



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“SÍNTESIS DE PARTÍCULAS MAGNÉTICO-LUMINISCENTES POR EL MÉTODO DE SPRAY PIRÓLISIS”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
ING. NORMA LIZETTE MICHEL GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:
DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

COMITÉ TUTOR:
DRA. NINA BOGDANCHIKOVA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA
DR. EVER ARENAS BERUMEN
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

RESUMEN de la tesis de **Norma Lizette Michel García** presentada como requisito parcial para la obtención de grado de **MAESTRO EN CIENCIAS** en **CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**. Ensenada, Baja California, México. Agosto 2014

SÍNTESIS DE PARTÍCULAS MAGNÉTICO-LUMINISCENTES POR EL MÉTODO DE SPRAY PIRÓLISIS

El principal objetivo de este trabajo consistió en el diseño y la optimización del método de spray pirólisis para la síntesis de partículas luminiscentes y compósitos magnético-luminiscentes con morfología esférica.

Se sinterizaron polvos luminiscentes de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ variando la concentración de la solución precursora, el porcentaje de dopaje de Eu^{3+} , la temperatura de síntesis y el flujo del gas portador. Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) muestran que la mayor intensidad de emisión se encuentra en las muestras dopadas con el 10% de Eu y sinterizadas a una temperatura de 900°C con un flujo de 2 L min⁻¹, en las cuales se observa un pico máximo de emisión en 612 nm y de excitación en 265 nm. Con microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) se observa que las partículas obtenidas presentan la morfología esférica deseada, superficies regulares y muy poca aglomeración de partículas. La técnica de difracción de rayos X (XRD) fue utilizada para determinar la estructura cristalina cúbica del material.

Posteriormente, se realizó la síntesis de composites constituidos por una parte luminiscente de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y una magnética de $\alpha-Fe_2O_3$, los cuales también fueron caracterizados por las técnicas antes mencionadas, además de la técnica de magnetometría SQUID. Los composites de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$ emiten en la región del color rojo del espectro ($\lambda_{em}= 612$ nm) al ser excitados con luz ultravioleta y presentan propiedades magnéticas visibles macroscópicamente al ser expuestos a un campo magnético. Los resultados de PL muestran que a menor concentración de $\alpha-Fe_2O_3$ la emisión es más intensa.

Palabras clave: Óxidos luminiscentes, Partículas magnético-luminiscentes, Spray pirólisis.

ABSTRACT of the thesis presented by **Norma Lizette Michel García** as partial requirement to obtain the **MASTER IN SCIENCE** degree in **MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING**. Ensenada, Baja California, Mexico. August 2014

SYNTHESIS OF MAGNETIC-LUMINESCENT PARTICLES BY SPRAY PYROLYSIS

The present work consisted in the design and optimization of the spray pyrolysis method for the synthesis of luminescent particles and magnetic-luminescent composites with spherical morphology.

Luminescent $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors were synthesized changing the reaction parameters such as concentration of the precursor solution, Eu^{3+} doping concentration, reaction temperature, and carrier gas flow rate. Photoluminescence (PL) measurements show maximum emission intensity in the samples prepared using Eu^{3+} doping concentration of 10%, temperature of 900°C and flow rate of 2 L min^{-1} . The strongest emission and excitation peaks are located at wavelengths of 612 nm and 265 nm, respectively. Transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM, respectively) images show the expected spherical morphology of the particles, smooth surfaces, and a very low particle agglomeration. X-ray diffraction (XRD) technique was used to determine the cubic crystal structure of the particles.

Afterwards, magnetic-luminescent composites were synthesized using $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ as the luminescent component and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in different concentrations to add magnetic properties to the particle. The $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ composites were also characterized by the techniques mentioned above and SQUID magnetometry. The particles show red emission ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$) when subjected to ultraviolet light and visible magnetic properties when subjected to a magnetic field. PL spectra show that emission intensity increases as $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concentration decreases.

Key words: Luminescent oxides, Magnetic-luminescent particles, Spray pyrolysis.

CONTENIDO

	Página
Capítulo I	
INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. Objetivo general.....	4
I.2. Objetivos específicos.....	4
 Capítulo II	
ANTECEDENTES.....	5
II.1. Nanopartículas magnéticas.....	5
II.1.1. Propiedades magnéticas.....	7
II.1.2. Lazo de histéresis.....	9
II.1.3. Tipos de respuesta magnética.....	11
II.1.3.1. Superparamagnetismo.....	13
II.1.4. Aplicaciones	15
II.1.5. Métodos de síntesis	19
III.2. Nanopartículas luminiscentes.....	19
III.2.1. Luminiscencia.....	20
III.2.1.1. Centros de luminiscencia.....	23
III.2.1.2. Diagrama de coordenadas configuracionales.....	23
III.2.2. Nanopartículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	26

III.2.3. Aplicaciones.....	27
III.2.4. Métodos de síntesis.....	28
III.3. Materiales magnético-luminiscentes.....	28
III.3.1. Aplicaciones.....	29
III.3.2. Métodos de síntesis.....	30

Capítulo III

METODOLOGÍA.....	31
III.1. Método de spray pirolisis.....	31
III.1.1. Preparación de las partículas.....	32
III.2. Procedimiento y equipo.....	34
III.2.1. Horno tubular.....	35
III.2.2. Nebulizador ultrasónico.....	35
III.2.3. Gas portador.....	38
III.2.4. Zona de colección.....	39
III.3. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	39
III.4. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$	41
III.5. Técnicas de caracterización.....	43
III.5.1. Difracción de rayos X (XRD).....	43
III.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
III.5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
III.5.3.1 Preparación de la muestra por desgastamiento iónico.....	50

III.5.4. Fotoluminiscencia (PL).....	52
III.5.5. Magnetometría SQUID.....	53
 Capítulo IV	
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
IV.1. Caracterización de los polvos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$	55
IV.2. Caracterización de las partículas de Fe_3O_4	75
IV.3. Caracterización de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$	79
 Capítulo V	
CONCLUSIONES.....	91
LITERATURA CITADA.....	94
APÉNDICE I	100
APÉNDICE II.....	110

FIGURA	ÍNDICE DE FIGURAS	PÁGINA
1	Estructura tipo espinela de: (a) magnetita y (b) maghemita.	6
2	Esquema del momento magnético asociado con: (a) un electrón en órbita y (b) el espín de un electrón.	2
3	Lazo de histéresis de magnetización vs campo magnético (M-H) de un material ferromagnético.	9
4	Variación de las curvas de magnetización en función del tamaño de partícula.	10
5	Lazos de histéresis de materiales magnéticos con diferente respuesta magnética.	11
6	Diferentes respuestas de materiales magnéticos al aplicar un campo magnético externo.	13
7	Representación esquemática de la transportación de nanopartículas magnéticas a un tumor a través del flujo arterial, conducidas por un campo magnético externo. Las nanopartículas magnéticas pueden actuar como portadores de fármacos y/o agentes para tratamiento por hipertermia.	16
8	Aplicaciones biomédicas de nanopartículas magnéticas.	17
9	Espectro electromagnético.	20
10	Materiales luminiscentes en donde: (a) la excitación y la emisión ocurren en el ión activador, (b) la red anfitrión absorbe la energía de excitación y la transfiere al ión activador, en donde ocurre la emisión y (c) la excitación ocurre en un ión sensibilizador, el cual transfiere la energía al ión activador, en donde ocurre la emisión.	22
11	Diagrama de coordenadas configuracionales del centro	24

	luminiscente en el estado base y excitado.	
12	Configuración de los niveles de energía del ión Eu^{3+} .	26
13	Partes del sistema de spray pirólisis.	34
14	Sistema de spray pirólisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM.	35
15	Funcionamiento de un nebulizador ultrasónico.	37
16	Nebulizador ultrasónico Sonaer [®] .	37
17	(a) Esquema del vaso de teflón que contendrá la solución precursora, observándose, en la parte de abajo, el nebulizador. (b) Montaje del nebulizador sobre el vaso de aluminio.	38
18	Entrada de N_2 al sistema de spray pirólisis.	39
19	Diagrama del sistema de spray pirólisis en funcionamiento.	40
20	Diagrama del proceso de formación de la partícula en el método de spray pirólisis.	42
21	Diagrama de las posibilidades de formación de las partículas magnético-luminiscentes.	42
22	Construcción de la ley de Bragg a partir de una familia de planos cristalinos.	44
23	Diagrama esquemático de la posición de los elementos básicos de un difractómetro de rayos X.	45
24	Diagrama esquemático de los componentes principales del SEM.	46
25	Dibujo esquemático de un haz de electrones de barrido que incide sobre una muestra sólida, en donde se muestran las	47

	diferentes señales que son generadas.	
26	Esquema de la disposición de lentes en un TEM.	49
27	Estructura inicial del <i>sandwich</i> para desgastamiento iónico de la muestra.	51
28	Uso del <i>tripod</i> para pulir la muestra.	51
29	Formación de la cuña.	51
30	Esquema del arreglo óptico interno de un espectrofotómetro.	52
31	Dibujo esquemático del sensor SQUID.	54
32	Micrografías de SEM de partículas luminiscentes obtenidas por diferentes métodos.	55
33	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora 15 mM.	57
34	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora 50 mM.	57
35	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora 150 mM.	58
36	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora 500 mM.	58
37	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 700 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	60

38	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 750 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	60
39	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 800 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	61
40	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 850 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	61
41	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 900 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	62
42	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando una temperatura de 950 °C y flujo de 2 L min ⁻¹ .	62
43	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 1 L min ⁻¹ y temperatura de 900 °C.	64
44	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 1.5 L min ⁻¹ y temperatura de 900 °C.	64
45	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 2 L min ⁻¹ y temperatura de 900 °C.	65
46	Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 2.5 L min ⁻¹ y temperatura de 900 °C.	65
47	Resultados obtenidos por EDS de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.	66
48	Micrografías de TEM de partículas luminiscentes obtenidas por	67

	diferentes métodos.	
49	Micrografías de TEM de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.	68
50	Micrografía de TEM de alta resolución en donde se pueden apreciar los planos cristalinos de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.	69
51	(a) Micrografía obtenida por TEM de una partícula de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ (b) patrón de difracción de electrones de la partícula.	69
52	Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ preparados a diferentes concentraciones de Eu^{3+} .	70
53	Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ preparados a diferente temperatura.	72
54	Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ preparados a diferente flujo.	72
55	Resultados de XRD del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido a temperatura de 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C y 950 °C; utilizando flujo constante de 2 L min^{-1} .	73
56	Resultados de XRD del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido a flujo de 1 L min^{-1} , 1.5 L min^{-1} , 2 L min^{-1} y 2.5 L min^{-1} ; utilizando temperatura constante de 900 °C.	74
57	Micrografía de SEM de las nanopartículas superparamagnéticas comerciales de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.) utilizadas en la síntesis de compositos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$.	75
58	Resultados obtenidos por EDS de las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.), en donde se muestra la composición química de las mismas.	76
59	Micrografías obtenida por TEM de las nanopartículas superparamagnéticas comerciales de Fe_3O_4 utilizadas en la síntesis de partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$.	77

60	(a) Micrografía obtenida por TEM de un grupo de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (SkySpring Nanomaterials, Inc) y (b) patrón de difracción de electrones del mismo grupo de nanopartículas.	77
61	Resultados de XRD de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ (SkySpring Nanomaterials, Inc.): (a) sin tratamiento térmico y (b) después de ser sometidas a un tratamiento térmico a 900 °C por 30 min, en donde se observa un cambio de fase cristalina a α- Fe ₂ O ₃ .	78
62	Micrografías de SEM de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ Eu ₃ obtenidas por spray pirólisis.	79
63	Resultados obtenidos por EDS de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ .	80
64	Micrografías obtenidas por TEM de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ .	81
65	(a) Micrografía obtenida por TEM electrones de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ y (b) patrón de difracción de las partículas.	81
66	Micrografías de STEM de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ desgastadas iónicamente.	82
67	Micrografías obtenidas por STEM, con diferente tipo de contraste, de una partícula magnético-luminiscente de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ .	83
68	Micrografías obtenidas por STEM en donde se observa (a) un grupo de partículas magnético-luminiscentes de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ O ₃ desgastadas iónicamente, y (b) el acercamiento al borde de una de ellas.	84
69	Micrografías de alta definición obtenidas por STEM de las partículas de Gd ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @Fe ₂ Eu ₃ en donde se muestra la distancia interplanar de los planos señalados.	85

70	Micrografía obtenida por STEM de una partícula de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastada iónicamente.	85
71	Micrografía obtenida por STEM del acercamiento de la partícula mostrada en la Figura 69, con su respectivo mapeo de los elementos Fe y Gd en la zona marcada.	86
72	Resultados obtenidos por EDS de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.	87
73	Espectros de excitación (izquierda) y emisión (derecha) de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones de Fe_2O_3 . A la derecha se observa la emisión del material bajo la excitación de luz ultravioleta.	88
74	Curva de magnetización a 2 K de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.	89
75	Resultados de XRD de las nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.	90

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México por su apoyo académico y administrativo.

A mi asesor, el Dr. Gustavo Alonso Hirata Flores por su invaluable amistad, paciencia, dedicación, guía y su valiosa ayuda en la realización de este trabajo.

A mi comité tutor, conformado por la Dra. Nina Bogdanchikova y el Dr. Ever Arenas Berúmen, al Dr. Oscar Edel Contreras López, al Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez y al Dr. José Romo Herrera por sus valiosas observaciones, recomendaciones y apoyo brindado a lo largo de la realización de este trabajo.

A los miembros de mi jurado evaluador, conformado por la Dra. Dora Luz Flores Gutiérrez, el Dr. Leonel Susano Cota Araiza, el Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez y el Dr. Javier Camacho González por su dedicación, guía y valiosas recomendaciones para este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo económico brindado a través de la beca de maestría, beca mixta y del proyecto No.100555.

A la Dirección General Asuntos del Personal Académico-UNAM DGAPA por la beca de maestría del proyecto PAPIIT No.109913-3, y el apoyo recibido en el proyecto No.114010-3.

Al apoyo técnico del personal del CNyN-UNAM: Eloisa Aparicio, Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Pedro Casillas, Enrique Medina, Alejandro Tizado, Juan Peralta y Margot Saenz.

A mis compañeros y amigos, los cuales han estado conmigo durante cada etapa de este trabajo, brindándome su apoyo incondicional. Especialmente a Jaime y Ernesto por su invaluable amistad y apoyo. A mis amigos del CNyN: Mitchel, Enrique, Sandra, Margarita, Felipe, Oscar, Martín, Miguel, Karla, Isabel, David, Efrain, Lore, Anita, Gabriel, Yocu, Marichuy, Juanita, Nuyeli, Dalia, Amanda, Mario, Rolando, Ernesto, Lorena, Franklin, Flor, Luz, Noé, Duilio, Aldo, Jassiel, Luis, Pedro y Ricardo, y a los buenos amigos que uno va haciendo en el camino: Santos, Samuel, Sergio, Dulce, Anaid y Brenda. A todos ellos, muchas gracias por tan buenos momentos, de esos que uno siempre llevará consigo.

A mi familia por su apoyo incondicional.

Y finalmente a Chris, por esa motivación para seguir adelante que sólo él sabe transmitir.

“Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas.”

Marie Curie

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo de las ciencias aplicadas que tiene como objetivo la creación y la manipulación de materiales, dispositivos y sistemas a través del control de la materia a escala nanométrica, esto es, a nivel atómico y molecular [Varandan *et al*, 2008]. Debido a que la nanotecnología tiene una amplia gama de aplicaciones la colaboración de distintas áreas de la ciencia es necesaria, esto la convierte en un área multidisciplinaria que involucra tanto a la química, física, ciencia de materiales, biología, medicina e ingeniería.

Actualmente la nanotecnología ofrece una gran cantidad de posibilidades dentro del campo de la biomedicina, ya que la escala nanométrica es la ideal para la interacción molecular, por lo tanto se ha puesto gran empeño en la investigación de nuevas aplicaciones biomédicas que involucren el uso de materiales nanoestructurados [Kim *et al*, 2008]. La aplicación de la nanotecnología en el área médica es conocida como “nanomedicina” [Lee *et al*, 2011].

Las partículas de tamaño ultrafino o nanopartículas son especialmente de interés, debido a que el comportamiento químico y físico es diferente al presentado por el mismo material a mayor escala [Okuyama y Lenggoro, 2003; Battle *et al.*, 2011]. Particularmente, los materiales magnéticos a escala nanométrica representan una de las aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología actual [Corr *et al*, 2008, Berry y Curtis, 2003]. Los tipos más comunes de óxido de hierro utilizado en aplicaciones magnéticas son la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [Varandan *et al*, 2008,

Peng *et al*, 2012, Dave y Gao, 2009, Tartaj *et al*, 2004, Berry y Curtis, 2003], las cuales han sido consideradas como los candidatos ideales para aplicaciones biológicas debido a que no presentan toxicidad, son biocompatibles, tienen excelentes propiedades magnéticas [Varandan *et al*, 2008, Peng *et al*, 2012, Dave y Gao, 2009, Berry y Curtis, 2003] y, además, presentan la posibilidad de funcionalizar o modificar su superficie [Lee *et al*, 2011]. Los materiales que presentan propiedades magnéticas superiores, como el cobalto o el níquel, son tóxicos, por lo tanto son de poco interés para su uso en nanomedicina [Tartaj *et al*, 2003].

Si las nanopartículas magnéticas son inyectadas dentro del cuerpo humano, estas pueden ser dirigidas al sitio de interés por medio de la aplicación de campos magnéticos externos, de ésta manera las nanopartículas actuarían como medio de transporte de fármacos. Además, las nanopartículas magnéticas son capaces de generar calor al ser sometidas a campos magnéticos de corriente alterna, lo cual abre posibilidades en el tratamiento de cáncer por hipertermia y como pueden ser funcionalizadas con una gran variedad de moléculas diferentes, las nanopartículas pueden tener una gran variedad de aplicaciones [Corr *et al*, 2008].

Por el otro lado, las nanopartículas compuestas de óxidos dopados con lantánidos son de especial interés dentro de la nanomedicina gracias a sus propiedades luminiscentes, ya que pueden servir como bioetiquetadores al ser funcionalizados con moléculas que permitan la selección específica de células para después ser detectados por fluorescencia.

Gracias a que el conjunto de dos o más propiedades en un mismo material abre la posibilidad de una gran gama de nuevas aplicaciones, los nanomateriales multifuncionales se han vuelto un campo de estudio muy atractivo [Lin *et al*, 2006].

Además de su tamaño fino, el cual los hace ideales para el etiquetamiento de biomoléculas o para su transporte dentro del cuerpo humano, el gran potencial de las nanopartículas recae en la habilidad de reunir dos o más propiedades que se complementen una a otra en un mismo objeto [Bridot *et al*, 2007].

Los materiales a escala nanométrica que presentan tanto propiedades magnéticas como luminiscentes tienen un gran potencial en una amplia gama de aplicaciones biomédicas, como medio de contraste para imágenes por resonancia magnética (MRI) e imagen multimodal, transporte y liberación de fármacos, selección y etiquetamiento celular [Lin *et al*, 2006], como separador y como medio de diagnóstico y terapia simultánea [Kim *et al*, 2008].

