

Capítulo 3 Espectroscopia Raman de Nanopartículas de Ferritas de Cobalto

Chapter 3 Cobalt Ferrite Nanoparticles Raman Spectroscopy

MARTÍNEZ-VARGAS, Sergio†*, PATIÑO-CARACHURE, Cristóbal y FLORES-GIL, Aarón

Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

ID 1^{er} Autor: *Sergio, Martínez-Vargas* / **ORC ID:** 0000-0003-4605-0557, **CVU CONACYT ID:** 100782

ID 1^{er} Coautor: *Cristóbal, Patiño-Carachure* / **ORC ID:** 000-0002-1436-1259, **CVU CONACYT ID:** 226327

ID 2^{do} Coautor: *Aaron, Flores-Gil* / **ORC ID:** 0000-0002-2302-2056, **CVU CONACYT ID:** 121166

DOI: 10.35429/H.2021.16.19.26

S. Martínez, C. Patiño y A. Flores

*smartinez@pampano.unacar.mx

S. Figueroa (AA.). Aplicaciones Láser en la Ingeniería. Handbooks-TI-©ECORFAN-Mexico, 2021.

Resumen

En el presente trabajo se realiza una revisión de los estudios más relevantes sobre el análisis espectroscópico Raman de nanopartículas de ferritas de cobalto, en específico, CoFe_2O_4 . Los estudios reportados en la literatura científica revelan la importancia de su estructura y de sus propiedades magnéticas. Durante las últimas décadas se ha estudiado intensamente su caracterización por espectroscopia Raman para conocer más acerca de sus propiedades, debido a la extensa variedad de sus aplicaciones posibles (en la remoción de contaminantes, en agentes de contraste para resonancia magnética, en sistemas de administración de fármacos, en dispositivos magneto-ópticos, en magnetohipertermia, en espintrónica, entre otras). Se ha encontrado que la variación de su tamaño nanométrico, así como su dispersión de tamaño, su morfología, su grado de cristalinidad y su integración en la formación de derivados híbridos es capaz de influir sensiblemente en sus propiedades físicas y químicas. Todas estas variaciones son logradas utilizando diferentes métodos de síntesis. Se ha visto que los estudios espectroscopicos Raman forman una parte fundamental e imprescindible en la caracterización estructural de estas nano-ferritas; los cuales siguen siendo de gran interés para los científicos, que continúan realizando estos análisis, ya que siguen encontrando nuevas señales en esta región espectral Raman, que revelan la simetría de los modos vibracionales que no se habían reportado en el pasado.

Espectroscopía Raman, Nanopartículas de CoFe_2O_4 , Estructura Cristalina, Simetría de los Modos Vibracionales

Abstract

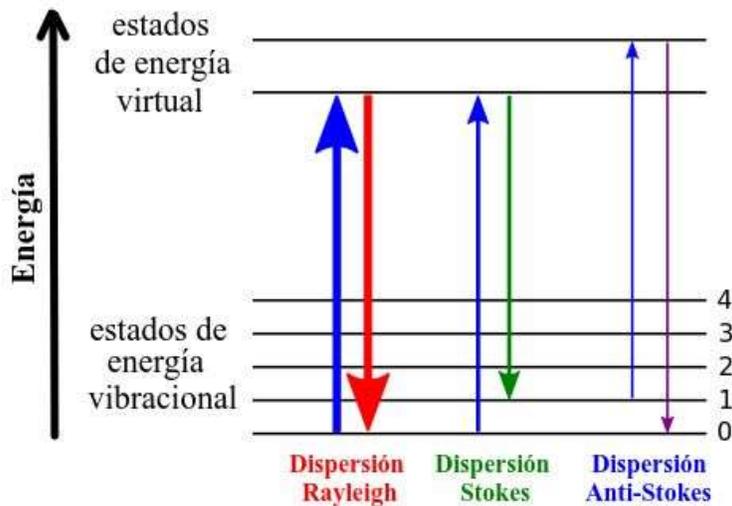
In the present work, a review of the most relevant studies on the Raman spectroscopic analysis of cobalt ferrite nanoparticles, specifically, CoFe_2O_4 , is carried out. The studies reported in the scientific literature reveal the importance of its structure and its magnetic properties. During the last decades its characterization by Raman spectroscopy has been intensively studied to learn more about its properties, due to the wide variety of possible applications (in the removal of contaminants, in contrast agents for magnetic resonance, in administration systems of drugs, in magneto-optical devices, in magnetohyperthermia, in spintronics, among others). It has been found that the variation of its nanometric size, as well as its size dispersion, its morphology, its degree of crystallinity and its integration in the formation of hybrid derivatives is capable of significantly influencing its physical and chemical properties. All these variations are achieved using different synthesis methods. It has been seen that Raman spectroscopic studies form a fundamental and essential part in the structural characterization of these nano-ferrites; which continue to be of great interest to scientists, who continue to carry out these analyzes, as they continue to find new signals in this Raman spectral region, which reveal the symmetry of the vibrational modes that had not been reported in the past.

