

Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en la $MnFe_2O_4$ tipo espinela

A. Alvarez-Paneque ^{a†}, S. Díaz ^a, P. Santiago-Jacinto ^b, y E. Reguera ^{a,c}

a) Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Cuba; paneque@imre.oc.uh.cu

b) Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., México

c) Centro para las Ciencias Aplicadas y Tecnologías Avanzadas del IPN, México D.F., México

†autor para la correspondencia

Recibido el 15/05/08. Aprobado en versión final el 15/07/2008.

Sumario. Se describe un método de síntesis por microemulsión en micelas inversas en el sistema agua/tolueno usando dodecilmencenosulfonato de sodio (NaDBS) como surfactante para sintetizar nanopartículas (NPs) superparamagnéticas (SPM) de ferrita de manganeso ($MnFe_2O_4$). Se introdujo una variación al método de síntesis reportado en la literatura, siendo esta realizar un tratamiento térmico a reflujo antes del tratamiento en atmósfera inerte. Esto permitió obtener un material con una cristalinidad adecuada y un comportamiento SPM. Se caracterizó el producto obtenido por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y magnetometría vibracional. El patrón de DRX de polvo reveló la formación de la fase $MnFe_2O_4$, tipo espinela, de grupo espacial $Fd3m$, acompañada de la fase secundaria hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) de grupo espacial $R-3c$. El tamaño de las nanopartículas fue estimado a partir del ajuste del perfil del patrón de polvos, obteniéndose tamaños promedios que variaron entre 5 y 25 nm en dependencia del tratamiento térmico a que fueron sometidas. La magnetometría vibracional mostró que las NPs de $MnFe_2O_4$ de menor tamaño, preparadas siguiendo esta ruta de síntesis presentaron un comportamiento SPM a temperatura ambiente. Se estimó además el grosor de la capa magnéticamente inactiva, de alrededor de 0,9 nm, responsable de la disminución de los valores de magnetización de saturación (σ_s) al disminuir el tamaño de partículas.

Abstract. An inverse micelle preparative technique in water/toluene system using sodium NaDBS as surfactant that lead to magnetic materials with nanometer dimensions is described. Superparamagnetic spinel type manganese ferrite ($MnFe_2O_4$) was prepared by the method. A modification to the preparative technique reported in the literature was applied, which was to make a reflux before the thermal treatment in an inert atmosphere. With this variation an optimal crystallinity and superparamagnetic behavior was observed. The product obtained was then characterized from X-ray diffraction, transmission electron microscopy and vibrational magnetometry. The powder X-ray diffraction pattern revealed that the $MnFe_2O_4$ nanocrystals had an $Fd3m$ cubic spinel structure, accompanied by $R-3c$ spatial group hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) as secondary phase. By means of the powder pattern profile fitting, average particles size between 5 and 25 nm were estimated, depending on the thermal treatment applied. The vibrational magnetometry showed that the smaller $MnFe_2O_4$ nanoparticles prepared according to that synthetic route were found to have a superparamagnetic behavior at room temperature. Also, from the collected magnetic data, the "dead layer" was estimated to be 0.9 nm. This magnetically inactive layer is found to be responsible of the saturation magnetization decrease with smallest nanoparticles sizes.

Palabras clave. Ferrite, 75.50.Gg, magnetic nanoparticles, 75.50.Tt, superparamagnetism 75.50.Vv.

1 Introducción

Las nanotecnologías involucran el estudio, control y ma-

nipulación de materiales en la escala nanométrica, es decir, con dimensiones por debajo de los 100 nm. El reciente interés por los nuevos materiales nanoestructura-

dos radica en las inusuales propiedades (eléctricas, químicas, físicas, estructurales y magnéticas) que estos presentan, en comparación con sus análogos de la escala masiva^{1,2}. La obtención de NPs magnéticas con tamaños por debajo de los 20 nm resulta de una significativa importancia, debido a sus variados usos en Biomedicina^{3,4}. En este sentido, la síntesis química de NPs basadas en ferritas tipo espinela (MFe_2O_4 ; $M = Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Mn$) a partir de la coprecipitación controlada de iones en el interior de micelas inversas, ha demostrado la capacidad de este método para controlar el tamaño de partículas, la distribución de tamaños, así como la estequiometría y la ocupación catiónica⁵.