Como podemos ver, tanto las nanopartículas luminiscentes, como las magnéticas, han jugado un papel importante en el área de la nanotecnología. Sólo falta observar la gran cantidad de posibles aplicaciones para materiales luminiscentes y materiales magnéticos para entender la trascendencia que implica el poder combinar estas dos propiedades en un nuevo nanocomposito, el cual puede actuar como una herramienta multi-etiquetadora y multi-funcional, ya que puede ser detectada por fluorescencia y manipulada por un campo magnético externo. Se espera que la combinación de estas dos propiedades en un nanocomposito ofrezca nuevas posibilidades de aplicación en las áreas de nanotecnología, nanomedicina y biotecnología [Corr *et al*, 2008].

Sin embargo, aún es necesaria la investigación de métodos de síntesis que permitan la incorporación de ambos materiales en una misma partícula, y por lo tanto, de ambas propiedades. Además, como se mencionó anteriormente, el tamaño y la morfología de la partícula es de gran importancia, especialmente para aplicaciones biomédicas, por esta razón, la selección del método de síntesis es crucial.

Uno de los métodos que pueden ser utilizados para la producción de partículas multifuncionales es el método de spray pirólisis. En este método se forman partículas sólidas a partir de finas gotas que contienen los precursores necesarios para formar el material deseado. Las gotas son llevadas al interior del horno por un flujo de gas, en donde se produce la formación de las partículas. Cada gota formará una sola partícula, por lo tanto, es posible la incorporación de materiales con diferente composición dentro de la gota. Gracias a la naturaleza del método, las partículas finales presentarán una forma esférica, lo que es ideal para ser transportadas en el flujo sanguíneo, y el tamaño de la partícula podrá ser controlado mediante la

concentración de la solución precursora. Estas características hacen del método de spray pirólisis un método ideal para la síntesis de materiales multifuncionales.

I.1. Objetivo general

Realizar el diseño y la optimización del método de spray pirólisis para la síntesis de partículas luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y partículas magnético-luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

I.1.1. Objetivos específicos

- Diseño del sistema de spray pirólisis.
- Optimización del método de spray pirólisis para la síntesis de partículas luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, variando los siguientes parámetros: concentración de Eu^{3+} , temperatura, flujo de N_2 y concentración de la solución precursora.
- Optimización del método de spray pirólisis para la síntesis de partículas luminiscentes y magnéticas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, utilizando nanopartículas comerciales de Fe_3O_4 .
- Caracterización de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por SEM, TEM, PL y XRD.
- Caracterización de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ por SEM, TEM, STEM, PL, XRD y magnetometría SQUID.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

II.1. Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas son materiales sólidos que responden magnéticamente al ser excitadas por un campo magnético externo y pueden presentarse en forma de nanopartículas aisladas o agregados de nanopartículas. En el campo de la nanomedicina, los nanomateriales magnéticos están entre los materiales más prometedores para diagnóstico clínico y aplicaciones terapéuticas [Varandan *et al*, 2008].

Las nanopartículas magnéticas basadas en óxidos de hierro, como la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son miembros de la familia de las ferritas. Los óxidos ferromagnéticos existen sólo como compuestos iónicos, los cuales consisten en arreglos de iones de hierro cargados positivamente y iones de oxígeno cargados negativamente. Las ferritas forman una estructura tipo espinela basada en un empaquetamiento cúbico compacto de los iones de oxígeno [Corr *et al*, 2008].

En la estructura cristalina de la magnetita, los átomos de Fe presentan dos estados de oxidación diferentes (Fe^{2+} y Fe^{3+}) localizados en 1/8 de los sitios tetraédricos (8 de 64 posibles, para el Fe^{3+}) y 1/2 de los sitios octaédricos (16 de 32 posibles, distribuidos equivalentemente entre el Fe^{2+} y el Fe^{3+}) [Cornell y Schwertmann, 2003]. Este arreglo de átomos causa una transferencia de electrones entre los diferentes iones en un vector estructurado. Este vector genera el campo magnético.

En el caso de la maghemita, cuya estructura también está constituida por átomos de O y Fe, todos los átomos del Fe tienen el mismo estado de oxidación (Fe^{3+}). Para compensar el exceso de cargas positivas en la estructura, se crean vacancias catiónicas para ocupar algunos sitios octaédricos. Como resultado, los cationes ocupan 1/8 de los sitios tetraédricos posibles (8 de 64 posibles), así como el 41.6% de sitios octaédricos. EL 8.6% de los sitios octaédricos restantes están ocupados por vacancias.

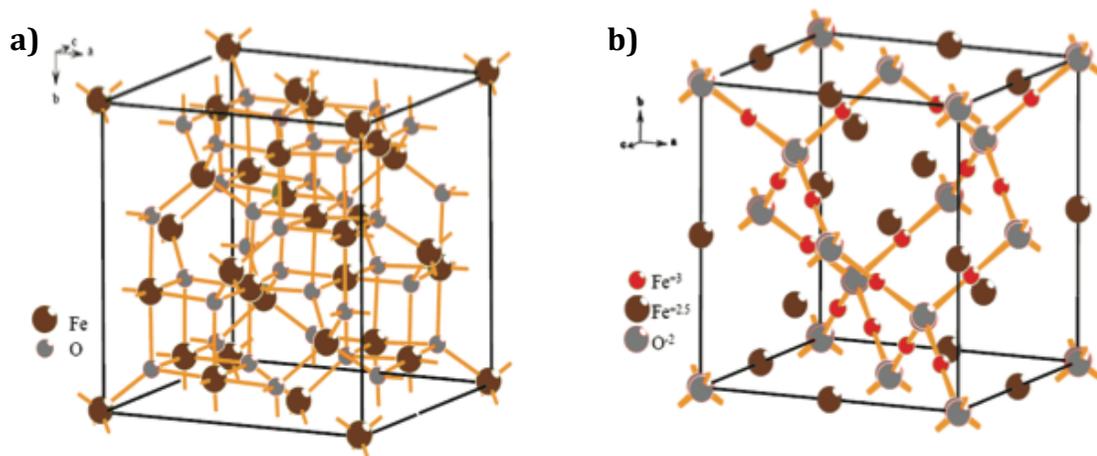


Figura 1. Estructura tipo espinela de: (a) magnetita y (b) maghemita [Gómez, 2009].

La hematita es la fase más estable del óxido de hierro en condiciones ambientales. Presenta una estructura cristalina romboédrica de tipo corindón. La estructura cristalina de la hematita está formada por un empaquetamiento compacto de átomos de O, en donde los átomos de Fe^{3+} ocupan 2/3 de los sitios octaédricos. En este material, los momentos magnéticos no se cancelan completamente, ya que existe un pequeño momento magnético en la dirección del plano basal. Este fenómeno es llamado magnetismo parasítico. Sin embargo, cuando las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ alcanzan el tamaño crítico para pasar de la región del multidominio magnético al monodominio se presenta el fenómeno de superparamagnetismo [Raming *et al*, 2002; Varandan *et al*, 2008].

II.1.1. Propiedades magnéticas

Los momentos de un electrón dentro del átomo se originan de dos fuentes. Una está relacionada con el movimiento alrededor del núcleo, siendo básicamente un movimiento de carga, lo que puede ser considerado como una pequeña corriente que genera un pequeño campo magnético con un momento a lo largo del eje de rotación. El otro momento magnético es generado por la rotación del electrón a lo largo de su propio eje, el cual puede estar en dirección paralela al campo o antiparalela a este. En resumen, cada electrón del átomo puede considerarse como un pequeño magneto con un momento magnético de espín y de orbital permanente [Coey, 2009].

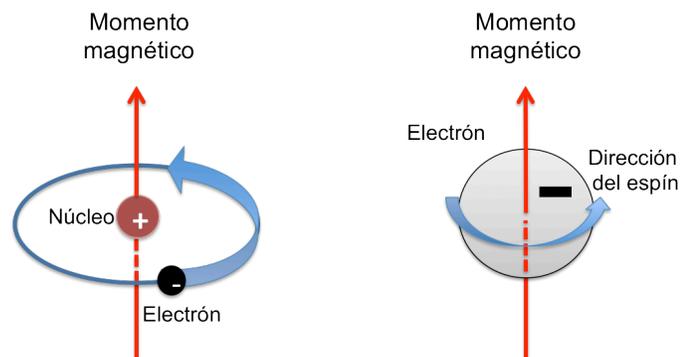


Figura 2. Esquema del momento magnético asociado con: (a) un electrón en órbita y (b) el espín de un electrón.

Cuando un campo magnético de fuerza \mathbf{H} es aplicado al material magnético, los momentos individuales atómicos del material contribuyen a la inducción magnética \mathbf{B} del material:

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

en donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, y la magnetización $\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$ es el momento magnético por volumen, en donde \mathbf{m} es el momento magnético del volumen V del material.

En general, todos los materiales pueden ser considerados como materiales magnéticos, ya que todos los materiales responden magnéticamente en alguna medida. Sin embargo, normalmente se clasifican en base a su susceptibilidad

magnética volumétrica χ , la cual describe la relación entre el campo magnético \mathbf{H} y la magnetización \mathbf{M} inducida por el campo magnético en un material:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$$

En el Sistema Internacional de medidas, χ es adimensional, mientras \mathbf{M} y \mathbf{H} están expresados en Am^{-1} . La mayoría de los materiales muestra un poco de magnetismo y estos están clasificados ya sea como paramagnéticos o diamagnéticos. El valor de χ para un paramagnético esta usualmente en el rango de lo 10^{-6} a 10^{-1} , mientras que el valor de χ para los materiales diamagnéticos se encuentra regularmente en el rango de -10^{-6} a -10^{-3} . El valor negativo de los materiales diamagnéticos indica que, en esos materiales, la magnetización \mathbf{M} y el campo magnético \mathbf{H} están en direcciones opuestas. Sin embargo, algunos materiales muestran estados magnéticos ordenados, y usualmente están clasificados como ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos.

La susceptibilidad magnética de los materiales depende de la temperatura y del campo magnético aplicado \mathbf{H} . Este campo magnético da lugar a la forma sigmoideal característica de la curva \mathbf{M} - \mathbf{H} , con \mathbf{M} acercándose a un valor de saturación cuando el campo magnético es muy grande. Los lazos de histéresis son observados en materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos [Pankhurst *et al*, 2003].

La forma de las curva de histéresis está parcialmente determinada por el tamaño de partícula: en partículas grandes (en el orden de micrómetros o más) existe una estructura multidominio, lo cual conlleva a tener lazos de histéresis más estrechos ya que se necesita de campos poco intensos para hacer que las paredes de dominio se muevan; mientras que en las partículas más pequeñas, en el orden de decenas de nanómetros o menos, se puede encontrar el fenómeno de superparamagnetismo. El momento magnético total de una partícula superparamagnética es libre de presentar fluctuaciones como respuesta de la energía térmica, mientras que los momentos atómicos mantienen un estado ordenado entre ellos [Varandan *et al*, 2008].

II.1.2. Lazo de histéresis

La mayoría de las propiedades magnéticas de un material se pueden apreciar en el lazo de histéresis. Cuando un campo magnético externo es lo suficientemente intenso, todos los espines dentro del material magnético se alinean con el campo aplicado. En este estado, la magnetización del material alcanza su valor más alto, la magnetización de saturación, M_s . Cuando el campo magnético externo se vuelve más débil, los espines del material dejan de estar alineados con el campo magnético, así que el total de la magnetización del material decrece.

Para un material ferromagnético, cuando el campo magnético externo disminuye a cero, el material aún tiene un momento magnético residual, y esta magnetización, cuando el campo externo aplicado tiene valor de cero, es llamada magnetización remanente, M_r . La proporción de remanencia esta definida como la proporción de la magnetización de remanencia entre la magnetización de saturación, M_r/M_s , la cual varía desde 0 a 1. Para llevar al material de regreso a la magnetización nula, debe de ser aplicado un campo magnético en la dirección opuesta y la magnitud del campo es llamado campo coercitivo, H_c .

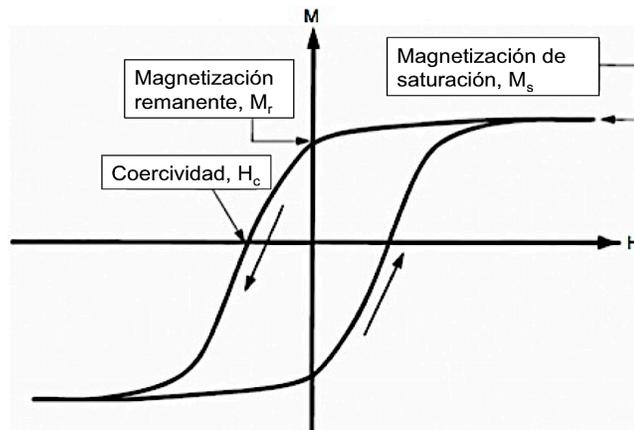


Figura 3. Lazo típico de histéresis de magnetización vs campo magnético (**M-H**) de un material ferromagnético.

La reorientación y crecimiento de dominios espontáneamente magnetizados dentro del material depende tanto de características microestructurales como vacancias,

impurezas o fronteras de grano, como de propiedades intrínsecas como la forma y tamaño de la partícula y la anisotropía magnetocristalina. En la mayoría de los casos el lazo de histéresis de un material magnético debe de ser medido experimentalmente usando, por ejemplo, un magnetómetro de vibración de muestra (VSM) o un magnetómetro de dispositivo de superconductor de interferencia cuántica (SQUID), ya que no es posible predecir como lucirá el lazo de histéresis del material, ya que cada material con propiedades diferentes tiene lazos de histéresis con formas diferentes [Varandan *et al*, 2008].

La magnetización de saturación M_s es una de las propiedades que se ven afectadas cuando el tamaño decrece hasta valores nanométricos, como se muestra en la Figura 4. Para materiales masivos el valor de M_s es constante y el máximo que se puede alcanzar para ese material. Cuando se desciende por debajo del tamaño crítico, los efectos de superficie influyen notablemente en el valor de la magnetización del material.

Estos efectos superficiales tienen que ver con la presencia de defectos y vacancias en las capas externas de las nanopartículas dando lugar a una falta de simetría y coordinación de los átomos que se encuentran en la superficie, lo que trae como consecuencia que se reduzca el acoplamiento de superintercambio espín-espín en ferritas dando lugar a una disminución de la magnetización. Dicho efecto también existe en los materiales masivos, pero la contribución de la superficie es despreciable y se hace más acentuada cuando el tamaño de la nanopartícula es menor.

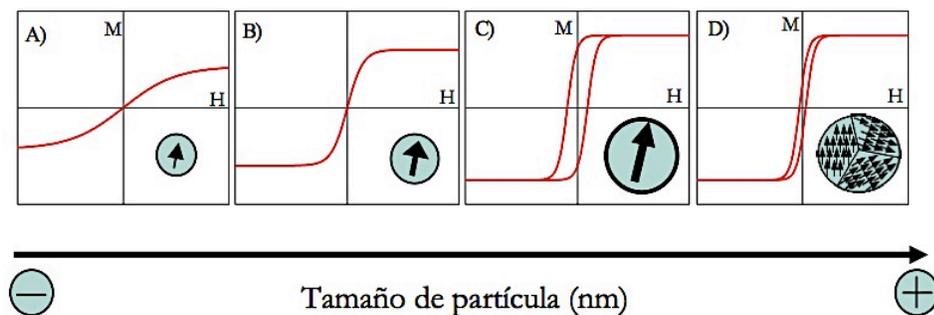


Figura 4. Variación de las curvas de magnetización en función del tamaño de partícula [Gómez, 2009].

II.1.3. Tipos de respuesta magnética

Como se mencionó anteriormente, los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a la respuesta que presentan cuando se encuentran en contacto con un campo magnético. Básicamente, las propiedades magnéticas de un propiedad dependen del número de electrones del átomo, específicamente, del número de electrones desapareados y al orbital al que pertenecen. Debido al tipo de respuesta, podemos encontrar 5 tipos básicos de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo [Tartaj *et al.*, 2005].

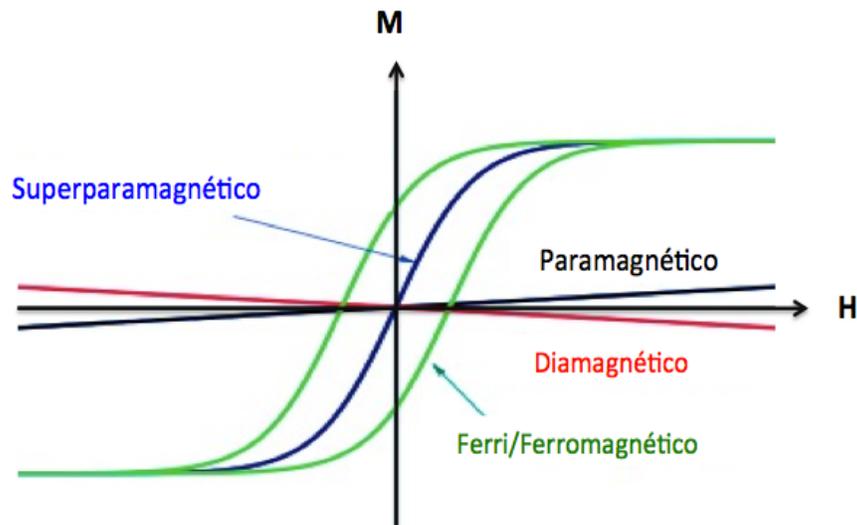


Figura 5. Lazos de histéresis de materiales magnéticos con diferente respuesta magnética [Adaptado de Gómez, 2009].

En presencia de un campo magnético externo los átomos responden oponiéndose al campo aplicado, debido a las corrientes internas que son creadas con el movimiento de los átomos en el orbital. Todos los materiales presentan este tipo de repulsión débil a los campos magnéticos, lo que se conoce como diamagnetismo. Sin embargo, el diamagnetismo es muy débil así que sí existe otro tipo de respuesta magnética del material esta última supera los efectos de la oposición de las

corrientes internas del átomo. En términos de configuración electrónica de los materiales, el diamagnetismo es observado en materiales con subcapas electrónicas llenas, en donde los momentos magnéticos están apareados y por lo tanto se cancelan entre ellos. Los materiales diamagnéticos presentan susceptibilidad negativa y por lo tanto, repelen débilmente a los campos magnéticos externos. Sin embargo, este efecto puede ser cancelado si el material muestra un momento magnético neto o si tiene un ordenamiento de sus momentos magnéticos de alto orden.

Todos los demás tipos de comportamiento magnético son observados en materiales son atribuidos, por lo menos parcialmente, a los electrones desapareados de sus orbitales atómicos, normalmente en las capas 3d o 4f de cada átomo. Los materiales cuyos momentos magnéticos están desacoplados muestran paramagnetismo, los cuales no presentan un ordenamiento de sus momentos magnéticos de alto alcance y por lo tanto presentan una susceptibilidad positiva muy baja. En este tipo de materiales, al aplicar un campo magnético externo aparecen dipolos que se alinean en la misma dirección y sentido del campo magnético. Sin embargo, al eliminar el campo magnético se mueven al azar obteniéndose un campo magnético nulo.