Raman spectroscopy, CoFe_2O_4 Nanoparticles, Crystal structure, Symmetry of Vibrational Modes.

1. Introducción

La espectroscopía Raman es una técnica de análisis químico no destructivo que se basa en un proceso de dispersión de la luz provocado al interactuar con los enlaces químicos dentro de un material. Es usada para detectar estados vibratorios, rotacionales y de otro tipo en un sistema molecular, que proporciona información detallada sobre la estructura química, fase y polimorfía, cristalinidad e interacciones moleculares, capaz de sondear la composición química de los materiales. Existen tres tipos de dispersión Raman (Fig. 1), el primero es el de Rayleigh, un proceso de dispersión elástica en el que un fotón rebota en una molécula y emerge con la misma energía con la que entró, el cual se conoce como. Aproximadamente, de un millón de fotones Rayleigh dispersos por una molécula, solo un fotón se dispersa en la región del espectro Raman. El segundo tipo es la dispersión de Stokes, dispersión inelástica de los fotones incidentes que promueven al sistema desde un estado energético basal a un “estado virtual” y transfieren algo de energía finita al sistema, a medida que el sistema desciende a un estado vibratorio de mayor energía que la del estado fundamental. El tercer tipo es la dispersión anti-Stokes, el sistema pierde energía al salir de un estado vibratorio excitado antes de regresar a un estado vibratorio de menor energía que el estado fundamental (Testa-Anta, M., Ramos-Docampo, M. A., Comesaña-Hermo, M., Rivas-Murias, B., & Salgueiriño, V., 2019).

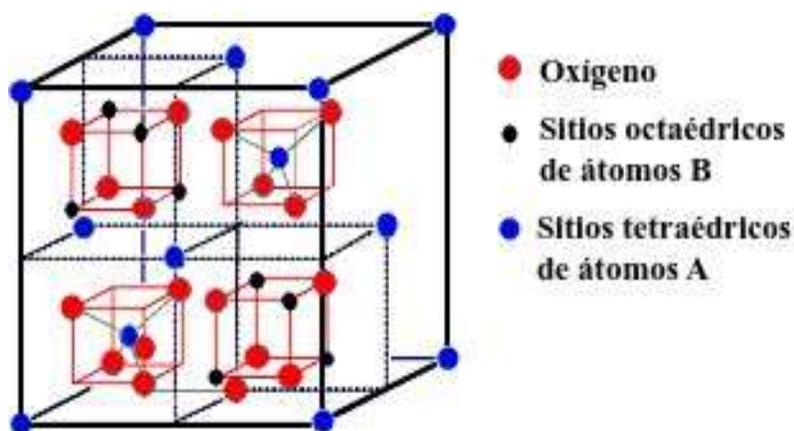
Figura 1 Diagrama de los niveles de energía de los estados involucrados en los espectros Raman