En este contexto, se obtuvo un sistema de NPs SPM basado en la $MnFe_2O_4$ tipo espinela, mediante el método de microemulsión usando dodecilmencenosulfonato de sodio (NaDBS) para formar micelas inversas en el sistema de disolventes agua/tolueno. Fueron introducidas sensibles variaciones a la técnica reportada en trabajos anteriores⁶ con el objetivo de mejorar la cristalinidad del material obtenido. Este se caracterizó mediante las técnicas de DRX, TEM, y magnetometría vibracional, encontrándose claras correlaciones entre el modo de preparación, los tamaños promedios de NPs obtenidas y las propiedades magnéticas.

Esta contribución es parte de un estudio orientado hacia la obtención de NPs SPM funcionalizadas con moléculas orgánicas para diferentes aplicaciones biológicas, entre las que destacan, agentes de contraste en MRI, liberadores de fármacos sitio-específicos, bioquímica analítica y transductores moleculares en general.

2 Parte experimental

Materiales y métodos. Todos los reactivos químicos utilizados durante el transcurso del trabajo fueron de grado puro para análisis y fueron usados sin purificaciones adicionales. Los reactivos empleados fueron: NaDBS (Sigma-Aldrich), Tolueno (BDH), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich); $MnSO_4 \cdot H_2O$ (BDH) y NaOH (Panreac) y nitrógeno gaseoso de producción nacional. Se usó agua destilada a lo largo de todo el proceso de síntesis.

Los patrones de DRX fueron registrados en un difractor D-5000 (Siemens) usando la geometría Bragg-Brentano y radiación $K_\alpha Cu$. El patrón de la muestra RF-1 fue medido de 25 a $80^\circ/2\theta$ a un paso de $0,04^\circ$ y los patrones de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4 fue medido de 25 a $105^\circ/2\theta$ usando el mismo paso. En el ajuste de los perfiles de los patrones de DRX fue utilizado el programa Fullprof⁷. El fondo fue modelado con una función polinomial de tercer orden. Se usó un patrón de hexaboruro de lantano para calcular la función de resolución instrumental. El método de Le Bail⁸ implementado en el programa Fullprof se usó para obtener información sobre los parámetros de celda, tamaños de cristalita y el porcentaje de cada fase presente en las muestras.

Fueron obtenidas micrografías TEM usando un ins-

trumento JEOL 4000-EX de 400 kV como fuente de aceleración, depositando una gota de una dispersión etanólica de las NPs en rejillas de Cu de 200 mesh recubiertas con una capa fina de carbón amorfo. El mismo equipamiento y condiciones experimentales fueron usados para obtener los patrones de difracción de electrones de determinada área seleccionada (SAED).

Las mediciones magnéticas fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente, usando un magnetómetro vibracional (VSM, Oxford modelo 3001 1,6 T), de 10^{-4} emu de sensibilidad y a un paso de barrido de 5 Oe. La región alrededor del origen de la curva de magnetización fue barrida lentamente con el objetivo de identificar aquellas muestras de NPs con remanencia y coercitividad cercanas a cero.

Procedimiento de síntesis. La ruta de síntesis seleccionada toma en cuenta reportes previos concernientes con la obtención de NPs por el método de microemulsión^{5,6}, introduciendo apropiadas modificaciones con el objetivo de obtener un producto final con las propiedades estructurales y magnéticas deseadas.

