en Fe, y tratada térmicamente a 600°C. Analizando la región más relevante para el óxido, el rango entre 400 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda a 559  $\text{cm}^{-1}$  asociada al grupo funcional Sn-O.



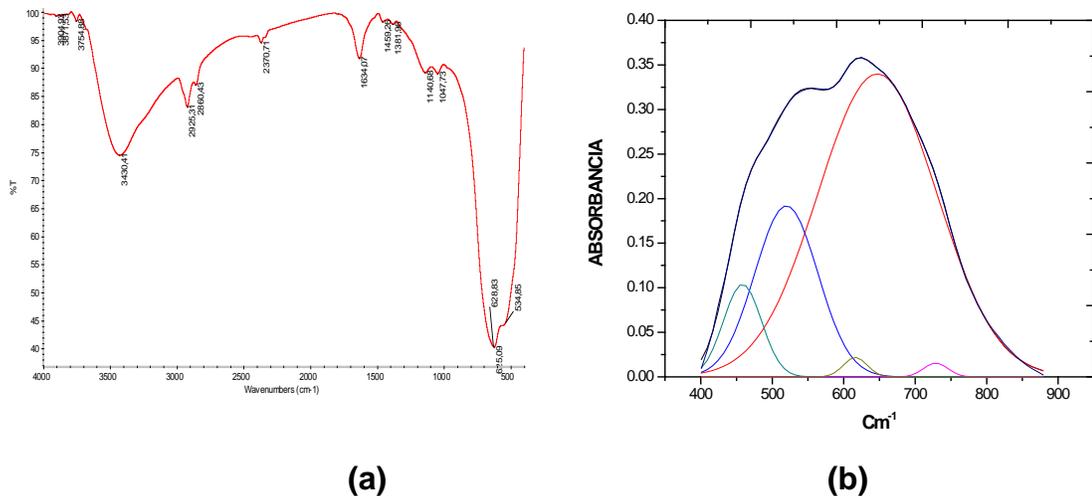
**Figura 3.5.** Espectros vibracionales correspondientes al  $\text{SnO}_2$ , dopado con 5% de hierro sintetizado a pH 10 y tratado térmicamente a 600°C: **(a)** espectro IR general y **(b)** deconvolución del espectro IR entre 400 y 900  $\text{cm}^{-1}$

Con el fin de determinar el efecto del pH de síntesis sobre los grupos funcionales presentes en la muestra con 5% en moles de hierro y tratada térmicamente a 600°C, se tomó su espectro IR, los resultados se indican en la figura 3.6. Centrando la atención en la zona de la deconvolución, entre 400 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , y comparando la figura 3.6. (b) con la figura 3.5 (b), se observa que no hay variaciones apreciables en las bandas fundamentales, solo ligeros desplazamientos de su posición y de su intensidad.

En la figura 3.7 se indican los resultados obtenidos. Comparando las figuras 3.7 (b) y 3.6 (b) se observan algunas diferencias, entre ellas, que la banda a  $816\text{ cm}^{-1}$  para la muestra dopada con el 5% desaparece cuando se dopa al 8% con hierro, otra banda ubicada en  $687\text{ cm}^{-1}$  se desplaza a  $616\text{ cm}^{-1}$ , y aparece una nueva banda para la muestra dopada al 8% en  $681\text{ cm}^{-1}$ .

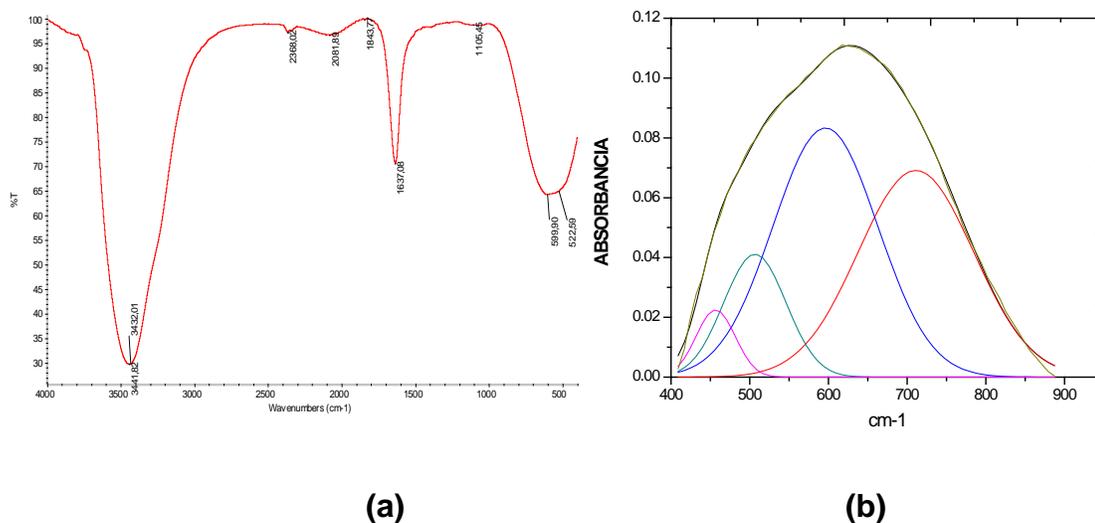


**Figura 3.6.** Espectros vibracionales correspondiente a la casiterita dopada con 5% en moles de Fe, sintetizada pH 8 y tratada térmicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ : **(a)** espectro IR general y **(b)** deconvolución del espectro IR entre  $400$  y  $900\text{ cm}^{-1}$



**Figura 3.7.** Espectros vibracionales correspondientes a la casiterita dopada con 8% de Fe, sintetizada a pH 8 y tratada térmicamente a  $600^{\circ}\text{C}$ : **(a)** espectro de infrarrojo y **(b)** deconvolución del espectro IR entre  $400$  y  $900\text{ cm}^{-1}$

Finalmente se analizó el efecto de la variación del pH a 10, manteniendo el porcentaje de dopado con Fe de la muestra dopada con 8% en moles de hierro, comparando las figuras 3.8 (b) y las 3.7 (b) se pudo observar que la banda ubicada en la muestra a pH 8, a 647 desaparece en la muestra a pH 10, y el resto de bandas sufren un corrimiento poco significativo.



**Figura 3.8.** Espectros vibracionales de la casiterita dopada al 8% a pH 10, tratada térmicamente a 600°C: **(a)** espectro de infrarrojo y **(b)** deconvolución del espectro IR entre 400 y 900 cm<sup>-1</sup>

En las tablas 3.1 y 3.2 se resumen los resultados obtenidos con espectroscopia IR tanto para las muestras sintetizadas en ácido acético, tabla 3.1 como en agua, tabla 3.2, a diferentes pH, y tratadas térmicamente a 600°C. Para asignar a las bandas los grupos funcionales se utilizaron datos obtenidos en la literatura.

**Tabla 3.1.** Grupos funcionales asociados a las bandas presentes en los espectros correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla agua y etanol (50:50), a diferentes valores de pH y tratadas térmicamente a 600°C

Dopada 5% a pH 10 (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 5% a pH 8 (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 8% a pH 8 (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 8% a pH 10 (cm <sup>-1</sup> )	Grupos funcionales asociados	Ref.
3439	3441	3430	3432	O-H	[2]
2928	2928	2925	-----	OH...O	[2]
2369	2369	2370	2368	Sn-OH	[5]
1631	1633	1634	1637	H <sub>2</sub> O	[3]
1465	-----	1459	-----	Sn-O-Sn	[4]
1130	1142	1140	1105	No asignado	.....
1054	1049	1047	-----	No asignado	.....
628	632	628	----	Sn-O	[5]
559	547	534	559	Sn-O	[6]

**Tabla 3.2.** Grupos funcionales asociados a las bandas presentes en los espectros correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solventes ácidos acéticos y tratados térmicamente a 600°C.

Dopada 10% a pH 8 rotaevaporador (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 10% pH 8 (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 10% pH de 10 (cm <sup>-1</sup> )	Dopada 8% a pH 8 (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional asociado	Ref.
3430	3430	3408	3433	O-H	[2]
2371	2367	2366	2370	Sn-OH	[5]
1622	1627	1621	1630	H <sub>2</sub> O	[3]
1404	1402	1398	1427	Sn-O-Sn	[4]
1131	1138	1111	1138	No asignado	...
1037	1044	1050	1044	No asignado	...
640	625	600	617	Sn-O	[5]
532	533	530	543	Sn-O	[6]
463	426	426	422	Romarchita	[*]

\*No se ha encontrado reportado en la literatura un grupo funcional asociado a este enlace vibracional, solo fue evidente para las muestras que presentaron como fase mayoritaria la romarchita.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

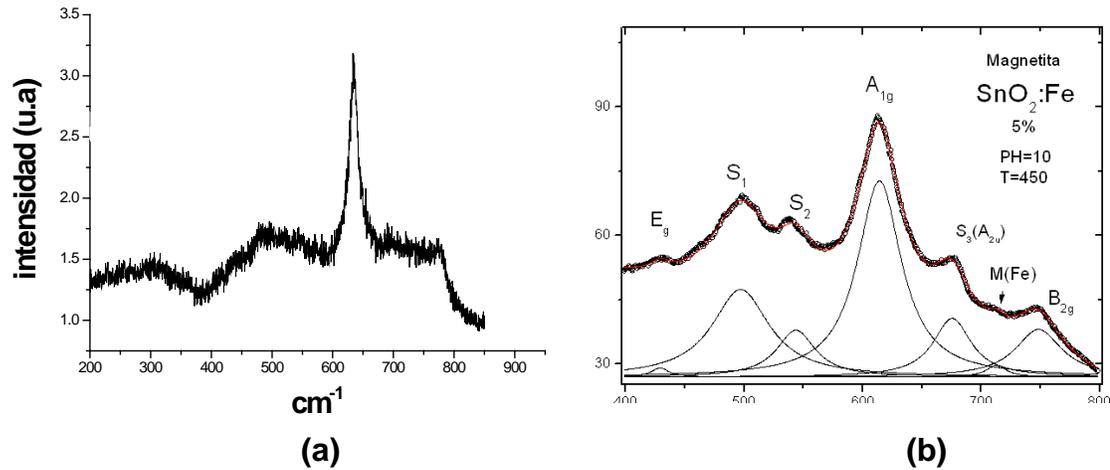
El fenómeno conocido como efecto Raman que fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman, en el año 1928, es el fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de las rotaciones y las vibraciones moleculares. Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona, en muy poco tiempo una información química y estructural del material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su fácil identificación. Este análisis se basa en el estudio de la luz dispersada por un material, al incidir una haz de luz monocromático, tal que la pequeña cantidad de la luz dispersada inelásticamente experimenta ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material dispersor e independientes de la frecuencia de la luz incidente. [7]

La muestra no requiere de ningún tipo de preparación, para realizar su caracterización microestructural, ya que se expone directamente al haz incidente, garantizando que la misma no sufre alteraciones por la incidencia en la radiación.

En este trabajo se utilizó un láser de fuente "línea verde" 514 nm para el óxido de estaño en su fase casiterita  $\text{SnO}_2$  y se analizó la región entre  $400 \text{ cm}^{-1}$  y  $850 \text{ cm}^{-1}$ . El ajuste de los picos se realizó usando la función Lorentziana, mediante el software peakfit, y a través de este ajuste, se lograron identificar los modos vibracionales de la casiterita así como la estructura cristalina tetragonal para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ .

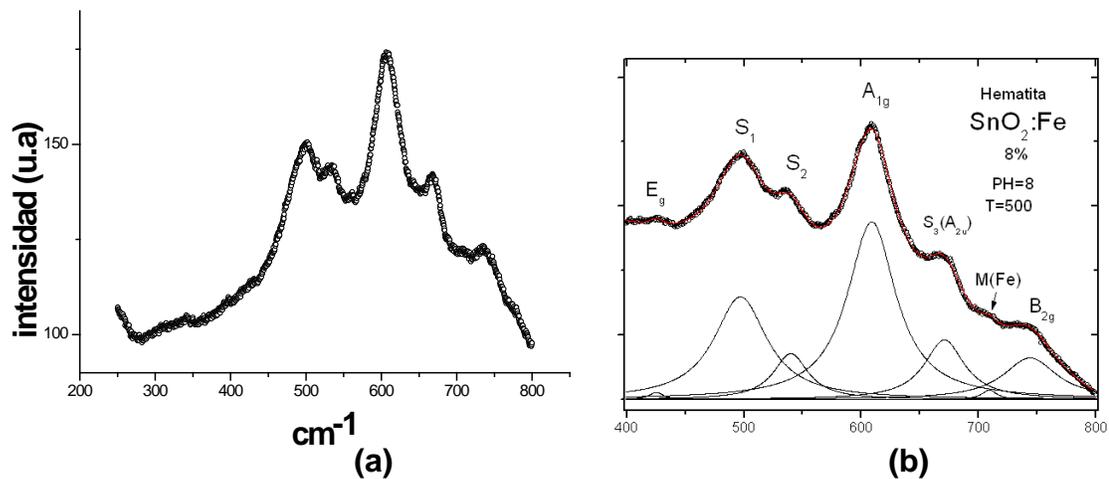
#### 3.2.1. ESPECTROS RAMAN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA SOLUCIÓN DE ETANOL Y AGUA

Para analizar la romarchita ( $\text{SnO}$ ) se utilizó el equipo de la universidad de la plata-Argentina, ya que al emplear el Laser de línea verde las muestras presentaron fluorescencia. Se analizó, principalmente, la región entre  $50 \text{ cm}^{-1}$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con trabajos anteriores [8] donde se encuentran las bandas características de la romarchita,  $50 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) y  $200 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ).



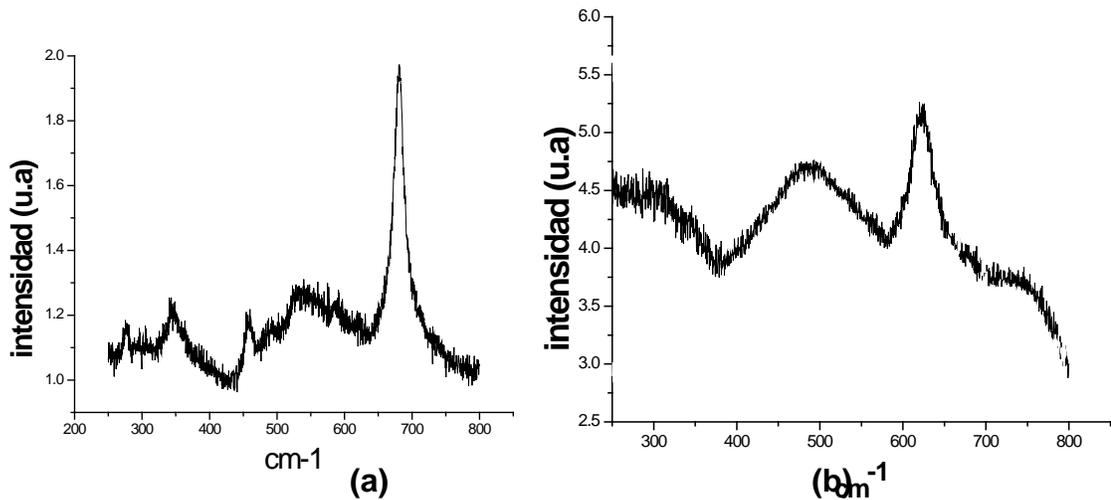
**Figura 3.9.** Espectro Raman de una muestra cerámica del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$  sintetizada utilizando como solvente una mezcla de agua –etanol, a pH 10, dopada con 5% de hierro: (a) Espectro Raman (b) deconvolución del espectro Raman en el rango de 400 y 800  $\text{cm}^{-1}$

En la figura 3.9. se muestra el espectro Raman obtenido para el sistema  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ , donde se observan las bandas características de la casiterita, localizadas aproximadamente, a  $650\text{cm}^{-1}$   $A_{1g}$ , a  $770\text{ cm}^{-1}$   $B_{2g}$  y a  $470\text{ cm}^{-1}$   $E_g$ , bandas denominadas ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ) [9], las cuales están asociadas a modos vibracionales activados por un desorden en la consistencia.



**Figura 3.10.** Espectro Raman de una muestra cerámica de óxido de estaño sintetizada a pH8 utilizando como solvente una mezcla de agua -etanol, y dopada con 8% de hierro: (a) Espectro Raman y (b) deconvolución del espectro Raman entre 400 y 800 $\text{cm}^{-1}$

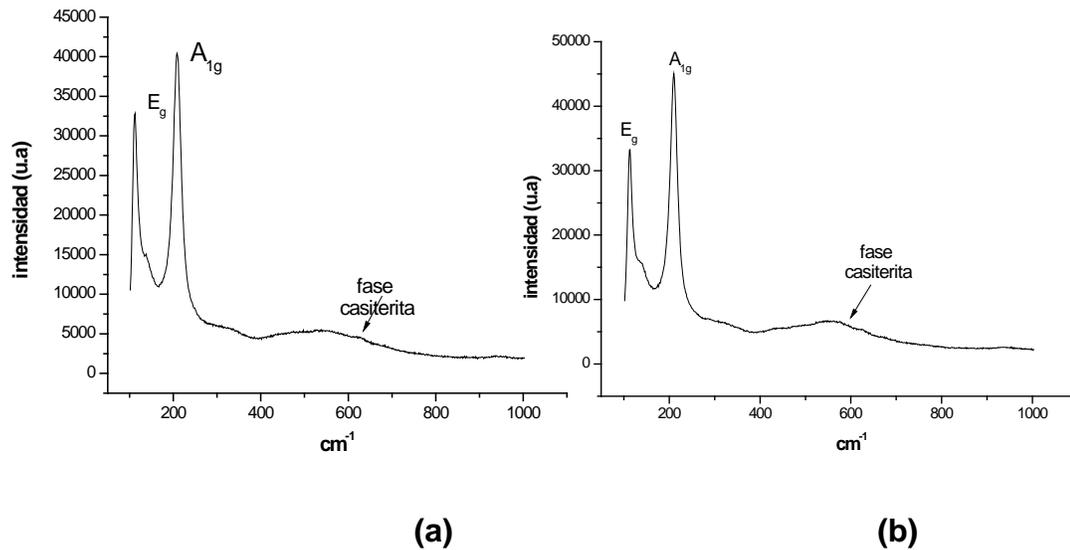
En la figura 3.10 se muestra el espectro Raman obtenido para la muestra de  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$  sintetizada a pH 8, en una mezcla de agua etanol, y dopada con 8% en moles de Fe. En la figuras 3.9 (b) y 3.10 (b) se observan bandas a  $420$ ,  $630$  y  $765$   $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a las vibraciones características del  $\text{SnO}_2$ ,  $E_g$ ,  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$  respectivamente; adicionalmente se evidencia claramente las bandas ( $s_1$ ,  $s_2$ ,  $s_3$ ) ubicadas a  $500$ ,  $550$  y  $710$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Además se puede observar una pequeña banda en  $727$   $\text{cm}^{-1}$ , que se puede asociar a las vibraciones del hierro. [10]



**Figura 3.11.** Espectro Raman de muestras cerámicas de óxido de estaño sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol que fueron tratadas térmicamente a  $500^\circ\text{C}$ , durante 1h: (a) dopada con 5% de hierro (pH 8) y (b) dopada con 8% de Fe (pH 10)

En la figura 3.11 se muestran los espectros Raman de muestras cerámicas de óxido de estaño, sintetizadas a diferentes valores de pH (8 y 10), en una mezcla de etanol-agua, tratadas térmicamente a  $500^\circ\text{C}$  durante 1h y dopadas con 5% y 8% en moles de hierro. Los resultados fueron muy similares a las de las muestras anteriores, figuras 3.9 y 3.10, ya que las bandas que aparecen en el espectro de la figura 3.11 son las mismas.

### 3.2.2. ESPECTROS RAMAN DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE ÁCIDO ACÉTICO



**Figura 3.12.** Espectros Raman de sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, tratados térmicamente a 350°C durante 1h, y dopados con hierro a: (a) un 8% en moles y (b) 10% en moles

en la figura 3.12 se indican los espectros obtenidos para dos muestras con diferentes porcentajes de hierro, 8% y 10% en moles, se observan las bandas ubicadas a 120 y 210 cm<sup>-1</sup> que se pueden asociar a las vibraciones características de la fase romarchita E<sub>g</sub> y A<sub>1g</sub>, respectivamente. También se encuentra una banda ancha entre 400 y 700 cm<sup>-1</sup> que se puede asociar a la fase de casiterita, ya que en este rango se encontraron sus vibraciones características (figuras 3.9 a 3.11), como lo indicaron los resultados de refinamiento Rietveld, más adelante, estas muestras contenían las dos fases. Observando cuidadosamente la figura 3.12 se puede concluir que la “banda”, asociada a la casiterita es más pequeña para la muestra que contiene 10% de Fe, al aumentar el contenido de Fe, aumenta la inestabilidad de la fase romarchita y se forma la casiterita. Por otro lado, en la figura 3.12 no es evidente la banda asociada al Fe a diferencia del sistema con casiterita (figuras 3.9 y 3.10).

### 3.3. ANÁLISIS TERMODIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (ATD/TG)

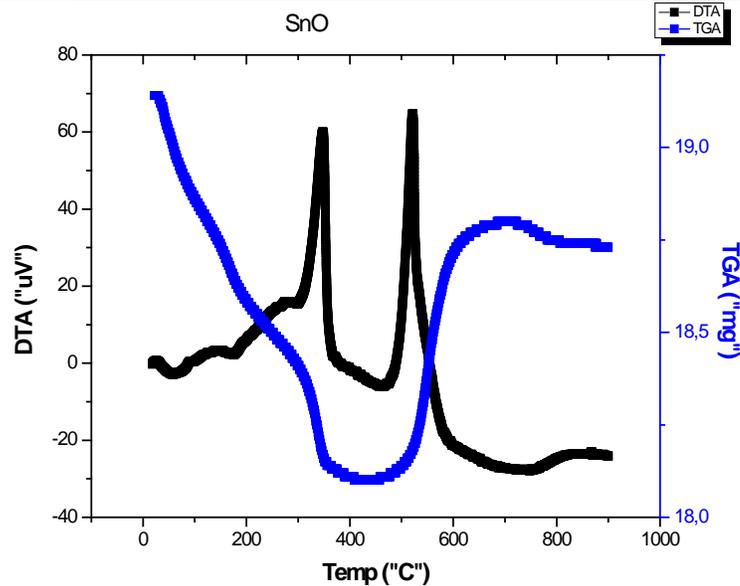
En el análisis termogravimétrico (TG) permite determinar la variación de masa de una muestra mientras es sometida a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Una característica fundamental de la TG es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Por otro lado, las reacciones endotérmicas y exotérmicas que ocurren en los óxidos, al tratarse térmicamente, se determinaron utilizando análisis térmico diferencial el (ATD).

El óxido de estaño posee propiedades térmicas propias, para cada una de las fases romarchita ( $\text{SnO}$ ) y casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), en este trabajo se analizaron las curvas de ATD-TG para las muestras que utilizaban ácido acético como solvente, puesto que esta fase tiende a ser la más inestable.

Para estos ensayos, una cantidad fija de la muestra a analizar es introducida en un compartimiento de un centímetro cúbico de un recipiente refractario de paredes finas. El compartimiento adyacente se llena con un material inerte, generalmente un óxido calcinado. Las muestras se ponen en contacto con dos termopares de aluminio-cromo que se conectan a instrumentos que registran la diferencia de temperatura entre ellos. La señal se amplifica y se registra continuamente tanto con la temperatura del material inerte como la de la muestra de interés, a intervalos fijos de tiempo o de temperatura. El conjunto se encierra en un bloque de refractario que se inserta en un horno eléctrico [11].