La espectroscopia Raman es una técnica utilizada ampliamente para la identificación de materiales y su aplicación a las ferritas con estructuras de espinelas es extremadamente prometedora. Puede permitir distinguir la especie de espinela de los patrones espectrales característicos (“huella dactilar”), sin ninguna información preliminar sobre la composición y el origen estructural de las características individuales. Por tales razones, la espectroscopia Raman se ha utilizado para la investigación de especies de espinela en ciencia de materiales, patrimonio cultural, mineralogía, geología y gemología y juega un papel importante también en astromineralogía para la caracterización de materiales mineralógicos y orgánicos durante la futura exploración de Marte (D’Ippolito, V., Andreozzi, G. B., Bersani, D., & Lottici, P. P., 2015).

La estructura cubica de la espinela normal posee iones divalentes A^{2+} posicionados en 8 sitios tetraédricos y iones trivalentes B^{3+} posicionados en 16 sitios octaédricos. En tanto que la espinela inversa posee 8 iones A^{2+} en sitios octaédricos y los iones B^{3+} en 8 sitios tetraédricos y 8 sitios octaédricos (Fig. 2).

Figura 2 Estructura cristalina de la espinela AB_2O_4



Las ferritas poseen una estructura cristalina tipo espinela de óxido compleja con un núcleo cúbico centrado en las caras y una fórmula unitaria de MFe_2O_4 . Esta se puede formar a partir de la combinación de un catión trivalente (Fe^{3+}) y otro catión metálico divalente, como un catión metálico de transición o de transición interna ($M = Mn, Mg, Co, Ni, Zn$). Con diferencias tanto en la naturaleza química como en el estado de oxidación, así como en la energía de estabilización, estos cationes pueden organizarse de acuerdo a dos sitios cristalográficos diferentes (sitios tetraédricos y sitios octaédricos) situados entre los cationes y los iones de oxígeno circundantes. Más específicamente, una unidad de MFe_2O_4 consta de 32 átomos de oxígeno estrechamente empaquetados con 64 sitios tetraédricos divalentes y 32 sitios octaédricos trivalentes; en particular, para mantener un estado electrónicamente equilibrado entre los aniones de la estructura, M^{2+} y Fe^{3+} suelen ocupar 8 sitios tetraédricos y 16 octaédricos, respectivamente.

Además, según las posiciones de estos cationes, se puede clasificar una estructura de ferrita en 3 grupos: normal, inversa y mixta. De hecho, la ocupación del sitio depende principalmente de la contribución electrostática a la energía de la red cristalina, los radios catiónicos, las cargas catiónicas y los efectos del campo cristalino. En una estructura típica de ferrita, los cationes M^{2+} se encuentran en sitios tetraédricos, mientras que los cationes Fe^{3+} se encuentran en sitios octaédricos, por ejemplo en $ZnFe_2O_4$, que es similar a algunas otras estructuras cristalinas de espinela como $CoAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ y Mn_3O_4 . Para la estructura de espinela inversa, los cationes Fe^{3+} se distribuyen equitativamente entre los sitios tetraédricos y octaédricos, mientras que los cationes M^{2+} solo ocupan sitios octaédricos, por ejemplo en $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, Fe_3O_4 , entre otras. En una estructura de espinela mixta, los cationes M^{2+} y Fe^{3+} ocupan aleatoriamente ambos sitios, como en $MgFe_2O_4$ y $MnFe_2O_4$ (Pham, T. N., Huy, T. Q., & Le, A. T., 2020).

