

**Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico. Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.**

**El siguiente artículo fue publicado en *Revista Cubana de Física*, 34(1): 3-8 2017; y lo puede consultar en: <https://revistacubanadefisica.org>**

# PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA RECUBIERTAS CON ÁCIDO OLEICO

## MAGNETIC PROPERTIES AND SIZE DISTRIBUTION OF MAGNETITE NANOPARTICLES COVERED BY OLEIC ACID

Y. FERNÁNDEZ-AFONSO<sup>a</sup>, A. MAURY-TOLEDO<sup>a</sup>, O. GARCÍA-ZALDÍVAR<sup>b,c</sup>, M. A. HERNÁNDEZ-LANDAVERDE<sup>c</sup>, R. RAMÍREZ-BON<sup>c</sup>, J. M. YAÑEZ-LIMÓN<sup>c</sup>, S. DÍAZ-CASTAÑÓN<sup>d</sup>, Y. GONZÁLEZ-ÁLFARO<sup>a</sup>, F. CALDERÓN-PIÑAR<sup>b,ct</sup>

a) Centro de Estudios Avanzados de Cuba, Kilómetro 1 y 1/2, carretera San Antonio de los Baños, Valle Grande, La Lisa, Habana, 17100, Cuba

b) Facultad de Física - Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Vedado. La Habana, 10400, Cuba; calderon@imre.oc.uh.cu

c) CINVESTAV-Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000 Real de Juriquilla, Querétaro, Qro. 76230, México

d) División Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica Tecnológica, San Luis Potosí, 78216, México

† autor para la correspondencia

Recibido 24/10/2016; Aceptado 12/12/2016

El tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas son parámetros muy importantes para aplicaciones biomédicas, debido a que la capacidad de captura de las nanopartículas depende fuertemente de su tamaño. Las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico, son obtenidas a partir de una síntesis por el método de coprecipitación. El tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas, son estimados y comparados a través de diversas técnicas. El tamaño medio de cristalita obtenido a través de la Difracción de Rayos X (9.32 nm) y el tamaño medio de partícula calculado a partir de la Microscopía Electrónica de Transmisión (9.46 nm) son muy similares. Las mediciones de Microscopía de Fuerza Atómica revelan un diámetro medio de 10.30 nm, el cual es mayor a los estimados por otras técnicas, debido a la capa de ácido oleico que recubre las nanopartículas. El tamaño medio y la distribución de tamaños magnéticos de partículas fue también estimado a través de la respuesta magnética del sistema utilizando el modelo de Langevin (9.11 nm). Se obtuvo los parámetros de constante de anisotropía  $K_a = 4.74 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  y temperatura de bloqueo  $\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$  respectivamente.

The particle size and particle size distribution are very important to biomedical applications because the uptake of nanoparticles is strongly dependent on particle size. Oleic acid coated magnetite nanoparticles were synthesized by using chemical co-precipitation. The average particle size and particle size distribution measured by different techniques are compared. The crystallite sizes estimated by X-Ray Diffraction (9.32 nm) and the average particle size calculated by Transmission Electron Microscopy (9.46 nm) are very similar. Atomic Force Microscopy revealed an average diameter of 1030 nm, which is bigger than estimated by other techniques due to the oleic acid layer covering the nanoparticles. The distribution of magnetic sizes of nanoparticles was also estimated through the magnetic response of the system, using the Langevin model (9.11 nm). Anisotropy constant ( $K_a = 4.74 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ) and blocking temperature ( $\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$ ) were obtained.

PACS: Atomic force microscopes, 07.79.Lh; Transmission electron microscopy (TEM), 68.37.Lp; Magnetic properties and materials, 75; Nanopowders, 81.07.Wx.

### I. INTRODUCCIÓN

Las partículas magnéticas de tamaño nanométrico han sido de atractivo interés durante las últimas décadas, debido a que sus propiedades difieren considerablemente de los materiales masivos [1, 2]. Estas diferencias se deben fundamentalmente a la influencia de los efectos de tamaño en las propiedades magnéticas y electrónicas, y el papel que juega el fenómeno de área superficial cuando el tamaño es reducido [1]. Una caracterización completa de las nanopartículas incluye medidas como tamaño medio, distribución de tamaño, forma geométrica y otras características morfológicas [3]. En la mayoría de los casos, las nanopartículas magnéticas pequeñas en las cuales su tamaño está limitado por un dominio magnético (alrededor de 20 nm) [4], exhiben un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [1].