La síntesis se inicia disolviendo 1 mmol de $MnSO_4 \cdot H_2O$ y 1 mmol de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ en 10 mL de agua, para obtener una relación molar Mn(II)/Fe(III) = 1/2. Luego se añaden 10 mL de una disolución acuosa de NaDBS de concentración 0,4 M en la disolución madre de las sales metálicas seguido de la adición de un volumen considerable de tolueno. La proporción de volúmenes agua/tolueno determina el diámetro interior de las micelas inversas, y por tanto, en buena medida, el tamaño de las NPs de $MnFe_2O_4$. Para preparar NPs de diámetros de alrededor de una decena de nanómetros se usa una proporción volumétrica de 1/20 para la relación agua/tolueno.

Muestra	Condiciones experimentales
RF-1	Reflujo 100 °C, 6 h
RF-2	1) Reflujo 100 °C, 1 h 2) 350 °C, 12 h, atmósfera de N ₂
RF-3	500 °C, 12 h, atmósfera de N ₂
RF-4	600 °C, 2 h, atmósfera de N ₂

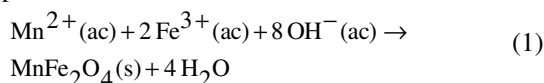
Después de 12 horas de agitación magnética intensa, la mezcla se torna una disolución monofásica que contiene a las micelas inversas. Para formar coloides del precursor de $MnFe_2O_4$ en el interior de las micelas, se adicionan, gota a gota, 16 mL de una disolución acuosa de NaOH de concentración 1,0 M; manteniendo una fuerte agitación. Se tuvo un especial cuidado en el control del pH del medio micelar. La solución se agita durante dos horas más para asegurar la completa formación de los coloides. Seguidamente el volumen de la mezcla de reacción es reducido mediante rotoevaporación al vacío, hasta casi sequedad. El producto así obtenido se lava reiteradas veces con agua y etanol para eliminar el exceso de surfactante y las sales solubles presentes, y se

colecta finalmente mediante centrifugación, como un polvo fino carmelita casi negro. El producto obtenido fue entonces sometido a tratamientos térmicos que se describen en la Tabla I.

3 Resultados y discusión

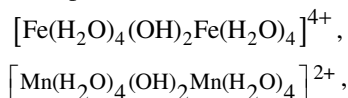
La obtención de NPs magnéticas de MnFe_2O_4 por vía química húmeda como en el caso del procedimiento de síntesis arriba descrito, transcurre a través de la formación de varios productos intermedios, lo cual fue comprobado a partir del estudio de DRX (ver figura 1).

La reacción química de formación de la MnFe_2O_4 se puede plantear en su forma iónica como:



Sin embargo, es conocida la marcada tendencia de los iones metálicos de la primera serie de transición a formar hidratos con geometrías octaédricas bien definidas. Esto viene dado por la capacidad de solvatación del agua debido a su elevada polaridad y su alto valor de constante dieléctrica, así como, debido al poder polarizante del catión metálico en cuestión (radios atómicos r pequeños y altas cargas positivas Z). Si se tiene en cuenta el mayor carácter ácido de los protones del agua de coordinación con relación a las moléculas de agua libres en el disolvente y la cierta probabilidad de solapamiento de los orbitales de valencia de los iones solvatados y las moléculas de agua de coordinación, resulta muy favorecida una transferencia electrónica desde el orbital molecular no enlazante de la molécula de agua a los orbitales atómicos d del catión, parcialmente llenos, al aumentar la concentración hidroxílica del medio. La transferencia resulta más significativa (enlace $\text{M}-\text{O}$ más fuerte, mayor labilidad del protón saliente) si el catión posee mayor poder polarizante (factor Z/r^2).