Las pruebas de ATD-TG se realizaron en un rango de temperatura entre 10 y 1000°C.

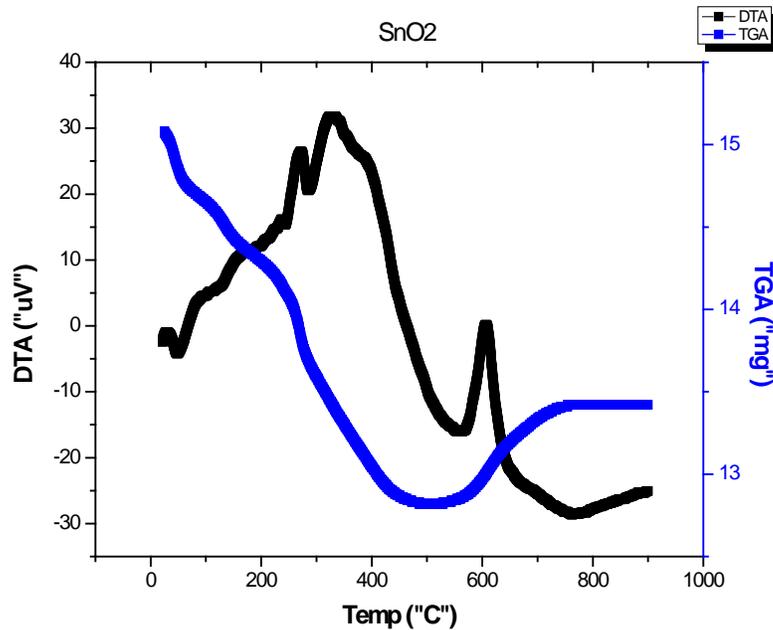
La figura 3.13 muestra las curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, sin dopar con Fe, y cuya principal fase cristalina era la romarchita sin dopar.



**Figura 3.13.** Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, sin dopar con Fe, fase cristalina la romarchita.

Se puede observar que a 350°C hay un pico exotérmico, asociado a un cambio considerable en el peso de la muestra. Ya que la fase cristalina inicial era el SnO, esta comienza a transformarse a medida que aumentaba la temperatura, presentando una disminución en su peso. Los procesos que ocurren en la muestra hasta 350°C no se han determinado completamente y son objeto de investigación. Entre 350°C y 530°C no ocurren cambios ocasionados por la variación de la temperatura y la masa permanece constante; no se conoce la fase presente en este rango de temperatura y estudios de la relación de disproporción del SnO se vienen realizando [12].

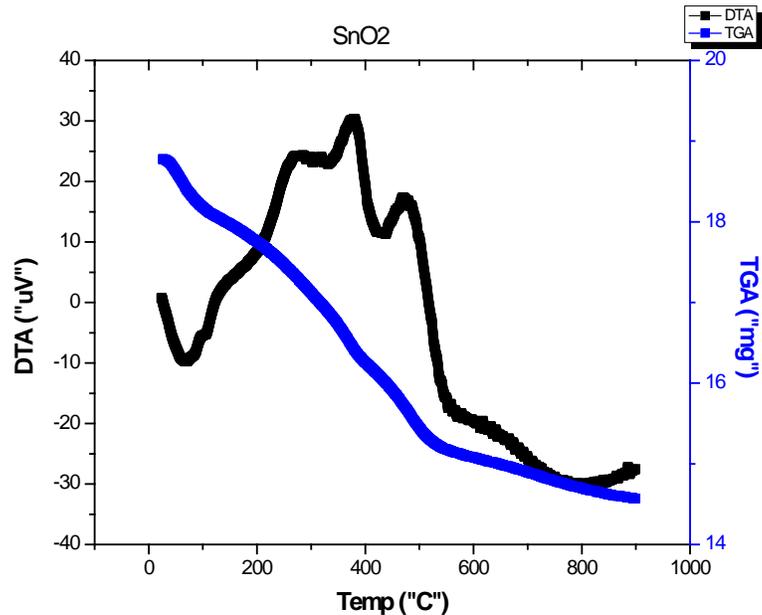
A 530°C se encuentra otro pico exotérmico asociado a un incremento en la masa de la muestra que indica que un proceso de oxidación ocurre en este intervalo, la casiterita SnO<sub>2</sub>



**Figura 3.14.** Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 8, y dopado con 8% en moles de Fe.

La figura 3.14, muestra las curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente a un pH de 8 y dopado con 8% en moles de Fe. Se observan picos exotérmicos alrededor de 350°C, que están asociados a una reducción en el peso de la muestra que ocurre hasta una temperatura de 400°C, donde se encuentra otro pico exotérmico. Es necesario recordar que según los estudios de DRX, que se muestran más adelante, la fase cristalina que predomine en la muestra inicial (sin tratamiento térmico) es la romarchita desde ~400°C hasta 600°C, la masa de la muestra se mantuvo constante y después de ~600°C el sólido comenzó a aumentar su masa, poniendo en evidencia la oxidación de la muestra.

Si se comparan las curvas de ATD-TG de las figuras 3.13 y 3.14, la principal diferencia entre ellas, ocasionado por la presencia de Fe (figura 3.14), es la presencia de varios picos exotérmicos alrededor de los 350°C.



**Figura 3.15.** Curvas ATD-TG correspondientes a la muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 10, y dopado con 8% en moles de Fe, haciendo uso del rotaevaporador para eliminar el solvente.

En la figura 3.15. Se observan las curvas ATD-TG correspondientes a la muestra obtenida utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 10 y dopado con 8% en moles de Fe, haciendo uso del rotaevaporador para eliminar el solvente. Se observan picos exotérmicos a temperaturas de 350, 400 y 500 °C, y la muestra pierde continuamente peso al aumentar la temperatura. A diferencia de las muestras anteriores, figuras 3.14 y 3.15, en esta última, figura, 3.15, no se evidencia un proceso de oxidación en la muestra por lo que se espera que no esté presente la fase romarchita, como se verifica mediante el estudio de DRX cuyos resultados e indican a continuación.

### 3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los rayos-X es una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido parte de este haz es dispersado en todas direcciones, por los electrones de los átomos, o iones, que encuentra en el trayecto, y el resto del haz puede dar lugar a fenómenos de difracción, que se ven favorecidos si existe una disposición ordenada de átomos, condición que permite dar cumplimiento a la **Ley de Bragg** lo cual relaciona la

longitud de onda de los rayos-X, y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple esta ley, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. [13].

Para obtener los difractogramas de rayos x, es necesario calibrar el difractómetro previamente. En este trabajo se utilizó un difractómetro de Bruker, el cual se calibro utilizando una muestra de Si; el cual se encuentra en el instituto de química de la UNB, Brasil, utiliza la radiación K, del ánodo de cobre, barriendo entre 20° y 90°, en pasos de 0,02 grados por minuto. La difracción de rayos x permitió hacer un análisis microestructural de las muestras, identificándose las fases cristalinas presentes en ellas. Adicionalmente, se puede realizar un análisis más cuidadoso, de tipo cuantitativo utilizando estos datos, empleando refinamiento Rietveld, con el fin de conocer las proporciones de las fases presentes, y el tamaño de partícula, por ejemplo.

#### 3.4.1. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Un valor estimativo del diámetro medio de las partículas (D), se puede obtener utilizando el ancho medio a la altura media de la reflexión más intensa (pico más intenso) a través de la relación de Sherrer:

$$D = 0.9\lambda B \cos\theta$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos x, para el presente caso  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ,  $\theta$  el ángulo donde detecta la máxima reflexión y B es el ancho integrado corregido[14]

#### 3.4.2. METODO DE REFINAMIENTO RIETVEL

El método de Rietveld se utiliza para refinar los datos de rayos x obtenidos experimentalmente, este método consiste en ajustar los datos obtenidos por difracción de rayos x utilizando los datos calculados por medio de un modelo fenomenológico basado en un método de mínimos cuadrados; [15], el software utiliza un algoritmo de Newton-Raphson para minimizar las cantidades. Un objetivo

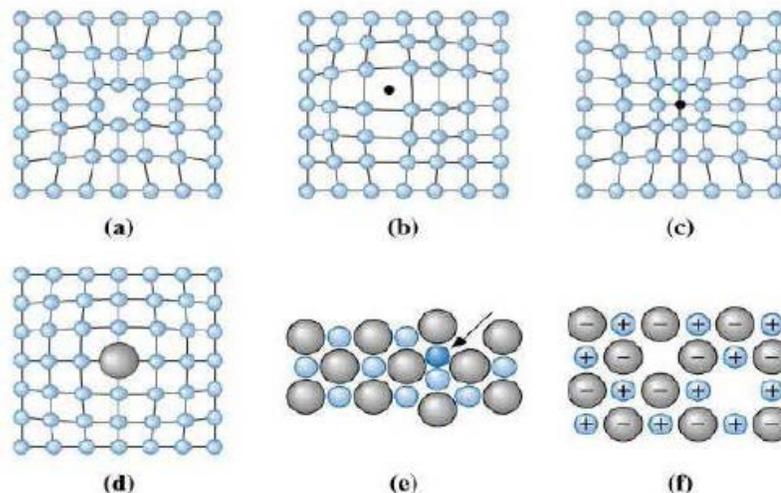
principal es refinar los valores de los parámetros estructurales de la estructura cristalina; para tal fin, en este proyecto, se utilizó el programa DBWS9411, usando las funciones Gaussiana y Lorentziana, tal que la función en términos de  $2\Theta$  fue ajustada con una función polinomial de segundo grado.

Durante el proceso de refinamiento, se obtienen parámetros relacionados con el tamaño del cristalito y la deformación residual de la estructura, por tanto, el tamaño de cristalito,  $\langle D \rangle$  y la deformación residual de la estructura  $\langle \epsilon \rangle$ , se pueden estimar utilizando el ancho de las líneas y las relaciones reportadas en la referencia. [14]

### 3.4.3. DESORDEN IÓNICO EXTRÍNSECO

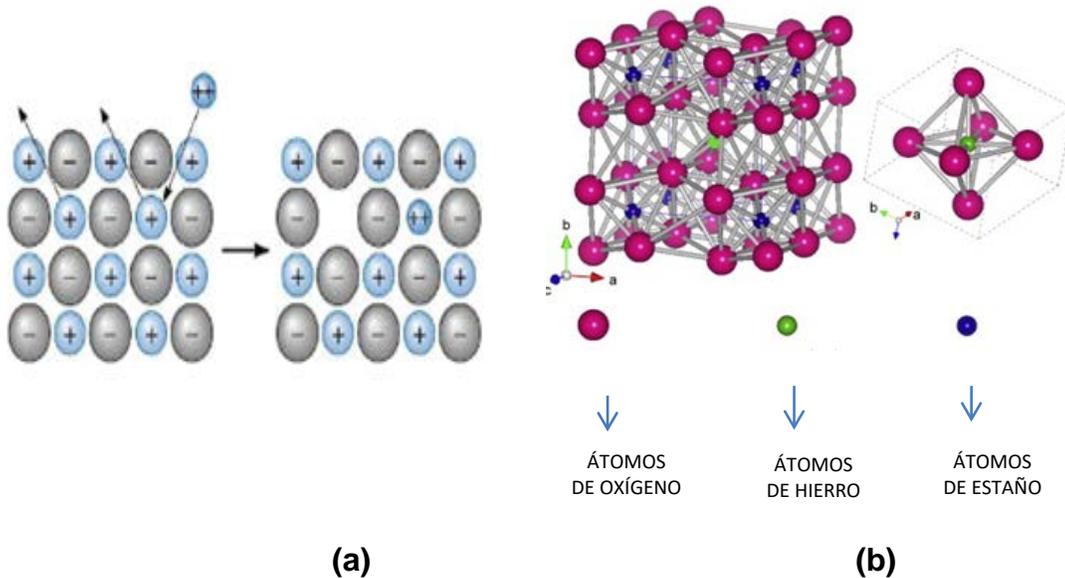
Los desórdenes iónicos extrínsecos involucran defectos iónicos que se generan cuando otro ion (impureza), se disuelve en la estructura del material matriz (soluto) [16], este proceso puede generar una solución sólida (única fase).

Los defectos puntuales (figura 3.16) son alteraciones o discontinuidades puntuales de la red cristalina, provocadas por uno o varios átomos, debido a movimientos de los átomos durante el calentamiento, la síntesis del material, introducción de impurezas o dopantes, o por aleación, entre otras [17]



**Figura 3.16** Defectos puntuales en una estructura (a) vacancia, (b) átomo intersticial, (c) átomo sustitucional pequeño, (d) átomo sustitucional grande, (f) defecto Frenkel y (g) defecto Shottky [18]

En el caso concreto del defecto sustitucional grande, este ocurre cuando un ion de una determinada carga sustituye a un ion de carga diferente, figura 17(a), tal que el ion que entra en la estructura tiene un radio iónico mayor que el ion que sustituye en la red. En el caso de la romarchita SnO, el Sn tiene un carga +2 y de la casiterita SnO<sub>2</sub> el estaño actúa con carga 4+, al adicionar hierro es muy probable que el Sn<sup>2+</sup> o el Sn<sup>4+</sup> de la red sean reemplazados por cationes de Fe<sup>+2</sup> y no Fe<sup>3+</sup> debido a la relación de sus radios atómicos. Por otro lado, la fase romarchita no sería tan estable al introducir los cationes de Fe, ya que los radios del Sn<sup>2+</sup> y del Fe<sup>2+</sup> son considerablemente diferentes mientras que para el caso de la casiterita los radios del Sn<sup>4+</sup> y del Fe<sup>2+</sup> son más cercanos, lo que favorecería una solución solida estable al introducir el dopante (figura 17(b)).

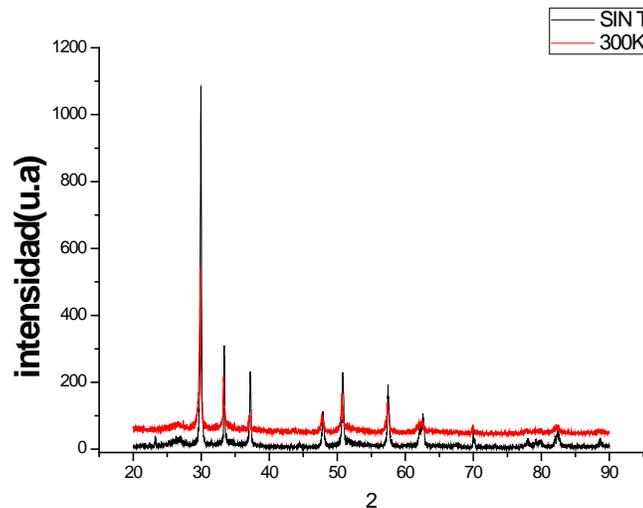


**Figura 3.17.** (a) Esquema del defecto puntual producido por la sustitución de un ion de carga +1 por un ion de carga+2 y (b) incorporación del hierro en la estructura del óxido de estaño [18]

### 3.4.4. ESTUDIO DE DRX DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE EL ÁCIDO ACÉTICO

Para las muestras del sistema SnO-Fe (figura 3.19), se observó que contenían un pequeño porcentaje casiterita, dándonos a entender que con la metodología utilizada no fue posible obtener muestras 100% romarchita. Este resultado concuerda con lo obtenido con espectroscopia Raman (figura 3.12). A continuación se indicaran los resultados obtenidos al modificar las condiciones de síntesis.

#### 3.4.4.1. Efecto del tratamiento térmico



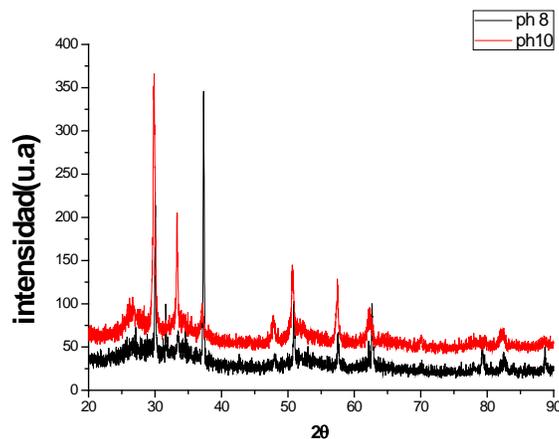
**Figura 3.18.** Difractogramas de rayos X correspondientes a un sólido dopado con 8% en moles de Fe obtenido utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 8, sin tratamiento térmico y sometido a un tratamiento a 350°C.

En la figura 3.18 se presentan los difractogramas de rayos X de correspondientes a un sólido dopado con 8% en moles de Fe obtenido utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 8. Para la muestra sin tratamiento térmico se puede observar que la fase romarchita (SnO) es la principal fase cristalina, muy bien cristalizada, y la casiterita es la fase secundaria. Después del tratamiento térmico a 350°C la fase romarchita sigue siendo la fase cristalina más importante, reiterando que no ha experimentado transformación de acuerdo a los resultados de ATD-TG (figura 3.14)

Para obtener más información de los difractogramas de la figura 3.18 se utilizó el método de refinamiento Rietveld. Los resultados indican que las fases presentes eran romarchita en un 90%, y casiterita 10%, con tamaños de cristalito de 39,6 y 5.53 nm, respectivamente (ver anexo 3) en la muestra sin tratamiento térmico. Para las muestras sintetizadas utilizando ácido acético como solvente y que presentan a la romarchita como fase mayoritaria, el efecto térmico es casi nulo puesto que eran muy semejantes los valores de tamaño de cristalito, la cristalinidad y los porcentajes de las fases.

#### 3.4.4.2. Efecto del pH.

En la figura 3.19 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos dopados con 8% en moles de Fe obtenidos utilizando ácido acético como solvente, a pH de 8 y 10, tratadas térmicamente a 350°C. Se observa que las muestras, independiente del pH, presentan dos fases: la romarchita como fase mayoritaria, bien cristalizada, y como fase minoritaria la casiterita poco cristalizada.



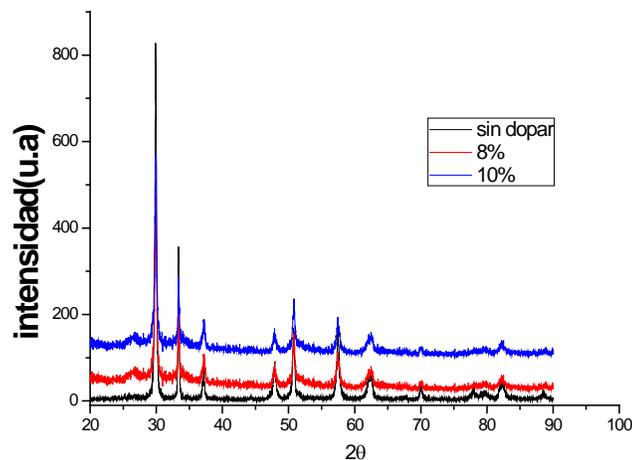
**Figura 3.19.** Difractogramas de rayos X correspondientes a sólidos dopados con 8% en moles de Fe, obtenidos utilizando ácido acético como solvente a pH 8 y 10, tratadas térmicamente a 350°C

Utilizando refinamiento Rietveld se determinó que las proporciones de las fases presentes varían dependiendo del valor del pH de síntesis: para la muestra sintetizada a pH 10 presento romarchita en un porcentaje del 62% y casiterita del 38%, presentando un tamaño de partícula de 51nm y 6.5 nm respectivamente,

de estos resultados se puede concluir que el pH no influye en los porcentajes de fases presentes. (Ver anexo 5)

#### 3.4.4.3. Efecto del porcentaje de dopado

La figura 3.20 muestra los difractogramas de rayos x correspondientes a diferentes muestras de interés para este trabajo. En ellos se puede observar que cuando la muestra no está dopada, se encuentra bien cristalizada, la romarchita, la única fase cristalina. Los difractogramas de los sólidos dopados con porcentaje de hierro del 8% y 10% (ver anexo 4) presentan, además de la fase romarchita, la fase casiterita no muy bien cristalizada en una cantidad que depende del porcentaje de dopado.

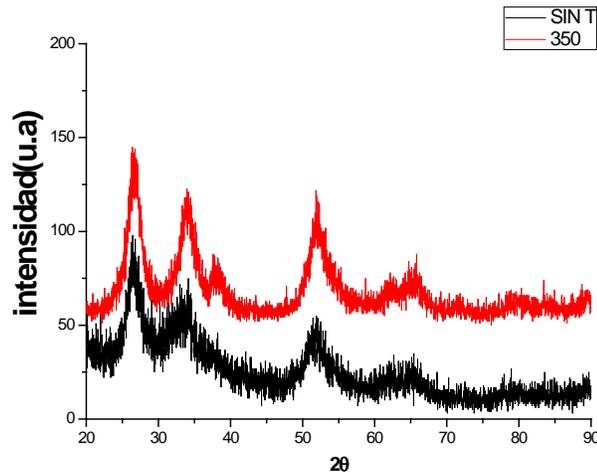


**Figura 3.20.** Difractograma de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, a pH 8 sin dopado y con porcentajes de dopado del 8% y 10% en moles de hierro, sin tratamiento térmico

#### 3.4.4.4. ELIMINACIÓN DEL SOLVENTE UTILIZANDO UN ROTAEVAPORADOR

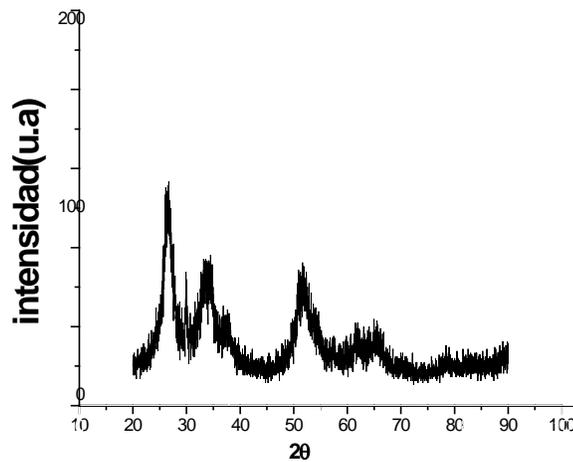
En el proceso de síntesis se realizó una serie de 8 lavados con una solución de dietilamina con el fin de eliminar los cloros y los sulfatos presentes en los precursores. Para eliminar el solvente utilizado en estos lavados se utilizó el

rotaevaporador, utilizando condiciones de vacío y a una temperatura de 100°C. Esta metodología se utilizó únicamente en los sistemas en los que se utilizó ácido acético como solvente.



**Figura 3.21.** Diffractogramas de rayos X correspondientes a sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente, a pH 8, y dopado al 10% de Fe, empleando un rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado, sin tratamiento térmico y tratado a 350°C.

En la figura 3.21 se muestran los diffractogramas de rayos x correspondientes a sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente a pH 8, y dopados con 10% de Fe, empleando un rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado. Sin tratamiento térmico y tratado a 350°C. Se observa que la casiterita poco cristalizada, es la fase mayoritaria y no se puede determinar la presencia de romarchita debido a la amorficidad que presenta la muestra. La muestra sin tratamiento térmico presento un color azul oscuro, lo que llevaría a concluir que ella contenía una cierta cantidad de romarchita, no cristalizada, amorfa (figura 3.21); el hierro también puede contribuir a que la muestra presente este color oscuro. La muestra tratada térmicamente a 350°C es de color un poco más claro que el observado en la muestra sin tratamiento térmico, donde la casiterita esta mas cristalizada. Mediante refinamiento Rietveld se determinó un porcentaje de 2% de romarchita y 98% de casiterita, y un tamaño de cristalito de 2,5 nm.