Los óxidos ferrosos y/o férricos son uno de los principales componentes de las partículas magnéticas, y son fundamentalmente las propiedades magnéticas las que posibilitan que estas partículas puedan ser utilizadas en numerosas aplicaciones biomédicas: agentes de contraste magnético, en hipertermia y para liberación de fármacos, entre otros [1, 5-9]. Las nanopartículas de magnetita son uno de los principales materiales utilizados para estas aplicaciones, debido a sus tamaños, propiedades magnéticas y biocompatibilidad [1, 10]. El tamaño medio y la distribución de tamaños de las partículas son muy importantes para estas aplicaciones. Esto se debe a que la capacidad de captura de las nanopartículas y sus propiedades magnéticas dependen fuertemente de su tamaño [1, 10] y el ancho de la distribución puede provocar propiedades farmacológicas heterogéneas [3]. Diversas técnicas son utilizadas en la

literatura para determinar el tamaño medio y la distribución de tamaño de partículas: Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) [11], Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) [12], Magnetometría de Muestra Vibrante [13,14], Dispersión Dinámica de la Luz [15], Superficie Específica (BET: Brunauer, Emmett, & Teller Method) [12], enfriado a campo cero (Zero Field Cooling ZFC) y enfriado con campo externo (Field Cooling FC) [13,14], entre otras.

En el presente estudio se determina por diferentes métodos el tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas magnéticas obtenidas por coprecipitación. También se realiza un análisis de las propiedades magnéticas del sistema evaluándose parámetros característicos.

## II. DETALLES EXPERIMENTALES

Las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico fueron obtenidas mediante una síntesis química por el método de coprecipitación [16].

El patrón de Difracción de Rayos X (DRX) de la muestra en estudio es obtenido en un difractor Dmax.2100 Rigaku, con una fuente de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), en un intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  y a intervalos de  $0.02^\circ$ .

La morfología, distancias entre planos cristalográficos y el tamaño de partícula fueron determinados a través de la Microscopia Electrónica de Transmisión, realizándose las mediciones en un microscopio JEOL JEM 2010, operando a 120 kV de voltaje de aceleración. Se tomaron como muestra 122 nanopartículas de un total de 9 imágenes de TEM. El tamaño de nanopartícula fue determinado a partir del programa DigitalMicrograph, asumiendo como tamaño de una partícula el valor medio de los diámetros de la misma medido en diferentes direcciones.

Para las mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica, 0.01 mg de nanopartículas son dispersados en 1000  $\mu\text{l}$  de n-heptano y la solución es agitada en baño ultrasónico durante varios minutos. Se depositaron 5  $\mu\text{l}$  de esta solución sobre una mica recién exfoliada. Las mediciones fueron realizadas en un AFM Ntegra Spectra (NT-MDT), modo semi-contacto, cantiléver (NT-MDT, NSG30A, constante de fuerza  $k = 30 \text{ N/m}$ , radio de la punta  $R = 10 \text{ nm}$ , amplitud libre de oscilación  $A_o = 10 \text{ nm}$ , amplitud del punto de referencia (setpoint)  $A_{sp} = 0.85A_o$ ). Se analizó un total de 153 nanopartículas de 3 imágenes de AFM tomadas en zonas diferentes de la mica.

La caracterización magnética fue realizada en un magnetómetro vibracional (Evercool Physical Properties Measurement System PPMS P525 Quantum Design). El campo magnético máximo en las mediciones de magnetización con campo es de 30 kOe a temperatura ambiente. Las mediciones de magnetización de ZFC se realizan enfriando la muestra hasta 2 K sin campo aplicado, posteriormente se aplica un campo de 50 Oe y se mide la magnetización con temperatura aumentando la misma hasta 300 K. Para las mediciones de FC se mide la magnetización con temperatura manteniendo el campo aplicado de 50 Oe y disminuyendo la temperatura desde 300 K hasta 2 K.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### III.1. Tamaños de partículas

El patrón de Difracción de Rayos X que se muestra en la Figura 1 revela la naturaleza cristalina de la muestra. La posición y la intensidad relativa de los picos coinciden con los reportados en la literatura para los polvos de magnetita, indicando que la muestra es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (base de datos: JCPDS no 190629) [17]. Los parámetros de la celda unidad son determinados realizando un ajuste de perfil del patrón de difracción  $a = (8.3759 \pm 0.0015) \text{ \AA}$ , cuyo resultado coincide con los valores reportados en la literatura [18–20].