Con este trasfondo, la precipitación de iones en disolución acuosa con el aumento del pH, resulta el último estado de una serie de reacciones de condensación que producen entidades policatiónicas solubles, tales como



etc.⁹. Mediante sucesivas reacciones de terminación, y continuos procesos de disolución y reprecipitación, ocurre la formación de varios hidróxidos ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), oxihidróxidos ($\alpha\text{-FeOOH}$, $\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y óxidos ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnFe_2O_4)⁹. Así, fue posible determinar a partir del patrón de DRX de la figura 1a, la presencia de las fases ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y ferrita de manganeso (MnFe_2O_4) en la muestra RF-1. El patrón de DRX revela que esta muestra aún resulta de muy pobre cristalinidad debido al insuficiente tratamiento térmico recibido.

En la figura 1 se observan los patrones de DRX de muestras obtenidas aplicando diferentes tipos de tratamientos térmicos y en diferentes condiciones. Así, se

puede ver en la figura 1a una mezcla de fases formada por los precursores amorfos antes mencionados, y en la figura 1 b-d los patrones de materiales altamente cristalinos formados por NPs de ferrita de manganeso y hematita.

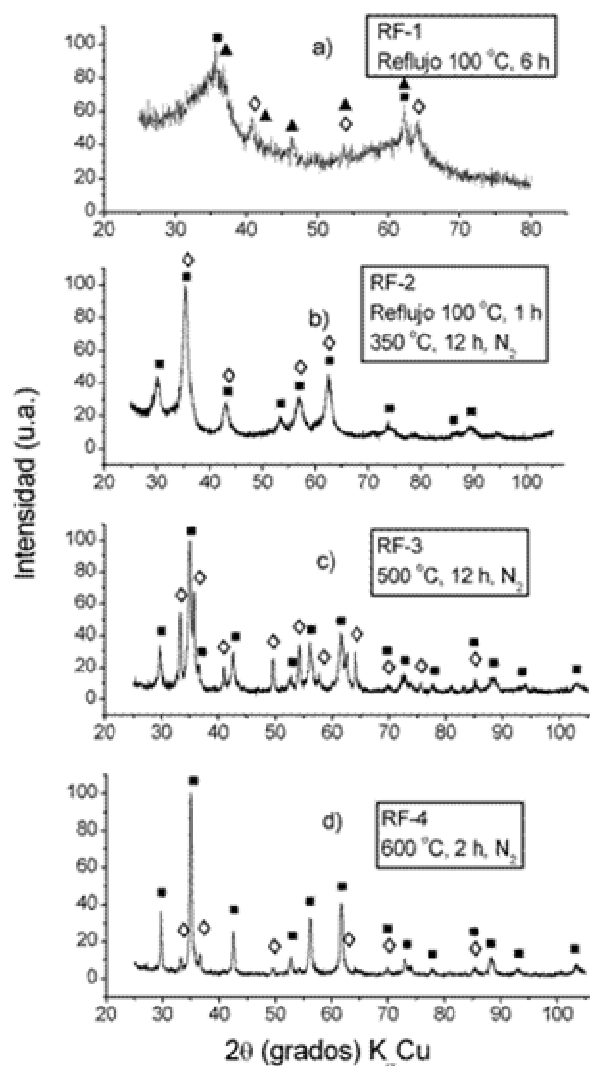


Figura 1. Patrones de DRX para sistemas de NPs magnéticas obtenidos con distintos tratamientos térmicos; donde \diamond , \blacktriangle y \blacksquare corresponden a las fases hematita, ferrihidrita y ferrita de manganeso, respectivamente.

Mediante el ajuste de los perfiles de los patrones de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4 usando el método de Le Bail, se comprobó que efectivamente nos encontramos en presencia de NPs de MnFe_2O_4 de estructura cúbica espinela y grupo espacial $Fd3m$ (JCPDS PDF# 10-0319)¹⁰ y de NPs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que pertenece al sistema romboédrico y de grupo espacial $R-3c$ (JCPDS PDF# 87-1164)¹⁰, como fase minoritaria (ver tabla II).

De los resultados de la Tabla II puede ser apreciado que si se realiza directamente un tratamiento térmico bajo flujo de nitrógeno, al precursor obtenido mediante la coprecipitación en fase acuosa, se produce una cantidad considerable de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como fase secunda-

ria, lo cual resulta en perjuicio de las propiedades magnéticas del material que se pretende obtener.