Los materiales ferromagnéticos tienen momentos magnéticos alineados y de igual magnitud, además, sus estructuras cristalinas permiten que existan interacciones de acoplamiento entre los momentos, lo cual ayuda a que la densidad de corriente sea mayor. Por lo tanto, la alineación de los momentos magnéticos de los materiales ferromagnéticos puede provocar que exista magnetización espontánea aún en ausencia de un campo magnético [Tartaj *et al*, 2005].

Los materiales que poseen momentos magnéticos de igual magnitud pero que están ordenados de forma antiparalela son llamados antiferromagnéticos. Esta forma de ordenamiento provoca que exista una magnetización nula en el material. Por encima de la temperatura de Neel (T_N) la energía térmica es suficiente para causar fluctuaciones al azar de los momentos magnéticos, rompiéndose su ordenamiento antiparalelo, y por lo tanto el material se comporta paramagnéticamente.

El ferrimagnetismo es una propiedad que presentan los materiales cuyos átomos o iones tienden a formar un arreglo de antiparalelo, como en el caso del antiferromagnetismo, pero en este caso los momentos magnéticos tienen magnitudes diferentes, lo que provoca que la magnetización neta del material sea diferente de cero y macroscópicamente se comporta como un material ferromagnético. Por encima de la temperatura de Neel, el material se comporta paramagnéticamente, como en el caso de los antiferromagnéticos.

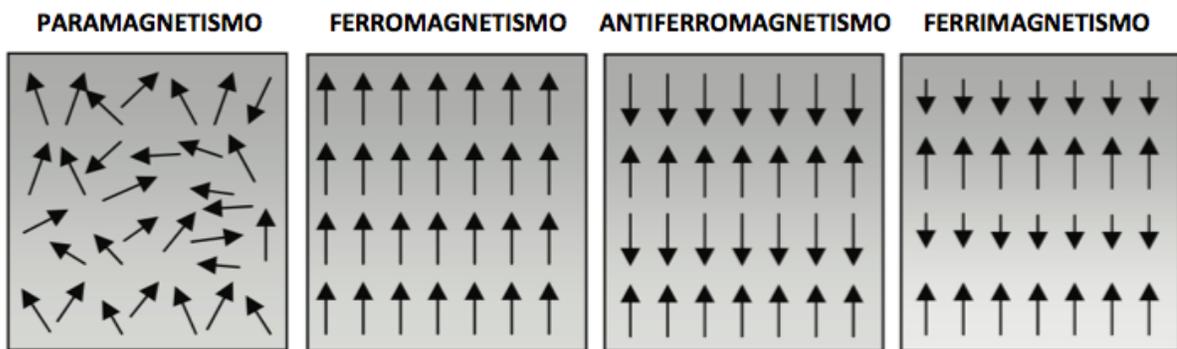


Figura 6. Diferentes respuestas de materiales magnéticos al aplicar un campo magnético externo [Adaptado de Gómez, 2009].

II.1.3.1. Superparamagnetismo

Los materiales superparamagnéticos no son intrínsecamente magnéticos pero pueden ser fácilmente magnetizados en la presencia de un campo magnético externo [Neuberger *et al*, 2005].

Existen dos puntos clave que dominan las propiedades de las nanopartículas: los efectos que se producen debido al tamaño de partícula finito y los fenómenos de superficie, los cuales dan lugar a varias características especiales. Los dos efectos de campo finito más estudiados en nanopartículas son el límite del monodominio y el límite superparamagnético. Un dominio es un grupo de espines cuyos momentos magnéticos se encuentran en la misma dirección y en el momento de magnetización actúan en conjunto. En partículas magnéticas grandes, es bien conocido que existe

una estructura multidominio, en donde las regiones de magnetización uniforme están separadas por las llamadas paredes de dominio o paredes de Bloch [Pankhurst *et al*, 2003; Varadan *et al*, 2008].

La formación de estas paredes es un proceso impulsado por el balance entre la energía magnetostática (ΔE_{MS}), la cual incrementa proporcionalmente al volumen de los materiales, y por la energía de la pared del dominio (E_{dw}), la cual incrementa proporcionalmente al área interfacial entre dominios. Si el tamaño de la muestra se reduce, existe un volumen crítico por debajo del cual se necesita de más energía para crear una pared de dominio que para soportar la energía magnetostática externa o el estado de monodominio. De esta manera, la reducción en el tamaño de un material multidominio da como resultado la formación de partículas con monodominio y por lo tanto, al fenómeno de superparamagnetismo. Este diámetro crítico se encuentra, típicamente, entre el rango de unas pocas decenas de nanómetros y varía dependiendo del material [Lu *et al*, 2007].

Frenkel y Dorman fueron los primeros en predecir que una partícula de material ferromagnético por debajo de un tamaño de partícula crítico (<15 nm para los materiales comunes) consistiría en un solo dominio magnético, por lo tanto, una partícula que se encuentra en un estado de magnetización uniforme bajo cualquier campo [Tartaj *et al*, 2003]. De esta manera cada nanopartícula se convierte en un monodominio magnético y presenta comportamiento superparamagnético cuando la temperatura está por encima de la llamada temperatura de bloqueo. Estas partículas individuales poseen un momento magnético constante muy grande y se comportan como átomos paramagnéticos gigantes que responden rápidamente a los campos magnéticos aplicados con remanencia despreciable (magnetismo residual) y coercividad (el campo requerido para llevar la magnetización a cero). Estas características hacen que las nanopartículas superparamagnéticas sean muy atractivas para una amplia gama de aplicaciones biomédicas, ya que el riesgo de formar aglomerados es despreciable a temperatura ambiente [Lu *et al*, 2007].

II.1.4. Aplicaciones

Los materiales magnéticos, tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas como sellos magnéticos en motores, dispositivos de almacenamiento, tinta magnética para cheques bancarios, lentes magnéticas, etc [Santra *et al*, 2001]. Sin embargo, una de las áreas de aplicación más prometedoras es la medicina.

El estudio de la aplicación de partículas magnéticas y campos magnéticos en medicina no es nuevo y por muchos años se han reportado estudios de los efectos de los campos magnéticos y materiales magnéticos en el cuerpo humano [Freeman *et al.*, 1960], ya que las propiedades de las partículas magnéticas siempre han sido prometedoras en este campo. Una de las características más importantes de estas partículas es que existe la posibilidad de controlar su tamaño, el cual puede variar desde unos cuantos nanómetros hasta decenas de ellos, lo cual los sitúa en dimensiones más pequeñas o comparables a los de una célula (10-100 μm), un virus (20-450 nm), una proteína (5-50 nm) o un gen (2 nm de ancho y 10-100 nm de largo) [Tartaj, 2005; Pankhurst, 2003; Varadan, 2008].

Esto significa que, gracias a su tamaño controlado, pueden “acercarse” a la entidad biológica de interés. De hecho, pueden ser recubiertos con moléculas biológicas para lograr la interacción o la unión con esta entidad biológica, obteniendo así un medio controlable que pueda ser capaz de seleccionar o direccionar el objeto de interés. Además, las nanopartículas son magnéticas, lo cual significa que pueden ser manipuladas por un campo magnético externo [Freeman *et al*, 1960; Varadan, 2008].

Esta “acción a distancia” abre la posibilidad a una gran cantidad de aplicaciones que involucren el transporte y/o la movilización de nanopartículas magnéticas o de entidades biológicas etiquetadas magnéticamente. Por lo tanto, pueden ser usadas para el transporte y liberación de “paquetes”, como un medicamento para el tratamiento del cáncer o un grupo de radionúclidos, a una región específica del cuerpo. Esta aplicación es muy importante, ya que el éxito o el fracaso del tratamiento no solo depende del medicamento utilizado, sino también de cómo éste es liberado, por ejemplo, en el caso de la quimioterapia, los agentes liberados no

actúan específicamente sobre las células malignas, lo que provoca la toxicidad en el tejido sano [Alexiou *et al*, 2000].

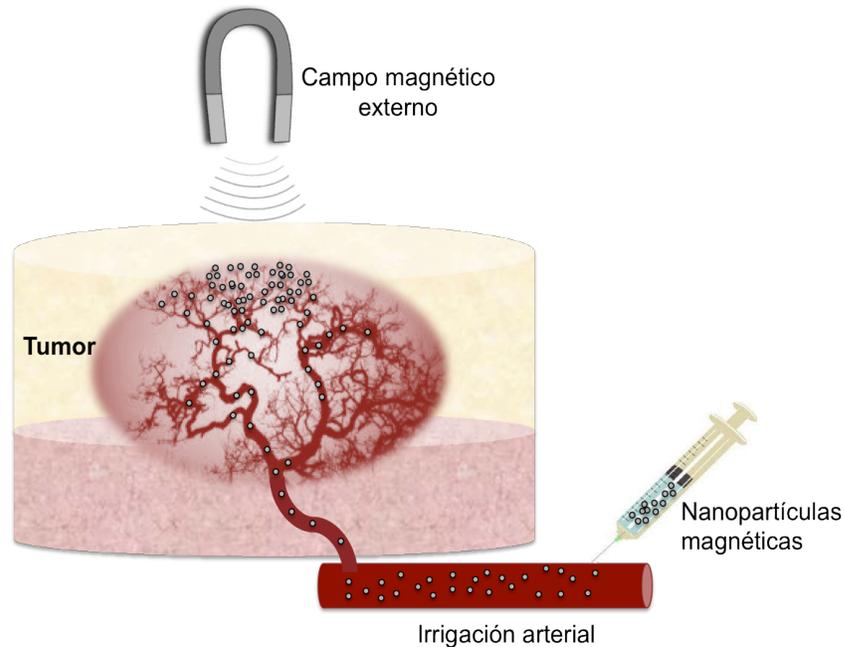


Figura 7. Representación esquemática de la transportación de nanopartículas magnéticas a un tumor a través del flujo arterial, conducidas por un campo magnético externo. Las nanopartículas magnéticas pueden actuar como portadores de fármacos y/o agentes para tratamiento por hipertermia.

También es posible lograr que las nanopartículas magnéticas respondan a un campo magnético variante en el tiempo, lo que podría resultar muy conveniente debido a la transferencia de energía que se produciría del campo de excitación a la nanopartícula. Por ejemplo, se puede lograr que la nanopartícula suba de temperatura controladamente, lo cual permite su uso en tratamientos por hipertermia [Arruebo *et al*. 2007], liberando energía térmica que resulte tóxica para el sitio deseado, como un tumor; o como agentes que ayuden a optimizar los resultados logrados por radioterapia y quimioterapia, en donde un incremento moderado de la temperatura del tejido resulta en una destrucción más efectiva de las células malignas [Varandan *et al*, 2008; Pankhurst *et al*, 2003].

Otras aplicaciones de nanopartículas magnéticas que han sido encontradas recientemente son la inmovilización y la separación por biomoléculas, como realizadores de agentes de contraste en imagenología por resonancia magnética [Arruebo *et al.* 2007; Battle *et al.*, 2011; Santra *et al.*, 2001; Nauberger *et al.*, 2005; He *et al.*, 2007], biopruebas, biosensores [Berry y Curtis; 2003; Zhou *et al.*, 2011]. Además, existen trabajos recientes de manipulación de membranas celulares con nanopartículas magnéticas [Berry y Curtis, 2003] y liberación inteligente de fármacos a través de compuertas compuestas de ADN y nanopartículas magnéticas en nanopartículas de sílice mesoporosa [Ruiz-Hernández., 2011]. Estas y muchas otras aplicaciones potenciales en biomedicina pueden ser alcanzadas gracias a las propiedades físicas especiales de las nanopartículas magnéticas [Pankhurst *et al.*, 2003].

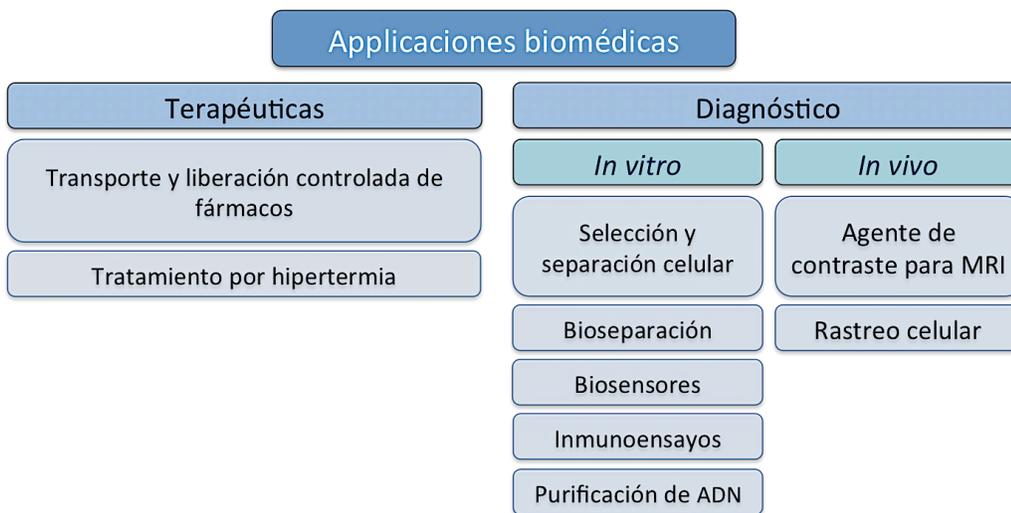


Figura 8. Aplicaciones biomédicas de nanopartículas magnéticas.

Algunas de estas propiedades físicas son: (1) superparamagnetismo, que previene aglomeraciones inducidas por la magnetización residual; (2) excelente respuesta magnética, lo cual asegura la factibilidad de la separación y transporte de entidades por medio de la aplicación de campos magnéticos externos; (3) monodispersión del tamaño, lo cual es crítico para las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas de cualquier nanopartícula, debido a que sus propiedades fundamentales son

dependientes del tamaño; (4) buena dispersión, estabilidad y biocompatibilidad, lo cual puede prevenir la endocitosis por macrófagos, y extender el tiempo de residencia en el flujo sanguíneo; (5) superficies fácilmente funcionalizables, lo cual es importante para funcionalizaciones posteriores, como el enlace de moléculas de reconocimiento o moléculas luminiscentes [Zhou *et al*, 2011]; y (6) tamaño de partícula, tan pequeño como sea posible para mejorar la difusión tisular, y para tener tiempos de sedimentación prolongados y una gran área superficial efectiva [Tartaj *et al*, 2005].

En el desarrollo y síntesis de nanopartículas magnéticas se deben de tomar en consideración tres aspectos importantes para así obtener las características antes descritas. Primeramente, las nanopartículas magnéticas deben ser cristalinas, y preferentemente, cada partícula deberá de consistir en un solo dominio. En segundo lugar, la distribución del tamaño de partícula debe de ser tan pequeño como sea posible. En tercer lugar, todas las nanopartículas magnéticas de una muestra determinada deben de tener una morfología uniforme y única. Además de las nanopartículas esféricas, las cuales son las más ampliamente utilizadas, también se utilizan nanopartículas con geometrías más complejas, como nanoantenas y nanotubos [Varadan *et al*, 2008].

Una de las principales tendencias en la investigación de nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas es el desarrollo de nanopartículas que no solo tengan propiedades magnéticas, sino que además puedan llevar acabo otra función , como luminiscencia o superficies mesoporosas, para así ampliar el campo de aplicación y el desempeño de éstas. Para lograr partículas con las características antes descritas es muy importante el método de síntesis que se utilice para la producción de éstas. Por lo tanto no sólo es importante la investigación de las aplicaciones biomédicas de las partículas, sino también, la investigación en el proceso de producción de éstas, para así lograr partículas diseñadas específicamente para estas aplicaciones.

II.1.5. Métodos de síntesis

Las nanopartículas magnéticas han sido obtenidas con una gran variedad de composiciones y fases diferentes, incluyendo el óxido de hierro, como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, metales puros, como Fe y Co, ferromagnetos tipo espinela como MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 y CoFe_2O_4 , y también algunas aleaciones como CoPt_3 y FePt . En las últimas décadas, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de la síntesis de nanopartículas magnéticas y, especialmente durante los últimos años, se han realizado muchas publicaciones que describen métodos eficientes para la obtención de partículas magnéticas con morfologías controladas, gran estabilidad y monodispersión.

Entre los métodos más utilizados para la síntesis de nanopartículas magnéticas se encuentran los métodos de coprecipitación, descomposición térmica [Tartaj *et al*, 2005; Lu *et al*, 2007], microemulsión [Varadan *et al*, 2008; Lu *et al*, 2007] y pirólisis laser [Varadan *et al*, 2008]. El método de spray pirólisis de flama ha sido utilizado para producir nanocompuestos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SiO_2 en un solo paso [Li *et al.*, 2009].

II.2. Nanopartículas luminiscentes

En los últimos años, la investigación en materiales luminiscentes se ha dirigido principalmente al estudio de materiales nanoestructurados, debido a la gran demanda que existe por métodos de síntesis novedosos y funcionales de materiales en la escala nanométrica, iniciando así, una nueva era dentro de la investigación de materiales luminiscentes [Vetrone *et al*, 2009].

Los materiales luminiscentes, comúnmente llamados fósforos (del inglés *phosphors*), generalmente están compuestos de una matriz, también llamada red anfitrión, y una pequeña cantidad de impurezas que son incorporadas intencionalmente a esta matriz, llamadas iones activadores. Si la red anfitrión y la concentración de iones activadores son fijas, las propiedades físicas de los fósforos, como el área superficial, la cristalinidad, la pureza de la fase y la distribución del activador en la red anfitrión

juegan un papel crucial en la modulación de las características de la luminiscencia. Las propiedades de estos materiales pueden ser controladas por las condiciones de la síntesis. Especialmente las temperaturas de preparación y del tratamiento térmico posterior a la síntesis tienen una gran influencia en la intensidad de la luminiscencia de las partículas de los fósforos ya que afectan directamente a la formación de la estructura cristalina, la superficie del área de las partículas, y la distribución del activador [Jung *et al*, 2007].

II.2.1. Luminiscencia

La luminiscencia está definida como el fenómeno en el cual el estado electrónico de un material es excitado por una fuente externa y la energía de excitación es liberada en forma de luz, la cual no solamente incluye ondas electromagnéticas comprendidas en la región visible (400 – 700 nm), sino también las regiones adyacentes a ambos lados del espectro visible, es decir, el ultravioleta y el infrarrojo [Jung *et al*, 2007].