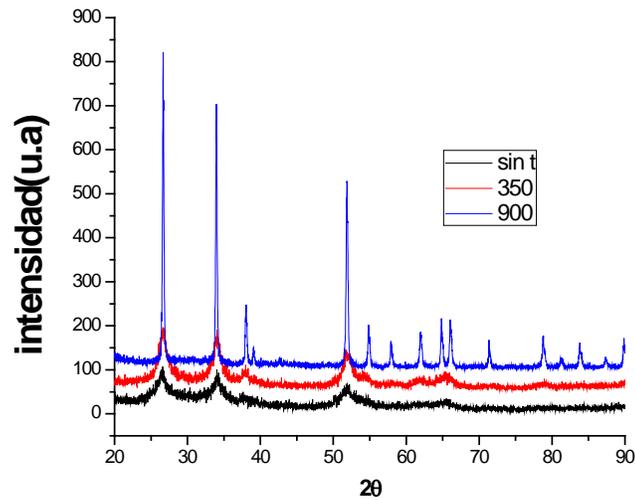
**Figura 3.22.** Difractograma de rayos X de un sólido obtenido utilizando ácido acético como solvente a pH 10, dopado al 10% obtenidos antes y después de tratar térmicamente la a 350°C. Utilizando el rotaevaporador.

Considerando los resultados obtenidos se puede concluir que el uso del rotaevaporador, para eliminar el solvente de lavado, favorece la transformación de la casiterita, aunque el SnO sigue presente en el sólido como una fase amorfa. El tamaño de cristalito para estas muestras es más pequeño que el que normalmente se obtiene utilizando el método “tradicional de síntesis” (eliminación del solvente de lavado por decantación). Si se varía el pH de síntesis, y se utiliza el rotaevaporador para eliminar el solvente, no se observan variaciones apreciables como se indica en la figura 3.22.

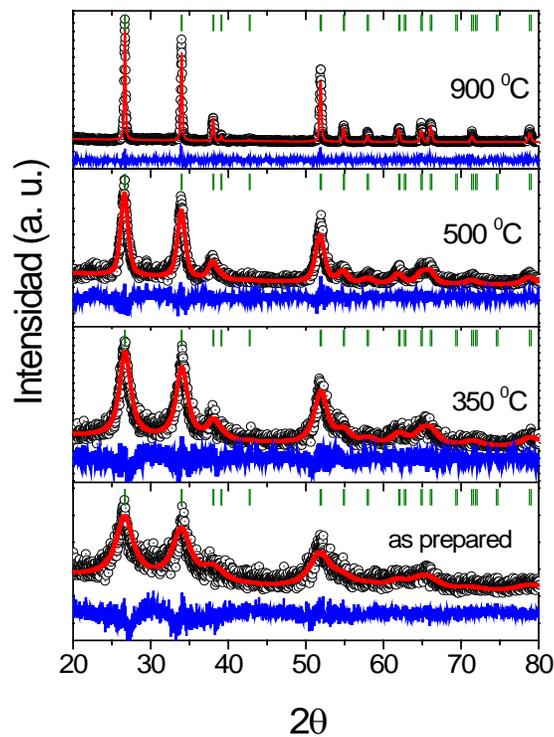
### 3.4.5. ESTUDIO DE DRX DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS UTILIZANDO COMO SOLVENTE UNA MEZCLA DE ETANOL Y AGUA

#### 3.4.5.1. Efecto del tratamiento térmico

En la figura 3.23 se presentan los difractogramas de rayos X de sólidos obtenidos utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol, a un pH de 10 y dopados con 8% en moles de Fe, sin tratamiento térmico, y tratados a 350°C y 900°C. Se observa que la única fase es la casiterita con diferente grado de cristalización, dependiente del tratamiento térmico: a medida que la temperatura de tratamiento se aumenta, su cristalinidad también, y a 900°C se obtiene casiterita completamente cristalizada.



**Figura 3.23.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol dopada a 8% con hierro y a pH 10 obtenidos antes y después de ser tratadas a 350°C y a 900°C.



**Figura 3.24.** Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 8% en moles de hierro obtenidos antes y después de tratar la térmicamente a 350°C, 500°C y 900°C.

En la figura 3.24 se muestra los resultados de refinamiento Rietveld correspondientes a los difractogramas de la muestra dopada con Fe-8 mol% y sintetizadas a pH 8, después de tratarla térmicamente a diferentes temperaturas. Todos los patrones de la figura 3.24 muestran las reflexiones de Bragg consistentes con una estructura tipo rutilo con grupo espacial,  $P4_2/mnm$ . La ausencia de reflexiones adicionales indica que los iones Fe se incorporaron en la estructura cristalina sustituyendo a los iones Sn, conformándose así una solución sólida,  $SnO_2$ -Fe.

Mediante el análisis de refinamiento Rietveld, (figura 3.24) se confirmó que la casiterita es la única fase cristalina y se observó una disminución del ancho de los picos a medida que se incrementó la temperatura de tratamiento térmico; el tamaño de cristalito, calculado utilizando los resultados del refinamiento Rietveld, fue, de 3nm para la muestra sin tratamiento térmico, y de 4nm y 5nm para las tratadas a 400°C y 900°C, respectivamente.

En la tabla 3.3 se muestran los valores de tamaño de cristalito ( $\langle D \rangle$ ), ( $\langle \epsilon \rangle$ ), y los parámetros de calidad determinados para algunas temperaturas de tratamiento térmico.

**Tabla 3.3** Parámetros importantes obtenidos del refinamiento Rietveld realizados a los difractogramas de las muestras dopados con 8% de Fe, sintetizadas a pH 8

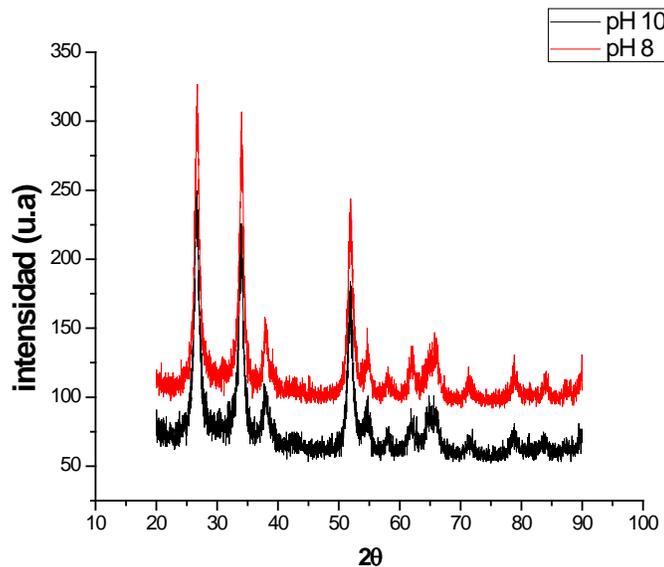
Temp. (°C)	$\langle D \rangle$ (nm)	$\langle \epsilon \rangle$ (%)	c/a	$R_{wp}/R_{exp.}$	$R_B$ (%)
Sin tratamiento térmico	3(1)	0.754(2)	0.671	1.2	6.08
350	4(1)	0.581(2)	0.672	0.7	6.28
500	13(1)	0.411(2)	0.671	1.1	5.95
900	52(1)	0.072(2)	0.672	0.5	6.16

Según la tabla 3.3, ( $\langle D \rangle$  Es el tamaño de cristalito,  $\langle \epsilon \rangle$  es la deformación de la red; c / relación entre los parámetros de red;  $R_{wp}$  y  $R_B$  índices de refinamiento y los números entre paréntesis representan las incertidumbres) el tamaño de cristalito presenta una clara tendencia de crecimiento cuando la temperatura del tratamiento térmico aumenta, estando de acuerdo con lo reportado en la literatura

[19]. El volumen de la celda unitaria no muestra ninguna variación cuando la temperatura del tratamiento se incrementa, sugiriendo un crecimiento de los cristalitos isótropo. Sin embargo, la deformación residual  $\langle \epsilon \rangle$  muestra una disminución progresiva cuando se aumenta la temperatura de tratamiento. Para sistemas de baja dimensión, como las nanopartículas, que se considera que ellos presentan capa de estados desordenados, estabilizados por la ruptura de la simetría traslacional en la superficie, y la reducción de la coordinación de los átomos de la superficie. Un estimativo del espesor de esta capa se encuentra entre  $\sim 1\text{nm}$  y  $10\text{nm}$ , para las nanopartículas, el espesor que se incrementa cuando el tamaño de las partículas se reduce [20].

La deformación residual, relativamente grande para la muestra sin tratamiento térmico (3nm de tamaño), debe estar relacionada con su mayor relación superficie-volumen; cuando la relación superficie volumen se hace más pequeña, para las partículas más grandes, la deformación residual se hace insignificante tal como se observa en la tabla 3.3.

#### 3.4.5.2. Efecto del pH.

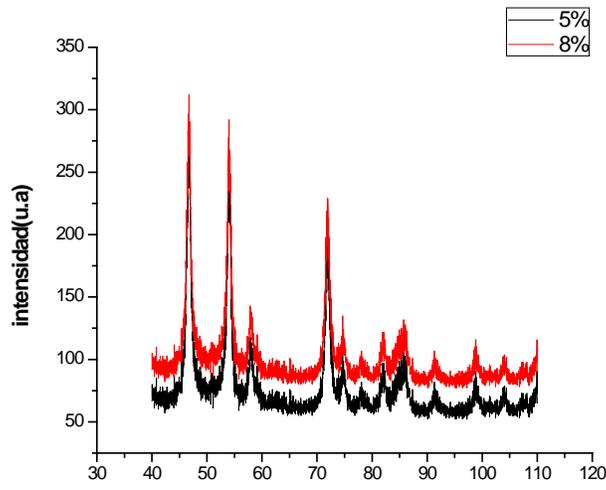


**Figura 3.25.** Diffractogramas de rayos X correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua etanol dopada con 8% de hierro, sintetizadas a pH 10 y 8, tratadas térmicamente a 600°C

En la figura 3.25, se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a polvos cerámicos dopados con 8% de hierro, sintetizados a pH 8 y 10, y sometidos a tratamiento térmico de 600°C. Los difractogramas no presentan variaciones apreciables por lo que se concluye, que la variación del pH de síntesis del dopado no afecta la naturaleza de las fases cristalinas presentes en los sólidos obtenidos.

### 3.4.5.3. Efecto del porcentaje de dopado

La figura 3.26 muestra la influencia del porcentaje de dopado sobre la naturaleza de las fases cristalinas presentes en una muestra sintetizada a pH 8 y tratada térmicamente a 500°C. Se observó que para los dos porcentajes de dopado, 5% y 8% en moles de hierro, la casiterita es la única fase cristalina y no está muy cristalizada; no se observan diferencias apreciables en la estructura cristalina de los sólidos por los diferentes porcentajes de Fe que ellos tienen. El refinamiento Rietveld para la muestra dopada al 5% a pH 8 se encuentra en el anexo 1.



**Figura 3.26.** Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras cerámicas sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua-etanol a un pH de 8, dopadas con diferentes porcentajes de Fe (5% y 8%), y tratadas térmicamente a 500°C.

### 3.5. MORFOLOGÍA Y TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS

Para conocer la morfología y tamaño de partícula que presentaron los óxidos sintetizados, se utilizó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Esta técnica permite la observación de muestra en cortes ultrafinos (del orden nanométrico). En esta técnica se dirige un haz muy fino de electrones, que provienen de un cañón de electrones de alta energía, hacia el objeto que se desea analizar. Una parte de los electrones se reflejan, otros son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen; esta información es la base para el funcionamiento del MET. [21]

Mediante MET se puede conocer la morfología y tamaño de las partículas del polvo, utilizando para ello difracción de electrones; también nos permite obtener información de la naturaleza física y química de los sólidos así como de los defectos presentes. La composición química de los polvos se puede determinar, en regiones muy localizadas, haciendo uso de los rayos X que emite la muestra cuando incide sobre ella el haz de electrones altamente energético [21]

El análisis de las muestras se realizó utilizando el microscopio electrónico de transmisión de marca Jeol, modelo 1110, del laboratorio de Microscopía Electrónica del Departamento de Biología de la universidad de Brasilia-Brasil. El conteo de las partículas se realizó utilizando el programa image-Pro, y el histograma del tamaño de las partículas se obtuvo con el método Sturges [22], tal que el ancho de banda  $W$ , se obtuvo utilizando de la fórmula:

$$W = (D_{\max} - D_{\min}) / k \quad (3.2)$$

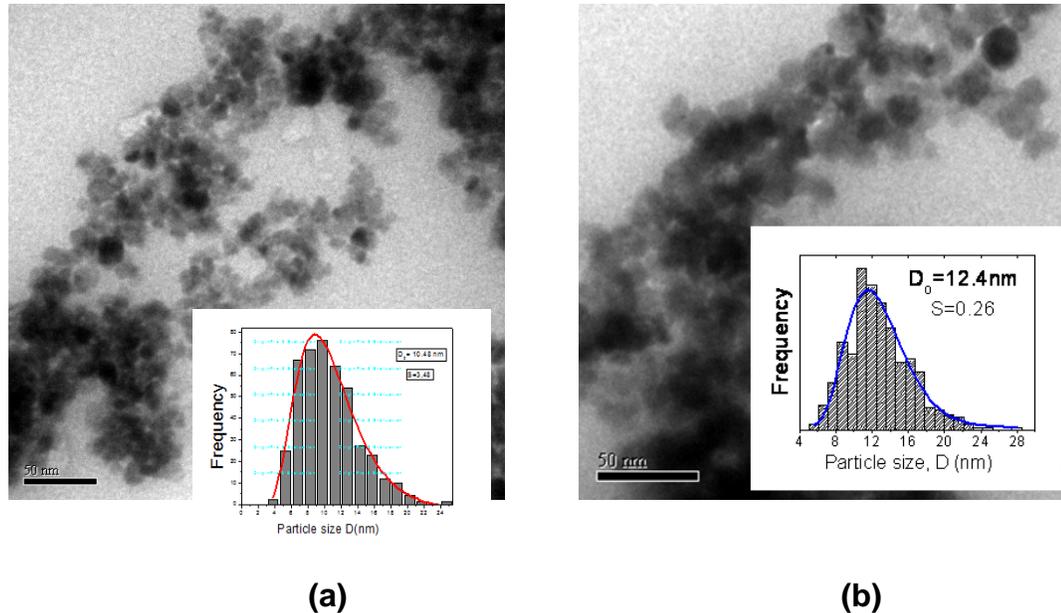
$$\text{con } k = 1 + 3.322 \log(n)$$

En el recuadro de las fotografías de la figura 3.28 se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidos. Estos histogramas están bien modelados por una distribución log-normal [23]:

$$f(D) = 1/(\sigma \cdot D \cdot \sqrt{2\pi}) \exp(-\ln[D/D_0]/2\sigma^2) \quad (3.3)$$

donde  $\ln D_0 = \langle \ln D \rangle$  y  $\sigma$  es la dispersión de tamaño de partícula.

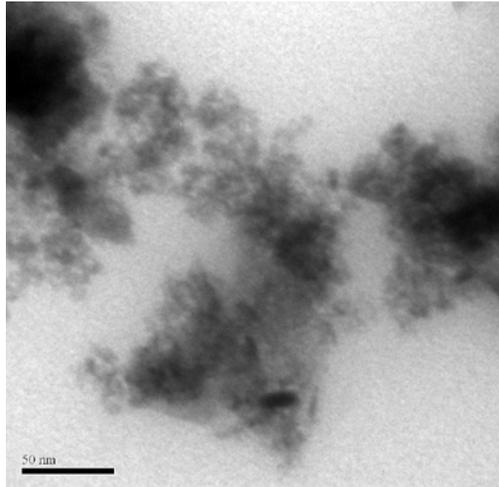
De la fórmula 3.3, se pueden obtener el tamaño de partícula,  $\langle D \rangle$ , y la desviación estándar,  $\sigma$ , de la medida. Como se observa en las fotografías de la figura 3.28, los polvos observados con MET que correspondían a sólidos sintetizados en una mezcla de agua-etanol a pH 8, dopado con 5% figura 3.27 (a) y 8% figura 3.27 (b) en moles de hierro, y tratados térmicamente a 400°C, muestran un tamaño de partícula de aproximadamente 10nm y 12nm, respectivamente.



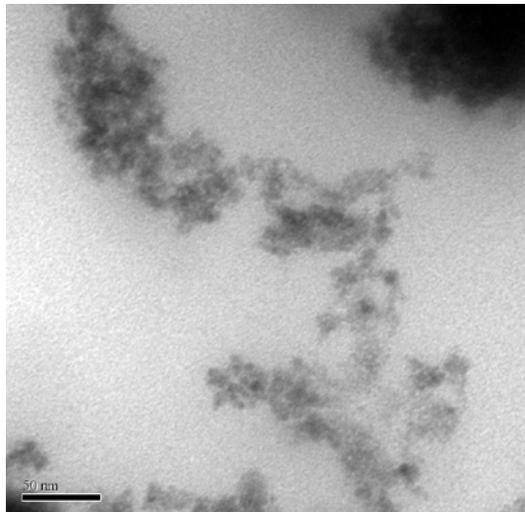
**Figura 3.27.** Fotografías obtenidas con MET de muestras sintetizadas en una mezcla de agua-etanol, a pH 8, y tratadas térmicamente a 400°C, dopadas con: (a) 5% en moles y (b) al 8% en moles de hierro.

Los tamaños de partícula obtenidos con esta técnica, figura 3.27, son del mismo orden de magnitud y muy similares en valor a los tamaños de cristalito obtenidos del refinamiento Rietveld en el análisis de DRX.

En la figura 3.28 se observa la fotografía de la muestra sintetizada utilizando como solvente ácido acético, a pH 8 y dopada con 8% en moles de Fe, presentando aglomerados aproximadamente de 57 nm, imposibilitando el conteo de partículas para el respectivo análisis, se puede observar que algo similar sucede con la muestra sintetizada, pH 8, utilizando el rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado (figura 3.29)



**Figura 3.28.** Fotografía de una muestra sintetizada utilizando como solvente ácido acético, a pH 8 y dopada con 8% en moles de Fe, y tratada térmicamente a 350°C



**Figura 3.29.** Fotografía de una muestra sintetizada utilizando como solvente el ácido acético, a pH 8, dopada con 10% en moles de hierro, y para la que se empleó un rotaevaporador para eliminar el solvente de lavado.

### 3.6. CONCLUSIONES

1. Mediante el estudio con espectroscopia IR, y aplicando el método de deconvolución (a través del programa Fitik), se pudo realizar un estudio cuidadoso de las diferentes muestras sintetizadas concretamente en aquellas que se utilizó ácido acético como solvente, y que presentaron como fase mayoritaria romarchita, se pudo determinar una banda vibracional cerca de  $420\text{ cm}^{-1}$  que se podría considerar como un banda característica de esta fase. Este resultado da un medio de verificación de la presencia o no de romarchita ( $\text{SnO}$ ) en un sólido utilizando espectroscopia IR
2. Utilizando espectroscopia Raman se pudo determinar la presencia del hierro adicionado, al sistema de estaño, del sistema  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ . Esta espectroscopía permite distinguir claramente la existencia de las fases casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) y romarchita ( $\text{SnO}$ ) en una muestra. Los espectros obtenidos indican que la casiterita presenta bandas características a  $420$ ,  $630$  y  $765\text{ cm}^{-1}$  y la romarchita a  $120$  y  $110\text{ cm}^{-1}$
3. Mediante el refinamiento Rietveld los difractogramas obtenidos de las muestras estudiadas, se pudo determinar que las muestras dopadas presentaban pequeñas variaciones en los valores de los parámetros de red, o que lleva a concluir que el hierro se incorporó en la estructura, conformando soluciones solidas del tipo  $\text{SnOx-Fe}$ ; no se evidencio la presencia de fases adicionales de hierro.
4. Los sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente no presentaron a la romarchita como única fase cristalina, también existía casiterita. Por otro lado, al dopar con hierro, este desestabiliza a la romarchita, efecto que se verifico mediante espectroscopia Raman.
5. El uso del rotaevaporador para decantar el solvente del lavado en el sistema en que se utilizó ácido acético como solvente, desestabilizo la romarchita y esta se oxido por completo. Los polvos obtenidos presentaron un pequeño tamaño de partícula, menor al obtenido utilizando como solvente una mezcla de etanol-agua.

## REFERENCIAS:

- [1] Information about polymer science, fundamentals of polymer processing and other topics, Espectroscopia Infrarroja (IR) dispersiva y Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), GUERY SAENZ, May 17, 2007, polymer. // <http://guery-polymer.blogspot.com/2007/05/espectroscopia-infrarroja-ir-dispersiva.html>
- [2] Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B*, John Wiley & Sons, fifth edition, Inc., New York, 1997.
- [3] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli V.Gottardi, M. Guglielmi, J. Non Crystal Solids 48 (1982) 117.
- [4] E.W Thornton, P.G. Harrison, J.Chem. Soc. Faraday Trans. 71 (1975) 461.
- [5] D.Amalric –Popescu. F. Bozon-Verdulaz, *catálisis Today* 70 (2001) 139-154.
- [6] B.Orel, U.Lavrencic-Stangar, Z.Crnajak-Orel. P. Bukovec, M.Kosec, J. Non Crystal Solids 167 (1994) 272
- [7] Fundamentos de espectroscopia Raman, capítulo 1, tesis upc, [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UPC/AVAILABLE/TDX-0207105-105056//03Rpp03de11.pdf](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0207105-105056//03Rpp03de11.pdf)
- [8] Structural properties, infrared reflectivity, and Raman modes of SnO at high pressure, X. Wang, F. X. Zhang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, and Y.-L. Mathis, *phys. stat. sol. (b)* 241, No. 14, 3168–3178 (2004)
- [9] Synthesis of one-dimensional SnO<sub>2</sub> nanorods via hydrothermal technique O. Lupan, *Physica E* 41 (2009) 533–536
- [10] Nanocomposites SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Wet chemical synthesis and nanostructure characterization M.N. Romyantseva V.V. Kovalenko, A.M. Gaskov, T. Pagnier, D. Machon, J. Arbiol and J.R. Morante, Spain Available online 12 April 2005.
- [11] WEST, A.R. *Solid State chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, 1984. p. 639-47.
- [12] H. Giefers, F.Porsch, G.Wortmann, “kinetics of the disproportionation of SnO”, *solid state ionics* 176, 199-207(2005).

[13] Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 1, William D. Callister Jr., editorial reverté, pagina 57, 2007

[14] Patterson A. *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical Review, v. 56, n. 15. p. 978-982, 1939.

[15] Estudio estructural y magnético de Perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio, Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, Lozano Gorrín, Antonio Diego, UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA, Departamento de Química Inorgánica, Tenerife, España, septiembre de 2003.

[17] Análisis de materiales, Askeland y Phulé, Imperfecciones en los arreglos atómicos e iónicos - Cuarto Capítulo, defectos puntuales. <http://analisismateriales.blogspot.com/>

[18] Fermín Fidel Herrera Aragón, estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de nanopartículas del SnO<sub>2</sub>, dopadas con Ni, Co y Cr, tesis de maestría del instituto de Física de la universidad de Brasilia - Brasil, Febrero de 2010.