Puede ser visto, por ejemplo, que la muestra RF-3 presenta alrededor de un 34 % de α -Fe₂O₃ (ver Tabla II). En este trabajo, se plantea una modificación al procedimiento de síntesis, que consiste en realizar primero un tratamiento a reflujo a 100 °C como se hizo para la muestra RF-2, y después el tratamiento en atmósfera inerte. De los resultados mostrados en la Tabla II, se puede advertir que con esta variante se obtienen NPs de óptima cristalinidad y se logra la conversión en fase acuosa de buena parte de la fase α -Fe₂O₃ en MnFe₂O₄. Para esta muestra se obtuvo alrededor de un 80 % de NPs de MnFe₂O₄ de 5,9 nm promedio en diámetro, y presentó comportamiento SPM, como se verá más adelante mediante el estudio de la respuesta magnética del material por magnetometría vibracional.

Si se analiza en las muestras RF-3 y RF-4, la disminución de la cantidad de α -Fe₂O₃ (ver Tabla II) con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico, puede ser sugerido que ha tenido lugar un proceso de disolución sólida¹¹. Mediante este proceso, creemos que los iones Fe³⁺ de la hematita penetran en la estructura cúbica tipo espinela para ocupar vacancias catiónicas que predominan si la coprecipitación química en fase acuosa se realizó en un medio rico en oxígeno, como en nuestro caso¹². Si el mecanismo de disolución sólida fuera del tipo intersticial, tendría que venir acompañado de un aumento del parámetro de celda de la MnFe₂O₄ en la muestra RF-4, lo cual no ocurre, como puede ser observado en la Tabla II.

La alta cristalinidad de la muestra RF-2 puede ser observada a partir de la micrografía de TEM de la figura 2. En esta se pueden observar planos atómicos bien definidos, demostrando así la uniformidad de los nanocristales obtenidos. La estimación del tamaño promedio de cristalitas realizado a partir de los patrones de DRX, fue confirmada mediante el estudio de microscopía, encontrándose un diámetro medio de 6,06 ± 1,2 nm a partir de la medición de más de 30 nanopartículas en una misma imagen.

Se estimó una distancia interplanar aproximadamente igual a 3,0 Å, la cual está en correspondencia con la familia de planos (220)¹⁰ a lo largo del eje de zona [001]. Insertado en la figura 3 se muestra el patrón de la transformada rápida de Fourier (FFT) de la difracción de electrones para la NP de la izquierda de la imagen presentada, correspondiente a una red cúbica centrada en las caras.

El estudio de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, en conjunto con los resultados de DRX ya vistos, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de NPs y los valores de coercitividad H_c y magnetización de saturación σ_s , permitiendo así, determinar qué condiciones experimentales resultan adecuadas para obtener NPs con comportamiento SPM y de óptima cristalinidad. A temperatura ambiente, la hematita es un ferromagneto/antiferromagneto desordenado débil, con una magnetización de saturación $\sigma_s = 0,4$ emu/g para el

material de tamaño masivo¹³.

Tabla II

Resultados del ajuste de perfil por el método de Le Bail para muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos, donde PF es el porcentaje de cada fase, Tp el tamaño de partícula y χ^2 el estimador de la bondad del ajuste.