Del ancho y la forma de los picos se puede obtener el tamaño medio de cristalita [21, 22]. El tamaño de cristalita es una medida del tamaño de dominio de difracción coherente. El ancho del pico que contribuye al tamaño de cristalita es inversamente proporcional a este valor [23]. Williamson Hall es un método de análisis donde el ancho del pico inducido por la tensión y el tamaño de cristalita es deconvolucionado considerando el ancho del pico como una función de  $2\theta$  [24]. El tamaño de cristalita (DDR $X = 9.32 \text{ nm}$ ) calculado a través del método de Williamson Hall y las distancias entre planos cristalográficos obtenidas del ajuste del perfil de los picos, son mostrados en la Tabla 1.

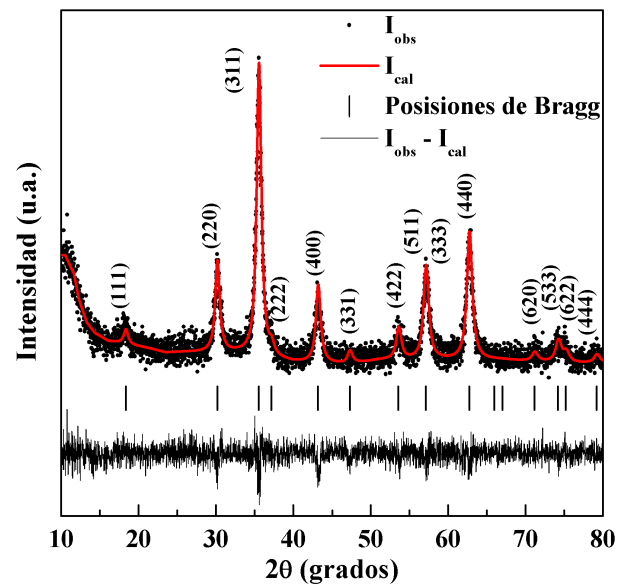


Figura 1. Patrón de difracción de Rayos X de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  $I_{obs}$  son los datos experimentales,  $I_{cal}$  es la curva de ajuste de perfil,  $I_{obs} - I_{cal}$  es la diferencia entre los datos experimentales y la curva de ajuste de perfil, Posiciones de Bragg es la posición de los planos cristalográficos que difractan ( $K_{\alpha 1,2}$ ).

Las imágenes de TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico (Ver Figura 2(a) B), muestran que las nanopartículas son cuasi-esféricas con un diámetro medio de 9.46 nm. Se determinaron las distancias entre algunos planos cristalográficos, a partir del patrón de difracción de electrones obtenido de estas imágenes (Figura. 2(a) A). Estas distancias entre planos cristalográficos coinciden con las obtenidas por DRX (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Tamaño medio de cristalita o de partícula ( $D$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ), desviación estándar aritmética ( $\sigma_D$ ), planos cristalográficos ( $hkl$ ), distancias entre planos cristalográficos ( $d$ ).

	$D$ (nm)	$\sigma$	$\sigma_D$	$hkl$	$d$ (Å)
DRX	9.3(2)	-	-	(220)	2.962
				(311)	2.525
				(400)	2.090
				(511)	1.608
				(440)	1.478
TEM	9.46	0.43	5.49	(220) (311)	3.015 2.532
AFM	10.30	0.45	5.28	-	-
Magnético	9.11	0.20	1.84	-	-

En la Figura 2(d) se representa la distribución de tamaños de partículas, obtenida a partir del ajuste realizado a los datos experimentales de TEM.