[19] Hidalgo, P., Castro, R. H. R., Coelho, A. C. V., and Gouvêa, D., Chem. Mater. **17**, 4149 (2005).

[20] Ogale, S. B., Choudhary, R. J., Buban, J. P., Lofland, S. E., Shinde, S. R., Kale, S. N., Kulkarni, V. N., Higgins, J., Lanci, C., Simpson, J. R., Browning, N. D., Das Sarma, S., Drew, H. D., Greene, R. L., and Venkatesan, T., Phys. Rev Lett. **91**, 077205 (2003).

[21] SKOOG, D. and LEARY, J. "*Análisis Instrumental*". México: McGraw-Hill, 1994. p. 297-339, 418-449, 600-01.

[22] Figueiredo, L. C., "Nanoparticulated magnetic systems based on maghemite", Ph.D. thesis, Institute of Physics, University of Brasília, 2009 (unpublished).

# CAPITULO 4

CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL SISTEMA SnO<sub>x</sub>-Fe SINTETIZADO

## 4. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DEL SISTEMA SnO<sub>x</sub>-Fe SINTETIZADO

### 4.1 INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la civilización, los materiales, junto con la energía, han sido utilizados por el hombre para mejorar su calidad de vida. La producción de materiales y el procesamiento de los mismos hasta convertirlos en productos acabados siempre han constituido un aspecto importante de la tecnología; es por esto que la búsqueda de nuevos materiales, con nuevas o mejores propiedades, es de gran interés hoy en día. Particularmente, el óxido de estaño en sus fases cristalinas romarchita y casiterita, como ya se ha mencionado en otros apartados de este documento, combinan conductividad eléctrica con transparencia óptica lo que ha permitido su uso como conductor transparente, sensor de gases y en la fabricación de desviadores de sobretensiones, varistores, entre otros [1].

Para mejorar su selectividad y sensibilidad, como sensor de gases, se ha utilizado una amplia gama de dopantes, tales como el níquel, cobalto, hierro etc. Para obtener estos compuestos principalmente soluciones sólidas, se han empleado diferentes procesos de síntesis tales como precipitación controlada, coprecipitación, sol gel, precursor polimérico pechini, entre otros.

Recientemente se ha encontrado que una pequeña cantidad de un metal de transición, presente en la estructura del óxido de estaño, modifica las propiedades del óxido, dando origen a un semiconductor magnéticamente diluido (SMD). [2]

En la actualidad se ha generado un gran interés científico y tecnológico en los semiconductores magnéticamente diluidos, por sus potenciales propiedades magnéticas, adicionales a sus características eléctricas convencionales, que se podrían utilizar para detectar la presencia de gases tóxicos [3]. Esta nueva posibilidad requiere ser más explorada ya que, mientras los sensores de gases convencionales se enfrentan a retos relacionados con la fabricación de contactos eléctricos y la medición exacta de las respuestas eléctricas, el control de las respuestas magnéticas no requiere de contactos eléctricos especiales, lo que simplificaría, la fabricación de los dispositivos [4].

## 4.2 ASPECTOS GENERALES DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS

Antes de abordar el tema de los semiconductores magnéticamente diluidos (SMD) se indicaran algunos aspectos generales sobre el fenómeno magnético. Las corrientes eléctricas son las principales fuentes de campo magnético pero, también, existen materiales naturales o sintéticos que generan campos magnéticos. Los campos magnéticos producidos por los materiales magnéticos provienen de dos fuentes atómicas: los momentos angulares orbitales y el espín de los electrones, y ya que estos últimos están en movimiento continuo, en el interior del material experimentan fuerzas cuando se coloca en presencia de un campo magnético externo aplicado.

Las características magnéticas de un material pueden modificarse al mezclarlo o doparlo con otros elementos. Por ejemplo, un material no magnético como el aluminio, puede comportarse como un material magnético en materiales como el alnico (aluminio-níquel-cobalto) o la de manganeso-aluminio-carbono. También es posible que los materiales adquieran propiedades magnéticas mediante trabajo mecánico, u otra fuente de tensiones, que modifique la geometría de la red cristalina [3].

Los materiales magnéticos son importantes en el campo de la ingeniería eléctrica. En general hay dos tipos principales de materiales magnéticos: blandos y magnéticos duros. Los blandos se utilizan en aplicaciones en las cuales el material debe imanarse y desimanarse fácilmente, tal es el caso de los núcleos de transformadores para la distribución de energía eléctrica y como materiales para estatores, rotores de motores y generadores. Por otra parte, los materiales magnéticos duros se utilizan para aplicaciones que requieran imanes que no se desimanen fácilmente, como en los imanes permanentes de los altavoces, receptores telefónicos, motores síncronos sin escobillas y motores de arranque para automóviles. [5]

Ya que todo material está compuesto por átomos, que contienen electrones móviles, un campo magnético aplicado siempre actuaría sobre los electrones. Esta acción da origen a un efecto universal llamado diamagnetismo. Esta interacción daría origen a un efecto clásico que solo dependería del movimiento de los electrones.

A nivel atómico, la superposición de los momentos magnéticos: orbital, debido al movimiento del electrón alrededor del núcleo, e intrínseco, espín aportado por los electrones al átomo o molécula del cual forman parte, generan un momento magnético resultante o neto del átomo o molécula. Cuando hay un momento magnético neto, atómico o molecular, los momentos magnéticos tienden a alinearse con un campo aplicado externo, o con los campos creados por momentos magnéticos vecinos, ocasionando un efecto denominado paramagnetismo. Simultáneamente, la energía térmica que siempre está actuando tiende a orientar al azar los momentos magnéticos; la intensidad relativa de todos estos efectos determinará el comportamiento del material.

Los materiales magnéticos se caracterizan por su permeabilidad magnética  $\mu$ , que es la relación entre el campo de inducción magnética y el campo magnético dentro del material, [6]:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M} \quad (4.1)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (4.2)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} = \mu\mathbf{H} \quad (4.3)$$

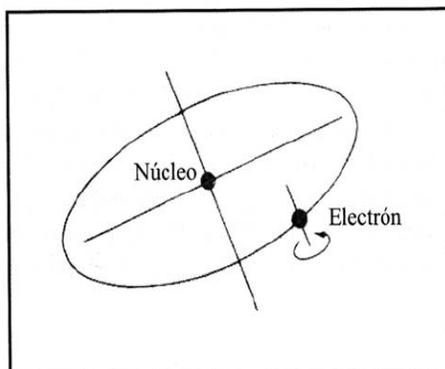
donde  $\mu_r$  es la permeabilidad relativa y  $\chi_m$  la susceptibilidad magnética del material.

### 4.3. Tipos de magnetismo en materiales

Como ya se mencionó, el magnetismo de los materiales tiene su origen en el movimiento de los electrones, por lo que los campos y fuerzas magnéticas son generados por el espín de los electrones y su movimiento orbital alrededor del núcleo (Figura.4.1). Cada electrón, que “gira” alrededor de su propio eje, se

comporta como un dipolo magnético y posee un momento dipolar denominado *magnetón de Bohr*  $\mu_B$ . Cuyo momento magnético tiene un valor dado por [7]:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \quad (4.4)$$



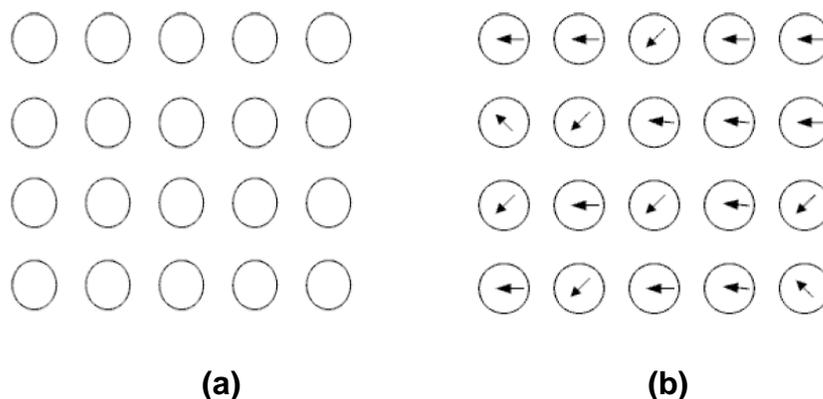
**Figura 4.1** Esquema que ilustra el espín del electrón, movimiento sobre su eje y su movimiento orbital alrededor del núcleo, causantes del magnetismo en los materiales.

Dependiendo de la estructura electrónica de los materiales estos pueden clasificarse desde el punto de vista magnético tal como se indica a continuación.

#### 4.3.1. MATERIALES DIAMAGNÉTICOS:

Es una forma débil de magnetismo, no persistente, ya que solamente existe en el momento en que se aplica un campo magnético externo al material y que induce un cambio en el movimiento orbital de los electrones, tal como se ilustra en la figura 4.2.

Para este tipo de materiales, en presencia de un campo externo, se inducen en ellos dipolos magnéticos que tienden a alinearse en dirección opuesta al campo aplicado, ocasionando un leve desequilibrio magnético al material, no se generan dipolos. Esta acción produce un efecto magnético negativo conocido como **diamagnetismo**.



**Figura 4.2** esquema que ilustra el comportamiento de los electrones de un material:(a) sin campo externo y (b) en presencia de un campo magnético externo

El diamagnetismo solo se puede observar si los otros tipos de magnetismo están ausentes si esto no es así, el efecto magnético negativo queda cancelado por efectos magnéticos positivos. El diamagnetismo está asociado a la tendencia de las cargas eléctricas a formar, parcialmente, una pantalla entre el interior del material y el campo magnético aplicado, lo que produce una susceptibilidad magnética negativa muy débil, del orden de  $\chi_M = 10^{-6}$ . [8]

#### 4.3.2. MATERIALES PARAMAGNÉTICOS

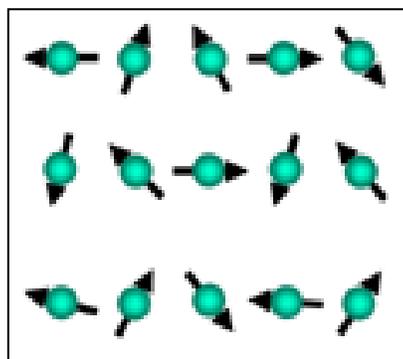
Los electrones que contribuyen al momento magnético total del átomo son aquellos que están en las capas electrónicas incompletas ya que aquellos que están en las capas completas el momento magnético total orbital y de spin, es cero. Como la mayoría de los átomos tienen capas incompletas, ellos tendrán momento magnético diferente de cero. Esto sucede para los átomos libres, más no para los átomos que conforman la red cristalina y que están ligados entre sí por fuerzas de enlace, ya que la energía de intercambio de los electrones de átomos vecinos es mínima cuando los spines se disponen de forma antiparalela; esto ocasiona que el momento dipolar total de la molécula sea nulo.

En los cristales iónicos, los electrones externos de un átomo son transferidos para completar la capa de su vecino y ambos iones presentaran capas electrónicas completas y por lo tanto se tendrá un momento magnético nulo. Por lo tanto, el paramagnetismo sólo se produce en sólidos formados por átomos con capas incompletas, ocupadas por electrones de valencia.

El paramagnetismo es una forma de magnetismo que aparece sólo con la aplicación de un campo magnético externo. En ausencia de este campo externo,

los dipolos magnéticos, que existen en el material estarían orientados al azar (figura 4.3), pero cuando se aplica un campo magnético, al material, dichos dipolos tienden a alinearse en la dirección del campo magnético. Esta alineación se ve afectada por la temperatura, como ya se indicó anteriormente, de forma que, si se calienta el material, la agitación térmica contrarrestara el efecto del campo magnético, y los momentos magnéticos tienden a orientarse caóticamente.

El origen de dichos dipolos, o momentos magnéticos, es el momento magnético debido al giro de los electrones desapareados de la capa de valencia. [9]. Estos materiales presentan una susceptibilidad magnética  $X_m$  aproximadamente cero (del orden de  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$ ), pero positiva, y una permeabilidad magnética,  $\mu$ , ligeramente superior a la del vacío ( $\mu_0$ ); ósea se hace mayor que la unidad.



**Figura 4.3.** Disposición de los momentos magnéticos en un material paramagnético.

El paramagnetismo se hace evidente en los átomos, moléculas y defectos de la red que poseen un número impar de electrones puesto que, en este caso, el espín total del sistema no puede ser nulo. Esto ocurre en los átomos libres de sodio, óxido nítrico gaseoso, entre otros, así como en los átomos libres que contienen una capa interna incompleta, por ejemplo los elementos de transición, iones que tienen la misma estructura electrónica que los elementos de transición y los elementos de tierras raras; unos pocos compuestos que contienen un número par de electrones, como el oxígeno molecular y algunos radicales libres, también presentan este comportamiento.

#### 4.3.2.1. Ecuación de Langevin para el paramagnetismo y la ley de Curie

Un medio que contiene  $N$  átomos por unidad de volumen, cada uno con un momento magnético  $\mu$ , presenta una magnetización que es el resultado de la orientación de los momentos magnéticos por el campo aplicado; la agitación térmica se opone a esta tendencia del campo a orientar los momentos. La energía de interacción del momento  $\mu$  con el campo magnético aplicado  $\mathbf{B}$  se puede expresar como:

$$\mathbf{U} = -\mu \cdot \mathbf{B} \quad (4.5)$$

Y la magnetización se puede expresar utilizando la ecuación de Langevin:

$$\mathbf{M} = N\mu L(x) \quad (4.6)$$

Siendo,  $x = \mu B / k_B T$ , tal que la función de Langevin se puede expresar como:

$$L(x) = \coth x - \frac{1}{x} \quad (4.7)$$

Para  $x \ll 1$

$$\text{se tiene que } \coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} + \dots, L(x) = \frac{x}{3} = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (4.8)$$

de tal forma que la magnetización estaría dada por:

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} \mathbf{B} \quad (4.9)$$

donde  $C$  es la constante de Curie

$$C = \frac{N\mu^2}{3KB} \quad (4.10)$$

La ecuación (5) se denomina ley de Curie y se aplica en el límite cuando  $\mu B \ll k_B T$

La susceptibilidad está dada por:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} = \frac{C}{T}$$

Una mejor aproximación al comportamiento de los sistemas reales se obtiene a partir de la ley de Curie – Weiss.

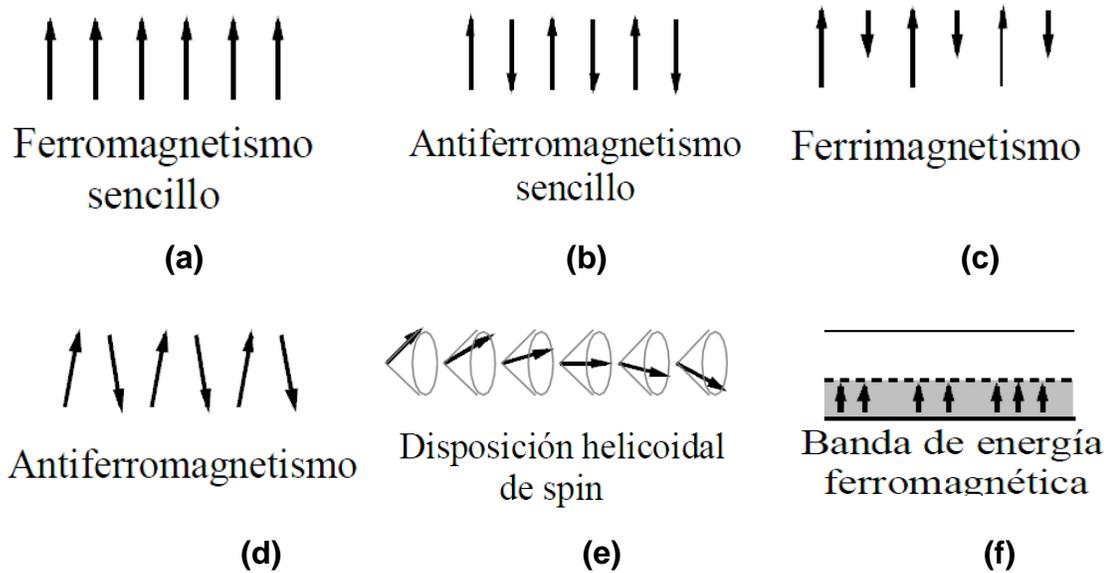
### 4.3.3. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS

En estos materiales los momentos magnéticos individuales, de grandes grupos de átomos o moléculas, se encontrarían alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aun en ausencia de un campo magnético externo o no. A estos grupos se les llama dominios, y actúan en conjunto, como un imán pequeño permanente, los tamaños se encuentran entre  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$  m<sup>3</sup> y contienen entre  $10^{21}$  y  $10^{27}$  átomos. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética, entre ellos y en ausencia de un campo aplicado, estos tienen los momentos magnéticos netos distribuidos al azar. [10]

Cuando se aplica un campo exterior, los dominios tienden a alinearse con el campo. Este alineamiento puede permanecer en algunos casos, fuerte acoplamiento, cuando se retira el campo dando origen, así, a un “imán permanente” ya que los materiales magnéticos tiene un momento magnético espontaneo, aun en ausencia del campo externo aplicado, esto sugiere que los espines electrónicos estén dispuestos regularmente; el orden no tiene que ser necesariamente simple, y pueden presentar un momento magnético espontaneo, denominado “momento de saturación”, figura 4.4 excepto en los materiales con comportamiento antiferromagnético, (Figura 4.4(b)). [11].

En la figura 4.4 se indican las posibles disposiciones de los espines electrónicos considerando que la hélice representa el momento magnético axial.

Cuando se tiene un material paramagnético, con una concentración  $N$  de iones de espín  $S$ , en el momento en que se presente una interacción interna esta tendrá que alinear, paralelamente, los momentos magnéticos generando un comportamiento ferromagnético; a esta interacción se le denomina campo de “canje”.



**Figura 4.4.** Esquemas que ilustran diferentes disposiciones de los espines electrónicos

Cuando el campo generado  $\mathbf{B}_E$  es proporcional a la magnetización,  $\mathbf{M}$ , esta se define como el momento magnético por unidad de volumen. Si el cuerpo tiene dominios, se hace referencia a la magnetización dentro de un dominio y en el modelo de aproximación del campo medio, cada átomo estaría sometido a un campo proporcional a la magnetización.

La relación entre  $\mathbf{B}_E$  y  $\mathbf{M}$  estaría dada por:

$$\mathbf{B}_E = \lambda \mathbf{M} \quad (4.11)$$

siendo  $\lambda$ , una constante independiente de la temperatura. Según esta ecuación, cada espín experimentaría la magnetización de los vecinos próximos.

Teniendo en cuenta que la temperatura de Curie,  $T_c$ , es la temperatura por encima de la cual desaparece la magnetización espontánea, ella se utiliza para “separar” la fase paramagnética de la fase ordenada ferromagnética.

Si se aplica un campo magnético  $\mathbf{B}_a$ , a un material paramagnético, se origina una magnetización, en capas finitas, generando un campo finito de canje  $\mathbf{B}_E$ . Si  $\chi_p$  es la susceptibilidad paramagnética se tendría que:

$$M = \chi_p (\mathbf{B}_a + \mathbf{B}_E) \quad (4.12)$$

Pero teniendo en cuenta que cuando la fracción de los espines alineados es pequeña la muestra se está en fase paramagnética.

Multiplicando la ecuación (12) por  $T$  y reemplazando el valor de  $\mathbf{B}_E$  (ecuación 11) se obtiene

$$MT = \chi_p T (\mathbf{B}_a + \mathbf{B}_E)$$

$$MT = C (\mathbf{B}_a + \lambda \mathbf{M})$$

donde se ha utilizado la ley de Curie,  $X=C/T$ , y considerando que  $X=M/B_a$ , se obtiene que:

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{(T-C\lambda)} \quad (4.13)$$

Utilizando la ecuación 9, se puede obtener la ley de **Curie-Weiss**. Esta ecuación permite describir el comportamiento del estado paramagnético de los compuestos que presentan interacciones magnéticas, entre los momentos magnéticos y estaría dada por [12]

$$\text{Con } T_c = C\lambda \quad \chi = \frac{C}{(T-T_c)} \quad (4.14)$$

A medida que la temperatura decrece, y se aproxima a  $T_c$ , la susceptibilidad comienza a divergir, indicando un orden ferromagnético, por lo tanto:

- Cuando  $T = T_c$ , se presenta una transición de fase ferromagnética a paramagnética.
- Para  $T \leq T_c$  la susceptibilidad sería infinita y, por lo tanto la magnetización  $M$ , se tornaría finita. La magnetización del material tiende a su magnetización de saturación cuando todos los momentos magnéticos del material apunten en la misma dirección.
- Para  $T_c > 0^\circ\text{C}$  se tiene una interacción ferromagnética con  $\lambda > 0$ , caracterizada por un desplazamiento, hacia la derecha, de la ley de Curie.
- Para  $T_c < 0^\circ\text{C}$  se tiene una interacción antiferromagnética con  $\lambda < 0$  caracterizada por un desplazamiento, hacia la izquierda, de la ley de Curie.

#### 4.3.4. FERRIMAGNETISMO

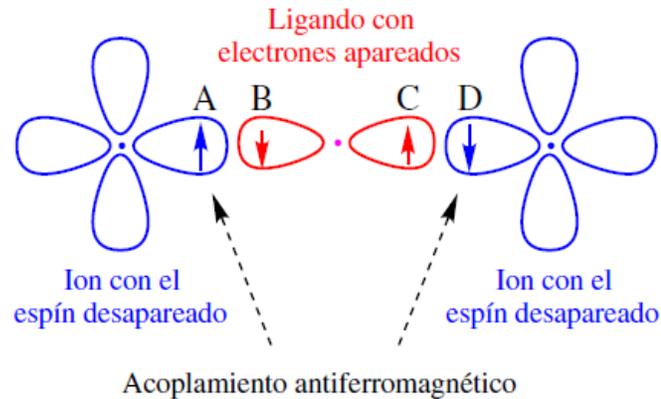
Es un tipo de magnetización permanente que poseen algunos materiales cerámicos. La diferencia de esta magnetización con la ferromagnética es el origen de los momentos magnéticos. A pesar de que las características macroscópicas son iguales, estos materiales son malos conductores de electricidad.

#### 4.3.5. ANTIFERROMAGNETISMO

En estos materiales, el acoplamiento tiende a aparear los espines para que se anulen entre sí. Como resultado, esto da origen a una disminución de la susceptibilidad observada por debajo de la temperatura de Neel,  $T_N$  ya que para el ferromagnetismo la susceptibilidad es positiva y dependiente del campo. El acoplamiento de los espines, típico del antiferromagnetismo, suele producirse con la intervención de ligandos a través de un mecanismo de supercambio. (Figura 4.5)

En la gráfica 4.5 se puede observar que el ion con el espín desapareado, A, polariza el electrón del ion con espín contrario B, haciendo que el electrón del par

electrónico del ligando C se polarice haciendo que en el segundo ion se favorezca un estado en el que el electrón desapareado D, se aparee con A. [13]



**Figura 4.5.** Acoplamiento antiferromagnético entre dos centros ocasionados por la polarización del espín de un ligando puente.