La estructura de la espinela pertenece al grupo espacial cúbico $Fd3m$ ($n^\circ 227$), el cual se encuentra representada por una simetría O_h ⁷, que se compone de un conjunto de diferentes especies y operaciones de simetría que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1 Caracteres del grupo de puntos O_h a diferentes especies de simetría y operaciones de simetría para la estructura de espinela (Atkins, P. W., Child, M. S., & Phillips, C. S. G., 1970)

$O_h (m3m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	(h = 48)
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	R_x, R_y, R_z
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	xy, xz, yz
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Fuente. Elaboración Propia

La ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) tiene propiedades físicas y mecánicas especiales que conducen a amplias aplicaciones como por ejemplo, en nanomedicina. Es un material magnético duro con una temperatura de Curie alta T_C ($520^\circ C$), la alta coercitividad de aproximadamente 4.3 kOe a temperatura ambiente para el dominio único de tamaño de 40 nm, la magnetización de saturación moderada de aproximadamente 80 emu / g a temperatura ambiente, alta constante de anisotropía ($2.65 \times 10^6 - 5.1 \times 10^6$ ergio cm^{-3}) y alta magnetostrictiva (-225×10^{-6}). Además, muestra una excelente estabilidad química, dureza mecánica, resistencia al desgaste, facilidad de síntesis y aislamiento eléctrico. Las propiedades mencionadas anteriormente hacen que el cobalto ferrita uno de los candidatos más prometedores para aplicaciones médicas, incluida la administración magnética de fármacos, hipertermia por radiofrecuencia, imágenes por resonancia magnética (IRM) y diagnósticos médicos (Amiri, S., & Shokrollahi, H., 2013).

El $CoFe_2O_4$ pertenece a una familia de ferritas de tipo espinela AB_2O_4 donde A representa al metal divalente (Co), los sitios A están ocupados por iones Fe^{3+} y los sitios B están ocupados por iones Co^{2+} y Fe^{3+} . Esta estructura de espinela se denomina tipo inverso, representada como $(Co_xFe_{1-x}) [Co_{1-x}Fe_{1+x}] O_4$, donde x depende del tratamiento térmico y las condiciones de preparación. Dado que la interacción de super-intercambio $Fe_A^{3+} - Fe_B^{3+}$ es normalmente diferente de la interacción $Co_A^{2+} - Fe_B^{3+}$, la variación de la distribución de cationes en los sitios A y B en la espinela depende de la longitud del enlace y conduce a las diferentes propiedades magnéticas de estos óxidos, incluso aunque la composición química del compuesto siga siendo la misma. La variación de la longitud de enlace afecta las propiedades magnéticas como la magnetización de saturación y el punto de Curie. La magnetización de saturación es el resultado de la suma de los espines no apareados de cationes. La interacción negativa o la fuerza de intercambio entre los momentos de dos iones metálicos en diferentes sitios depende de la distancia entre estos iones y el ión de oxígeno que los une. La interacción es mayor cuando el ángulo es de 180° y las distancias interatómicas son las más cortas (Amiri, S., & Shokrollahi, H., 2013).

El CoFe_2O_4 es uno de los materiales más importantes pertenecientes al grupo de la espinela inversa que se ha estudiado ampliamente, debido a sus interesantes propiedades magnéticas con alta coercitividad y magnetización moderada. Junto con estas propiedades, su estabilidad física y química hacen que las nanopartículas de CoFe_2O_4 sean apropiadas para aplicarse en medios de grabación magnéticos, en cintas de audio y video y discos de grabación digital de alta densidad. Debido a sus fascinantes propiedades físicas e importancia tecnológica, se han llevado a cabo una serie de estudios sobre nanomateriales de CoFe_2O_4 preparados mediante diferentes métodos de síntesis. Sin embargo, el método sol-gel proporciona nanopartículas de CoFe_2O_4 homogéneas con una descomposición controlada de precursores, y es una forma simple y rápida de sintetizar nanopartículas que apunta a productos de alta calidad a bajo costo (Amaliya, A. P., Anand, S., & Pauline, S., 2016)

La caracterización de nanopartículas magnéticas como las ferritas es importante, por ello se ha demostrado que la espectroscopia Raman es una extraordinaria herramienta para la ordenación de sitios de corto alcance de los cationes en ferritas de tipo espinela para obtener información a nivel molecular. Donde la espectroscopia Raman, es un método que no requiere una preparación sofisticada para analizar muestras. Además, es una herramienta potente y sensible para el análisis de películas delgadas y polvos. Esta técnica es útil para comprender la microestructura en nanomateriales, la transición de la estructura, la distorsión de la red, la carga y la retícula de los acoplamientos de celosía, la distribución del catión local y la disposición magnética.