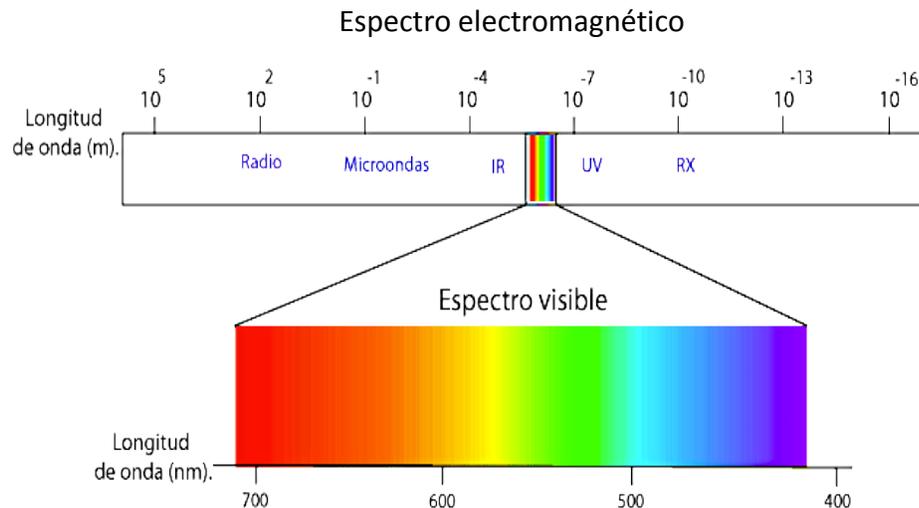


Figura 9. Espectro electromagnético.

Existen varios tipos de fuentes de excitación, y la luminiscencia se puede dividir de acuerdo a la fuente de excitación usada: foto-, electro-, quimi-, termo-, sono-, catodo- o triboluminiscencia. Sin embargo, los rayos X, rayos catódicos o emisiones de luz ultravioleta por descarga de un gas son las formas de excitación más utilizadas [Feldmann *et al*, 2003].

La luminiscencia también se puede dividir por el tiempo de decaimiento de la emisión de luz del material, la cual tiene lugar después de la absorción de la energía de excitación. Dependiendo de la duración de la emisión después de retirar la fuente de excitación podemos dividir la luminiscencia en fluorescencia y fosforescencia. Cuando existe emisión únicamente durante el tiempo en el que el material es expuesto a la energía de excitación, entonces es llamado fluorescencia. En cambio, si existe emisión detectable al ojo humano después de retirar la energía de excitación, se llama fosforescencia. Generalmente la emisión de fotones por fosforescencia (en el orden de 10^{-4} a 10^{+4} s) es más lento que en la fluorescencia (en el orden de 10^{-10} a 10^{-6} s) [Jung *et al*, 2007].

Como se mencionó anteriormente, los materiales luminiscentes inorgánicos consisten, típicamente, de una red anfitrión dopada con impurezas. Generalmente, se utilizan bajas concentraciones de impurezas ya que se ha observado que a grandes concentraciones la eficiencia del material baja. En la mayoría de los casos, la absorción de la energía de excitación toma lugar ya sea en la red anfitrión o en las impurezas, las cuales son llamadas iones activadores cuando son éstas las que producen la emisión deseada.

Cuando los iones activadores muestran una absorción muy baja, se puede añadir un segundo tipo de impurezas, las cuales son llamadas sensibilizadores y tienen como objetivo absorber energía para subsecuentemente transferir esa energía a los iones activadores. Este proceso involucra transferencia de energía dentro de la red cristalina. Frecuentemente, se puede cambiar el color de emisión al incorporar diferentes impurezas a una misma red anfitrión [Ronda, 2007].

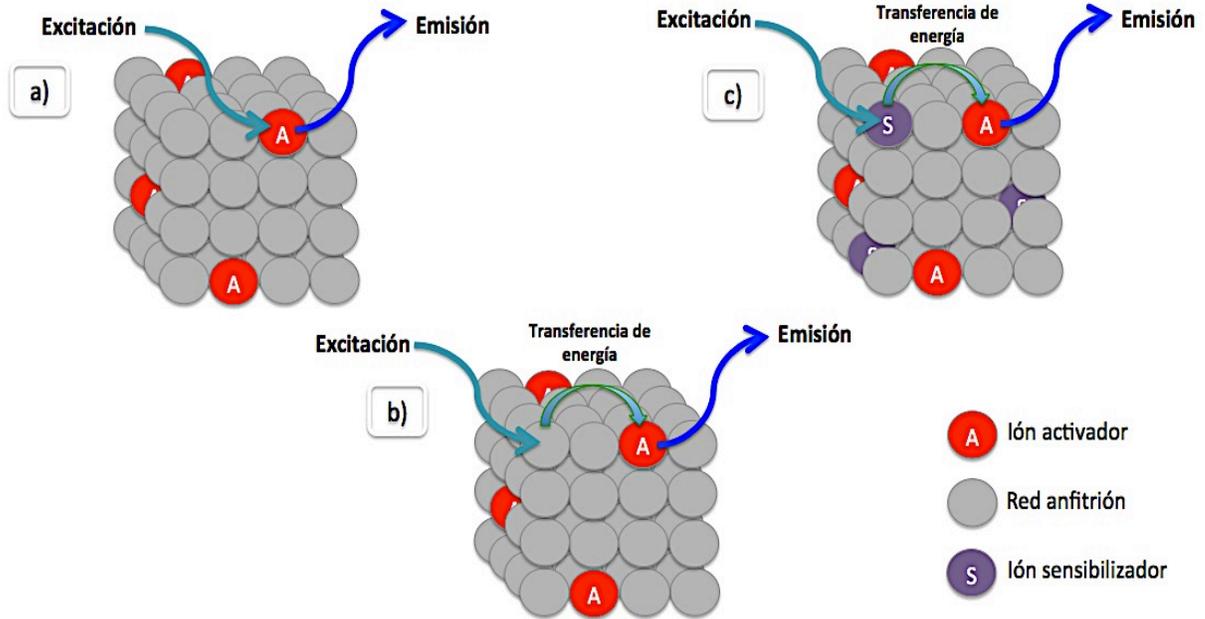


Figura 10. Materiales luminiscentes en donde: **(a)** la excitación y la emisión ocurren en el ión activador, **(b)** la red anfitriona absorbe la energía de excitación y la transfiere al ión activador, en donde ocurre la emisión y **(c)** la excitación ocurre en un ión sensibilizador, el cual transfiere la energía al ión activador, en donde ocurre la emisión.

Los iones activadores poseen niveles de energía que pueden ser llenados por excitación directa o indirectamente por transferencia de energía, y son los responsables de que ocurra la luminiscencia. Generalmente, se pueden distinguir dos tipos de iones activadores. En el primer tipo, los niveles de energía involucrados en el proceso de emisión muestran una interacción débil con la red anfitriona. Los ejemplos típicos son una gran variedad de iones de lantánidos Ln^{3+} , en donde las transiciones ópticas toman lugar solamente entre los términos 4f, los cuales están bien protegidos de su entorno químico por los electrones exteriores.

El segundo tipo de ión activador interacciona fuertemente con la red anfitriona. Este es el caso en el que los electrones de la capa d están involucrados, por ejemplo en el Mn^{3+} , Eu^{2+} y Ce^{3+} , los iones s^2 , como el Pb^{2+} o el Sb^{3+} , o por iones más complejos como el MoO_4^{2-} o el NbO_4^{3-} [Jüstel *et al*, 1998].

II.2.1.1. Centros de luminiscencia

Un centro luminiscente se define como cualquier átomo, molécula o estado energético que se encuentra dentro de un material luminiscente y es el responsable de la emisión de luz.

En general, el proceso de luminiscencia puede ser dividido en: absorción de energía, transferencia de energía y emisión. La absorción de energía no necesita tener lugar en el ión activador, sino que puede ocurrir en cualquier lugar de la red cristalina. Esto implica que se necesita transferir la energía absorbida al centro luminiscente para que puede ocurrir la emisión. La migración de la energía absorbida por la red cristalina puede tomar lugar por uno de los siguientes procesos [Jüstel *et al*, 1998]:

- Migración de carga eléctrica (electrones, huecos)
- Migración de excitones
- Resonancia entre átomos
- Reabsorción de fotones emitidos por otro ión activador o sensibilizador

El fenómeno de transferencia de energía dentro de un material luminiscente puede afectar las propiedades luminiscentes del material, ya que la energía absorbida puede migrar a la superficie del material o hacia defectos cristalinos en donde puede perderse por otros procesos que no involucran la emisión de luz.

Los materiales luminiscentes deben de ser altamente cristalinos para obtener un alto rendimiento en la emisión de luz, además de una cantidad tan baja como sea posible de defectos en la superficie e impurezas no deseadas.

II.2.1.2. Diagrama de coordenadas configuracionales

El modelo físico que describe el fenómeno de la luminiscencia considera al centro luminiscente como un átomo ligado a sus primeros vecinos dentro del diagrama de coordenadas configuracionales [Blasse y Grabmaier, 1994; Vij, 1998].

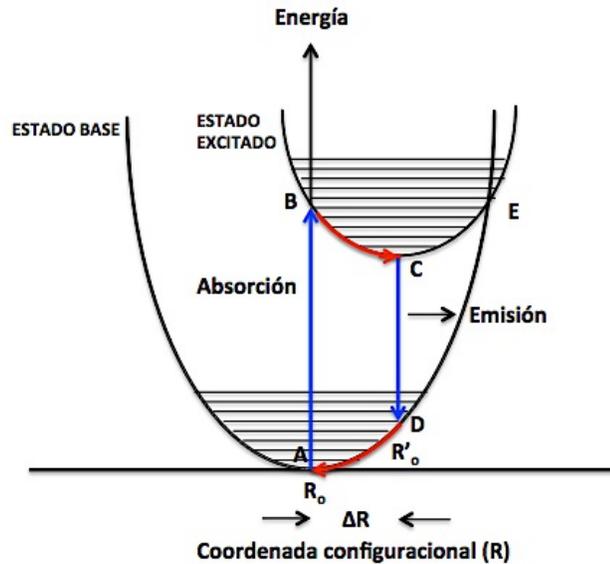


Figura 11. Diagrama de coordenadas configuracionales del centro luminiscente en el estado base y excitado.

Al excitar un material luminiscente los electrones son promovidos a estados excitados ($A \rightarrow B$), posteriormente el electrón se relaja transfiriendo parte de su energía en forma de fonones a la red cristalina hasta llegar a la posición de equilibrio C. Es entonces cuando puede regresar al estado base espontáneamente produciendo un fotón a cambio ($C \rightarrow D$). Finalmente, el electrón vuelve a relajarse hasta llegar otra vez al punto A y completar el ciclo. ΔR es una medida de la pérdida fonónica en el material luminiscente. En la medida que $\Delta R \rightarrow 0$, se observan líneas de emisión, característica principal de los iones de tierras raras.

Los iones de tierras raras tienen la configuración electrónica $[\text{Xe}] 5d^0 6s^2 4f^n$. Los orbitales externos 5s, 5p y 6s se llenan antes que el orbital $4f^n$, se manifiestan en forma de líneas de emisión tipo atómico, donde n es el número de electrones de la tierra rara. En la medida que la capa $4f^n$ se va llenando de electrones, empieza a haber interacciones entre éstos, las cuales se pueden clasificar de la siguiente manera [Laidler y Meiser, 1997]: (1) interacción electrónica, (2) interacción de intercambio o correlación espín-orbita y (3) efecto del campo cristalino.

Para la interacción electrónica se toma en cuenta el momento angular total $L = \sum_i l_i$ de los electrones y la suma total de los espines $S = \sum_i s_i$ para dar como resultado el número de funciones de onda $2S+1$ denominada multiplicidad. Cuando $S=0$ se llama estado singlete, $S= \frac{1}{2}$ doblete, $S=1$ triplete, etc.

La interacción espín-orbita está relacionada con el acoplamiento entre los momentos magnéticos del espín y el movimiento de los electrones con el orbital, mediante el momento angular total $J = |L + S|$ en forma vectorial. Luego, entonces la nomenclatura de los niveles energéticos de las tierras raras se denota usando el término:

$$^{2S+1}L_J$$

A esta ecuación se le conoce como esquema de acoplamiento Russell-Saunders. Ahora bien, las transiciones electrónicas están gobernadas por reglas de selección que establecen las transiciones permitidas entre distintos orbitales $s \leftrightarrow p$, $f \leftrightarrow d$ y no permitidas entre orbitales iguales $d \leftrightarrow d$, $f \leftrightarrow f$.

Sin embargo, en las tierras raras las reglas se pueden relajar debido al traslape de las funciones de onda, promovido por el campo cristalino de la red anfitrión [Vij, 2004]. Entonces, las transiciones $f \leftrightarrow f$ se vuelven permitidas y estas son las responsables de la emisión característica de las tierras raras.

La longitud de onda de emisión de la mayoría de los iones luminiscentes cambia al cambiar la red anfitrión en la que se encuentran, debido a que la interacción con el campo cristalino y la simetría del mismo puede dividir los niveles energéticos del ión, creando así nuevos niveles posibles. Una vez que este fenómeno es comprendido se abre la posibilidad de cambiar, dentro de ciertos límites, tanto la absorción como la emisión del color [Rhonda, 2008].

II.2.3. Nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Cuando el Gd_2O_3 es dopado con iones de tierras raras o lantánidos, como el Eu^{3+} y Tb^{3+} , el Gd_2O_3 obtiene muy buenas propiedades luminiscentes [Chen *et al*, 2007, de Dios y Díaz García, 2010]. La emisión del ión Eu^{3+} normalmente está constituido por un grupo de líneas en el área correspondiente al color rojo del espectro. Estas líneas corresponden a las transiciones desde el nivel excitado $^5\text{D}_0$ al nivel $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) de su configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^6$ [Blasse y Grabmaier, 1994].

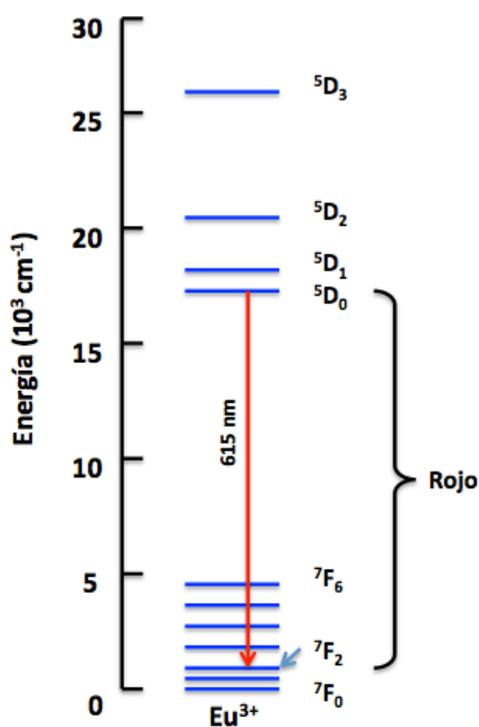


Figura 12. Configuración de los niveles de energía del ión Eu^{3+} .

Gracias a la propiedades luminiscentes del Eu^{3+} , el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ es ampliamente utilizado como emisor de color rojo en una gran variedad de pantallas y su alto índice refractivo lo convierte en un buen material para su uso en óptica [Chen *et al*, 2007].

Se han reportado un gran número de estudios sobre los efectos de la temperatura de reacción y de tratamiento térmico, la solución coloidal, aditivos y precursores poliméricos en este material.

Generalmente, la intensidad de la emisión es mayor al incrementarse la temperatura de reacción, ya que a mayor temperatura la cristalinidad del material mejora [Jung *et al*, 2007].

El Gd_2O_3 forma estructuras cúbicas, monoclinicas y hexagonales. La mayoría de las aplicaciones del Gd_2O_3 se basan en su estructura cúbica. Sin embargo, también es posible formar estructuras monoclinicas y hexagonales durante el proceso de fabricación [Chen *et al*, 2007]. El Gd_2O_3 forma estructuras cúbicas por debajo de los 1400 °C y monoclinicas a partir de los 1600 °C [Jung *et al*, 2007].

II.2.4. Aplicaciones

Los materiales luminiscentes tienen una gran variedad de aplicaciones. Actualmente son usados en pantallas de televisión, pantallas de computadora, osciloscopios, pantallas de radares y de microscopios electrónicos. También son utilizados en iluminación, ya sea en lámparas fluorescentes estándar, en dispositivos LED o en lámparas con requerimientos especiales, como cámaras de bronceado y desinfección de agua.

Un tercer campo importante de estas aplicaciones es como intensificador de rayos X y centellador, los cuales pueden ser usados para monitores médicos de detección de rayos X. Con este fin, se han producido una gran cantidad de materiales luminiscentes. Sin embargo, únicamente alrededor de 50 materiales poseen los requerimientos necesarios para su uso en aplicaciones tecnológicas. Entre estos requerimientos se encuentran la eficiencia, emisión del color, tiempo de decaimiento, estabilidad química y física, reproducibilidad en la preparación del material y sus propiedades, disponibilidad de los precursores, aspectos ambientales y costo de producción, entre otros [Feldmann *et al.*, 2003].

II.2.5. Métodos de síntesis

Se han utilizado una gran variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas magnéticas. El método más utilizado para la producción a gran escala de estos materiales es el método de reacción en estado sólido, sin embargo las partículas producidas por este método presentan morfologías irregulares y aglomeración partículas. Se han obtenido partículas mesoporosas esféricas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ por medio del método de reacción en estado sólido, el cual involucra la descomposición térmica de fuentes de lantánidos [Di *et al.*, 2011].

Otro de los métodos más utilizados para la síntesis de materiales luminiscentes es el método de síntesis por combustión, con el cual se han obtenido diversos materiales como el $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [Xu *et al.*, 2006], Gd_2O_3 [Tamrakar *et al.*, 2013], $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [Xi *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2000] y $(\text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [Sun *et al.*, 2000].

Recientemente, los métodos de reacción en fase gaseosa han sido utilizados para la síntesis de óxidos luminiscentes. Se han obtenido buenos resultados en la preparación de partículas esféricas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ por el método de spray pirólisis [Kang *et al.*, 1999] y spray pirólisis de flama [Dosev *et al.*, 2006]. El Gd_2O_3 y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ también han sido obtenidos utilizando el método de spray pirólisis de flama [Goldoys, *et al.*, 2006; Iwako *et al.*, 2010].

II.3. Materiales magnético-luminiscentes

En la naturaleza no existen materiales que posean tanto propiedades luminiscentes así como un momento magnético significativo. Sin embargo, un material con estas propiedades tendría una gran variedad de aplicaciones en biotecnología y medicina [Vollath, 2010].

Para lograr el más alto rendimiento de estos materiales multifuncionales en aplicaciones biológicas, los compósitos necesitan cumplir con ciertas características estructurales, dependiendo de la aplicación buscada, como son: tamaño de partícula

ideal para la aplicación deseada, morfología esférica, estrecha distribución del tamaño de las partículas, gran área superficial [Gai *et al*, 2010] y control de la superficie, ya sea que se requiera una superficie lisa con la menor cantidad de defectos posibles o una superficie porosa con el tamaño de poro controlado.

II.3.1. Aplicaciones

Las partículas multifuncionales reúnen dos o más propiedades en un solo sistema con el fin de obtener una combinación de funciones como mayor especificidad en transporte y liberación, propiedades ópticas, eléctricas y/o magnéticas y capacidad analítica [de Dios y Díaz García, 2010].