#### 4.3.6. MATERIALES SUPERPARAMAGNÉTICOS

Considerando un sistema de partículas, cuyos momentos magnéticos atómicos se ordenan coherentemente dentro de cada partícula, el momento magnético total de una de las partículas se puede representar por un vector dado por:

$$\mu = \mu_{at} N$$

donde  $N$  es el número de átomos en la partícula, y  $\mu_{at}$  el momento magnético de cada átomo. La dirección del momento magnético estará determinada por el campo magnético externo aplicado y por la anisotropía uniaxial; una partícula pequeña, tendrá una dirección preferencial, llamada eje fácil de emanación, que corresponde a la dirección del vector momento magnético.

La relajación de las partículas con un monodominio puede ser descrita por una ley tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.15)$$

donde  $M_0$  es la magnetización inicial y  $\tau$  el tiempo característico de decaimiento que es función de la barrera de energía y de la temperatura así:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/K_B T) \quad (4.16)$$

donde  $\tau = 1/f$  es el tiempo característico del decaimiento,  $T$  la temperatura donde se encuentra el valor máximo de la susceptibilidad y  $\tau_0$  está asociado a la frecuencia de saltos del momento magnético de la partícula, en sentido opuesto al eje de fácil magnetización. Los valores de  $\tau_0$  para materiales superparamagnético, se encuentran en  $10^{-9}$  a  $10^{-11}$ ;  $E_B$  da información de la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio y  $k_B$  es la constante de Boltzman, tal que  $E_B$  estaría dada por:

$$E_B = V K_a \quad (4.17)$$

siendo  $V$  el volumen de la nanopartícula y  $K_a$  la constante de anisotropía magnética [13].

Este tipo de materiales presentan propiedades paramagnéticas aún por debajo de  $T_C$ , o  $T_N$ , a escala pequeña, tal que la energía que se necesita para cambiar la dirección del momento magnético de una partícula es comparable con la energía térmica del medio ambiente, lo que permite haciendo que el número de partículas que revierten su dirección aleatoriamente sea significativo. [14]

#### 4.4. FUNDAMENTOS DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES MAGNETICAMENTE DILUIDOS

Prácticamente en toda la investigación que se realiza en esta temática se considera la aplicación de estos materiales en espintrónica. Dependiendo de la orientación relativa de la magnetización en el material magnético, y la resistividad del dispositivo, este último parámetro cambia de pequeña (magnetización paralela) a grande resistividad (magnetización antiparalela); este cambio en la resistividad del material se denomina magnetoresistencia [15]. Por otro lado, existe otro tipo de materiales que pueden emplearse como dispositivos magnetoelectrónicos, estos son los denominados semiconductores magnéticos diluidos (SMD), materiales semiconductores en los cuales una fracción de los cationes que

componen su estructura son reemplazados por cationes de metales de transición, o por cationes de tierras raras, que poseen electrones desapareados en sus orbitales *d* ó *f*. La característica más importante de este tipo de materiales es el efecto que tienen sus estados de magnetización sobre sus propiedades electrónicas, y viceversa, a través de una “interacción de intercambio” entre los momentos magnéticos locales y los espines de los portadores de carga del semiconductor (huecos o electrones). Para que estos materiales se puedan utilizar de manera más práctica, es necesario que sus propiedades magnéticas se mantengan a temperatura ambiente. La prospección de este tipo de materiales indica que ellos tendrán un papel muy importante en la, “multidisciplinaria”, ciencia de los materiales y en el desarrollo de la electrónica, debido a que la carga y el espín del electrón deben interactuar, en el interior del material, dando origen a propiedades magnéticas, magneto-ópticas y magneto electrónicas muy interesantes.

Considerando lo anterior, surgió el interés de sintetizar nuevos materiales semiconductores-magnéticos, nanoestructurados, que pueden ser utilizados en la fabricación de dispositivos de espín electrónico [16].

#### 4.4.1 “*spintrónica*”

En 1989 se descubrió un nuevo efecto electrónico que se denominó magnetorresistencia gigante (GMR), fenómeno que dio origen a una nueva área de investigación en la física básica y a una forma particular de concebir la carga eléctrica de los electrones, denominada espintrónica o electrónica del espín. A juicio de físicos y de ingenieros, el aporte de esta área al desarrollo de las tecnologías de la información está en las ventajas que brinda la mecánica cuántica; manipulando las propiedades del electrón se podría estructurar una nueva clase de dispositivos dotados con mayor capacidad de almacenamiento de información, y más alta flexibilidad, en las memorias no volátiles, puertas lógicas reprogramables y sensores de campo magnético, con sensibilidad, entre otras características [17].

La electrónica del espín, también conocida como espintrónica o magnetoelectrónica, es un campo emergente que combina elementos del magnetismo con las características de los dispositivos electrónicos convencionales, principalmente con las de los semiconductores. En dichos sistemas, dos grados de libertad, la carga y el espín, estarían estrechamente

ligados y se podrían utilizar simultáneamente, para crear nuevas funciones. Fenómenos como el de magnetorresistencia gigante, el desarrollo de uniones túnel y el proceso de inyección de espines son los resultados más relevantes obtenidos en este campo del conocimiento, donde se mezclan adecuada y coherentemente el magnetismo con el transporte electrónico. Hasta ahora, el espín había jugado un papel menor en los dispositivos semiconductores porque, en general, los materiales utilizados, como el Si o el GaAs, no son magnéticos. Sin embargo, luego de los estudios de magneto transporte realizados con estructuras metal/metal y metal/aislante, la investigación se orientó hacia heteroestructuras híbridas que combinaran semiconductores (SM) y metales ferromagnéticos (FM), así como hacia los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) [18].

Considerando la obtención de los semiconductores magnéticamente diluidos, estos han sido sintetizados por el método de sol-gel, precursor polimérico (pechini), precipitación controlada [19], un método complejo polimerizado [20]. Y Mecanosíntesis, entre otros. Por otro lado los SMD más estudiados son: el óxido de estaño SnO<sub>2</sub> dopado con Co, debido a que presenta un momento magnético de 7  $\mu_B$ , CeO<sub>2</sub> dopado con Co, el TiO<sub>2</sub> dopado con V, SnO<sub>2</sub> dopado con Fe, el ZnO dopado con manganeso u óxidos de manganeso que fueron identificados como posibles fuentes de magnetismo [21].

#### **4.5. ÓXIDO DE ESTAÑO COMO SEMICONDUCTOR MAGNETICAMENTE DILUIDO**

Desde el comienzo de la civilización, los materiales junto con la energía han sido utilizados por el hombre para mejorar su calidad de vida. La producción de materiales y el procesamiento de los mismos, hasta convertirlos en productos acabados, siempre han constituido un aspecto importante de la tecnología; es por esto que la búsqueda de nuevos materiales, con nuevas o mejores propiedades, es de gran interés hoy en día.

Particularmente, el óxido de estaño, en sus fases cristalinas romarchita y casiterita, combina la conductividad eléctrica con la transparencia óptica, favoreciendo su uso como conductor transparente, sensor de gases, desviador de sobretensiones (varistores), entre otros [22].

Su selectividad y sensibilidad, como sensor de gases, se ha utilizado una amplia gama de dopantes tales como el níquel, cobalto, hierro etc. para incrementar sus características.

Recientemente se ha encontrado que una pequeña cantidad de un metal de transición modifica las propiedades del óxido de estaño, dando origen a un semiconductor magnéticamente diluido [23], condición que ha generado expectativas si se considera que la respuesta sensora a los gases, del óxido de estaño, no sea registrada como un cambio eléctrico del material, sino como un cambio de su comportamiento magnético, generando ciertas ventajas que ya se han indicado. A continuación se indican los resultados de algunos trabajos que muestran la funcionalidad magnética del SnO<sub>x</sub> dopado.

El óxido de estaño ha sido dopado con varios metales de transición con el fin de propiciarle propiedades magnéticas G. Schmerber y colaboradores [26] doparon el SnO<sub>2</sub> con cobalto a concentraciones del 0,05 y 2%, por medio del método de coprecipitación y las pruebas magnéticas realizadas mostraron una mezcla de comportamiento paramagnético y antiferromagnético, pero ningún rastro de ferromagnetismo.

Z.M. Tian y colaboradores [27] sintetizaron nanopartículas de Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 7\%$ ), por el método químico de coprecipitación, y obtuvieron, con las muestras sintetizadas a 450°C, un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.

Mohanty y S. Ravi, [28] sintetizaron materiales monofásicos del sistema Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, para  $x=0,02$  y  $0,07$ , los cuales presentaron comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, con T<sub>c</sub> de 770K.

Xiao, Ling-Ling y colaboradores [29] doparon el SnO<sub>2</sub> con nitrógeno y los resultados mostraron que existía un acople entre los momentos magnéticos y las impurezas de nitrógeno, de una forma antiferromagnética.

Películas delgadas de SnO<sub>2</sub>, dopadas con vanadio fueron realizadas por Nguyen Hoa Honga y Joe Sakai, [30] mediante la técnica de deposición por láser pulsad. Ellos obtuvieron que la distribución de los átomos de V sobre todo el espesor de las películas, es bastante uniforme. Las películas de V-SnO<sub>2</sub> sobre sustrato Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan un comportamiento paramagnético y las películas de V-SnO<sub>2</sub> sobre sustratos de LaAlO<sub>3</sub> o SrTiO<sub>3</sub>, mostraron un comportamiento ferromagnético.

#### 4.5.1. ANTECEDENTES DEL SnO<sub>x</sub>-Fe

Específicamente nanopartículas de SnO<sub>x</sub>-Fe fueron sintetizadas por Rodríguez Torres y colaboradores [31] utilizando aleación mecánica y obtuvieron partículas de SnO<sub>2</sub>-Fe que presentaron curvas con histéresis débil, a temperatura ambiente, y un comportamiento paramagnético. Otro procedimiento que han utilizado los investigadores es el denominado “método polimérico complejo” con el obtuvieron partículas con tamaño de 10 nm, que presentaron un comportamiento ferromagnético a medida que la temperatura del ensayo decrecía [32].

A. Punnoose y colaboradores, mediante rutas químicas, del sistema de Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0,005 \leq x \leq 0,05$ ), sólidos que presentaron un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, el Sn<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub> presentó una temperatura de Curie  $T_c = 850$  K que se encuentra entre las más altas, reportadas, para los óxidos semiconductores dopados con metales de transición; al aumentar el porcentaje de dopado con Fe, ellos encontraron un aumento en la magnetización de saturación. [34]

Coe y colaboradores [35] crecieron películas delgadas utilizando la técnica de láser pulsado; las películas de Sn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, presentaron una temperatura de Curie 610K y de las mediciones de magnetización concluyeron que las películas tenían un comportamiento ferromagnético temperatura ambiente.

Nomura, y colaboradores, [36] Sintetizaron partículas de Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> los sólidos de la muestra con  $x = 0,1$ , preparada con una solución de HCl Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y recocido a 600 °C, durante 6h, mostraron más magnetización remanente y campo coercitivo, a bajas temperaturas sintetizadas, que las muestras preparadas con ácido cítrico y tratadas térmicamente a temperaturas de 500 y 650°C, durante dos horas.

A.F. Cabrera, [37] por el método de Mecanosíntesis, sintetizó nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sólidos que presentaron un comportamiento ferromagnético (FML) y superparamagnético (SML).

#### 4.5.2. CARACTERIZACIONES MAGNÉTICAS DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS SnO<sub>x</sub>-Fe SINTETIZADAS

Las muestras sintetizadas en este trabajo (capítulo 2) se caracterizaron tanto microestructural (capítulo 3) como magnéticamente. Los resultados de la caracterización magnética se indican a continuación.

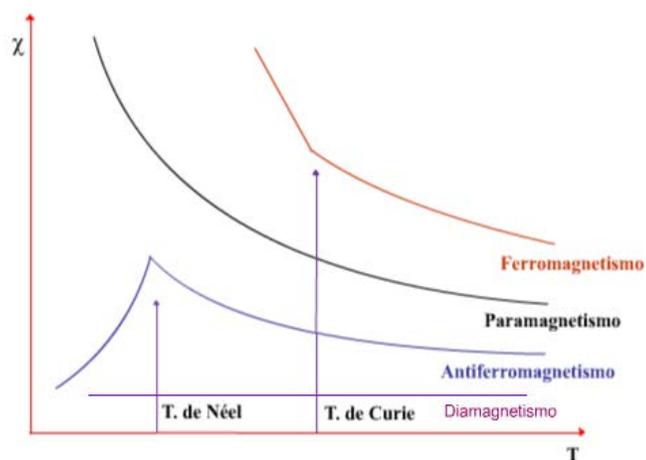
##### 4.5.2.1 Medidas de susceptibilidad magnética

###### *Fundamentos*

Las propiedades magnéticas de un material pueden analizarse desde la suposición de que cada átomo o molécula se comporta como un pequeño dipolo magnético, ósea que actúa como una barrita magnética microscópica. En presencia de un campo magnético externo estas barritas se orientan en favor de este campo o contra él. La polarización magnética supone, de esta manera, la alineación de los dipolos con el campo aplicado para lograr la menor energía. Tendencia que es contrarrestada por el efecto de azar de la energía térmica. Sin embargo, la interacción entre los átomos puede provocar un aumento del alineamiento de los dipolos y esta energía puede ser similar o superior a la energía térmica  $kT$ .

Para tener información de estos efectos, en un material magnético, se mide su susceptibilidad magnética, ósea, se determina la intensidad de la magnetización del material con relación a un campo magnético externo aplicado, es por esto que su unidad de medida es el emu/gr. En la tabla 4.1 se indican las características de los diferentes comportamientos magnéticos que presentan los materiales. Las sustancias antiferromagnéticas muestran un máximo en la susceptibilidad a la temperatura de *Neel*,  $T_N$  y las ferromagnéticas a la temperatura de *Curie*,  $T_c$ , muestran un aumento de pendiente; muchos compuestos paramagnéticos a temperatura ambiente se tornan ferromagnéticos o antiferromagnéticos por debajo del helio líquido (4,2 K). [38].

En la figura 4.6 se indica el comportamiento de la susceptibilidad magnética, en función de la temperatura, para diferentes materiales con comportamiento magnético: ferromagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos, y diamagnéticos



**Figura 4.6** Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para diferentes tipos de materiales

**Tabla 4.1.** Tipos de comportamiento magnético

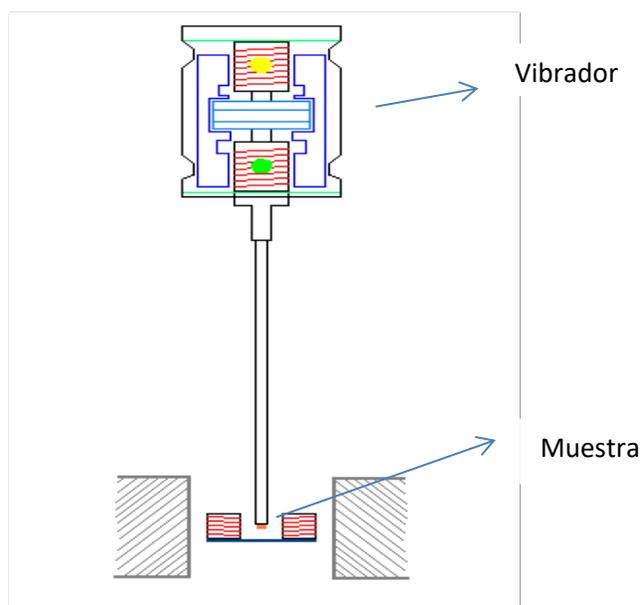
TIPO/ SIGNO	Magnetización (emu)	Susceptibilidad magnética en función del campo	Origen
Diamagnetismo /-	$10^{-6}$	Independiente	Campo inducido por la circulación de los pares de electrones.
Paramagnetismo /+	De 0 a $10^{-4}$	Independiente	Momento angular del electrón.
Ferromagnetismo /+	De $10^{-4}$ a $10^{-2}$	Dependiente	Alineamiento de espines por interacción dipolo-dipolo.
Antiferromagnetismo /+	De 0 a $10^{-4}$	Dependiente	Apareamiento de espines, procedente de interacción dipolo-dipolo.

#### 4.5.2.2. Procedimiento experimental para obtener la susceptibilidad magnética

Las propiedades magnéticas de las soluciones solidas de SnO<sub>x</sub>-Fe, sintetizadas en este trabajo fueron medidas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM); técnica de magnetometría que aprovecha la propiedad que poseen algunos materiales de adquirir un momento magnético neto, capacidad que depende del comportamiento del material.

El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, principio que se basa en la generación de un campo eléctrico por la aplicación de un campo magnético variable; este campo eléctrico puede ser medido, brindando información sobre el comportamiento magnético del material analizado. En la figura 4.7 se muestra un esquema básico del equipo VSM utilizado en este trabajo.

La muestra es sometida a una oscilación armónica, dentro de un criostato, únicamente a lo largo del eje vertical perpendicular al campo magnético generado por el electroimán. Esta vibración induce un flujo magnético que es captado por las bobinas de detección, figura 4.7 tal que el voltaje producido por las bobinas es proporcional a la magnetización de la muestra.



**Figura. 4.7.** Esquema básico del equipo VSM utilizado en este trabajo

Las medidas se realizaron en colaboración del grupo experimental de Materia Condensada del CIFMC-UNB Brasilia-Brasil, utilizando para ello un sistema PPMS (physical property measurement system), con un módulo VMS para concentraciones menores al 10%, variando la temperatura entre 5 y 300K, y aplicando campos magnéticos hasta de 90 KOe.

Para realizar estas mediciones fue necesario prensar los polvos de interés, tomando una masa aproximada de 300mg.

#### 4.5.2.3. RESULTADOS DE SUCEPTIVIDAD MAGNÉTICA DE SISTEMAS SnO<sub>x</sub>-Fe SINTETIZADOS EN ESTE TRABAJO

##### *Medidas de susceptibilidad magnética DC en función de la temperatura*

Los resultados de estas pruebas serán descritos mediante la ley modificada de Curie-Weiss dada por (14):

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T-T_c)} \quad (4.18)$$

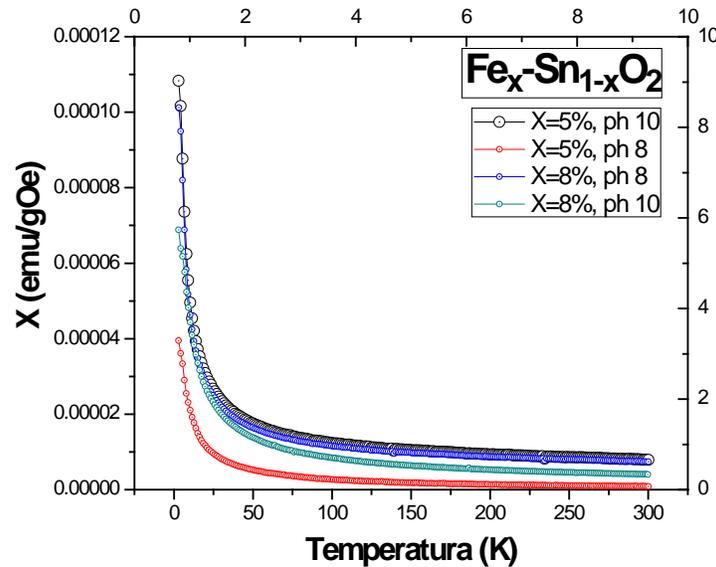
donde  $\chi_0$  representa cualquier otra contribución a la susceptibilidad diferente a la paramagnética, C es la constante de Curie y  $T_c$ , representa la temperatura de Curie-Weiss. Los análisis se realizaron en la región de temperatura entre 20K y 300K, buscando excluir contribuciones diferentes a las de la muestra. Reorganizando la Ecuación 18, se obtiene la siguiente expresión:

$$(\chi - \chi_0)^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{T_c}{C} \quad (4.19)$$

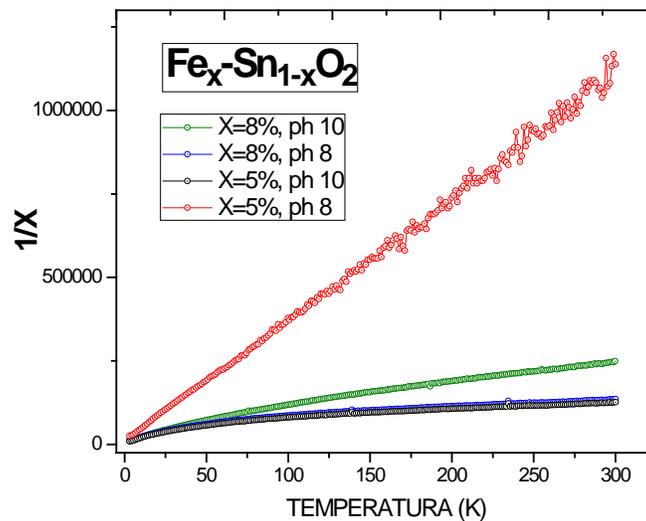
Los resultados de estos ensayos se muestran en las figura 4.8 y 4.9 las curvas de susceptibilidad obtenidas para los sistemas de Fe<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, figura 4.8, se pueden comparar a las curvas de la figura 4.6 para determinar cual es el comportamiento de estos solidos y poderlos clasificar. Con base a la comparacion de las curvas se concluyó que el material SnO<sub>2</sub>-Fe presentaba un comportamiento paramagnético; por otro lado, el momento magnético efectivo se obtuvo utilizando la siguiente ecuación:

$$\mu_{eff} = 2.828x\sqrt{CM / X} \quad (20)$$

donde  $M$  es la masa molecular y  $X$  es la cantidad de concentración de iones de Fe.



**Figura 4.8.** Curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de los sistemas  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ , para diferentes  $x$ , sintetizados en este trabajo.



**Figura 4.9.** Curvas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura correspondientes a los sistemas  $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ , para diferentes  $x$ , sintetizados en este trabajo

Los resultados de los cálculos realizados se indican en la Tabla 2.