La distribución de cationes en las espinelas y su efecto sobre los espectros Raman han sido bien documentados en la literatura. Debido al intercambio de cationes entre los sitios tetraédricos y octaédricos, los espectros Raman de ciertas espinelas se complican. Para comprender completamente el sistema de ferrita, es necesario tener información sobre el historial de tratamiento de la muestra. Los estudios sobre aluminatos de níquel y magnesio han señalado el uso de la espectroscopia Raman y han demostrado la sensibilidad de esta técnica para comprender la naturaleza del trastorno catiónico debido al tratamiento térmico de las muestras.

2. Espectroscopia Raman de Nanopartículas de Ferritas de Cobalto

Los espectros Raman de ferritas de cobalto han revelado un mayor número de bandas de fonones de lo esperado para la estructura de espinela cúbica. Su dependencia de la polarización puede explicarse por un ordenamiento de corto alcance de los cationes divalentes en los sitios octaédricos que inducen una disminución de la simetría (Ivanov, V. G., Abrashev, M. V., Iliev, M. N., Gospodinov, M. M., Meen, J., & Aroyo, M. I., 2010). Las investigaciones Raman realizadas en las matrices ordenadas de submicrones han mostrado la preservación de la distribución de cationes en los sitios tetragonales y octaédricos, así como en las películas epitaxiales correspondientes. La función dieléctrica de películas de ferrita se ha determinado en el intervalo de energía de 0.73 a 5 eV. Se ha utilizado un modelo de banda prohibida (GAP) para analizar los bordes de absorción y se han determinado las energías de la primera transición óptica directa e indirecta para ferritas de cobalto y níquel. Se encontró que ambos materiales tienen una banda prohibida indirecta, con valores de 1,65 eV y 1,42 eV para ferrita de níquel y ferrita de cobalto, respectivamente (Himcinschi, et al, 2013).

La distribución de cationes en la espinela también se ha analizado usando espectroscopía Raman. Ha sido posible determinar la redistribución de cationes que ocurre en la fase de alta temperatura usando espectroscopía Raman. Se ha observado que intensidad relativa entre los dos modos vibracionales a 695 y 624 cm^{-1} disminuyó con la reducción del parámetro de inversión de CoFe_2O_4 . Al aumentar la potencia del láser para la adquisición de espectros Raman se presentó un cambio en la distribución catiónica de la ferrita. En un estudio donde los espectros Raman de CoFe_2O_4 fueron obtenidos bajo diferentes potencias del láser de 0.5 a 25 mW, donde se varió la potencia del láser para ver el efecto de la temperatura de la superficie en los espectros Raman.

Observándose el desplazamiento a la zona del infrarrojo en el modo fonón y el cambio en la intensidad relativa entre los dos modos de vibración $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$. Con el aumento de la potencia del láser o de la temperatura de la superficie, la distribución de cationes se logró estabilizar más hacia una configuración normal. Se ha comparado la variación del cambio de la región del Raman con el tamaño de la partícula y se ha analizado la ecuación del modelo de polarización de enlace con $A = 104 \text{ cm}^{-1}$ y $\gamma = 0.8$ como constantes.