Muestra	Fase	PF (%)	Parámetro (Å)	Tp (nm)	χ^2
RF-2	MnFe ₂ O ₄	80,4	8,48 (9)	5,9	1,27
	α -Fe ₂ O ₃	19,6	5,10 (8) 13,66 (4)	6,6	
RF-3	MnFe ₂ O ₄	66,1	8,51 (9)	12,8	1,42
	α -Fe ₂ O ₃	33,9	5,03 (3) 13,73 (5)	24,0	
RF-4	MnFe ₂ O ₄	90,7	8,50 (2)	19,3	1,43
	α -Fe ₂ O ₃	9,3	5,04 (2) 13,69 (9)	24,7	

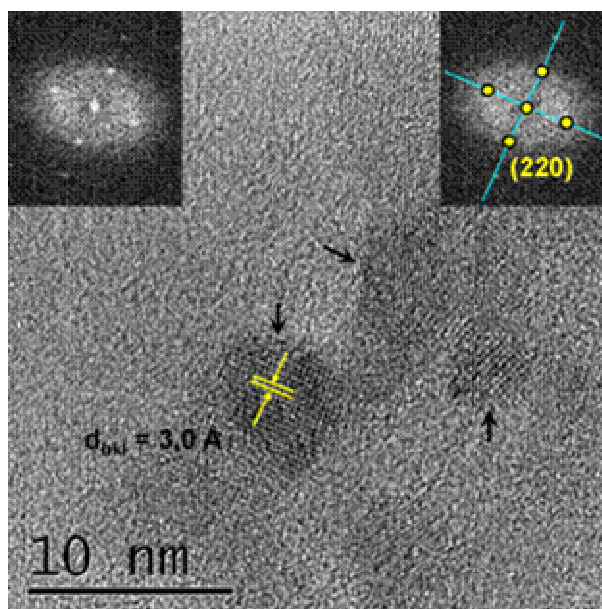


Figura 2. Micrografía TEM de nanocristales de MnFe₂O₄. Insertado se muestra la imagen de la transformada rápida de Fourier (FFT) correspondiente a la familia de planos (220) de una red fcc a lo largo del eje de zona [001]. Los diámetros promedio de las nanopartículas señaladas (de izquierda a derecha) fueron 8,0; 6,3 y 4,7 nm, respectivamente.

En el cálculo de los valores de magnetización fue tomado en cuenta la presencia de la hematita como fase secundaria. Fueron usadas las proporciones de fases calculadas a partir de los ajustes de perfil de DRX, con el objetivo de estimar los valores de magnetización correspondientes sólo a la fase ferrimagnética MnFe₂O₄.

Para NPs resulta muy difícil alinear todos los espines en una misma dirección, aún con campos altos, por lo que para obtener los valores de magnetización de saturación σ_s , se graficó la magnetización (σ) obtenida de la

curva de histéresis en función del inverso del campo aplicado ($1/H$). De esta forma se obtuvo por extrapolación el valor de σ máximo (σ_S) cuando H tiende al infinito¹⁴.

Todas las muestras se llevaron hasta 16 KOe, para tratar de asegurar la máxima saturación magnética. Con posterioridad se bajó el campo hasta 3 KOe y ahí se comenzó el mapeo con un paso de campo de 5 Oe/s.

La figura 3 muestra la porción del origen de coordenadas de los lazos de histéresis obtenidos a temperatura ambiente para los sistemas de NPs de $MnFe_2O_4$ de las muestras RF-2, RF-3 y RF-4, con tamaños promedios estimados según DRX, iguales a 5,9, 12,8 y 19,3 nm, respectivamente. En esta figura se puede observar la aparición de histéresis para los lazos correspondientes a las muestras de mayores tamaños de NPs (RF-3 y RF-4). Esto puede ser explicado a partir de la teoría de Stoner y Wohlfarth del superparamagnetismo¹⁵, según la cual dos estados de mínima energía dados por dos direcciones de magnetización con los momentos magnéticos en sentidos contrarios, se encuentran separados por una barrera energética igual a la energía de anisotropía magnética del material dada por:

$$E_A = KVsen^2\theta \quad (2)$$

donde K es la constante de anisotropía magnética del material, V el volumen de la partícula y θ es el ángulo que se forma entre el vector de magnetización y el eje fácil de la partícula. De esta forma resulta que para los sistemas de NPs de menores tamaños (y por tanto menor V), esta barrera energética podrá ser superada por activación térmica a temperatura ambiente. Esta es la razón por la cual la disminución del tamaño de NPs provoca una marcada disminución de la remanencia y la coercitividad (H_C vs tamaños de NPs insertado debajo en la figura 3). De aquí puede ser determinado que sólo el sistema de NPs de la muestra RF-2, tratada a reflujo antes de ser sometido al tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, presenta comportamiento SPM ($H_C \approx 0$). Para las muestras que sólo fueron tratadas térmicamente en fase sólida, se requirieron temperaturas mayores para lograr óptimos ordenamientos cristalinos, lo que trajo como consecuencia, la aparición de coercitividades significativas (muestras RF-3 y RF-4).

La existencia de campos coercitivos está influenciada no sólo por el tamaño de las partículas, si no también por la composición de fases del sistema como un todo. Esto resalta al analizar los resultados obtenidos para las muestras RF-4 y RF-2. Véase en la Tabla II cómo la muestra RF-4 tiene una mayor proporción de $MnFe_2O_4$ que la RF-2 y sin embargo su coercitividad es mayor. Resulta claro entonces que la disminución de H_C (tendiendo a cero) para RF-2 (véase figura 3) que tiene menor proporción de $MnFe_2O_4$ está directamente relacionado con el tamaño de partícula estimado y reportado en la Tabla II.

Estudios recientes mediante espectroscopia Mössbauer, y que se encuentran todavía en curso, han mostrado que el tratamiento a reflujo a 100 °C antes del tratamiento en fase sólida bajo atmósfera inerte (muestra RF-2), es

el responsable de la formación de NPs SPM (véase la figura 3) y con una óptima cristalinidad (nótese las figuras 1b y 2).

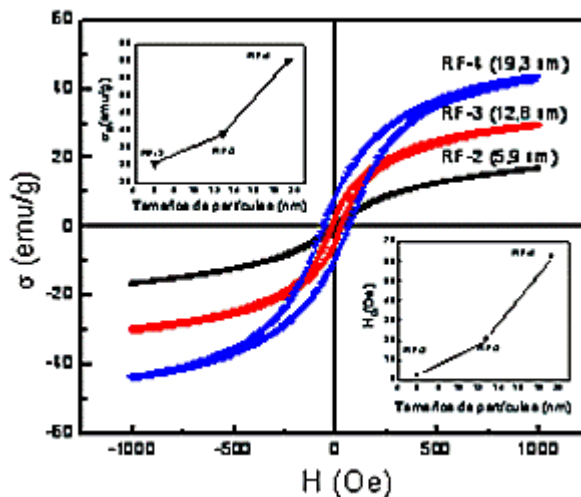


Figura 3. Lazos de histéresis obtenidos a 293 K para NPs de $MnFe_2O_4$ de varios tamaños. Insertado arriba: Correlación entre la magnetización de saturación (σ_S) y el tamaño promedio de NPs. Insertado abajo: Correlación entre la coercitividad (H_C) y el tamaño promedio de NPs.

Del análisis de la gráfica insertada en la figura 3, arriba a la izquierda, resulta notable que ocurre una disminución de la σ_S al disminuir el diámetro medio de NPs, y que aún para la muestra RF-4, de partículas más grandes, todavía la σ_S no alcanza el valor reportado para la $MnFe_2O_4$ de tamaño masivo $\sigma_S(\infty) = 80$ emu/g¹⁶. Este comportamiento ha sido observado en varios sistemas basados en ferritas^{17, 18}.

Diversos autores^{19, 20} han explicado este comportamiento por la formación de una capa magnéticamente inactiva (CMI) en la superficie de la NP. Así, asumiendo que el grosor t de dicha CMI es constante para un material dado, la magnetización puede ser correlacionada con el T_p , en primera aproximación, de acuerdo a la ecuación 3 propuesta en la literatura¹⁶:

$$\sigma_S = \sigma_S(\infty) \left(1 - \frac{6t}{T_p} \right) \quad (3)$$

De esta manera, fue estimado el grosor de la CMI en alrededor de 0,9 nm, lo cual está en concordancia con resultados reportados anteriormente para NPs de $MnFe_2O_4$ ^{16, 20}. El ajuste lineal no fue muy exitoso ($R = -0,86$), debido a la falta de un mayor tamaño muestral. La σ_S de la fase secundaria hematita es despreciable para estos tamaños nanométricos, por lo que no se tuvo en cuenta en el cálculo del grosor de la CMI.