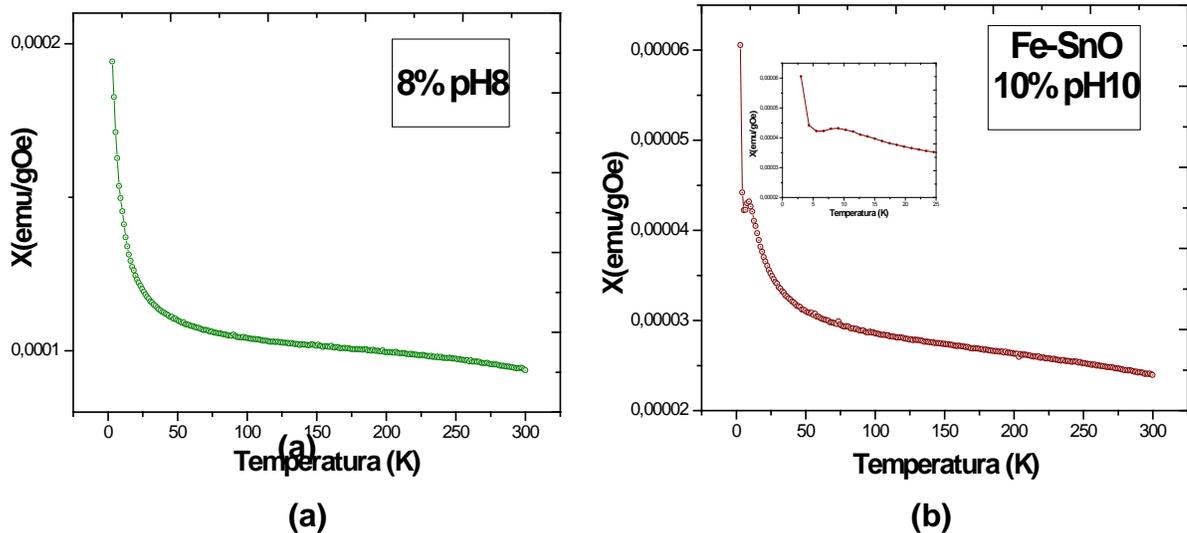
**Tabla 4.2** Valores obtenidos para diferentes parámetros de interés utilizando los resultados de muestras tratadas térmicamente a diferentes temperaturas

Muestras		Análisis mediante la ley de Curie						
PH	Precursor	X <sub>n</sub>	C <sub>0</sub>	C	T <sub>c</sub>	μ <sub>eff</sub>	X <sub>p</sub> (Fe <sup>+3</sup> )	X <sub>p</sub> (Fe <sup>+2</sup> )
10	Magnetita	5%	6.06E-6	0.00067	-8.1	3.1436	2.3(3)%	3.3%
	Hematita	8%	5.23E-6	0.00067	-0.6	3.1235	2.2(3)%	3.3%
10	Magnetita	8%	1.94E-6	0.00069	-7.8	3.1698	2.3(3)%	3.4%

\*X<sub>p</sub> representa la concentración paramagnética si el momento efectivo sería de Fe<sup>+3</sup> o Fe<sup>+2</sup>

Obsérvese que con las concentraciones nominales (X<sub>n</sub>) de hierro utilizados en este trabajo, los valores obtenidos para el momento efectivo es inferior a los valores correspondientes al Fe<sup>2+</sup> (4.90) y al Fe<sup>3+</sup> (5.92), el hecho de que los valores sean inferiores a los de referencia indica que no todos los momentos magnéticos se comportan paramagnéticamente si no que existe una cantidad de iones que interaccionan ferromagnéticamente (FM). Los valores de T<sub>c</sub> negativos indican que los iones de Fe, de la fase paramagnética, interactúan AF.

En la figura 4.10 se observa las curvas de susceptibilidad los sistemas que se sintetizaron utilizando como solvente ácido acético, la susceptibilidad presento una tendencia paramagnética, al comparar las curvas de las figuras 4.10 con las de la figura 4.6.



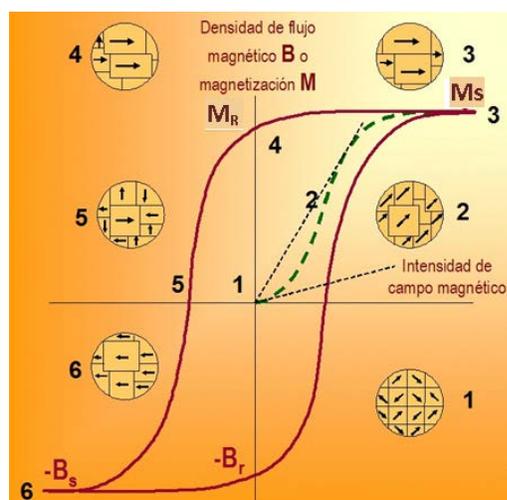
**Figura 4.10.** Curvas de susceptibilidad magnética, en función de la temperatura, correspondiente a sistemas de estaño que se sintetizaron utilizando como solvente ácido acético: (a) dopado con 8% en moles (pH 8) y (b) dopado al 10% en moles (pH 10)

#### 4.5.2.2. MAGNETIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL CAMPO

##### *Curvas de histéresis*

Al aplicarle al material un campo magnético externo  $H$ , que aumente puntualmente su intensidad, el efecto que debe producirse a nivel microscópico en su interior, es el de orientar los espines de las partículas. Esto ocasiona que la magnetización del material aumente, pero no linealmente, hasta llegar a un punto en el que ya no aumente más. Si el campo externo es reducido, la magnetización también se reduce y, si el material es ferromagnético, esta no sigue la curva de imanación anterior sino que el material retiene una magnetización residual llamada magnetización remanente  $M_r$ .

Si se aplica un  $H$  inverso, la inducción remanente disminuirá a cero, a costo de la existencia de una magnitud  $H_c$ , denominada coercitividad (figura 4.11).



**Figura 4.11** Curva de histéresis

El campo externo aplicado produce una alineación de los momentos dipolares magnéticos que persisten así  $H$  se quite (Figura 4.11). Esto es debido a la fuerte interacción entre los momentos dipolares magnéticos de los átomos vecinos que crean grandes regiones de tamaño macroscópico llamados dominios magnéticos, los cuales pueden aumentar su tamaño cuando el campo magnético externo se incrementa; aunque este campo desaparece los dominios magnéticos persisten [42]. Si el material tiene un comportamiento paramagnético, este no presentaría una curva de histéresis ya que al aplicar el campo magnético externo, la magnetización aumentaría no linealmente, hasta que ocurre la saturación; cuando el campo se reduce, este seguirá la curva de imanación y no presentaría magnetización remanente.

#### **4.5.2.2.1. Muestra de $\text{SnO}_2$ dopada con el 5% en moles de hierro sintetizadas a pH 10**

Para obtener las curvas de histéresis se utilizó el equipo que se muestra en la figura 4.7.

En la figura 4.12 se presentan las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperaturas de 5K y 300K, para muestras de interés. A una temperatura de 5K se encontraron valores de magnetización remanente,  $M_R$ , y campo coercitivo,  $H_c$ , los cuales fueron de 0,0125 emu/gr y 125 Oe, lo que indica que el material presentó un comportamiento ferromagnético. Por otro lado a una temperatura de 300K el material no presentó curvas de

histéresis pasando las curvas por el origen. De estos resultados se puede concluir que esta muestra tiene un comportamiento ferromagnético, a la temperatura de 5K, y a la temperatura ambiente presenta un comportamiento paramagnético. Además la curva a 300K muestra una tendencia a saturación lo cual puede ser debido a un comportamiento superparamagnético del material.

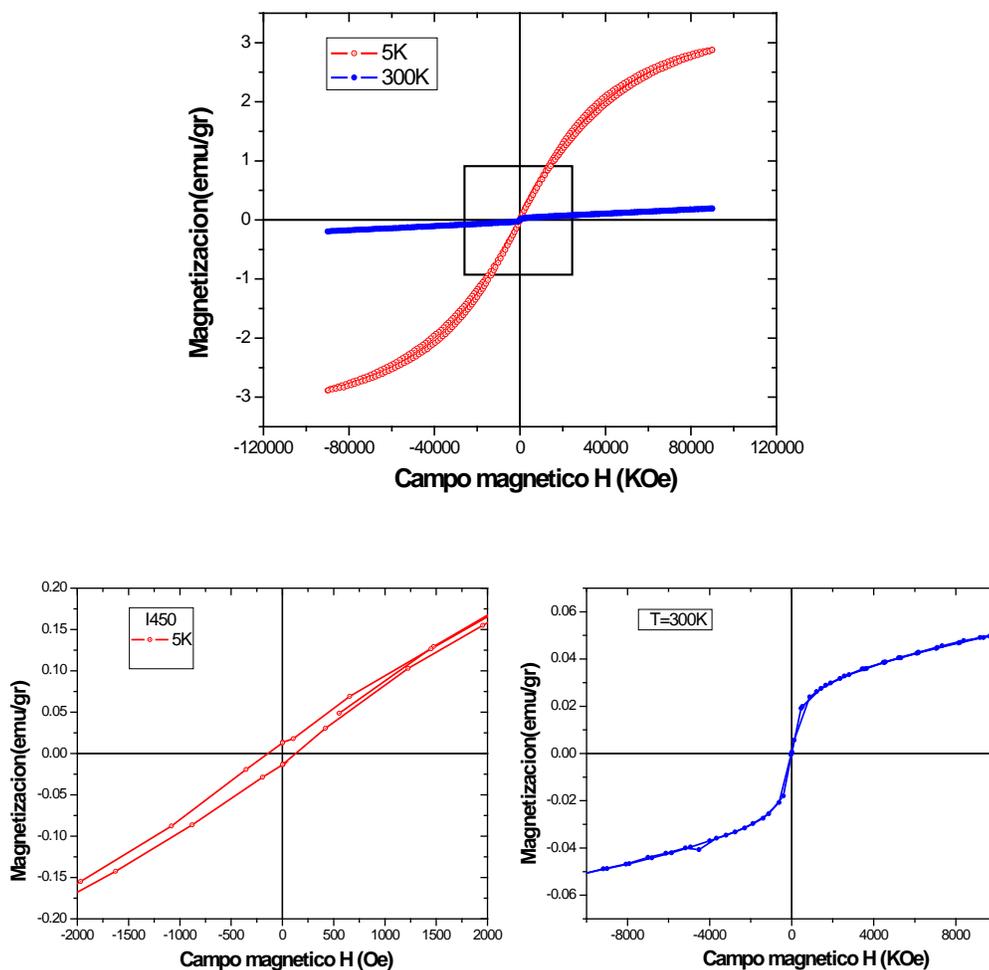
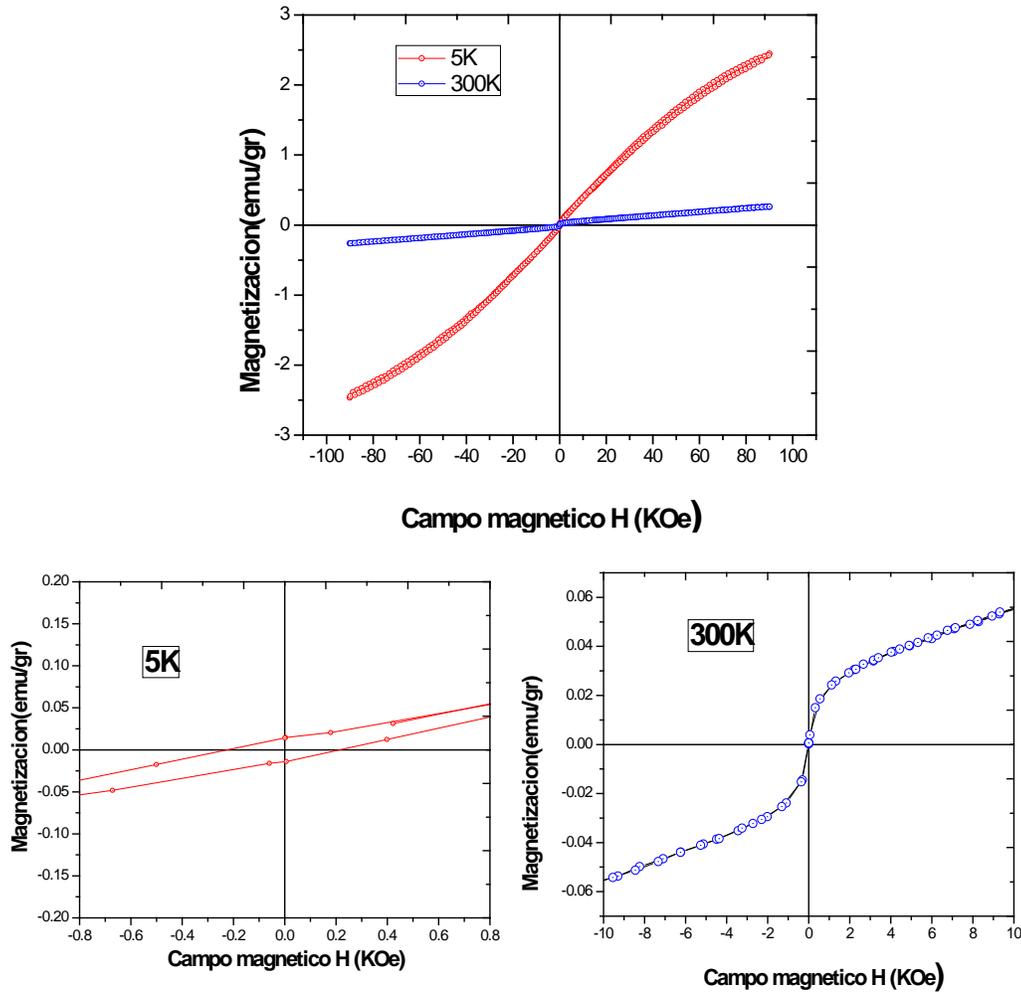


Figura 4.12. Curvas de histéresis correspondientes a la muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con el 5% en moles (pH 10)

#### 4.5.2.2.2. Muestra de $\text{SnO}_2$ dopada con 8% en moles de Fe (pH 8)

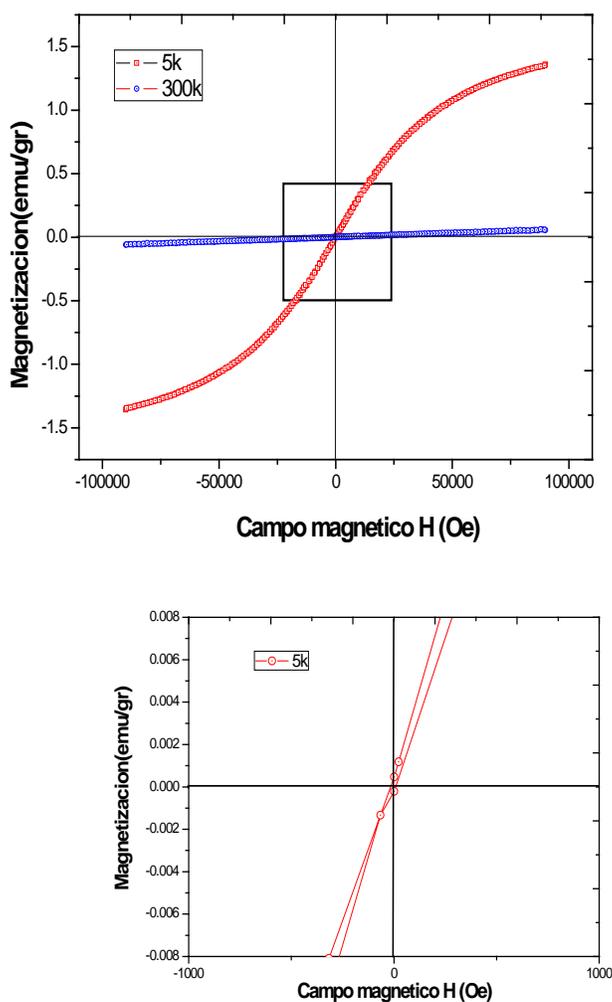


**Figura 4.13.** Curvas de histéresis correspondientes a muestras de  $\text{SnO}_2$  dopada con 8% en moles de Fe (pH 8)

La figura 4.13 se presentan las curvas de magnetización, en función del campo magnético aplicado, a temperaturas de 5 y 300K, para una muestra de  $\text{SnO}_2$  dopada con 8% en moles de Fe a un pH de 8. A temperatura ambiente no se obtuvieron valores finitos de magnetización remanente ni de campo coercitivo. En cambio, a una temperatura de 5K, se observaron valores de campo coercitivo de 210 Oe y magnetización remanente de 0,043 emu/gr. De acuerdo a estos valores se puede concluir que esta muestra presenta un comportamiento ferromagnético a

bajas temperaturas pero, a temperatura ambiente, presento un comportamiento paramagnético con una leve saturación, indicándonos una tendencia al superparamagnetismo.

#### 4.5.2.2.3. Muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con 5% en moles de Fe (pH 8)

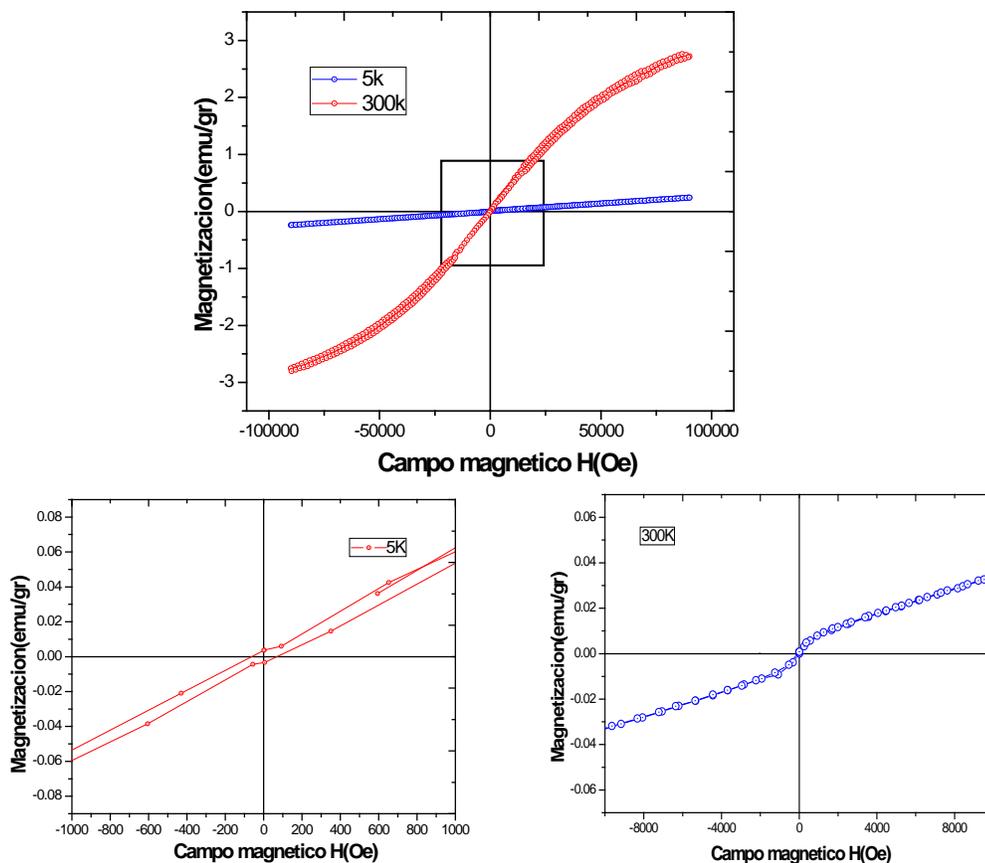


**Figura 4.14.** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del SnO<sub>2</sub> dopado con 5% en moles de Fe, sintetizada a pH 8.

En la figura 4.14 se observan las curvas de magnetización en función del campo magnético externo aplicado correspondiente a la muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con 5% en moles de Fe y sintetizada a pH 8, para temperaturas de 300K y 5K. Se

puede apreciar que para la temperatura de 5K el campo coercitivo fue de 20 Oe y la magnetización remanente de 0,0035 emu/g. Estos resultados indican que el material es débilmente ferromagnético. Sin embargo, para la temperatura de 300K el valor de la magnetización remanente y del campo coercitivo fue cero, indicando que el material era paramagnético.

#### 4.5.2.2.4. Muestra de $\text{SnO}_2$ dopada con el 8% en moles de Fe (pH 10)

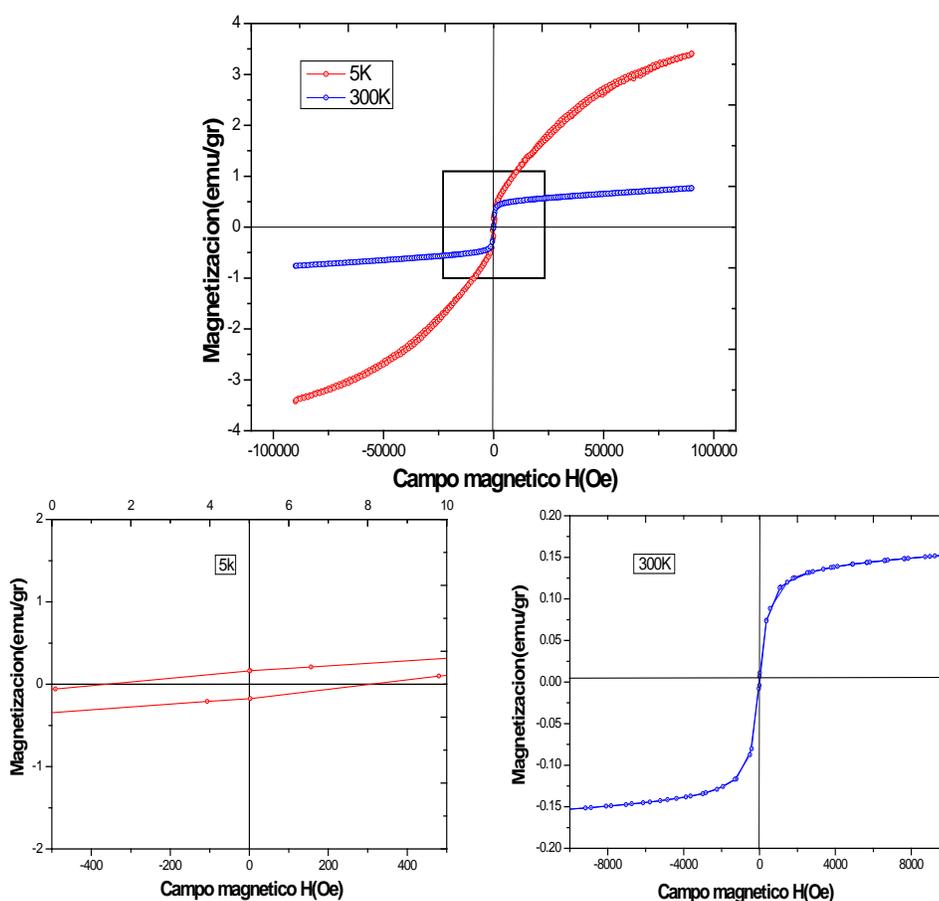


**Figura 4.15.** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del  $\text{SnO}_2$  dopada con el 8% en moles de Fe y sintetizado a pH 10

En la figura 4.15 se muestran las curvas de magnetización, en función del campo magnético aplicado, a temperaturas de 300K y 5K, para una muestra de  $\text{SnO}_2$  dopada con 8% en moles de Fe y sintetizada a pH 10. Para la temperatura de 5K

se determinó una magnetización remanente de 0,005 emu/gr y un campo coercitivo de 80 Oe; pero, a temperatura ambiente, el valor de estos parámetros fue cero. Con base en estos valores se puede decir que esta muestra tiene un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas y un comportamiento paramagnético a temperaturas altas, con tendencia al superparamagnetismo, ya que la muestra presenta una leve saturación en su curva de magnetización.