Los sistemas de nanopartículas están descritos generalmente por una función de distribución log-normal [14, 25, 26], por lo que se utilizó la siguiente función de distribución de probabilidades  $PDF(D)$ :

$$PDF(D) = \frac{1}{\sigma D \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-\ln^2\left(\frac{D}{D_m}\right)}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

donde  $\sigma$  es la desviación estándar y  $D_m$  es la mediana de la función de distribución [12, 27]. Para una función de distribución log-normal, el diámetro medio de partícula

y la desviación estándar aritmética se definen como  $\langle D \rangle = D_m \exp(\sigma^2/2)$  [27] y  $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{\exp \sigma^2 - 1}$  [18], respectivamente.

Los parámetros de esta distribución determinados para las mediciones experimentales de TEM, son reportados en la Tabla 1. El tamaño medio de cristalita calculado por DRX es muy similar al tamaño medio de nanopartícula obtenido por TEM ( $D_{TEM}$ ), lo cual sugiere, que cada nanopartícula está formada por una sola cristalita.

La capacidad de un Microscopio de Fuerza Atómica de caracterizar objetos a nanoescala, lo convierte en una herramienta muy útil para la determinación del tamaño medio y la distribución de tamaños de partículas. La Figura 2(b) muestra una imagen de AFM de las nanopartículas en estudio. Las imágenes de AFM de partículas nanométricas depositadas sobre una superficie plana son complejas. Los pequeños tamaños son difíciles de leer con precisión directamente de la imagen, ya que el ancho y en cierta medida la altura, son ambas funciones de una mezcla no lineal de la forma de la sonda de medición en la imagen [28]. Este efecto no deseado dificulta la observación de detalles finos de la superficie de la muestra [6]. Por lo tanto, en este estudio la evaluación del tamaño de partícula se mide a través de la altura respecto al plano de la mica utilizada, para disminuir la contribución del efecto citado previamente.