Las aplicaciones típicas de los materiales magnético-luminiscentes son [Vollath, 2010]:

Bioetiquetamiento y bioseparación de células *in vitro*. Para esta aplicación, es necesario cubrir la superficie de las partículas con anticuerpos que permitan la unión a la célula deseada, y gracias a las propiedades magnéticas de las partículas, éstas pueden ser extraídas usando un campo magnético externo. De ésta manera se pueden separar únicamente las células deseadas y ser visualizadas por fluorescencia con la ayuda de un microscopio óptico.

Agente de contraste para imagenología por resonancia magnética e identificación celular. El agente de contraste usado en resonancia magnética depende de las propiedades ferromagnéticas del núcleo de la partícula. Para esta aplicación las partículas necesitan ser recubiertas con anticuerpos específicos para que éstas se unan a las células deseadas. Posteriormente, el tejido al que pertenecen éstas células puede ser identificado por medio de fluorescencia.

Las partículas que poseen tanto propiedades magnéticas como luminiscentes pueden ser usadas en bioelectrónica o electrónica molecular para estudiar los efectos de los campos magnéticos en los procesos electroquímicos cuando se presenta el fenómeno de electro o quimioluminiscencia. Una de sus aplicaciones más interesantes es como sensor. Adicionalmente, su función magnética permite su

manipulación externa por medio de campos magnéticos. Las nanopartículas bifuncionales se pueden aplicar en ensayos de fluorescencia y pueden ser usados con el objetivo de aumentar la sensibilidad del ensayo por medio de separación magnética y por concentración de impurezas; una aplicación típica es la determinación de Cr^{VI} en agua no tratada.

II.3.2. Métodos de síntesis

La síntesis de compósitos multifuncionales normalmente involucra procesos de múltiples pasos y condiciones de síntesis muy restringidas. En algunos casos la adición de surfactantes o solventes tóxicos a la reacción es necesaria y algunos residuos de estos materiales pueden quedar en el material final.

En los últimos años se han utilizado diversos métodos para la producción de estos materiales magnético-luminiscentes. Li, Dosev *et al.* han obtenido nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Y_2\text{O}_3$ por el método de precipitación y partículas tipo *core-shell* de $\text{Co:Nd:Fe}_2\text{O}_3/\text{Eu:Gd}_2\text{O}_3$ por el método de spray pirólisis de flama [Ma *et al.*, 2009; Dosev *et al.*, 2007].

También se han obtenido nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Gd_2O_3:Eu^{3+}$ por el método hidrotermal [Peng *et al.*, 2012], nanocompósitos de puntos cuánticos de CdTe y Fe_3O_4 han sido formados y recubiertos con sílice por el método de microemulsión y se han fabricado compósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@mSiO_2@mSiO_2@NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}/Tm^{3+}$ por el método de sol-gel.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

La primera etapa del trabajo consistió en el diseño y la optimización del sistema de spray pirólisis para la síntesis de partículas luminiscentes y compósitos magnético-luminiscentes. Posteriormente, se realizó la síntesis de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ variando la concentración de la solución precursora, la concentración de Eu^{3+} , la temperatura de síntesis y el flujo de N_2 . Una vez obtenido el material, este se caracterizó por las técnicas de PL, SEM, TEM, XRD y SQUID. La última parte de este trabajo fue la síntesis de compósitos magnético-luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y Fe_3O_4 , los cuales también fueron caracterizados por PL, SEM, TEM, XRD y SQUID, además, con el fin de observar la estructura interna de los mismos por STEM, se realizó el desgastamiento iónico de los compósitos encapsulados en resina y soportados en láminas de silicio.

III.1. Método de spray pirólisis.

Una de las últimas tendencias en ciencia de materiales es el diseño a medida de los productos convencionales con propiedades específicas para usos especiales. Se debe de prestar especial atención a los métodos de preparación que permitan la síntesis de partículas de tamaño y forma uniforme [Tartaj *et al*, 2003].

Spray pirólisis es un método de síntesis versátil, que ha sido ampliamente utilizado en la industria para la producción de nanopartículas, partículas finas y películas delgadas, ya que se utiliza un proceso continuo que puede ser escalado para

producción industrial y el equipo utilizado es muy simple. En general, el método de spray pirólisis se basa en la descomposición térmica de un aerosol (partículas líquidas y/o sólidas suspendidas en un gas) el cual es generado por un nebulizador bajo un flujo de gas [Bang y Suslick, 2010].

Este método ha sido utilizado para producir partículas de distintas composiciones químicas, tamaños y estructuras internas. Entre los materiales que han sido obtenidos por este método se encuentra la sílice, nanopartículas magnéticas [Li *et al*, 2008], nanopartículas de óxidos metálicos, nanocristales semiconductores, y estructuras de carbono mesoporoso [Li *et al*, 2008; Bang *et al*, 2008] y materiales luminiscentes como el YAG:Ce [Kang *et al*, 2000], YAG:Eu [Zhou *et al*, 2003], Y₂O₃:Eu [Kang *et al*, 2000], Y₂SiO₅:Tb [Kang *et al*, 1999], YVO₄:Dy³⁺ [Zhou *et al*, 2006] y ZnO [Vanheusden *et al*, 1997].

La técnica de spray pirólisis tiene muchas ventajas sobre otros métodos tradicionales, ya que con este método se pueden producir partículas esféricas de tamaño micro y nanométrico y variar el tamaño de estas al variar el método, se puede modificar el equipo para producción a baja y gran escala, el proceso es continuo y es fácilmente reproducible, se obtiene una gran pureza y se puede controlar la composición química fácilmente. Además, gracias a la naturaleza del método, es posible la preparación de materiales que contengan una gran variedad de componentes y compósitos que estén conformados por dos o más materiales diferentes.

III.1.1 Preparación de las partículas.

El primer paso para la obtención de partículas por spray pirólisis es la preparación de la solución precursora, en la cual se disuelven los precursores, que generalmente son sales metálicas como nitratos, cloruros y acetatos, en un disolvente, como el agua destilada. La composición de la partícula final está determinada por la relación estequiométrica de los solutos o reactantes disueltos en la solución precursora. Al preparar la solución precursora es necesario eliminar

problemas de solubilidad y segregación de fase, en donde los diferentes componentes precipitan a diferente tiempo [Okuyama y Lenggoro, 2003].

Las gotas, las cuales son atomizadas de la solución precursora, se introducen a un horno tubular con la ayuda de un gas portador. Una vez que las gotas se encuentran en el horno se asume que cada gota formará una partícula después de que la evaporación del solvente, la difusión del soluto, el secado, la precipitación y la sinterización tomen lugar. Se puede sacar una aproximación del tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas finales calculando la concentración de la solución y midiendo el tamaño de la gota. La atomización es la producción de las gotas y su dispersión en el gas. El tamaño o la morfología de las partículas finales también puede ser determinada por la concentración y la velocidad de las gotas producidas por el atomizador.

Como gas portador, puede utilizarse un gas inerte o alguno que pueda participar en la formación del producto final. Las propiedades del precursor, la temperatura y el flujo del gas portador o tiempo de residencia dentro del horno son los principales parámetros de la técnica y estos afectan la morfología de las partículas producidas por spray pirólisis. Debido a que este es principalmente un proceso empírico, el control de la morfología es el principal objetivo de la gran mayoría de la investigación concerniente a esta técnica.

Debido a la evolución de la morfología de la partícula durante el proceso de spray pirólisis no solo partículas densas y esféricas son formadas, sino también es posible la formación de partículas huecas, porosas o fragmentadas. Estos resultados son indeseables para la mayoría de las aplicaciones, es por eso que la formación de partículas densas también representa uno de los principales focos de estudio de la técnica. Variando las condiciones de la síntesis también es posible la formación de mono y policristales.

Una de las principales ventajas de spray pirólisis es que un cambio en la concentración de la solución precursora puede ser usado para controlar fácilmente el tamaño promedio de las partículas finales, cuando el tamaño de las gotas

atomizadas es constante. Este método ha sido utilizado para preparar una gran variedad de materiales de uno o más componentes [Okuyama y Lenggoro, 2003].

III.2. Procedimiento y equipo

El equipo principal usado para la producción de partículas finas por spray pirólisis consiste en:

- Nebulizador ultrasónico de 2.4 MHz, el cual es el encargado de convertir la solución precursora en gotas,
- Flujo de N_2 , usado solamente como gas portador,
- Horno tubular, necesario para alcanzar la temperatura deseada de reacción,
- Colector de partículas o área de recolección, necesario para recuperar el material obtenido.

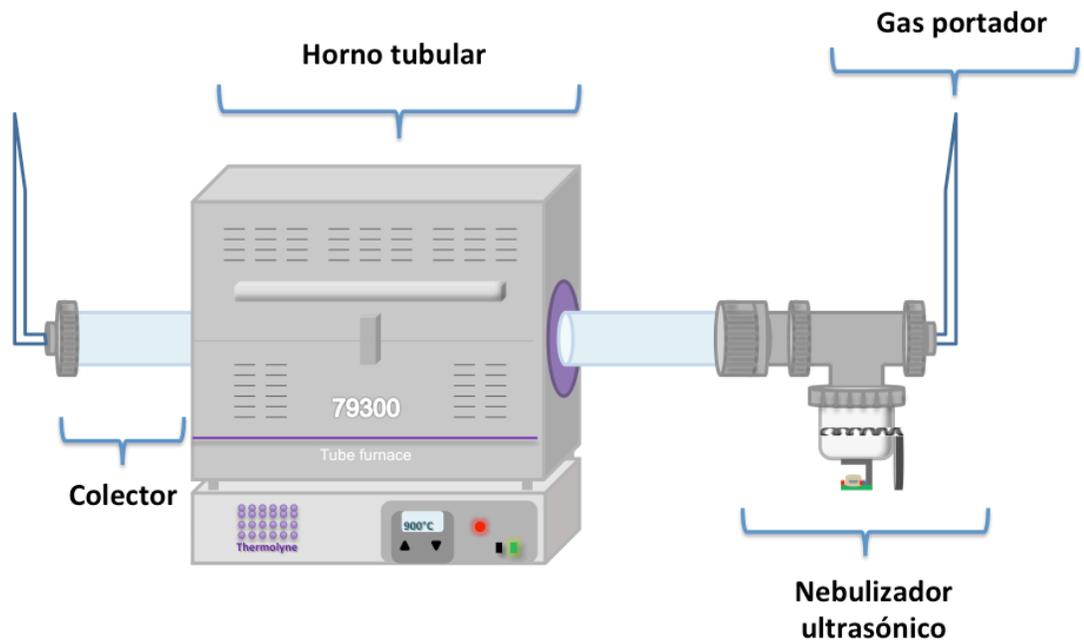


Figura 13. Partes del sistema de spray pirólisis.

III.2.1. Horno tubular

Para este sistema se utilizó un horno tubular Thermolyne modelo 79300, el cual puede llegar a una temperatura máxima de 1200°C. El diseño del sistema empezó a partir del horno tubular. Se utilizó un tubo de cuarzo de 2" de ancho para aislar a las gotas de la solución precursora del exterior. Se diseñó la pieza que uniría al tubo de cuarzo con la T metálica y, a su vez, con el vaso de la solución precursora y la entrada del gas portador.



Figura 14. Sistema de spray pirólisis del Centro de Nanociencias y Nanotecnología- UNAM.

III.2.2. Nebulizador ultrasónico

En spray pirólisis, el nebulizador ultrasónico es el encargado de formar finas gotas a partir de la solución precursora, las cuales actuarán como micro-reactores químicos individuales para la formación de partículas [Bang y Suslick, 2010].

Cuando un haz de ultrasonido de intensidad suficiente pasa a través de un líquido y se dirige hacia una superficie abierta, ocurre la atomización del líquido, en donde las partículas líquidas son expulsadas desde la superficie de la solución hacia el gas circundante. Bajo las condiciones apropiadas, se puede producir una neblina muy densa. La técnica de atomización ultrasónica tiene, como mínimo, una ventaja muy importante con respecto a las técnicas convencionales, la cual la hace merecedora de ser estudiada, y esto es que el tamaño de la gota y la densidad de la neblina pueden ser controladas independientemente. Esto no puede ser posible para otras técnicas comunes de atomización fina [Lang, 1962]. Además, entre la gran variedad de técnicas de nebulización, el uso de nebulizadores ultrasónicos se ha visto alentado por su excepcional eficiencia energética, costo y la baja velocidad del rocío producido [Bang y Suslick, 2010].

En 1962, Lang estableció experimentalmente la relación entre la frecuencia del ultrasonido y el tamaño de la gota. La nebulización ultrasónica es el resultado de las ondas capilares (ondas viajando a través de la interface entre dos fluidos) en la superficie de los líquidos, en otras palabras, la nebulización es el resultado de la transferencia de momento. Las ondas capilares generadas por vibraciones ultrasónicas en la superficie de los líquidos consiste en crestas y valles. Cuando la amplitud de la superficie de las ondas capilares es lo suficientemente grande, las crestas (picos) de las ondas capilares pueden desprenderse, produciendo gotas. Ya que la longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia, se pueden producir gotas más finas a más altas frecuencias. Muchos otros parámetros, como tensión superficial y densidad, pueden también afectar el tamaño de partícula junto con la frecuencia, lo cual es bien explicado en la ecuación de Lang:

$$D_{gota} = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

donde D es el diámetro de la gota, γ (N m^{-1}) es la tensión superficial, ρ (kg m^{-3}) es la densidad de la solución y f (MHz) es la frecuencia ultrasónica. Para la síntesis de

nanomateriales se utilizan altas frecuencias (> 1 MHz), pero existen nebulizadores comerciales de 25 KHz [Bang y Suslick, 2010; Lang, 1962].

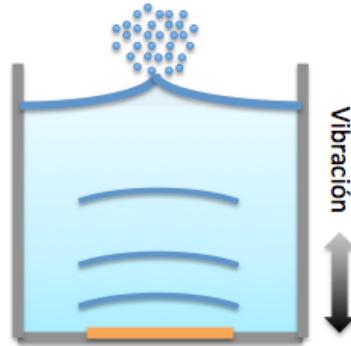


Figura 15. Funcionamiento de un nebulizador ultrasónico.

Para este trabajo se adquirió un nebulizador ultrasónico de 2.4 MHz marca Sonaer[®], el cual está compuesto de un cristal piezoeléctrico con una placa recubierta de oro, la tarjeta electrónica y un empaque de teflón.



Figura 16. Nebulizador ultrasónico Sonaer[®].

Se diseñó un vaso de teflón para contener la solución precursora, tomando en cuenta que la solución debe estar en contacto con la placa de oro del nebulizador. Para evitar el sobrecalentamiento del nebulizador, se diseñó también un vaso de aluminio que ayudará a disipar el calor generado por este y, a su vez, ambos son enfriados con un ventilador.

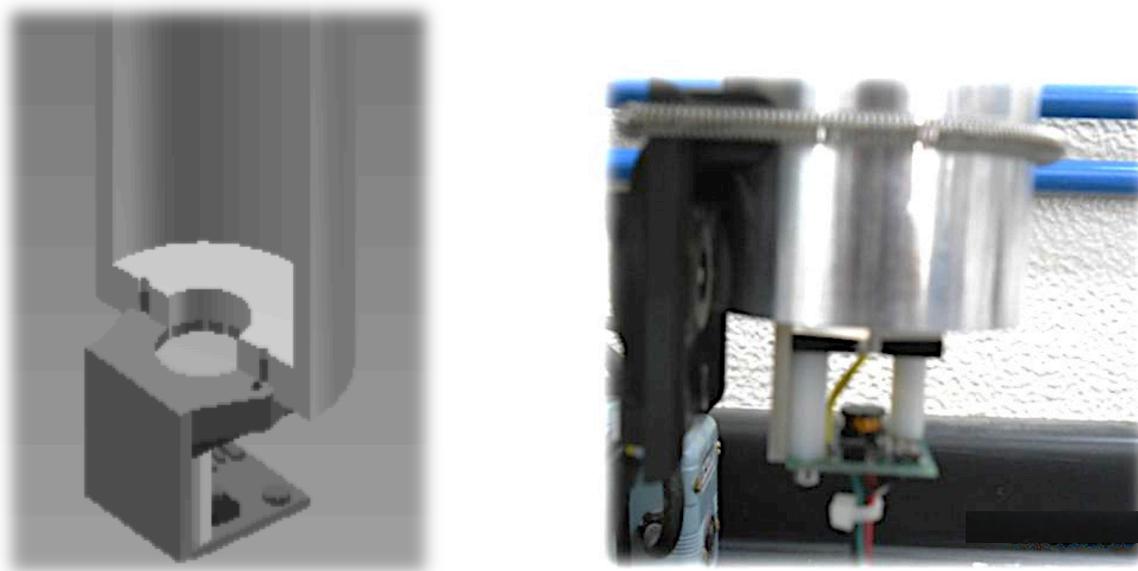


Figura 17. (a) Esquema del vaso de teflón que contendrá la solución precursora, observándose, en la parte de abajo, el nebulizador. (b) Montaje del nebulizador sobre el vaso de aluminio.

III.2.3. Gas portador

El gas portador es el encargado de transportar la nube generada por el nebulizador al interior del horno para que ocurra la reacción. Generalmente se usan flujos de N_2 o Ar cuando se desea que el gas no participe en la reacción y sólo ayude a transportar las gotas de la solución precursora.

En este trabajo utilizamos un flujo de N_2 , variando la velocidad del flujo para observar los efectos de este en el material obtenido. El flujo de N_2 transportará a las nanopartículas al interior del tubo de cuarzo. Para hacer esto posible, también se diseñaron las piezas metálicas que permitieran conectar todos los componentes, permitiendo así aislar la reacción del exterior.

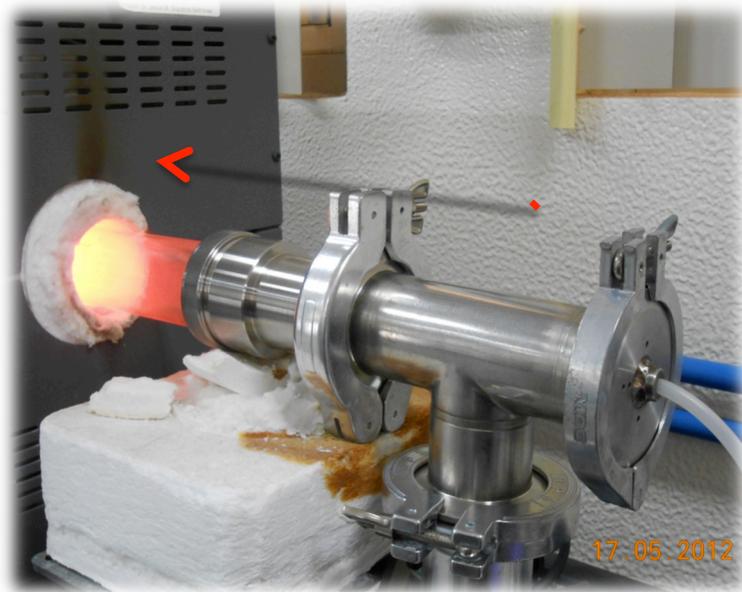


Figura 18. Entrada de N_2 al sistema de spray pirolisis.