**4.5.2.2.5. Muestra de SnO dopada con 8% en moles de Fe (pH 8)**

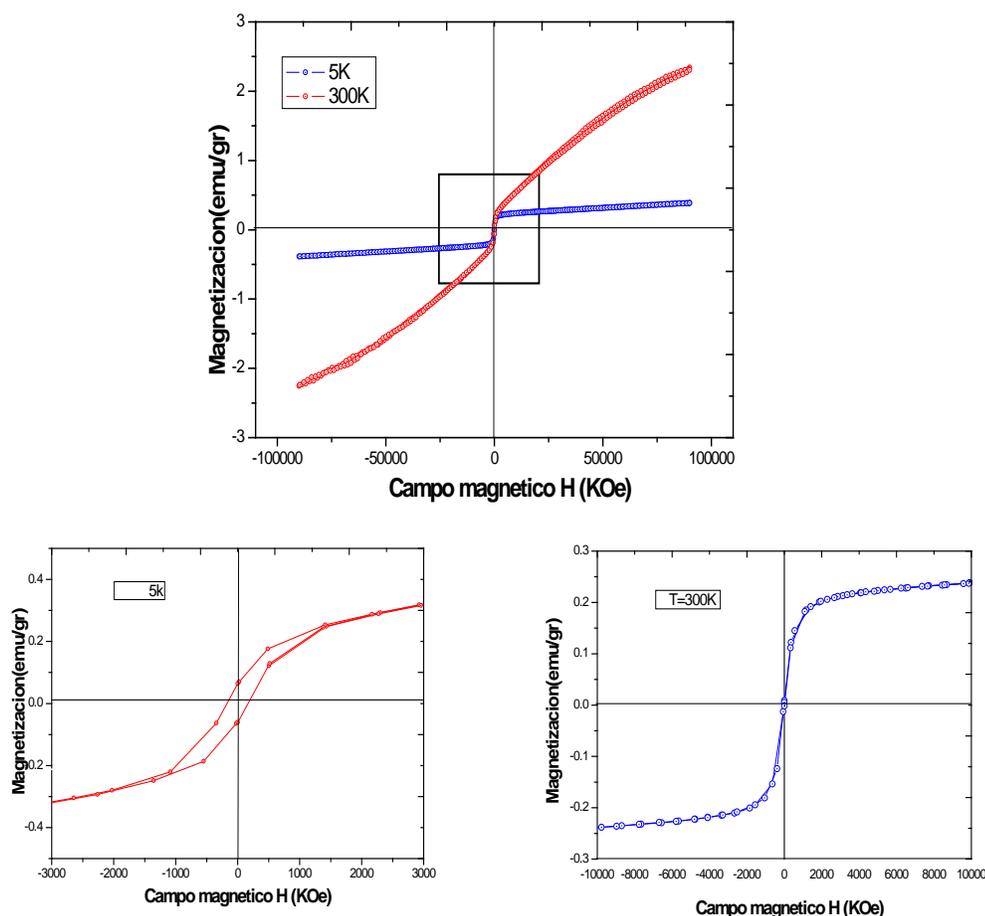


**Figura 4.16.** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado del SnO dopad con 8% en moles de Fe (pH de 8)

En la figura 4.16 se observan las curvas de magnetización, en función del campo externo aplicado a temperaturas de 5K y de 300K, de una muestra que se sintetizo

utilizando como solvente ácido acético; ella presento como fase mayoritaria a la romarchita. Al dopar el polvo con 8% en moles de hierro y sintetizarla a pH de 8, la curva presento un campo coercitivo de 360Oe y una magnetización remanente de 0,167emu/gr. A temperatura ambiente, la magnetización remanente fue de 0,00375emu/gr y un campo coercitivo de 50 Oe. Con base en estos resultados se puede concluir que este material presentaba un comportamiento ferromagnético a la temperatura de 5K, comportamiento que mantuvo de manera más leve a la temperatura de 300K.

#### 4.5.2.2.6. Muestra de SnO dopada con 10% en moles de Fe (pH 10)



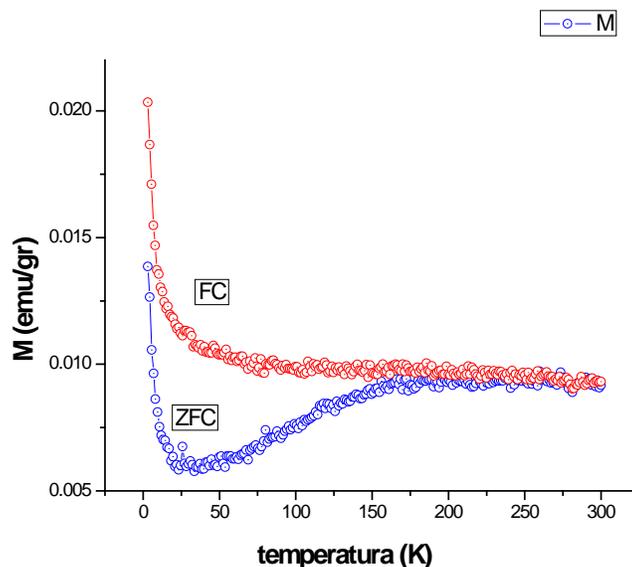
**Figura 4.17.** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para el SnO dopado con 10% en moles de Fe, sintetizado a pH 10.

En la figura 4.17 se muestran las curvas de magnetización, en función con el campo magnético aplicado para temperaturas de 300K y 5K, de un sólido sintetizado utilizando ácido acético como solvente y que presentó como fase mayoritaria romarchita (SnO). Se observa que, para la temperatura de 5K, se presenta un campo coercitivo de 180 Oe y una magnetización remanente de 0,06 emu/gr, resultados que indican que su comportamiento es ferromagnético a baja temperatura. Por otro lado la curva obtenida a una temperatura de 300K no se observó campo coercitivo ni una magnetización remanente, se podría decir que a esta temperatura el material presentó comportamiento paramagnético y con tendencia a saturación, condición que indica un comportamiento superparamagnético. En la tabla 4.3 se indican los resultados obtenidos del estudio de magnetización realizado a las muestras sintetizadas en este trabajo.

**Tabla 4.3.** Valores de campo coercitivo y magnetización remanente correspondientes a muestras de óxido de estaño dopadas con diferentes porcentajes de Fe y sintetizadas a diferentes valores de pH, para temperaturas de 5K.

Muestra	5K	
	He(Oe)	M <sub>R</sub> (emu/gr)
Casiterita dopada al 5% en moles de Fe a pH 10	125	0,0125
Casiterita dopada al 5% en moles de Fe a pH 8	20	0,00035
Casiterita dopada al 8% en moles de Fe a pH 10	80	0.005
Casiterita dopada al 8% en moles de Fe a pH 8	210	0.043
romarchita dopada al 8% en moles de Fe a pH 8	360	0,167
romarchita dopada al 10% en moles de Fe a pH 10	180	0,06

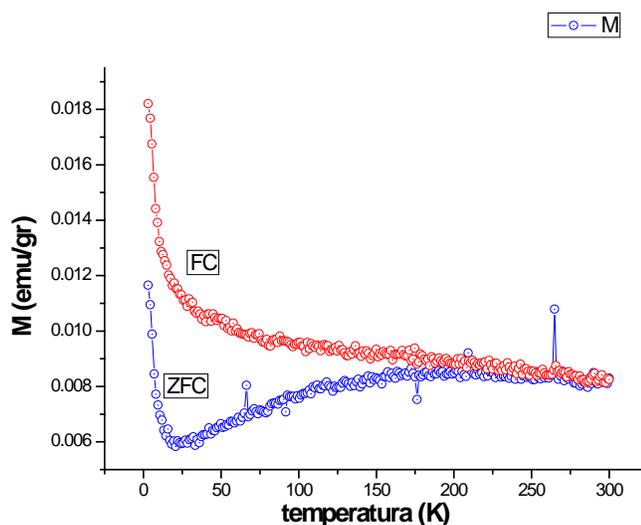
## 4.5.2.3. EFECTO DE UN CAMPO MAGNETICO EXTERNO ZFC Y FC



**Figura 4.18.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente al SnO<sub>2</sub> dopado con 5% en moles de Fe (pH 10)

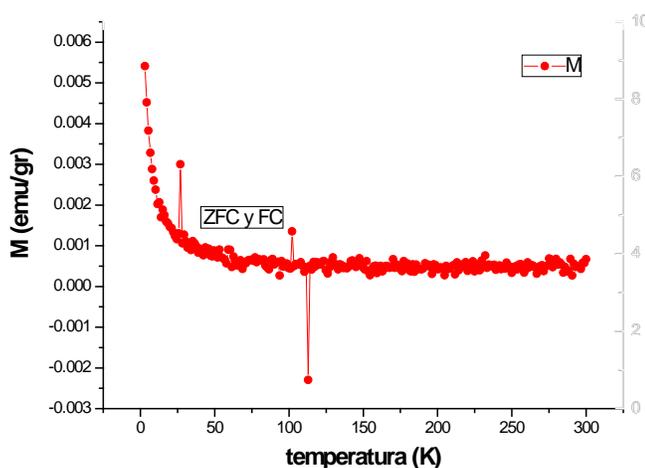
La figura 4.18 muestra las curvas de magnetización, en función de la temperatura aplicando un campo magnético externo de 100 Oe (FC- field cooled) y sin campo magnético aplicado, (ZFC-Zero field cooled), correspondientes a una muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con 5% en moles de hierro y sintetizada a pH 10 en la síntesis. Se observa que se presenta una temperatura de irreversibilidad a 220°C, donde se separan las curvas FC y ZFC, un máximo de la curva de ZFC, a aproximadamente 180°C, que correspondería a la temperatura de bloqueo de este material, lo que indica un comportamiento superparamagnético.

En la figura 4.19 se ilustran las curvas de magnetización, en función de la temperatura aplicando un campo magnético de 100 Oe (FC) y sin campo aplicado (ZFC), correspondiente a una muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de hierro, sintetizada a pH 8. La curva ZFC muestra un máximo a 210 °C, temperatura de bloqueo y una temperatura de irreversibilidad a 250°C.



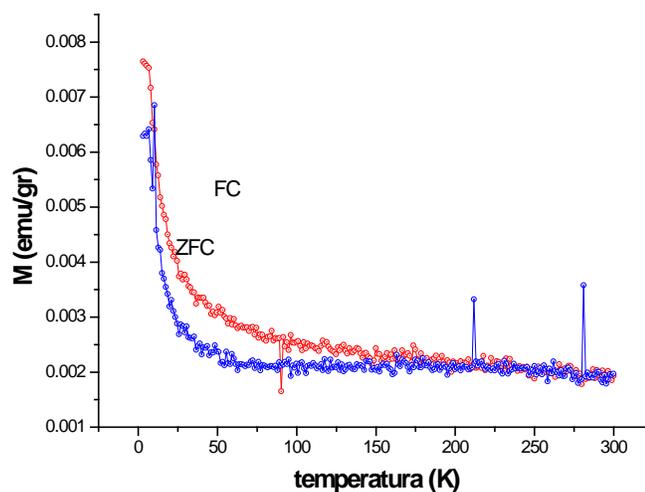
**Figura 4.19.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente SnO<sub>2</sub> dopada con el 8% en moles de Fe a un pH 8

La figura 4.20 muestra las curvas de magnetización, en función de la temperatura aplicando un campo magnético externo de 100 Oe (FC) y sin campo aplicado (ZFC), para una muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con 5% en moles de hierro sintetizada a pH 8. Se puede observar que las dos curvas son iguales.



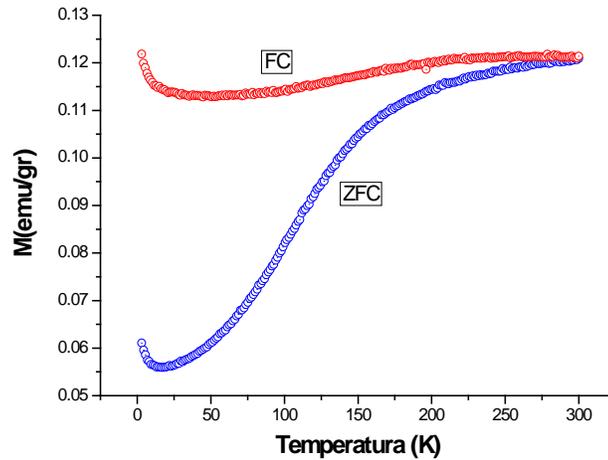
**Figura 4.20.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente SnO<sub>2</sub> dopada con el 5% en moles de Fe (pH 8)

En la figura 4.21 se observan las curvas de magnetización, en función de la temperatura aplicando un campo magnético externo de 100 Oe (FC) y sin aplicarlo (ZFC). En la curva de ZFC se puede ver un máximo cerca a  $160^\circ\text{C}$ , donde el material tiende a bloquearse, y las dos curvas se separan a  $170^\circ\text{C}$ , mostrando ahí una temperatura de irreversibilidad, debido a que estas curvas presentan una temperatura de bloqueo, se dice que este tipo de materiales presentaría una tendencia superparamagnética.



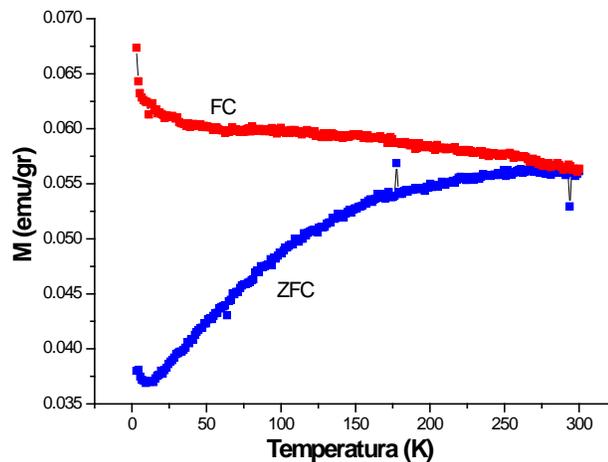
**Figura 4.21.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente  $\text{SnO}_2$  dopada con el 8% en moles de Fe a un pH 10

En la figura 4.22 se observan las curvas de magnetización, en función de la temperatura aplicando un campo magnético externo (FC) y sin aplicarlo (ZFC), para una muestra que se sintetizó utilizando ácido acético como solvente, dopada con el 8% en moles de hierro a un pH 10. Se observó que las curvas se separan a temperatura ambiente, el punto de bloqueo y su separación es muy notoria a medida que la temperatura disminuye, la magnetización de la muestra sin campo va decreciendo con mayor rapidez, que la curva correspondiente a la muestra sometida al campo aplicado. Como este sólido presenta una temperatura de bloqueo a temperatura ambiente, se puede decir que es del tipo superparamagnético ya que para estos materiales, la temperatura de bloqueo se encuentra a altas temperaturas.



**Figura 4.22.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), para una muestra que utiliza ácido acético como solvente dopada con el 8% en moles a un pH 8

En la gráfica 4.23 se observan las curvas de magnetización, en función de la temperatura con la presencia de un campo magnético externo de 100 Oe (FC) y sin este (ZFC), para una muestra que se sintetizó a pH 10 utilizando ácido acético como solvente y, dopada con 10% en moles de hierro. Se observó que las curvas presentan una temperatura de irreversibilidad a 300K, y a esa misma temperatura, la curva de ZFC presenta un máximo, temperatura de bloqueo, indicando un comportamiento superparamagnético del material. A diferencia de las curvas de la figura 4.22, a medida que la temperatura decrece la magnetización de la muestra en presencia del campo aplicado tiende a aumentar.



**Figura 4.23.** Curvas de magnetización en función de la temperatura a campo cero (ZFC) y a 100 Oe (FC), correspondiente a una muestra que utilizó ácido acético como solvente dopada con el 10% en moles a un pH 10

#### 4.5.2.4. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

##### Fundamentos

El efecto Mössbauer está fundamentado en la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin retroceso, y fue descubierta en 1957 por Rudolf L. Mössbauer. Este fenómeno evolucionó rápidamente a una técnica espectroscópica llamada “Espectroscopía Mössbauer” por ser sensible a cambios de energía del orden de 10<sup>-8</sup> eV, la cual, puede proporcionar información única sobre el comportamiento nuclear y electrónico de los átomos en la materia.

Puede utilizarse para proporcionar información en muchas áreas de la ciencia, como en la Física, la Química, la Biología y la Metalurgia. En Física del estado sólido la información muy precisa sobre las características magnéticas de los materiales, el paramagnetismo, la relajación, la difusión, y la Implantación de iones [39]. El estaño y el hierro son elementos que tienen un isótopo conveniente para la espectroscopia Mössbauer.

Esta espectroscopia tiene una resolución de energía bastante fina y puede detectar incluso cambios sutiles en el ambiente nuclear de los átomos relevantes. Cada material presenta tres características tipo Mössbauer; interacciones nucleares que pueden ser usados para identificar un compuesto particular. Una gran base de datos incluye la mayor parte de los parámetros publicados de Mössbauer disponibles en la literatura.

- **Desplazamiento isomérico( $\delta$ ):**

La primera característica es el desplazamiento isomérico y refleja el enlace químico de los átomos; está relacionado con la densidad electrónica cercana al núcleo. El desplazamiento isomérico es observado en los espectros como desplazamiento, tanto a la izquierda como a la derecha, de todos los picos correspondientes a un ambiente atómico particular.

- **Desdoblamiento cuadrupolar( $\Delta$ ):**

La segunda característica no menos importante, es el desdoblamiento cuadrupolar y refleja la interacción entre el cuádruplo nuclear y el gradiente del campo eléctrico circundante (EFG). Como su nombre lo indica, esta interacción “divide” las señales

“degeneradas” asociadas, transiciones nucleares de un solo pico a dos picos. La división del cuádruplo mide la separación entre estos dos picos y refleja el carácter del campo eléctrico en el núcleo.

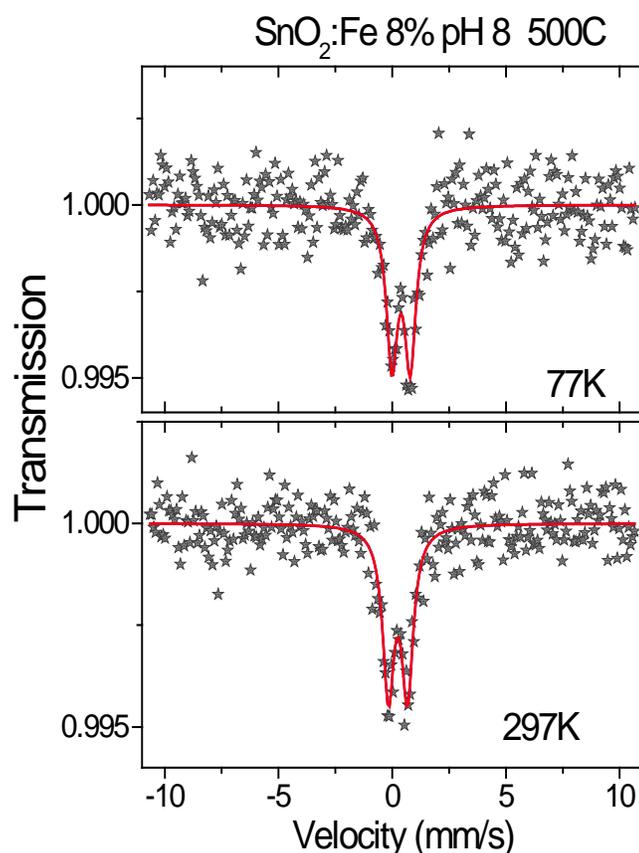
- **La División hiperfina ( $r$ ):**

La tercera característica está relacionada con el resultado de la interacción entre el núcleo y cualquier campo magnético circundante, típicamente esto divide el pico sencillo en seis picos no degenerados. La división hiperfina, usualmente, es la medida de la distancia entre la parte más externa de estos seis picos. La división hiperfina es especialmente importante en la espectroscopia Mössbauer de los compuestos que contienen hierro, que con frecuencia son ferromagnéticos o antiferromagnéticos, resultando en fuertes campos magnéticos internos. En casos donde ocurre tanto la división del cuádruplo y la división hiperfina, el espectro presentará los seis picos aunque las posiciones de los picos estarán desplazadas dependiendo de los montos relativos de cada tipo de división.

Además de la identificación, las intensidades relativas de los varios picos reflejan las concentraciones relativas de los compuestos en la muestra y pueden ser usadas para realizar un análisis semicuantitativo. También, puesto que los fenómenos ferromagnéticos son dependientes del tamaño, en algunos casos, los espectros pueden proporcionar información adicional sobre el tamaño de la cristalito y la estructura granular de un material [40].

#### 4.5.2.4.1. Resultados

Las medidas de espectroscopia Mössbauer de la muestra de casiterita dopada con 8% en moles de hierro y sintetizada a pH 8, se realizaron en colaboración con el grupo de espectroscopia Mössbauer del CBPF/RJ-Brasil utilizando una fuente radioactiva  $Ca^{119m}SnO_3$ . En la figura 4.24 se ilustra el espectro Mössbauer de la muestra referenciada, obteniéndose los siguientes valores de las caracterizaciones magnéticas, a una temperatura de 77K: desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) 0,048 mm/S, desdoblamiento cuádrupolar ( $\Delta$ ) 0,78 mm/s y división hiperfina ( $r$ ) 0,38 mm/s, si se varía la temperatura a 297K, el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) adquiere valor en -0,1556 mm/S, el desdoblamiento cuádrupolar ( $\Delta$ ) de 0,72 mm/s y la división hiperfina ( $r$ ) de 0,31 mm/s.



**Figura. 4.24** Espectros Mössbauer correspondientes a una muestra de  $\text{SnO}_2$  dopada con hierro 8% en moles (pH 8)

Los espectros a temperatura ambiente confirman la presencia de hierro en el estado de valencia +3, y se considera que los iones de hierro entran a sustituir los iones de  $\text{Sn}^{4+}$  generando vacancias de oxígeno con el fin de mantener la neutralidad local de la carga. Estos vacantes de oxígeno desempeñan un papel importante en la respuesta magnética del sistema tal como se observa en el sistema de  $\text{SnO}_2$  dopado con níquel Ni, sintetizado por un método precursor de polímero [44]

#### 4.6. CONCLUSIONES

1. De los resultados de magnetización, en función de un campo magnético externo aplicado, las muestras de SnO<sub>2</sub>-Fe presentaron un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas, 5K, y para temperatura ambiente, paramagnético, con saturación, presentando una tendencia a comportamiento superparamagnético. Por otro lado, las muestras sintetizadas utilizando ácido acético como solvente, se presentó un comportamiento ferromagnético a temperatura de 5K y paramagnético a 300K, aunque aun existían algunos dominios magnéticos; este sistema también presentó saturación, indicio de un comportamiento superparamagnético.
2. Las curvas de susceptibilidad en función con la temperatura para el sistema de SnO<sub>2</sub> dopado con hierro con 8 y 10% en moles, tenían un comportamiento similar a la curva teórica correspondiente a un material paramagnético.
3. Las curvas de magnetización como una función de la temperatura, en presencia de campo magnético aplicado (100 Oe (ZFC)) y sin campo aplicado (FC), mostraron que el sistema SnO<sub>x</sub>-Fe presentaba una temperatura de bloqueo a altas temperaturas, indicando un comportamiento superparamagnético de este sistema.
4. Las gráficas de Mössbauer, para el sistema de SnO<sub>2</sub> dopada con hierro 8% en moles y sintetizada a pH 8, muestran un doblete correspondiente a las interacciones del hierro Fe<sup>3+</sup> en este material, poniendo en evidencia la presencia de este ion en el sistema.