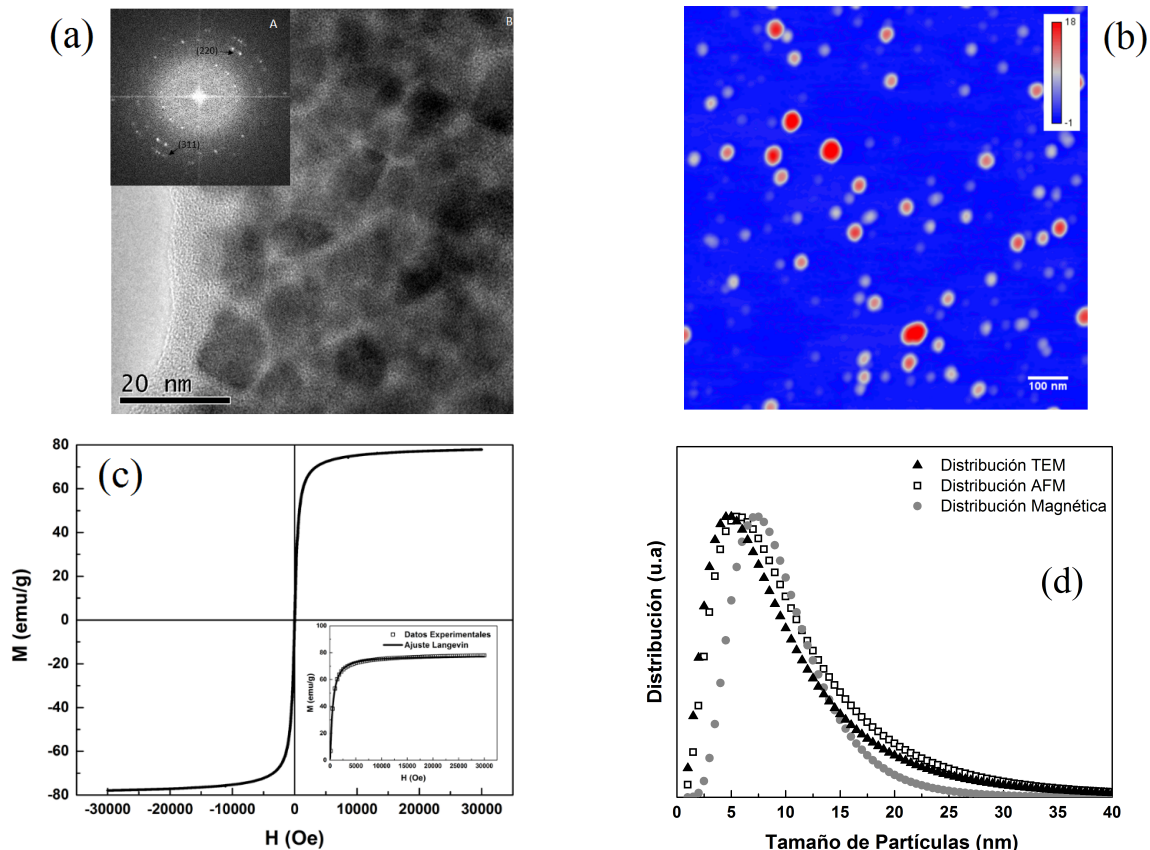


Figura 2. (a) A (esquina izquierda superior): Patrón de difracción de electrones de la magnetita, y B (esquina derecha): imagen TEM de las nanopartículas de magnetita recubiertas con ácido oleico. (b) Imagen AFM de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico. (c) Comportamiento superparamagnético de las nanopartículas y curva de ajuste con la ecuación 2. (d) Distribución log-normal correspondiente a los ajustes realizados a las mediciones magnéticas, TEM y AFM.

Las imágenes experimentales de AFM muestran formas esféricas o cuasi- esféricas de las nanopartículas, con un diámetro medio de  $D_{AFM} = 10.30$  nm. En la Figura 2(d) se muestra la distribución de tamaños de partículas obtenida del ajuste realizado a los datos experimentales de AFM, utilizando una función de distribución log-normal (ecuación 1). El tamaño medio de partícula ( $D_{AFM}$ ), la desviación estándar y la desviación estándar aritmética se reportan en la Tabla 1. La diferencia entre  $D_{TEM}$  y  $D_{AFM}$ , es debido al procedimiento utilizado en cada una de las técnicas. En TEM se observan imágenes aumentadas de los tamaños de partículas en la pantalla fluorescente, mientras que en AFM se sobreestima la altura real de las nanopartículas, producto a la distancia entre la punta y la superficie real de las nanopartículas, debido a la capa de ácido oleico [28]. De modo que en este caso, por AFM es detectado el tamaño de las nanopartículas más la capa de ácido oleico que las recubre.

### III.2. Diámetro magnético de nanopartícula

Diversas técnicas son utilizadas comúnmente en la literatura para estimar la distribución de tamaño magnético de partículas [13, 29]. En nuestro caso se utilizó la Magnetometría de Muestra Vibrante. Si consideramos un conjunto de nanopartículas no interactuantes, con una distribución de tamaños y una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización, entonces la respuesta magnética del sistema puede estar descrita por la ecuación de Langevin con una función de distribución [26]. Según este modelo, la respuesta magnética del sistema ante la aplicación de un campo magnético externo está descrita por la ecuación [7, 8]:

$$M(H, T) = M_s \int_0^{\infty} \left[ \coth\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) - \frac{k_b T}{\mu H} \right] PDF(D) dD \quad (2)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $H$  es el campo magnético aplicado,  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $\mu = M_s V$  es el momento magnético de cada partícula y  $V$  es el volumen magnético de cada partícula considerando que las mismas son esféricas.

La Figura 2(c) muestra el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas a temperatura ambiente. La magnetización del sistema se calculó dividiendo el momento magnético obtenido experimentalmente, entre la masa de magnetita presente en la muestra. La masa de magnetita fue calculada a través de las mediciones experimentales de Espectroscopía Óptica de Emisión con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES). El sistema presenta altos valores de magnetización de saturación ( $M_s = 78$  emu/g), bajos valores de campo coercitivo ( $H_c = 21$  Oe) y de magnetización remanente ( $M_r = 2.2$  emu/g). La curva inicial de magnetización con campo magnético aplicado fue ajustada con el modelo de Langevin considerando una función de distribución log-normal (Figura 2c). La función de distribución correspondiente a los parámetros obtenidos mediante este ajuste, es representada en la Figura 2d. El

diámetro magnético medio ( $D_{mag}$ ) calculado por este método (Tabla 1), es inferior al determinado por la microscopía electrónica de transmisión (DTEM), lo cual se debe a una capa no magnética que se forma en la superficie de la nanopartícula, que en este caso es aproximadamente 3.5 Å. El sistema estudiado presenta una interacción entre las partículas, aunque los núcleos de magnetita están separadas por una capa de ácido oleico. Estas interacciones pueden perturbar, en pequeña medida, la curva de Langevin y provocar una magnetización asociada a partículas más grandes [30, 31]. Generalmente, se manifiesta este efecto en la zona de campos magnéticos intermedia entre (1.5 – 2.5 kOe) [32]. En nuestro caso este comportamiento no ha sido observado.