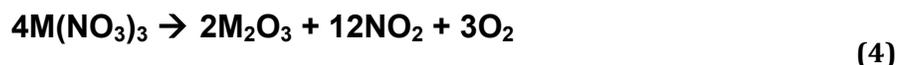
III.2.4. Zona de colección

Para la recolección de partículas pueden ser utilizados filtros de cuarzo y teflón, precipitadores electroestáticos, dedos fríos y otros sistemas. Sin embargo, cuando las partículas, ya sinterizadas, salen de la zona de alta temperatura (dentro del horno) estas se adhieren superficialmente al interior del tubo de cuarzo, permitiendo ser recolectadas de una manera muy simple, utilizando solamente una espátula. Debido a la simpleza de la recolección de las partículas con la espátula, se eligió recolectar el material de esta manera.

III.3. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Para optimizar el método y los parámetros de síntesis de la parte luminiscente del compuesto, primeramente se realizó la síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, variando la concentración de Eu^{3+} , la temperatura de reacción, el flujo de N_2 y la concentración de la solución precursora. Para la síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ se utilizaron nitrato de

gadolinio [$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99.9%] y nitrato de europio [$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, 99.9%] como precursores, los cuales se disolvieron en agua destilada para formar la solución precursora. La reacción general de oxidación que lleva a la formación de M_2O_3 a partir de $\text{M}(\text{NO}_3)_3$ (en donde $\text{M} = \text{Gd}$ o Eu) es la siguiente:



Una vez que se ha preparado la solución precursora, con el fin de homogeneizarla, se utiliza un baño ultrasónico por 30 min para romper los aglomerados de los precursores. Una vez que se tiene una solución homogénea, ésta se vierte en el vaso de teflón y se coloca en el sistema. El horno se programa a la temperatura deseada y una vez que este ha alcanzado esta temperatura el nebulizador se prende y se abre la llave de paso de N_2 . En la Figura 19 se muestra el diagrama del sistema de spray pirólisis en funcionamiento. Las gotas que son nebulizadas son arrastradas por el flujo de N_2 hasta el interior del tubo, en donde ocurre la reacción, y al salir del horno las partículas ya sinterizadas se depositan sobre la superficie interior del tubo de cuarzo. El vapor de agua y otros subproductos de la reacción son arrastrados hacia la cámara de extracción por el gas de arrastre.

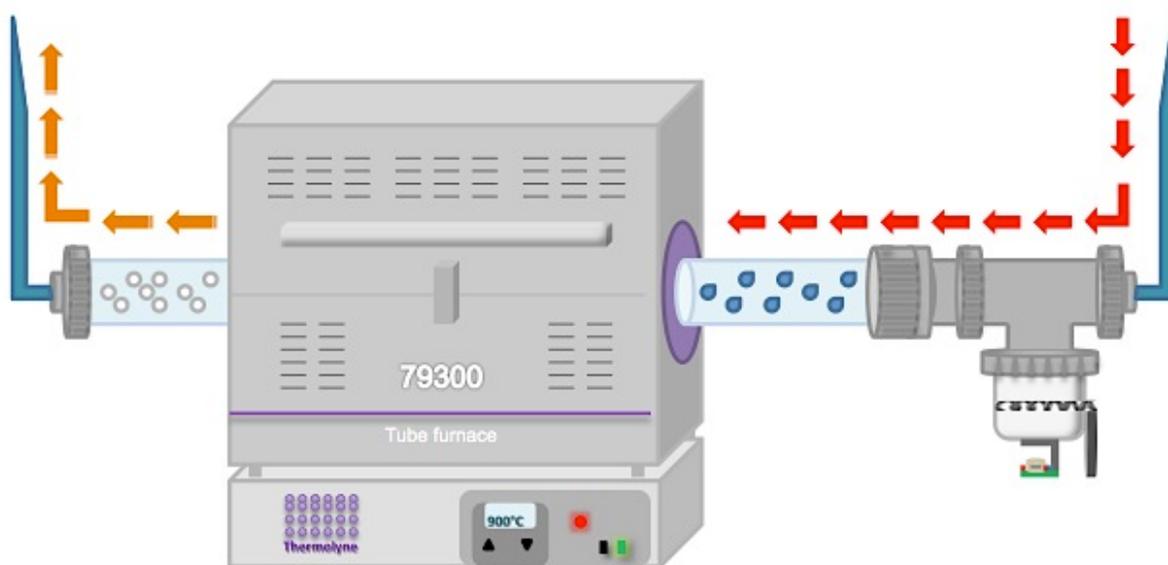


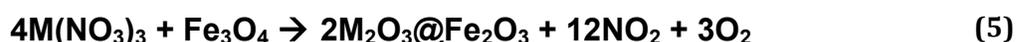
Figura 19. Diagrama del sistema de spray pirólisis en funcionamiento.

El tiempo de la síntesis depende de la cantidad de material deseado. Al final, ya que el horno se encuentre a temperatura ambiente, las partículas obtenidas serán recolectadas con una espátula metálica para su posterior caracterización.

Una de las principales ventajas del método de spray pirolisis es el hecho de que no es necesario un tratamiento térmico posterior a la síntesis, a diferencia de otros métodos, lo que disminuye la aglomeración de partículas y el tiempo invertido en la producción del material.

III.4. Síntesis de $Gd_2O_3:Eu@Fe_2O_3$

Una vez que la síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ por el método de spray pirólisis fue exitosa, se incorporaron nanopartículas de Fe_3O_4 comerciales (SkySpring Nanomaterials, Inc.) a la solución precursora formada por $Gd(NO_3)_3$ y $Eu(NO_3)_3$, formando así compósitos con una parte luminiscente y otra magnética. La ecuación de la reacción general es la siguiente:



Los pasos siguientes son los mismos que para la síntesis de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, con la diferencia de que las nanopartículas de Fe_3O_4 no se disuelven, por lo tanto se requiere de un mayor tiempo en el baño ultrasónico (1 hora) para lograr una solución lo más homogénea posible, aunque siempre ocurre aglomeración de partículas en el fondo del vaso. Sin embargo, esto no impide la formación de compósitos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$, los cuales al final de la síntesis, también son recolectados para su posterior caracterización.

En la Figura 20 se muestra el diagrama de la formación de la gota. En cada gota de agua se encuentran los precursores para formar el material luminiscente ($Gd(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$) y nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 . Al entrar en la zona de alta temperatura el agua se evapora y ocurre la reacción.

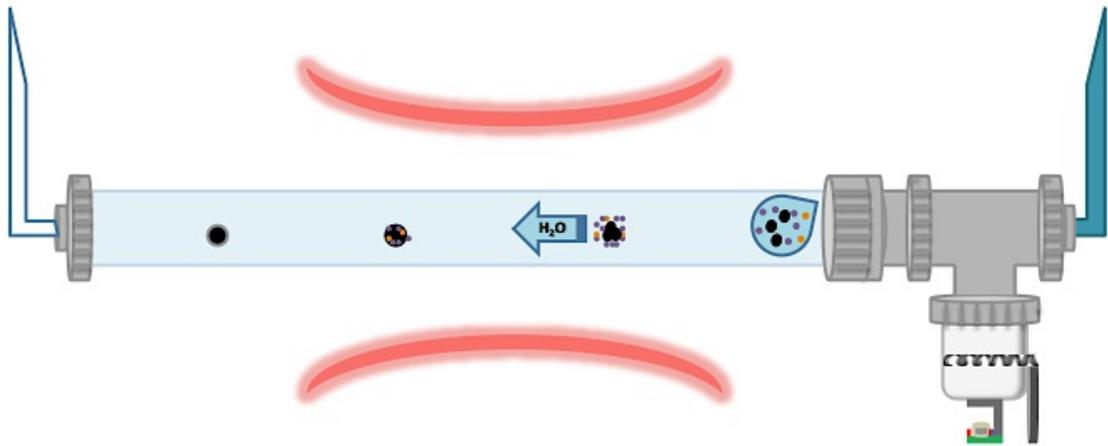


Figura 20. Diagrama del proceso de formación de la partícula en el método de spray pirólisis.

Dependiendo del tamaño de las partículas magnéticas y la concentración de los precursores para el material luminiscente se pueden formar partículas tipo *core-shell* o compósitos de partículas magnéticas embebidas en material luminiscente, como se muestra en la Figura 21.

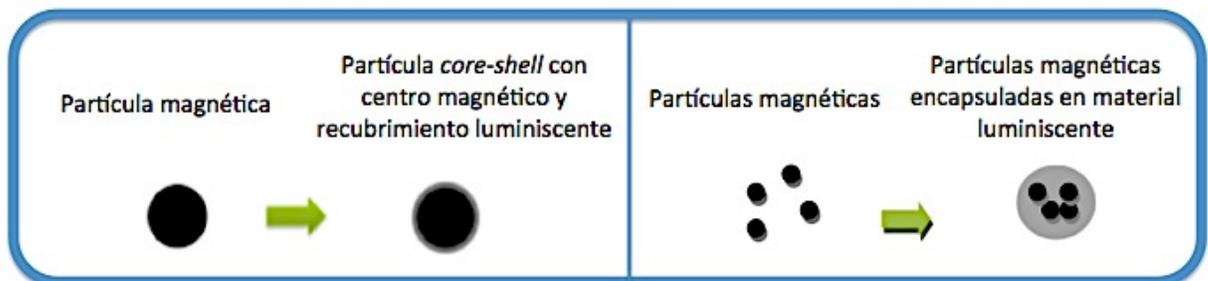


Figura 21. Diagrama de las posibilidades de formación de las partículas magnético-luminiscentes.

III.5. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo fueron las siguientes: difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, fotoluminiscencia y magnetometría SQUID. A continuación se presenta una breve descripción de cada técnica.

III.5.1. Difracción de rayos X (XRD)

La condición para que un material cristalino pueda mostrar un patrón de difracción discreto es que la longitud de onda de la radiación debe de ser comparable o menor que la distancia del espacio interatómico en la red cristalina. En la práctica esto significa que para poder obtener información de la estructura de la red cristalina de un material es necesario utilizar fuentes de rayos X, electrones de alta energía o neutrones.

A pesar de que, actualmente, existen fuentes de radiación de neutrones adecuadas para este propósito, éstas no son comunes. Las fuentes de rayos X, especialmente las de la longitud de onda más usada ($\sim 0.1\text{nm}$), son fuertemente absorbidas por los materiales y los datos producidos por la difracción se limitan a películas delgadas, polvos finos o pequeños cristales. Los rayos X son generados al acelerar un haz de electrones hacia un objetivo de metal puro dentro de un tubo al vacío. Los electrones de alta energía arrancan electrones de los átomos del material del objetivo, creando huecos, y los rayos X son emitidos cuando esos huecos son ocupados nuevamente.

El fenómeno de la difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) consiste en un haz de rayos X, el cual interacciona con la muestra y es difractado de acuerdo al arreglo atómico de la estructura del espécimen, registrándose en un detector de rayos X. Los planos cristalográficos de los materiales cristalinos difractan los rayos X de acuerdo a la Ley de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo de incidencia donde ocurre la difracción, como se esquematiza en la Figura 22.

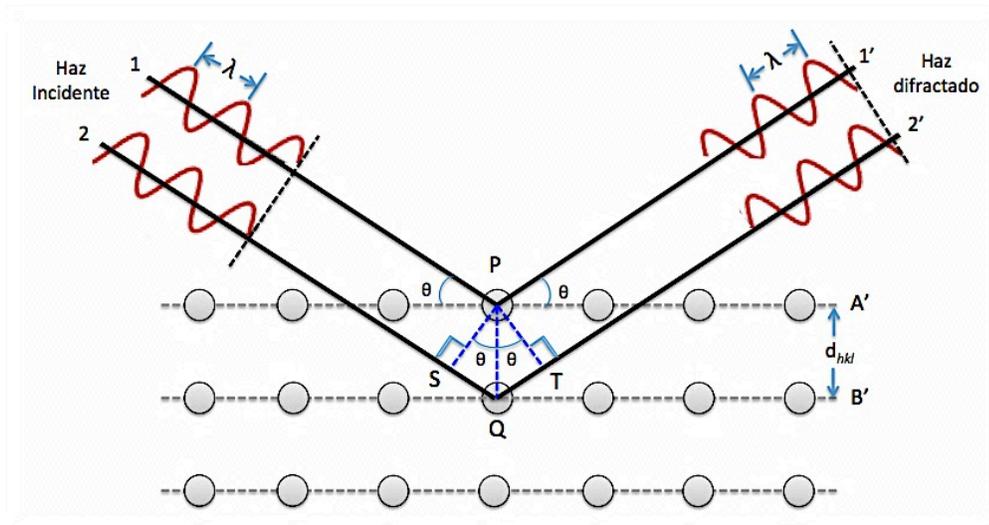


Figura 22. Construcción de la ley de Bragg a partir de una familia de planos cristalinis.

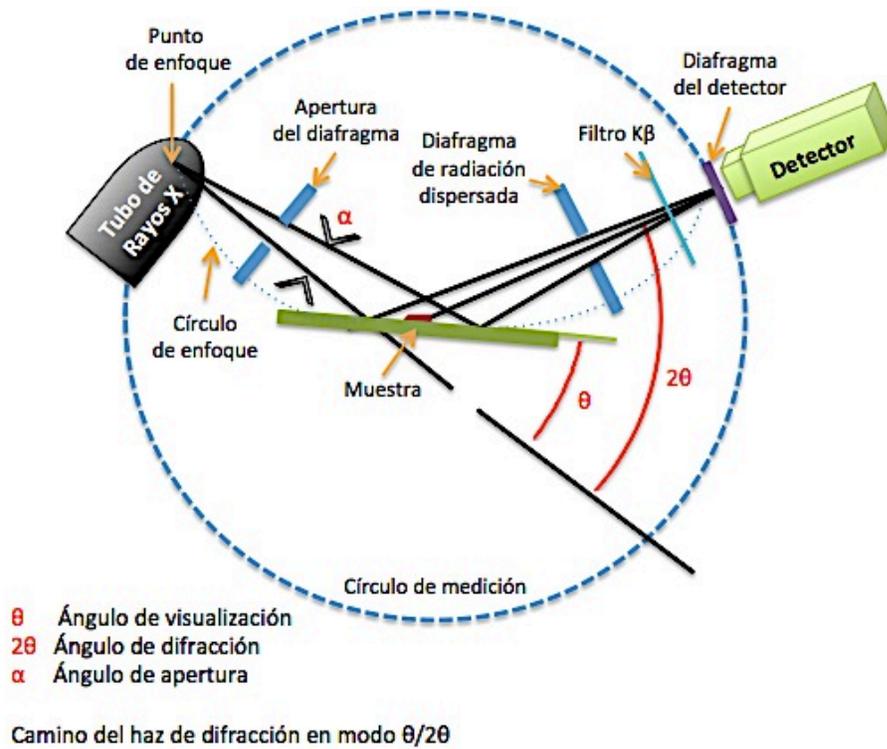


Figura 23. Diagrama esquemático de la posición de los elementos básicos de un difractómetro de rayos X.

Un difractómetro de rayos X se compone, principalmente, de una fuente de rayos X, un generador de rayos X, el ensamble del difractómetro, un detector de rayos X, un recolector de datos y sistemas de procesamiento. El ensamble del difractómetro controla la alineación del haz, además de la posición y la orientación tanto del espécimen como del detector de rayos X.

El arreglo experimental comúnmente utilizado es el de Bragg-Brentano, donde el haz incide a un ángulo θ respecto a la normal de la muestra y el detector se localiza a un ángulo 2θ , como se esquematiza en la Figura 23.

III.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) ha sido ampliamente aplicada en la caracterización de la superficie de materiales. El SEM es comúnmente utilizado debido a su habilidad para resolver estructuras más pequeñas a mayor magnificación que la lograda por microscopía óptica; logrando, además, buena profundidad de campo.

La resolución del ojo humano se encuentra en la región de los 100 μm , lo cual está alrededor del diámetro de un cabello humano. Para observar algo más pequeño se necesita de cierta ayuda. Un microscopio óptico puede resolver estructuras más pequeñas de 1 μm , pero con contraste y profundidad de campo limitados. Esto se debe simplemente a la longitud de la luz y a nuestra habilidad de enfocarla en un espacio tan pequeño que permita resolver la imagen. Como el SEM utiliza electrones como fuente en lugar de luz visible, es posible resolver estructuras tan pequeñas como 0.4 nm con la última generación de SEM de emisión de campo.

El funcionamiento del SEM se basa en el barrido de la superficie de un espécimen, por medio de un haz de electrones. Este haz es producido por medio de un cañón de electrones contenido en una columna al vacío, el cual es dirigido y enfocado sobre un pequeño punto de la muestra usando lentes condensadoras. Después de que el haz

de electrones interacciona con la muestra se generan varios tipos de señales, como se muestra en la Figura 24.

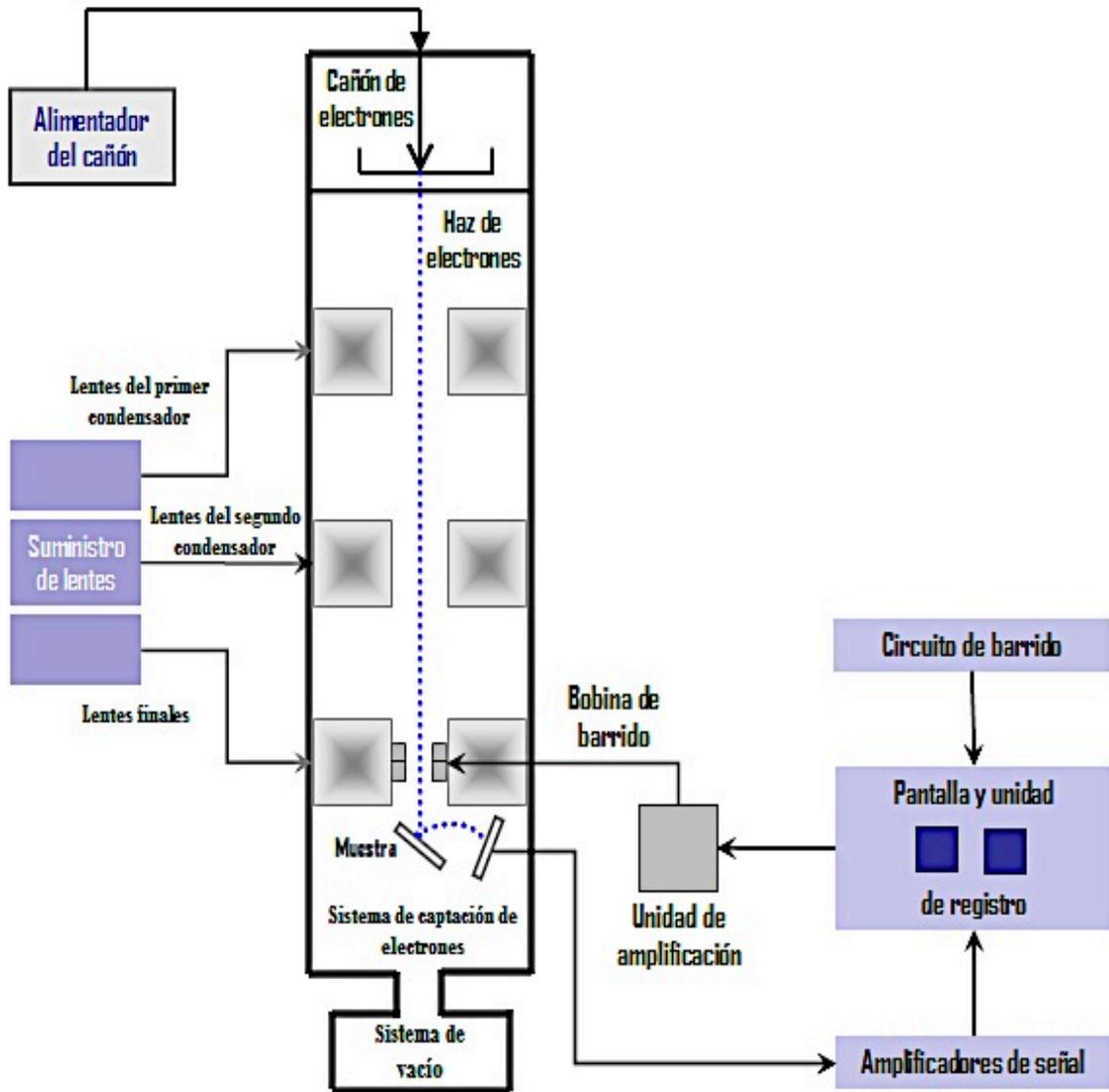


Figura 24.- Diagrama esquemático de los componentes principales de un SEM.