**REFERENCIAS**

- [1] Alejandra Montenegro Hernández y Jorge Enrique Rodríguez Páez Síntesis de Oxido de Estaño altamente reactivo utilizando como precursor de estaño etilhexanoato de estaño, Alejandra Montenegro Hernández\*, revista ingeniería e investigación, Vol 29 No 1, Abril de 2009 (47-52).
- [2] William F. Smith, Fundamentos de la ciencia de los materiales, 2da. Edición, Mc-Graw-Hill.
- [3] Punnoose, A., Reddy, K. M., Hays, J., and Thurber, A., Appl. Phys. Lett. 89, 112509 (2006).
- [4] Thurber, A., Reddy, K. M., and Punnoose, A., J. Appl. Phys. 105, 07E706 (2009).
- [5] <http://www.pascualbravo.edu.co/buzon/ferney.rendon/Materiales%20magn%C3%A9ticos.pdf>
- [6] Ing. Arturo R. Castaño propiedades magnéticas de la materia, UNNE – Facultad de Ingeniería, Física III Pag.2 Año 2008
- [7] <http://www.uca.edu.sv/facultad/clases/ing/m210031/Tema%2021.pdf>
- [8] Física del estado sólido, Kittel, materiales magnéticos, tercera edición.
- [9] Paramagnetismo, *Ángel Penabad Penabad*
- [11] ferromagnetismo, fundamentos físicos
- [12] kittel, ferromagnetismo, capitulo 16, pags 548-551
- [13] Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos basicos y aplicaciones a sistemas reales, M. Knobel, L.M. Socolovsky, J.M. Vargas, REVISTA MEXICANA DE FÍSICA E 50 (1) 8–28 JUNIO 2004
- [13] Magnetismo, tipos de comportamiento magnético, pag 37, licenciatura en química, universidad de alcalá,
- [14] nanopartículas magnéticas, Cagnoni, Alejandro J., Dottore, Alejandro Marcolongo, Juan P. Skirmutt, Augusto Tutora: Dra Elsa E. Sileo, Complementos de Química Inorgánica y Analítica, 2007(power point)

[15] Aragon investiga, espintronica: el control del spin <http://www.aragoninvestiga.org/Espintronica-el-control-del-espin/> 25 de enero del 2010

[16] espintrónica, futuro de los componentes tecnológicos < [blog.continuum.cl/wp-content/uploads/2008/08/spintronica.pdf](http://blog.continuum.cl/wp-content/uploads/2008/08/spintronica.pdf) >

[17]. J.M.D. Coey, Dilute magnetic oxides, School of Physics and CRANN, Trinity College, Dublin 2, Ireland, 1 December 2006. Available online 12 December 2006. Cited By in Scopus (74), paginas 83-92

[18] Roberto Rodríguez, revista Espintrónica, futuro de los componentes tecnológicos, paginas42-44<http://blog.continuum.cl/wpcontent/uploads/2008/08/spintronica.pdf>

[19] A. Vázquez-Olmos, A. L. Fernández-Osorio, E. Mata-Zamora, A. Martínez-López. Semiconductores magnéticos nanoestructurados en la búsqueda de nuevos materiales para spin electrónica, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, FES-Cuautitlán, Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México.

[20]. Fermín Fidel Herrera Aragón, estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Ni, Co y Cr, trabajo de grado, instituto de física, universidad de Brasilia, Brasil, 2010.

[21] Armando Pérez Centeno, Arturo Chávez Chávez, Miguel Ángel Santana Aranda y Gilberto Gómez Rosas, Síntesis de nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> y desarrollo de tecnología que permita caracterizar y controlar las etapas in situ de crecimiento, universidad de Guadalajara, catalogo de servicios e investigacion aplicada, UdeG 2010.

[22] Alejandra Montenegro Hernández y Jorge Enrique Rodríguez Páez Sintesis de Oxido de Estaño altamente reactivo utilizando como precursor de estaño etilhexanoato de estaño, Alejandra Montenegro Hernández\*, revista ingeniería e investigación, Vol 29 No 1, Abril de 2009 (47-52).

[23] William F. Smith, Fundamentos de la ciencia de los materiales, 2da. Edicion, Mc-Graw-Hill.

- [24]. A. Mosquera, J. E. Rodríguez-Páez, Obtención de nanoestructuras bidimensionales de SnO<sub>2</sub> utilizando el método de pechini, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, ISSN 0366-3175, Vol. 47, Nº. 5, 2008 , pags. 278-2
- [25]. Armando Pérez Centeno, Arturo Chávez Chávez, Miguel Ángel Santana Aranda y Gilberto Gómez Rosas, Síntesis de nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> y desarrollo de tecnología que permita caracterizar y controlar las etapas in situ de crecimiento, universidad de Guadalajara, catálogo de servicios e investigación aplicada, U de G 2010.
- [26] Structural, Optical, and Magnetic Properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> Powders Synthesized by the Coprecipitation Technique, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis,\* and A. Dinia, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 2924-2928
- [27] Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method Z.M. Tian, S.L. Yuan, J.H. He, P. Li, S.Q. Zhang, C.H. Wan, Y.Q. Wang, S.Y. Yi Journal of Alloys and Compounds, Volume 466, Issues 1-2, 20 October 2008, Pages 26-30
- [28] Sunita Mohant and S. Ravi: Magnetic properties of Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub>-based diluted magnetic semiconductors, Solid State Communications, Volume 150, Issues 33-34, September 2010, Pages 1570-1574
- [29] Wen-Zhi Xiao, Ling-Ling Wang, Liang Xu, Qing Wan and B.S. Zou Magnetic properties in Nitrogen-doped SnO<sub>2</sub> Solid State Communications Volume 149, Issues 31-32, August 2009, Pages 1304-1307
- [30] Ferromagnetic V-doped SnO<sub>2</sub> thin films Nguyen Hoa Honga, Joe Sakaib, Laboratoire LEMA, University F. Rabelais, UMR 6157 CNRS-CEA, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France bSchool of Materials Science, JAIST, Asahidai, Tatsunokuchi-machi, Ishikawa 923-1292, Japan, Physica B 358 (2005) 265–268
- [31]. Claudia E. Rodríguez Torres, A. Fabiana Cabrera and Francisco H. Sánchez-Magnetic, behavior of nanoclusters of Fe-doped SnO<sub>2</sub>, Dpto de Física-IFLP, Faculty C. Exactas, UNLP. C.C. 67. (1900) La Plata, Argentina CONICET, Faculty C. Exactas, UNLP. C.C. 67. (1900) La Plata, Argentina.

- [32] Junko Sakuma , Kiyoshi Nomura Cesar Barrero and Masuo Takeda Mössbauer studies and magnetic properties of SnO<sub>2</sub> doped with, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellin, Colombia.
- [33] K. Nomura, C Barrero, J. Sakuma, M. Takeda, Czechoslov, J Phys 56 (2006) E 75
- [34] Development of high-temperature ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> and paramagnetism in SnO by Fe doping, A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber M. H. Engelhard<sup>2</sup>, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan Phys. Rev. B 72, 054402 (2005) [14 pages] ,Journals, Phys. Rev. B » Volume 72 » Issue 5
- [35] Ferromagnetism in Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films, J. M. D. Coey,<sup>a</sup>) A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan, *Physics Department, Trinity College, Dublin 2, Irelan* 2003, APPLIED PHYSICS LETTERS VOLUME 84, NUMBER 8
- [36] Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> powders K. Nomura, C. A. Barrero, J. Sakuma, and M. Takeda<sup>3</sup>, PHYSICAL REVIEW B 75, 184411 \_2007
- [37] A.F. Cabrera A.M. Mudarra Navarro, C.E. Rodríguez Torres and F.H. Sánchez Mechanosynthesis of Fe-doped SnO<sub>2</sub>, Pages 215-218 Proceedings of the Workshop "At the Frontiers of Condensed Matter III" - New Trends in Structural, Electronic and Magnetic Properties of Matter
- [38] Juan C. Fernández, Electromagnetismo 2004, capitulo 4 materiales magnéticos pagina 2 - Departamento de Física – Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires
- [39]. Emilio Rodriguez Fernandez, El magnetismo en su origen, magnetismo (I), paginas (1-3)
- [40]. N Nava<sup>1\*</sup>, J Salmones<sup>2</sup>, aplicaciones de la espectroscopia mossbauer Instituto Mexicano del Petróleo; Congreso nacional de educación química, 152, México D. F. 07730 MEXICO.2003
- [41]. José F. Marco, Espectroscopía Mössbauer: principios y aplicaciones Instituto de Química-Física "Rocasolano", CSIC-Madrid

[42]. A.F. Cabrera<sup>a,b,</sup>, A.M. Mudarra Navarro<sup>a,c</sup>, C.E. Rodríguez Torres<sup>a,b</sup>, F.H. Sánchez<sup>a,b</sup> Mechanosynthesis of Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles, La Plata (1900), Argentina ANPCyT, Argentina, science direct

[43]. MAGNETÓMETRO DE MUESTRA VIBRANTE (VSM), Diego Fernando Coral, Nicolás Salazar, Andrés Rosales Rivera, Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

[44]. Aragón, F. H., Coaquira, J. A. H., Hidalgo, P., Brito, S. L. M., Gouvêa, D., and Castro, R. H. R., J. Non-Crystalline Solids, accepted (2010).

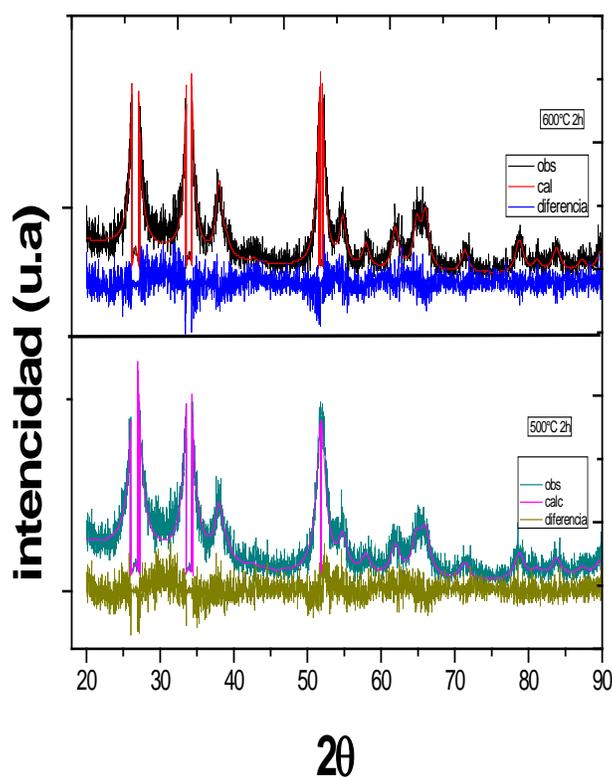
# CAPITULO 5

ANEXOS

## 5. ANEXOS

Para obtener un análisis más completo de las caracterizaciones por medio de difracción de rayos x, se utilizó el refinamiento Rietveld, mencionado en el capítulo 3; en este capítulo serán presentados estos resultados.

### 5.1. ANEXO 1

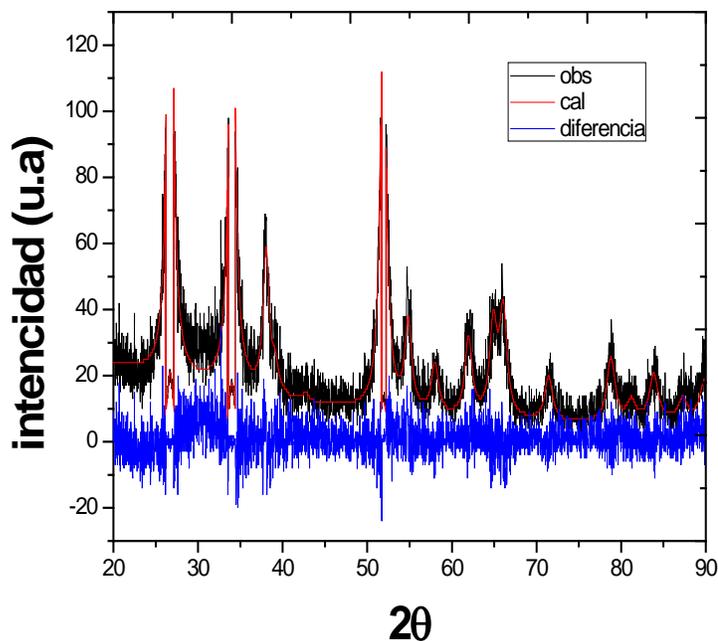


**Figura 5.1.** Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 10 y dopada a 5% en moles de hierro obtenidos a una temperatura de 500°C y a 600°C, durante dos horas

En la gráfica 5.1, se muestran los resultados de refinamiento Rietveld para una muestra sintetizada utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol, a un pH de 10 y dopada al 5% en moles de hierro, para tratamientos térmicos de 500°C y 600°C durante dos horas, con base a los datos dados por el programa podemos concluir que para los dos tratamientos térmicos presentó la fase casiterita como única fase, debido a que a esta temperatura se presenta una parte amorfa, el tamaño de partícula dado para la muestra

tratada a 500°C es de 4.15806 nm, con un error de 5.55775E-10 y el de la muestra tratada a 600°C es de 5.828 nm, con un error de 1.28081E-10.

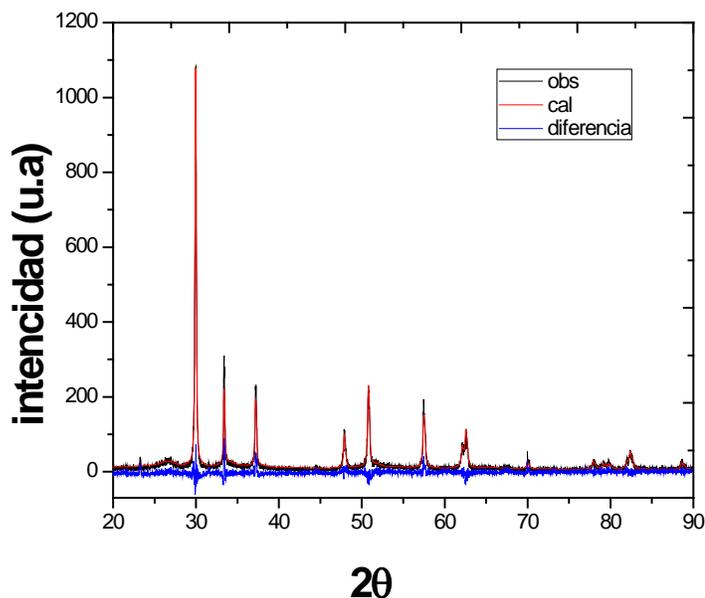
## 5.2 ANEXO 2



**Figura 5.2.** Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 5% en moles de hierro obtenidos a una temperatura de 500°C durante dos horas

En la figura 5.2. Se muestran los resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente una mezcla de agua y etanol a un pH de 8 y dopada a 5% en moles de hierro obtenidos a una temperatura de 500°C durante dos horas, con base en los datos arrojados en el programa se pudo observar que se presentó la fase casiterita como fase única, dando un tamaño de partícula estimado de 6.13nm con un error de 2.32E-10.

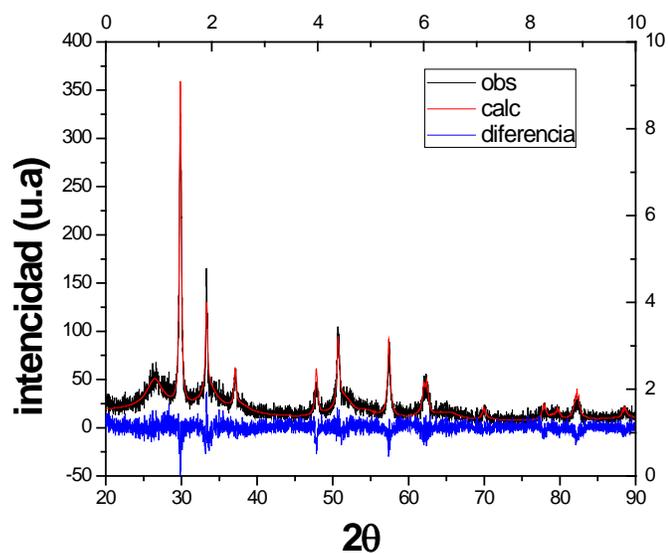
## 5.3. ANEXO 3



**Figura 5.3.** Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 8% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas

En la figura 5.3 se muestran los Resultados del refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 8% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas, con base en estos datos se pudo concluir que presenta como fase mayoritaria a la romarchita, en un porcentaje del 90% y a la fase casiterita con un porcentaje de 10%, con tamaños de partícula 39,6nm y 5.53 nm respectivamente.

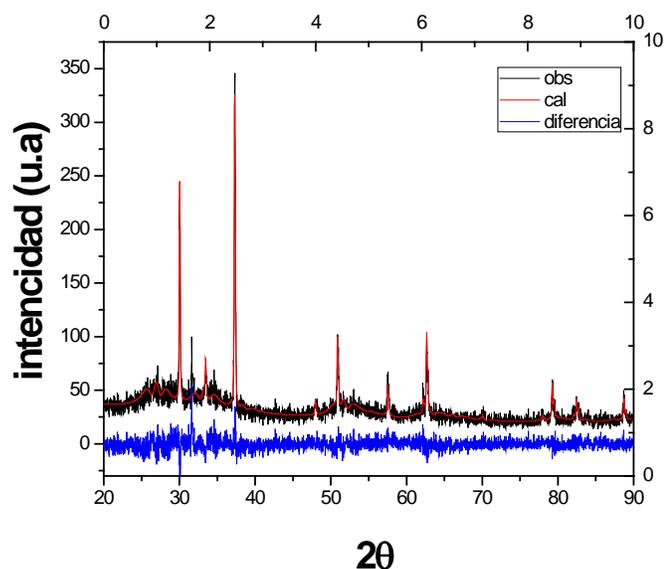
## 5.4. ANEXO 4



**Figura 5.4.** Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 10 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas

En la figura 5.3 se muestran los Resultados del refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 10 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas, con base en estos datos se pudo concluir que presenta como fase mayoritaria a la romarchita, en un porcentaje del 70% y a la fase casiterita con un porcentaje de 30%, con tamaños de partícula 45nm y 5 nm respectivamente.

## 5.5 ANEXO 5



**Figura 5.5.** Resultados del Refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas

En la figura 5.3 se muestran los Resultados del refinamiento Rietveld correspondientes a muestras sintetizadas utilizando como solvente ácido acético a un pH de 8 y dopada al 10% en moles de hierro a una temperatura de 350°C durante dos horas, con base en estos datos se pudo concluir que presenta como fase mayoritaria a la romarchita, en un porcentaje del 62% y a la fase casiterita con un porcentaje de 38%, con tamaños de partícula 51nm y 6.5 nm respectivamente.

# CAPITULO 6

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

1. De acuerdo con la curva potenciométrica presentada en la figura 2.8, se puede estimar que el pH adecuado para sintetizar muestras del óxido de estaño en la fase casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), siendo este un pH de 6.5.
2. Mediante el estudio con espectroscopia IR, y aplicando el método de deconvolución (a través del programa Fitik), se pudo realizar un estudio cuidadoso de las diferentes muestras sintetizadas concretamente en aquellas que se utilizó ácido acético como solvente, y que presentaron como fase mayoritaria romarchita, se pudo determinar una banda vibracional cerca de  $420 \text{ cm}^{-1}$  que se podría considerar como un banda característica de esta fase. Este resultado da un medio de verificación de la presencia o no de romarchita ( $\text{SnO}$ ) en un sólido utilizando espectroscopia IR
3. Mediante espectroscopia Raman se pudo observar la presencia del hierro en la estructura para muestras de  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ , puesto que se encuentra una banda a  $727 \text{ cm}^{-1}$ , que se puede comparar con la banda asociada a enlaces del hierro, mientras que para la fase  $\text{SnO-Fe}$ , no se puede ver claramente la presencia del hierro en la estructura, pero si se puede observar las contribuciones de la fase casiterita en este sistema. Esta espectroscopía permite distinguir claramente la existencia de las fases casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) y romarchita ( $\text{SnO}$ ) en una muestra. Los espectros obtenidos indican que la casiterita presenta bandas características a  $420, 630$  y  $765 \text{ cm}^{-1}$  y la romarchita a  $120$  y  $110 \text{ cm}^{-1}$ .
4. Las curvas de ATD-TG para los polvos que utilizaron ácido acético como solvente y sin dopar ( $\text{SnO}$ ), muestran que a  $350^\circ$  hay un pico exotérmico, indicándonos un cambio de peso, y que esta fase empieza a transformarse a medida de que aumenta la temperatura, en  $530^\circ\text{C}$  se encuentra otro pico exotérmico asociado a un incremento en la masa de la muestra que indica que un proceso de oxidación ocurre en este intervalo, la casiterita  $\text{SnO}_2$ . Pero las curvas para una muestra que fue dopada al 8% en moles de hierro, con un pH 8 de síntesis, se observaron varios picos exotérmicos alrededor de los  $350^\circ\text{C}$ , indicándonos una gran diferencia entre ellas, ocasionado por el dopante de Fe (figura 3.14), es la presencia de varios picos exotérmicos alrededor de los  $350^\circ\text{C}$ , mientras que para una muestra sintetizada utilizando ácido acético como solvente, a un pH de 10, y dopado con 8% en moles de Fe y haciendo uso del rotaevaporador para eliminar el solvente no se evidencia un proceso de

oxidación en la muestra por lo que es de esperar que en ella no esté presente la fase romarchita.

5. Mediante el refinamiento Rietveld los difractogramas obtenidos de las muestras estudiadas, se pudo determinar que las muestras dopadas presentaban pequeñas variaciones en los valores de los parámetros de red, lo que lleva a concluir que el hierro se incorporó en la estructura, conformando soluciones solidas del tipo  $\text{SnO}_x\text{-Fe}$ ; no se evidencio la presencia de fases adicionales de hierro, también se pudo observar que el tamaño de las partículas aumenta a medida que la temperatura se incrementa, tabla (3.3)
6. Los sólidos obtenidos utilizando ácido acético como solvente no presentaron a la romarchita como única fase cristalina, también existía casiterita. Por otro lado, al dopar con hierro, este desestabiliza a la romarchita, efecto que se verifico mediante espectroscopia Raman.
7. El uso del rotaevaporador para decantar el solvente del lavado en el sistema en que se utilizó ácido acético como solvente, desestabilizo la romarchita y esta se oxido por completo, se estima que fue por el sistema de vacío ahí utilizado, presentando como única fase la casiterita. Los polvos obtenidos presentaron un pequeño tamaño de partícula, menor al obtenido utilizando como solvente una mezcla de etanol-agua.
1. Fotografías obtenidas con MET para muestras que presentaron la fase casiterita, dopadas con hierro, con tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$ , determinaron un tamaño de partícula de 10-12nm, dato que es comparable con el obtenido mediante refinamiento Rietveld, ya que se encontró un tamaño de cristalito de 13 nm, valores que nos indican que este sistema es un monocristal, mientras que para las muestras que utilizaron el ácido acético como solvente, no se pudo estimar muy bien el tamaño de las partículas, puesto que se encontraron aglomerados de aproximadamente 57 nm.
8. Según las curvas de magnetización en función de un campo magnético externo aplicado, las muestras de  $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ , presentan un comportamiento ferromagnético para bajas temperaturas (5K), y para temperatura ambiente, tienen un comportamiento paramagnético, con saturación, presentando una tendencia superparamagnetica. Mientras que para las muestras sintetizadas con ácido acético como solvente, se observó un comportamiento ferromagnético a temperatura de 5K, y a 300K un comportamiento

paramagnético pero aun existían algunos dominios magnéticos, este sistema también presenta una saturación, lo que indica que tiene una tendencia superparamagnética.

9. para las curvas de susceptibilidad en función con la temperatura se pudo observar que los sistemas de SnOx-Fe, tienden a tener un comportamiento paramagnético, ya que se ajusta con la curva relacionada a la teoría.
10. En las curvas de magnetización en función de la temperatura, en presencia de un campo magnético aplicado de 100 Oe (ZFC) y sin presencia de campo aplicado (FC), se pudo observar que el sistema SnOx-Fe, presenta una temperatura de bloqueo a altas temperaturas, indicándonos la tendencia superparamagnética de este sistema.
11. Las gráficas de Mössbauer, para el sistema de SnO<sub>2</sub> dopada con hierro al 8% en moles y a un pH 8 de síntesis, muestran un doblete correspondiente a las interacciones del hierro Fe<sup>3+</sup> en este material, dándonos a conocer un comportamiento magnético de este.