### III.3. Constante de Anisotropía y Temperatura de Bloqueo

El tamaño de partícula influye en la temperatura de bloqueo de estos materiales que es uno de sus parámetros característicos. Por encima de la temperatura de bloqueo las nanopartículas se encuentran en un estado superparamagnético y por debajo de esta en estado ferromagnético. Cada nanopartícula presenta una temperatura de bloqueo, lo cual implica que el sistema presenta una distribución de temperaturas de bloqueo [13]. La temperatura media y la función de distribución de temperaturas de bloqueo son determinadas a través de las mediciones experimentales de ZFC [18, 33] (Figura 3).

La curva de ZFC es sensible a la distribución de energías de activación ( $25k_B T_B$ ), que puede ser fácilmente calculada considerando un sistema de partículas no interactuantes [34]. Para una partícula de volumen  $V$ , magnetización  $M$  y bajo un campo magnético pequeño  $H$ , la magnetización puede ser expresada como  $M = M_s^2 VH/3k_B T$  en estado superparamagnético ( $T > T_B$ ) y como  $M = M_s^2 H/3K_A$  cuando las nanopartículas se encuentran bloqueadas ( $T < T_B$ ).  $T$  es la temperatura del sistema,  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $K_A$  es la constante de anisotropía [34].

Si se utiliza la relación ( $K_A V = 25k_B T$ ), la magnetización total del sistema de partículas no interactuantes con una distribución de temperaturas de bloqueo es [35]:

$$M_{ZFC} = \frac{M_s^2 H}{3K_a} \left[ 25 \int_0^{T_B} \frac{T_B}{T} PDF(T_B) dT_B + \int_{T_B}^{\infty} PDF(T_B) dT_B \right] \quad (3)$$

El primer término en esta ecuación describe la contribución de las partículas en estado superparamagnético y el segundo término describe la contribución de las partículas en estado bloqueado.

La Figura 3 muestra las curvas de FC-ZFC y el ajuste realizado a los datos experimentales de la curva ZFC, de donde se

obtuvo que  $K_A = 4.74 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ ,  $\langle T_B \rangle = 118 \text{ K}$  y  $\sigma_{T_B} = 1.60$ .

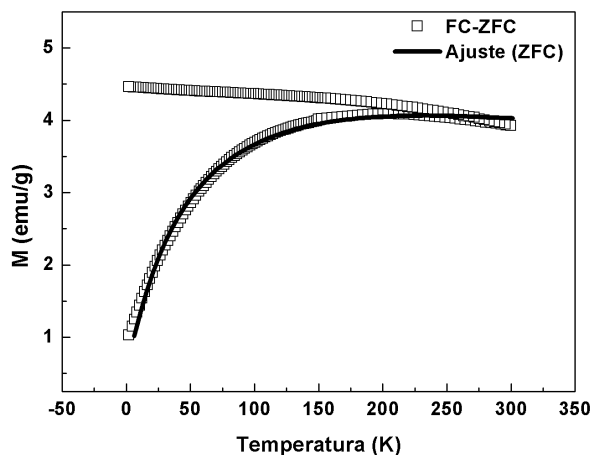


Figura 3. Curvas de FC-ZFC. La línea sólida corresponde al ajuste realizado a los datos experimentales de ZFC con la ecuación 3.

Como se puede observar en la Figura 3, este modelo describe correctamente el comportamiento del sistema. No obstante la saturación de la curva de FC a bajas temperaturas, por debajo de  $\langle T_B \rangle$ , indica que existe interacción entre los núcleos de magnetita. Por otra parte, el valor calculado para  $K_A$  está acorde con los valores reportados en la literatura para nanopartículas de magnetita [?, 34]. Estas nanopartículas pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas.