El modo vibratorio de $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$ en los espectros Raman con diferentes tamaños de partículas ha mostrado claramente que la redistribución de cationes cambia con el tamaño de partícula. Demostrando así, la presencia de la distribución de cationes en las espinelas y su dependencia del tamaño y la temperatura (Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Velmurugan, S., & Narasimhan, S. V., 2011). Al comparar los análisis Raman realizados en magnetita ($FeFe_2O_4$, Fe_3O_4 o $FeO \cdot Fe_2O_3$), llevando a cabo un análisis de simetría y una asignación de los modos de fonones de la magnetita, basados en la estructura de la espinela inversa, en condiciones ambientales, el espectro no polarizado de la magnetita ha mostrado cuatro de las cinco bandas de fonones pronosticadas teóricamente a 668, 538, 306 y 193 cm^{-1} . Los experimentos polarizados en un monocristal orientado han proporcionado una nueva interpretación del espectro Raman con la siguiente asignación para las simetrías de los modos vibracionales observados: A_{1g} para 668 cm^{-1} , E_g para 306 cm^{-1} y T_{2g} para 538, 193 y 450–490 cm^{-1} (Shebanova, O. N., & Lazor, P., 2003).

El análisis de la teoría de grupos también han predicho la distribución de los modos de los fonones ópticos en el espectro Raman de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$: $5T_{1u} + A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$; en el cual, los modos $5T_{1u}$ son activos en la región del espectro infrarrojo y cinco modos ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) son activos en la región del espectro Raman, debidos al movimiento de los iones oxígeno O^{2-} y de los sitios A y B en la estructura de la espinela. El modo A_{1g} ha descrito el estiramiento simétrico del anión oxígeno, el modo E_g se ha asignado al doblamiento simétrico del anión oxígeno y el modo T_{2g} al estiramiento asimétrico del anión oxígeno con respecto a los cationes tetraédricos y octaédricos en las señales han sido observadas en ~ 198 , ~ 297 , ~ 461 , ~ 558 , ~ 604 y 680 cm^{-1} . Se ha encontrado un pequeño cambio en los modos de la región Raman al aumentar la temperatura de recocido durante su preparación de $CoFe_2O_4$, debido al aumento del tamaño de partícula y la redistribución de los cationes en muestras recocidas de la ferrita de tipo espinela. La redistribución de los cationes se atribuyó a las intensidades relativas de los modos $A_{1g}(1)$ y $A_{1g}(2)$, (Yadav, R. S., et al, 2017). Las asignaciones Raman de los modos de vibración fonética a temperatura ambiente de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ obtenidas, usando Bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), hexametilentetramina (HMT) y polietilenglicol (PEG) como tensoactivos, han revelado estructuras cúbicas de tipo espinela, en los que se han observado tres modos activos en la región del espectro Raman como E_g , $T_{1g}(1)$ y $A_{1g}(1)$ a ~ 280 , ~ 535 y ~ 673 cm^{-1} respectivamente. Y Cuatro modos activos Raman como E_g , $T_{1g}(1)$, $T_{1g}(2)$ y $A_{1g}(1)$; y en ~ 285 , ~ 465 , ~ 570 y ~ 675 cm^{-1} respectivamente. Estas bandas han sido equiparables con los modos de vibración de los fonones reportados para las nanopartículas de $CoFe_2O_4$, que poseen una estructura de espinela inversa con un típico comportamiento ferrimagnético a temperatura ambiente; que ha permitido comprobar que posee el mismo modo de vibración de intensidad $A_{1g}(1)$. Estos resultados observados han revelado que los tensoactivos (CTAB, HMT y PEG) utilizados en la técnica de procesamiento no modificó la estructura inversa del sistema de la ferrita (Rani, B. J., Ravina, M., Saravanakumar, B., Ravi, G., Ganesh, V., Ravichandran, S., & Yuvakkumar, R., 2018).