Los sistemas más comunes para la detección de señales en el SEM incluyen los detectores de electrones de alta energía (retrodispersados), electrones de baja energía (secundarios), rayos X excitados (característicos) y otras señales.

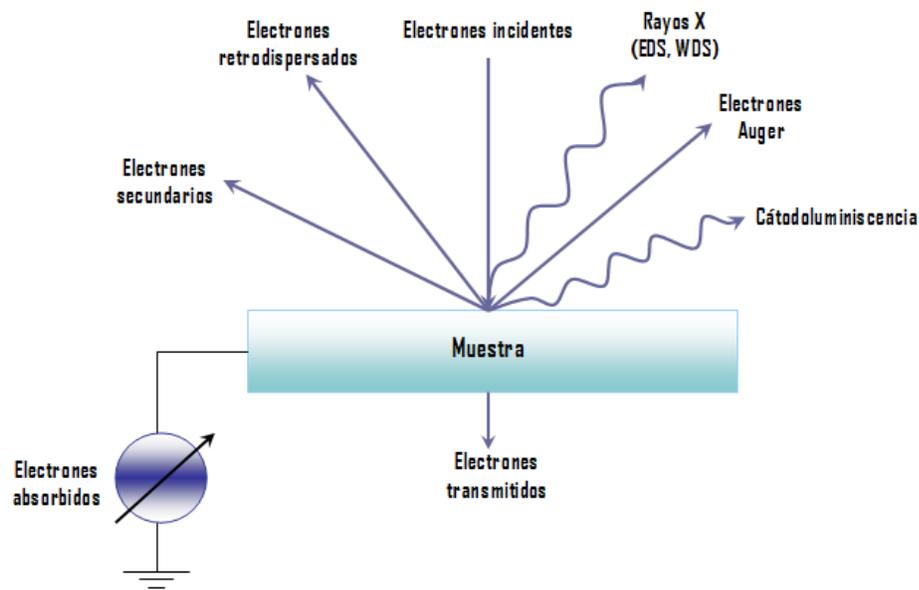


Figura 25.- Dibujo esquemático de un haz de electrones de barrido que incide sobre una muestra sólida, en donde se muestran las diferentes señales que son generadas.

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV [Brandon y Kaplan, 2008].

Con el microscopio electrónico de barrido también es posible realizar análisis de espectroscopía por dispersión de energía (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS). Esta técnica se basa en la detección de la radiación X que emite el material excitado por un haz de electrones enfocado en un área muy pequeña. Estos electrones, con energía del orden de las decenas de keV, producen transiciones energéticas en los átomos comprendidos en un volumen de aproximadamente $1 \mu\text{m}^3$. Estas transiciones, que involucran los niveles atómicos más internos, producen fotones en el espectro de los rayos X que son característicos de cada tipo de átomo y, en la mayoría de los casos, permiten identificarlos inequívocamente.

III.5.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la técnica de microscopia electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) se produce un haz de electrones mediante un filamento de tungsteno calentado que se encuentra en la parte superior de una columna que se encuentra al vacío y se acelera hacia la parte inferior de la columna con un alto voltaje (por lo general, de 100 a 300 kV). Se usan lentes electromagnéticas para condensar el haz de electrones, que luego se hace pasar a través del espécimen delgado colocado en el soporte para especímenes. A medida que los electrones pasan a través del espécimen delgado, algunos son transmitidos y otros se dispersan de tal suerte que cambian de dirección. Queda ahora claro que el espesor de la muestra es crítico: una muestra gruesa no permitirá el paso de los electrones debido a la absorción y difracción excesivas.

Las diferencias en los arreglos atómicos cristalinos causarán la dispersión electrónica. Después de que el haz de electrones se hace pasar a través del espécimen, se enfoca con la lente electromagnética y luego se magnifica y proyecta sobre una pantalla fluorescente. Puede formarse una imagen ya sea uniendo los electrones directos o los electrones dispersos. La elección se hace insertando una abertura en el plano focal posterior del objetivo. La abertura se manipula de tal

manera que pasen los electrones directos o los electrones dispersos. Si se selecciona el haz directo, la imagen resultante se denomina imagen de campo brillante, y si se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro.

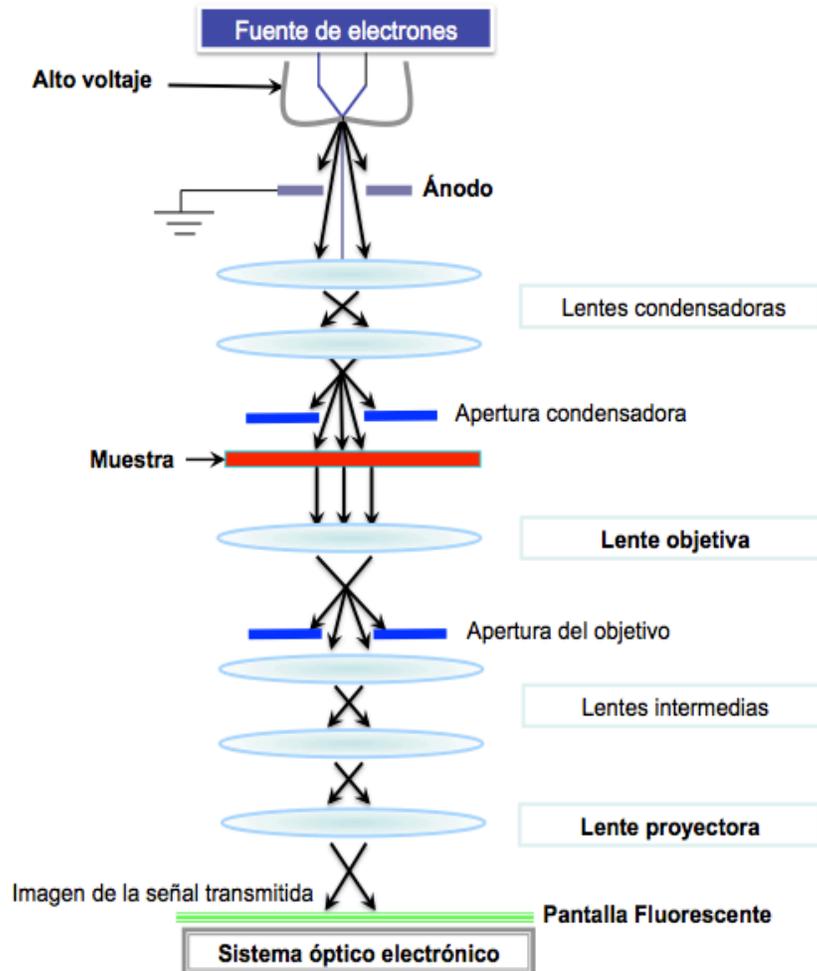


Figura 26.- Esquema de la disposición de lentes en un TEM.

En una modalidad de campo brillante, una región de un espécimen metálico que tienda a dispersar los electrones en mayor grado, aparecerá oscura en la pantalla de observación. Así las dislocaciones que tienen un arreglo atómico lineal irregular aparecerán como líneas oscuras en la pantalla del microscopio electrónico.

La microscopía electrónica de transmisión puede proporcionar una alta resolución debido a que la dispersión elástica es un proceso de interacción que es altamente localizado en las regiones ocupadas por el campo Coulómbico de los núcleos atómicos, mientras que la dispersión inelástica es más difusa; esta se esparce demasiado alrededor del orden de nanómetros. Las interacciones elásticas e inelásticas nos forman la imagen y el patrón de difracción del área de la muestra iluminada. La imagen revela la morfología de la muestra y el patrón de difracción nos da la información cristalográfica; las dos juntas, nos proporcionan una poderosa ayuda en la caracterización de los materiales.

III.5.3.1. Preparación de la muestra por desgastamiento iónico

El método de preparación de la muestra para TEM por desgastamiento iónico ha sido ampliamente utilizado para observar los planos cristalinos y la estructura interior de películas delgadas, materiales en bulto y polvos.

Es importante observar la estructura interna de los compósitos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ para poder comprender el proceso de formación de la partícula con el método de spray pirolisis. Sin embargo, debido al alto peso molecular del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ las imágenes de TEM no permiten observar la forma en que el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y el Fe_2O_3 se distribuyen dentro de la partícula. Por este motivo, los polvos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ fueron preparados por esta técnica para, posteriormente, ser analizados por TEM.

Los pasos para la preparación de la muestra son los siguientes:

1. Se mezcla una parte del polvo de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ con resina epóxica.
2. Se cortan 3 cuadrados de una oblea de Si de, aproximadamente, 3 mm de lado.
3. Se coloca una parte de la mezcla de resina en la superficie del primer cuadrado, después se coloca otro cuadrado de Si sobre la resina para formar un *sandwich*.

Para tener más área de observación se coloca otra parte de resina en la superficie del Si y se cubre con el último cuadrado de Si. La Figura 27 muestra gráficamente la estructura del *sandwich*.

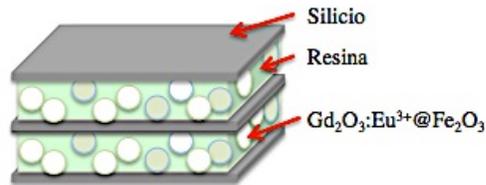


Figura 27. Estructura inicial del *sandwich* para desgastamiento iónico de una muestra.

4. Con la ayuda de un *tripod* y una superficie para pulir se alisa el lado de la muestra que se espera analizar.



Figura 28. Uso del *tripod* para pulir la muestra.

5. Una vez que el lado seleccionado está listo, se comienza a dar forma a una *cuña* en ese extremo, utilizando diferente tamaño de grano para pulir la superficie.

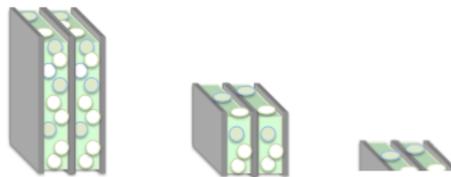


Figura 29. Formación de la *cuña*.

6. Una vez que la *cuña* ha sido formada, ésta es desgastada iónicamente para reducir aún más el espesor de la muestra.

De esta forma las partículas que se encuentren en la resina serán desgastadas por ambos lados, permitiendo ver el interior de las mismas.

7. La cuña terminada se coloca en un portamuestras de TEM para ser estudiado.

III.5.4. Fotoluminiscencia (PL)

Para caracterizar las propiedades fotoluminiscentes de un material se utiliza un espectrofotómetro, el cual está compuesto principalmente por una fuente de luz blanca, un arreglo de monocromadores de luz compuesto principalmente de rejillas de difracción, aperturas, lentes, espejos y un detector de fotones. Un esquema del arreglo óptico de un espectrofotómetro se muestra en la Figura 30.

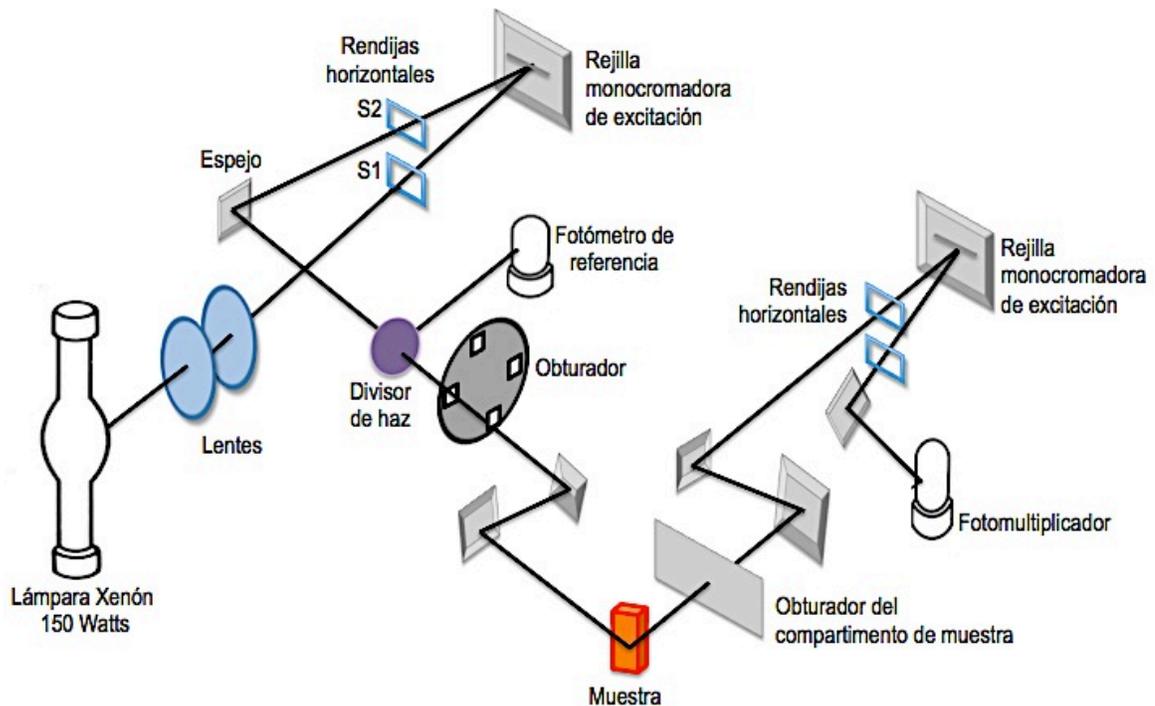


Figura 30. Esquema del arreglo óptico interno de un espectrofotómetro.

El sistema cuenta con una lámpara de luz blanca (Xe), la cual proporciona la radiación de excitación; esta radiación se monocroma al pasar por un difractor y una apertura. El difractor dispersa la luz y la apertura se coloca en la posición de la longitud de onda deseada para la excitación. La apertura proporciona una ventana que deja pasar sólo la luz con la longitud de onda deseada y obstruye el resto del espectro. La muestra se ilumina con esta luz monocromática y produce su respuesta característica o emisión. La radiación emitida pasa por otro arreglo monocromador.

De esta manera, se barre todo el espectro visible y se colecta la intensidad por medio de un tubo fotomultiplicador (TFM). Al final del proceso, el sistema obtiene un arreglo de los valores de intensidad en el TFM contra la longitud de onda. Este gráfico se conoce como el espectro de emisión.

Otra medida que se realiza para la caracterización de FL es la medición del espectro de excitación, el cual se obtiene al fijar una longitud de onda de emisión y hacer un barrido, con incrementos definidos (1, 2, 5 o 10 nm), a lo largo del espectro de excitación. De esta manera se obtiene un arreglo de valores de intensidad de emisión con un valor asociado de longitud onda de excitación. A este gráfico se le llama espectro de excitación.

III.5.5. Magnetometría SQUID

El dispositivo de interferencia cuántica de superconducción (Superconducting Quantum Interference Devices, en inglés, SQUID), consiste en dos superconductores separados por finas capas aislantes, que forman dos uniones Josephson paralelas. El dispositivo se puede configurar como un magnetómetro para detectar campos magnéticos increíblemente pequeños, lo suficientemente pequeños para medir campos magnéticos. Actualmente son los magnetómetros más sensibles conocidos, con niveles de ruido de un mínimo de $3 \text{ fT}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Umbral del SQUID: 10^{-14} T

La gran sensibilidad de los aparatos SQUID, tiene que ver con los cambios magnéticos asociado con un flujo cuántico. Uno de los descubrimientos asociados con las uniones Josephson, fue que el flujo está cuantizado en unidades.

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067833636 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$$

Si en un dispositivo SQUID se mantiene una corriente constante de polarización, el voltaje medido oscila con los cambios de fase en las dos uniones, los cuales, dependen de la variación del flujo magnético. El conteo de las oscilaciones, permiten evaluar el cambio de flujo que se ha producido [Hong-Chang *et al*, 2003].

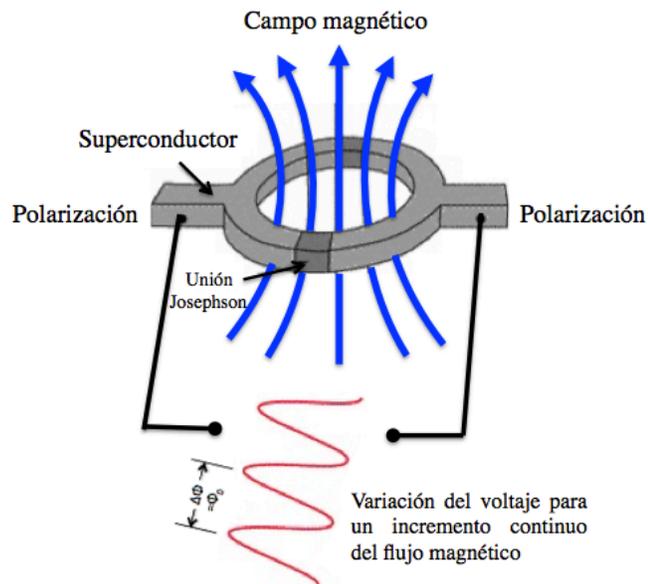


Figura 31. Dibujo esquemático del sensor SQUID.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. Caracterización de los polvos de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Para una mejor comprensión de los resultados obtenidos con este método, es necesaria una breve descripción de los resultados típicos de otros métodos comúnmente utilizados para la fabricación de materiales luminiscentes.