#### IV. CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas de magnetita de forma satisfactoria. El tamaño medio de cristalita calculado por DRX y el tamaño medio de nanopartícula obtenido por TEM son muy similares. La diferencia entre  $D_{TEM}$  y  $D_{AFM}$  se debe a que en las mediciones de TEM se midió el núcleo de las nanopartículas, mientras que en AFM se detecta el tamaño de las nanopartículas más la capa de ácido oleico que las recubre.

El diámetro magnético estimado a través de la ecuación de Langevin es inferior a las dimensiones geométricas. El ajuste realizado a la curva de ZFC es adecuado y el valor del parámetro  $K_A$  está en correspondencia con el reportado en la literatura. La saturación de la curva de FC a temperaturas inferiores a  $\langle T_B \rangle$  sugiere que existe una interacción entre las nanopartículas. Esta interacción no influye notablemente en el ajuste de la curva de histéresis inicial.

#### V. AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran agradecer al ICTP por el soporte financiero de la RED Latinoamericana de Materiales Ferroelectricos (NET-43). También quisieran agradecer al CINVESTAV, Unidad Querétaro, por la infraestructura facilitada. El Dr. Osmany García y el Dr. Francisco Calderón agradecen al CONACYT por el financiamiento de los proyectos 262041 y 262126, respectivamente. Yilian

Fernández, agradece al Dr. Diego Muraca de UNICAMPS por las mediciones magnéticas a bajas temperaturas y a la Sociedad Mexicana de Física por el soporte financiero en el "Programa México, Centroamérica y el Caribe".

#### REFERENCES

- [1] M. Colombo, S. Carregal-Romero, M. F. Casula, L. Gutierrez, M. P. Morales, I. B. Bohm, J. T. Heverhagen, D. Prospero y W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4306–4334, (2012).
- [2] J. S Weinstein, C. G Varallyay, E. Dosa, S. Gahramanov, B. Hamilton, W. D Rooney, L. L Muldoon y E. A Neuwelt, *J. of Cerebral Blood Flow & Metab.*, 30, 15–35, (2010).
- [3] K. W. Powers, S. C. Brown, V. B. Krishna, S. C. Wasdo, B. M. Moudgil y S. M. Roberts, *Toxicol. Sci.*, 90, 296–303, (2006).
- [4] V. V. Mody, A. Singh y B. Wesley, *Eur. J. Nanomed*, 11, 5, (2013).
- [5] Y. González-Alfaro, P. Aranda, F. M. Fernandes, B. Wicklein, M. Darder y E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, 23, 5224, (2011).
- [6] A. Kumar Gupta y M. Gupta, *Biomaterials*, 26, 3995, (2005).
- [7] S. Sundar, R. Mariappan y S. Piraman, *Powder Tech*, 266, 321, (2014).
- [8] *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, (London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004).
- [9] A. Ruiz, Y. Hernández, C. Cabal, E. González, S. Veintemillas-Verdaguer, E. Martínez y M. P. Morales, *Nanoscale*, 23, 11400, (2013).
- [10] F. H Chen, Q. Gao y J. Z Ni, *Nanotechnology*, 19, 165103 (9p), (2008).
- [11] D. Chicea, E. Indrea Y C. M. Cretu, *J. of Optoe. and Adv. Mat.*, 14, 460, (2012).
- [12] S. J. Iyengar, M. Joy, C. Kumar Ghosh, S. Dey, R. K. Kotnala y S. Ghosh, *RSC Adv*, 4, 64919, (2014).
- [13] M. Knobel, L. Socolovsky y J. Vargas, *Rev. Mexicana de Física*, 50, 8, (2004).
- [14] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet y V. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 062503, (2009).
- [15] S. Ayyappan, G. Panneerselvam, M. P. Antony, N. V. Rama Rao, N. Thirumurugan, A. Bharathi y J. Philip, *J. of Appl. Phys.*, 109, 084303, (2011).
- [16] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda y Y. González-Alfaro. Spanish Patent 201030333, 2010; PCT ES2011/070145, (2011).
- [17] N. Habibi, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 131, 55, (2014).
- [18] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G. M. Colonna, A. Guagliardi y N. Masciocchi, *Chem. Mater*, 25, 4820–4827, (2013).
- [19] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bgin-Colin, J. M. Grenche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legar, P. Bernhardt, C. Leuvrey y G. Rogez, *Chem. Mater.*, 18, 4399, (2006).