4 Conclusiones

Se obtuvo un sistema de NPs con comportamiento SPM ($H_C \approx 0$) basado en $MnFe_2O_4$ tipo espinela de alrededor de 5,9 nm en diámetro y α - Fe_2O_3 hexagonal de T_p de al-

rededor de 6,6 nm, como fase secundaria. Se realizó una modificación al procedimiento de síntesis reportado en la literatura, que permitió obtener un material con comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente y una óptima cristalinidad. Esta modificación consistió en realizar un reflujo a 100 °C, antes de realizar el tratamiento en fase sólida bajo flujo de N₂. De la disminución de la σ_s al disminuir los tamaños de NPs, se estimó el grosor de la CMI responsable de este comportamiento, en aproximadamente 0,9 nm.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto SEP-CONACyT 61541. Los autores además, agradecen los valiosos consejos y comentarios de los Dres. Francisco Calderón y Mayra P. Hernández, así como a los Dres. Joelis Rodríguez y Julio Duque por su apoyo en el procesamiento de los datos de DRX. Resulta inestimable además la ayuda del Ing. Carlos Canino en el diseño y montaje de parte del arreglo experimental y del Téc. Gustavo Pérez por su asesoramiento en el uso del control de temperatura.

Referencias

1. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105, 1025-1102, (2005).
2. A.P. Alivisatos, *Science* 271, 5251, 933-937, (1996).
3. B., Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, First Edition, Spinger-Verlag, Berlin Heidelberg, 307-315, (2004).
4. F. Schüth, A.H. Lu and E.L. Salabas, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1222-1244, (2007).
5. C.R. Vestal, and Z.J. Zhang, *Int. J. of Nanotechnology* 1, 1/2, 240-263, (2004).
6. C. Liu, B. Zou, A.J. Rondinone and Z.J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 104, 6, 1141-1145, (2000).
7. J. Rodríguez-Carvajal and T. Roisnel, *FULLPROF 2005*, Institute Leon Brillouin, Saclay, (2005).
8. A.L. Bail, H. Duroy and J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* 23, 447-452, (1988).
9. J.P. Jolivet, M. Henry and J. Livage, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, First Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, (2000).
10. PC PDFWIN, Version 2.4, JCPDS-ICDD, (2003).
11. A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, Tenth Edition, John Wiley & Sons Inc., Chichester, 358-374, (1998).
12. G. Bonsdorf, K. Schafer, K. Teske, H. Langbein and H. Ullmann, *Solid State Ionics* 110, 73-82, (1998).
13. Y. Hou, Z. Xu and S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 6329-6332, (2007).
14. C. Liu and Z.J. Zhang, *Chem. Mater.* 13, 2092-2096, (2001).
15. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *Trans. Roy. Soc. A240*, 599-642, (1948).
16. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis, E. Devlin and A. Kostikas, *Physical Review B* 54, 13, 9288-9296, (1996).
17. T. Sato, T. Iijima, M. Seki and N. Inagaki, *J. Magn. Mater.* 65, 252-256, (1987).
18. G. Balaji, N.S. Gajbhiye, G. Wilde and J. Weissmüller, *J. Magn. Mater.* 242-245, 617-620, (2002).
19. R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff Jr. and S. Foner, *Materials Science Forum* 235-238, 643-650, (1997).
20. M. Zheng, X.C. Wu, B.S. Zou and Y.J. Wang, *J. Magn. Mater.* 183, 152-156, (1998).