En otro estudio, el modo activo Raman de las nanopartículas de $CoFe_2O_4$ ha revelado la presencia de cuatro picos en 472, 568, 615 y 682 cm^{-1} , los cuales fueron asignados a los modos vibracionales $T_{1g}(2)$, $T_{1g}(1)$, $A_{1g}(2)$ y $A_{1g}(1)$ respectivamente. Dado que los métodos de preparación influyen en la estequiometría de los iones oxígeno, fueron observados cambios en el enlace con el ion oxígeno. Las intensidades de todos los modos de A_{1g} observados aumentaron y el ensanchamiento disminuyó al aumentar el tamaño de partícula, debido a la temperatura de recocido. La asignación del modo de vibración Raman a la frecuencia más alta (por encima de 600 cm^{-1}) ocasionado por el movimiento de los iones oxígeno en los sitios tetraédricos, a vibraciones de frecuencia más bajas (472 cm^{-1}), las cuales se debieron al movimiento de los iones oxígeno en los sitios octaédricos. La banda más intensa en 682 cm^{-1} fue asignada a la simetría A_{1g} en los sitios tetraédricos, y la banda en 472 cm^{-1} ha resultado ser característica de la simetría $T_{1g}(2)$ (sitios octaédricos) (Kumar, Y., & Shirage, P. M., 2017).

Por otra parte, es bien sabido que la estructura cúbica de la espinela inversa de nanopartículas de $CoFe_2O_4$, que pertenece al grupo espacial O_h^7 ($Fd3m$), puede generar hasta 39 modos normales: $\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u}$, donde 5 modos ópticos son activos en la región del Raman $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$ y 4 son activos en la región del espectro de infrarrojo, cuya simetría es $4F_{1u}$. En un estudio donde se analizó el efecto de la sustitución de iones Fe^{3+} por tres elementos del grupo lantánido (Dy, La y Gd) se observaron cuatro picos (299, 465, 615 y 684 cm^{-1}), cuyos modos de baja frecuencia a 465 cm^{-1} fue posible asignarlas a las vibraciones de la sub-red octaédrica y al modo del fonón de alta energía a 684 cm^{-1} formado a partir de vibraciones de la sub-red tetraédrica (Dascalu, G., Pompilian, G., Chazallon, B., Nica, V., Caltun, O. F., Gurlui, S., & Focsa, C., 2013).

En otro estudio las bandas en 1325 y 1135 cm^{-1} se fueron asignadas a los modos A_{1g} y T_{2g} de segundo orden. Las bandas en 692 y 615 cm^{-1} se debieron al estiramiento simétrico A_{1g} (modo de vibración tetraédrica) de los átomos de oxígeno con respecto a los iones Fe y Co. Los modos T_{2g} (estiramiento asimétrico y flexión) se asignaron a bandas en 553 y 473 cm^{-1} , y el modo T_{2g} en 183 cm^{-1} fue asignado a un movimiento de traslación de todo el tetraedro. La banda a 297 cm^{-1} fue asignada a la flexión simétrica E_g de Fe(Co)-O (Bartůněk, V., Sedmidubský, D., Huber, Š., Švecová, M., Ulbrich, P., & Jankovský, O., 2018).

Finalmente, en un estudio propio, también fueron reportados los cambios en la intensidad y el desplazamiento del centro del pico espectral en los modos $A_{1g}(2)$ y $A_{1g}(1)$ que demostraron la presencia de las vibraciones de estiramiento de los enlaces Fe-O y Co-O en los sitios tetraédricos, que permitieron ser asociados a los cambios en el tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 (Flores-Gil, A., Benavides, O., Martínez-Vargas, S., May De La Cruz, L., & Patiño-Carachure, C., 2020).

Conclusiones

En este trabajo se realizó una breve revisión de los estudios espectroscópicos Raman más relevantes reportados en las últimas décadas de las nanopartículas de ferritas de cobalto, en especial CoFe_2O_4 . El cual reveló que aun con el paso de los años, sigue siendo de gran interés por los científicos el análisis espectral en la región Raman para tratar de comprender más el comportamiento vibracional, simétrico y estructural de este fascinante nanomaterial en distintas condiciones experimentales; en virtud de que las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de CoFe_2O_4 (que son prometedoras para ser usadas en diversas aplicaciones) dependen principalmente de su tamaño de partícula, su dispersión de su tamaño, así como de su morfología, entre otras características, que son controladas al usar distintos métodos de preparación. Por lo que es de esperarse que en el futuro continúen reportándose más estudios de estos interesantes análisis de espectroscopia Raman de diversas nanopartículas de ferritas de cobalto, que permitirán a los científicos comprender más a fondo su comportamiento estructural (en cuanto a sus modos de vibración y su simetría) que están estrechamente relacionadas con sus propiedades físicas y químicas.

Referencias

- Amaliya, A. P., Anand, S., & Pauline, S. (2016). CTAB assisted synthesis of cobalt ferrite nanoparticles and its characterizations. *Journal of Nanoscience and Technology*, 186-188.
- Amiri, S., & Shokrollahi, H. (2013). The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*, 33(1), 1-8.
- Atkins, P. W., Child, M. S., & Phillips, C. S. G. (1970). *Tables for group theory* (Vol. 6, No. 2). Oxford: Oxford University Press.
- Bartůněk, V., Sedmidubský, D., Huber, Š., Švecová, M., Ulbrich, P., & Jankovský, O. (2018). Synthesis and properties of nanosized stoichiometric cobalt ferrite spinel. *Materials*, 11(7), 1241.
- Chandramohan, P., Srinivasan, M. P., Velmurugan, S., & Narasimhan, S. V. (2011). Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1), 89-96.
- D'Ippolito, V., Andreozzi, G. B., Bersani, D., & Lottici, P. P. (2015). Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(12), 1255-1264.
- Dascalu, G., Pompilian, G., Chazallon, B., Nica, V., Caltun, O. F., Gurlui, S., & Focsa, C. (2013). Rare earth doped cobalt ferrite thin films deposited by PLD. *Applied Physics A*, 110(4), 915-922.
- Flores-Gil, A., Benavides, O., Martínez-Vargas, S., May De La Cruz, L., & Patiño-Carachure, C. (2020). Synthesis and Characterization of Cobalt Ferrite $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Int. J. Metall. Met. Phys.*, 5, 47.

- Himcinschi, C., Vrejoiu, I., Salvan, G., Fronk, M., Talkenberger, A., Zahn, D. R., ... & Kortus, J. (2013). Optical and magneto-optical study of nickel and cobalt ferrite epitaxial thin films and submicron structures. *Journal of Applied Physics*, 113(8), 084101.
- Ivanov, V. G., Abrashev, M. V., Iliev, M. N., Gospodinov, M. M., Meen, J., & Aroyo, M. I. (2010). Short-range B-site ordering in the inverse spinel ferrite NiFe_2O_4 . *Physical Review B*, 82(2), 024104.
- Kumar, Y., & Shirage, P. M. (2017). Highest coercivity and considerable saturation magnetization of CoFe_2O_4 nanoparticles with tunable band gap prepared by thermal decomposition approach. *Journal of Materials Science*, 52(9), 4840-4851.
- Pham, T. N., Huy, T. Q., & Le, A. T. (2020). Spinel ferrite (AFe_2O_4)-based heterostructured designs for lithium-ion battery, environmental monitoring, and biomedical applications. *RSC Advances*, 10(52), 31622-31661.
- Rani, B. J., Ravina, M., Saravanakumar, B., Ravi, G., Ganesh, V., Ravichandran, S., & Yuvakkumar, R. (2018). Ferrimagnetism in cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 14, 84-91.
- Shebanova, O. N., & Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430.
- Testa-Anta, M., Ramos-Docampo, M. A., Comesaña-Hermo, M., Rivas-Murias, B., & Salgueiriño, V. (2019). Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications. *Nanoscale Advances*, 1(6), 2086-2103.
- Yadav, R. S., Kuřitka, I., Vilcakova, J., Havlica, J., Masilko, J., Kalina, L., ... & Hajdúchová, M. (2017). Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 045002.