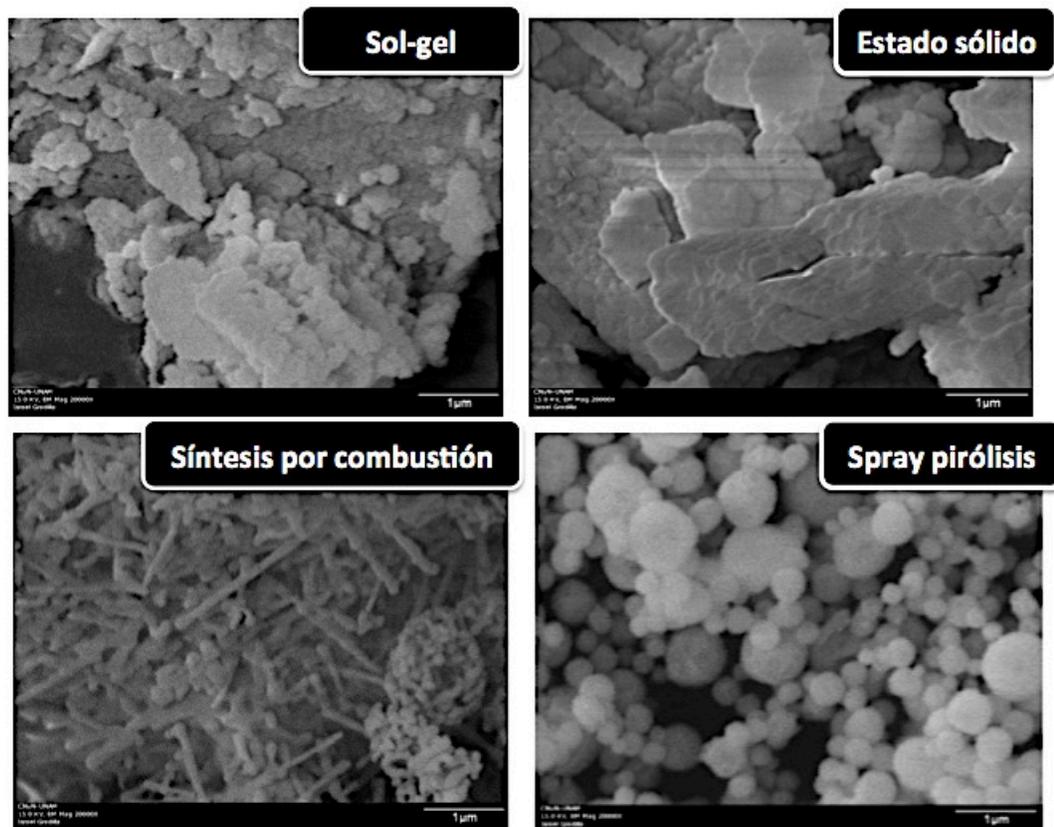


Figura 32. Micrografías de SEM de partículas luminiscentes obtenidas por diferentes métodos.

La Figura 32 nos muestra micrografías típicas de SEM de óxidos luminiscentes obtenidos en el laboratorio de materiales luminiscentes del CNYN-UNAM por diferentes métodos. En este caso, se muestran las micrografías de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenido previamente por síntesis por combustión, estado sólido y sol-gel, y la micrografía de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenido por spray pirólisis. Estas micrografías nos muestran que las partículas obtenidas por el método de sol-gel y estado sólido se aglomeran formando estructuras en forma de hojuelas de tamaño micrométrico. Las partículas obtenidas por síntesis por combustión forman aglomerados en forma de varillas, principalmente. En el caso de las partículas producidas por sol-gel y síntesis por combustión, esta aglomeración se intensifica por el tratamiento térmico (típicamente $1200\text{ }^\circ\text{C}$) a las que las partículas luminiscentes tienen que ser sometidas después de la síntesis para aumentar las propiedades luminiscentes de los mismos, ya que los métodos utilizan temperaturas muy bajas ($80\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) en comparación con las requeridas para obtener la estructura cristalina óptima para observar una buena luminiscencia. En el caso del método de síntesis por estado sólido, los óxidos son sometidos a más de un tratamiento térmico (típicamente de 3 a 5 tratamientos térmicos a $1200\text{ }^\circ\text{C}$) para lograr la composición y la estructura deseada. El método de spray pirólisis es un método de un solo paso en donde es posible utilizar alta temperatura, comparada a las usadas por los métodos antes mencionados. Por esta razón no es necesario someter las partículas a un tratamiento térmico posterior a la síntesis, disminuyendo así la probabilidad de aglomeración de las partículas.

Los polvos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidos por spray pirólisis en la primera etapa del trabajo fueron caracterizados por SEM con un equipo JEOL JSM-5300. Las micrografías nos muestran que las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtenidas por este método presentan una morfología esférica, la cual es la morfología típica de las partículas obtenidas por este método, además es posible observar la diferencia en la aglomeración de éstas comparada con las partículas obtenidas por otros métodos de síntesis.

Las Figuras 33 - 36 (izquierda) nos muestran las micrografías de SEM de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenidas por spray pirólisis utilizando soluciones precursoras con concentraciones de 15 mM, 50 mM, 150 mM y 500 mM. Se utilizó una temperatura de 920 °C, un flujo de 2 L min⁻¹ y una concentración de Eu^{3+} del 5%.

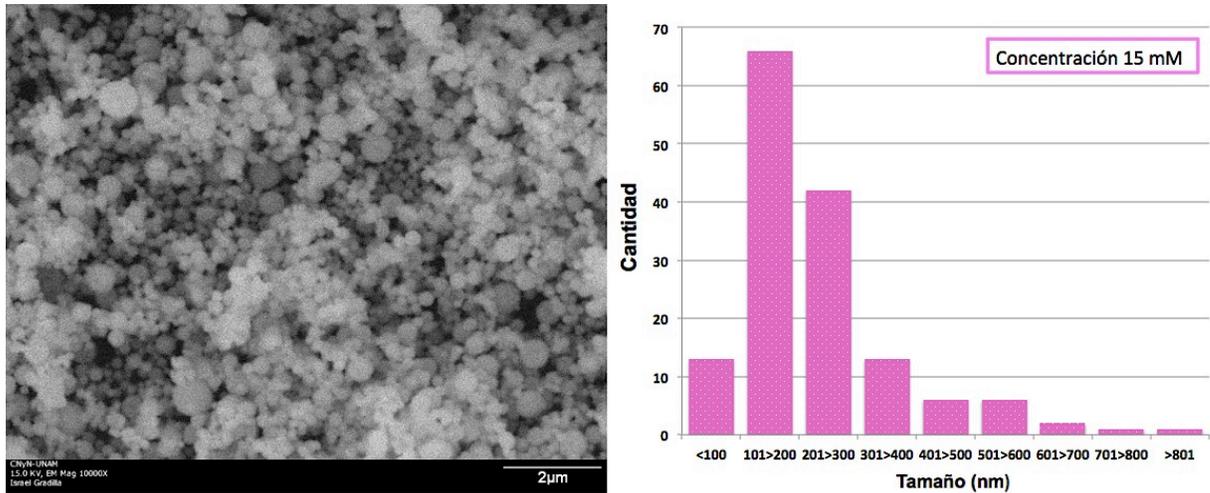


Figura 33. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora con una concentración 15 mM.

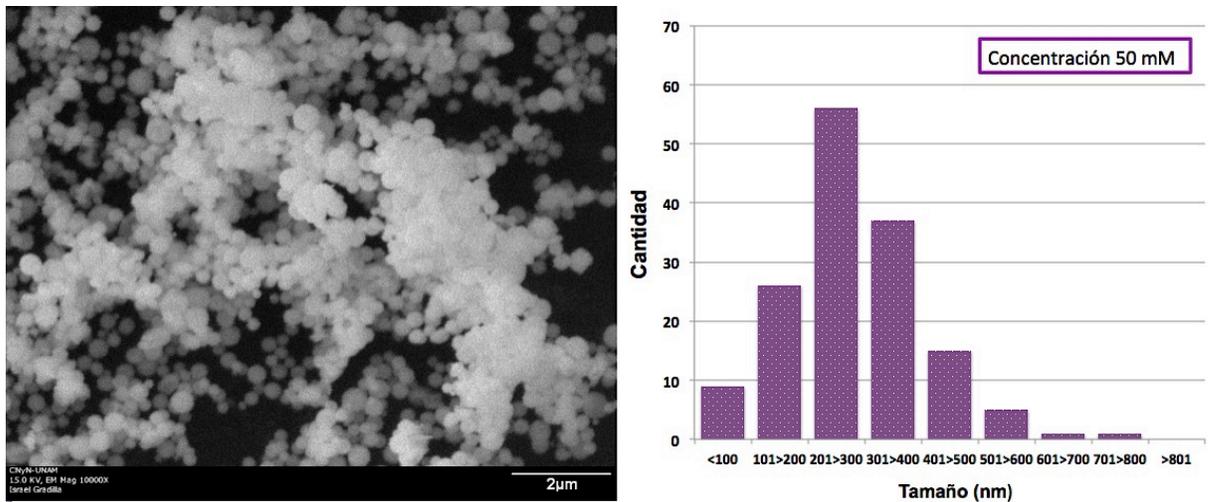


Figura 34. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora con una concentración 50 mM.

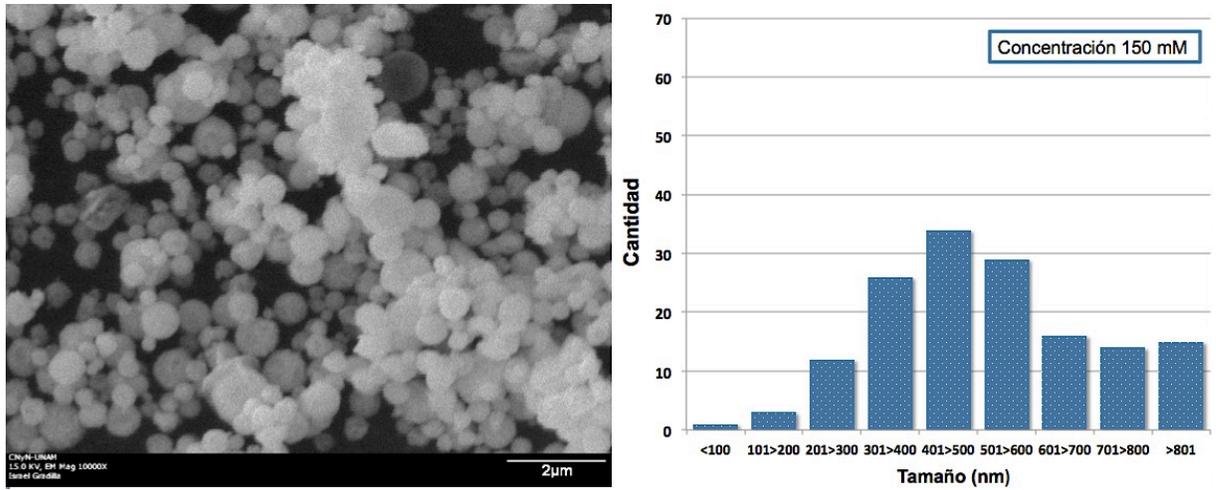


Figura 35. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora con una concentración 150 mM.

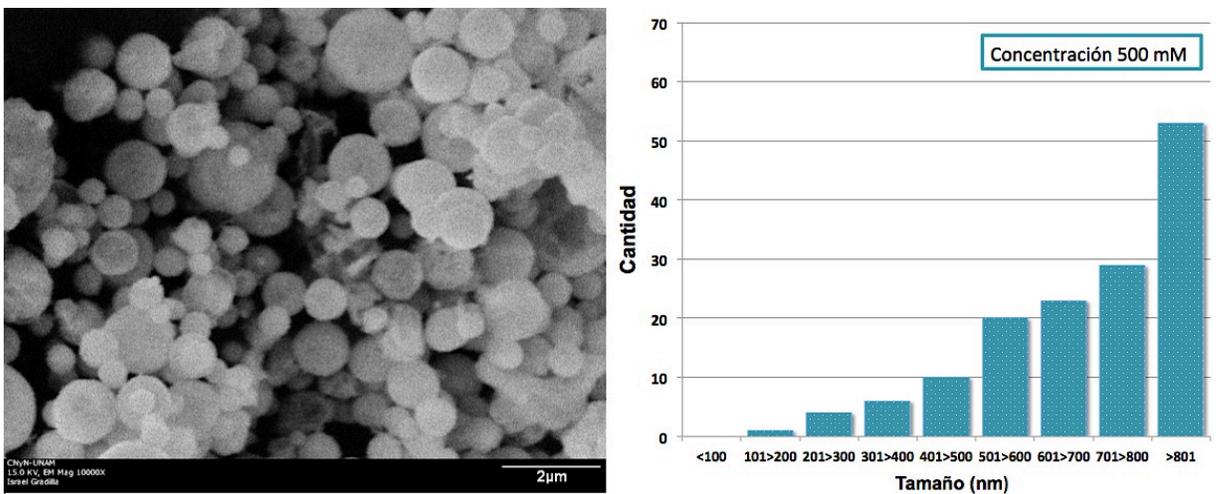


Figura 36. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando una solución precursora con una concentración 500 mM.

Los resultados obtenidos por SEM nos muestran que la concentración de la solución precursora influye directamente en el tamaño de la partícula final y el tiempo de producción, a mayor concentración el tamaño de partícula es mayor y la producción es más rápida.

En la parte derecha de estas Figuras se muestra la distribución de tamaño de partícula de las diferentes muestras. Las gráficas se realizaron tomando una muestra del tamaño de 150 partículas de las micrografías obtenidas por SEM.

Tanto las imágenes como las gráficas de distribución de tamaño muestran claramente el aumento del tamaño cuando la concentración de la solución precursora es mayor. Para las partículas formadas utilizando una concentración precursora de 15 mM se obtiene un porcentaje alto (44%) de partículas dentro del rango de 101 nm a 200 nm, con un porcentaje muy bajo (6%) de partículas mayores a 500 nm. Las partículas obtenidas a partir de una concentración 50 mM poseen una mayor cantidad (37%) de partículas con un tamaño entre 201 y 300 nm y se observa un bajo porcentaje (4%) de partículas mayores a 500 nm.

Cuando se utiliza una concentración de 150 mM se observa un incremento en el tamaño de partícula, encontrándose una mayor cantidad de partículas (59%) con un tamaño entre 301 y 600 nm.

El tamaño de las partículas obtenidas utilizando una concentración de 500 mM incrementa notablemente, existiendo una gran cantidad (83%) de partículas con un tamaño mayor a 500 nm mientras que las partículas menores a 300 nm son pocas (3%).

La finalidad de la primera etapa de experimentos es fijar una concentración de la solución precursora para los siguientes experimentos, dependiendo del tamaño de partícula obtenido y el tiempo de producción. Se fijó una concentración de 100 mM para los experimentos realizados a diferente concentración de Eu^{3+} , temperatura y flujo.

Las Figuras 37 - 42 muestran las micrografías obtenidas por SEM de las muestras preparadas utilizando flujo constante (2 L min^{-1}) y temperatura variable (700°C , 750°C , 800°C , 850°C , 900°C y 950°C), con una concentración de la solución precursora de 100 mM. Las partículas obtenidas a una temperatura de 700°C y 750°C presentan una morfología menos definida y superficies menos uniformes que las obtenidas a mayor temperatura.

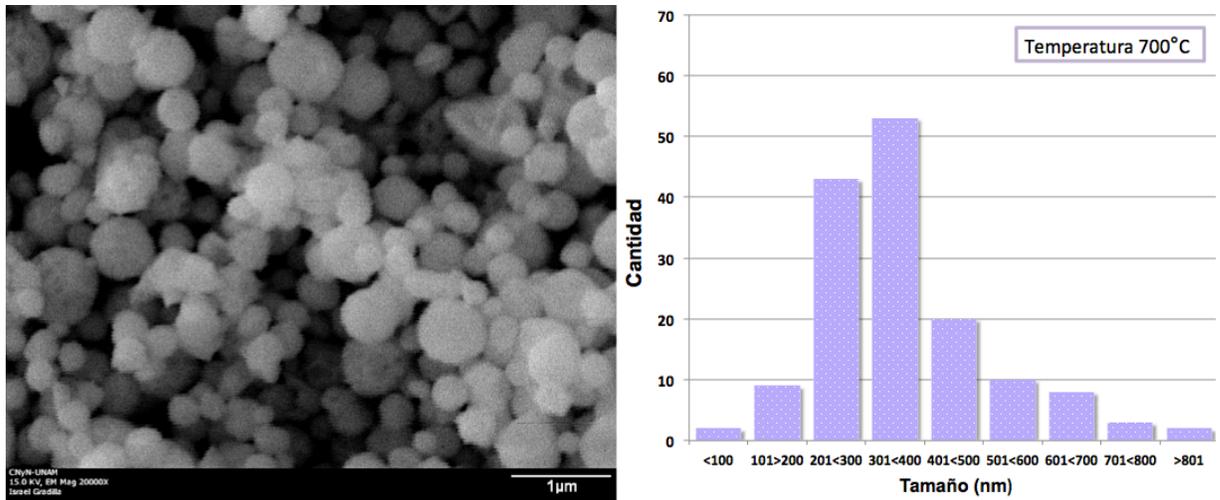


Figura 37. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $700^\circ C$ y flujo de $2 L \text{ min}^{-1}$.

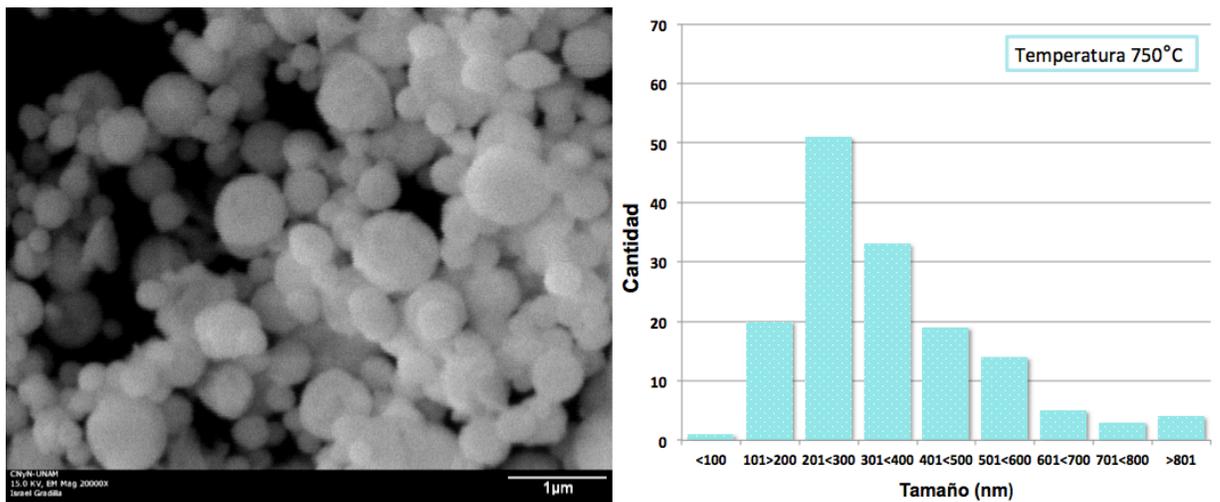


Figura 38. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $750^\circ C$ y flujo de $2 L \text{ min}^{-1}$.

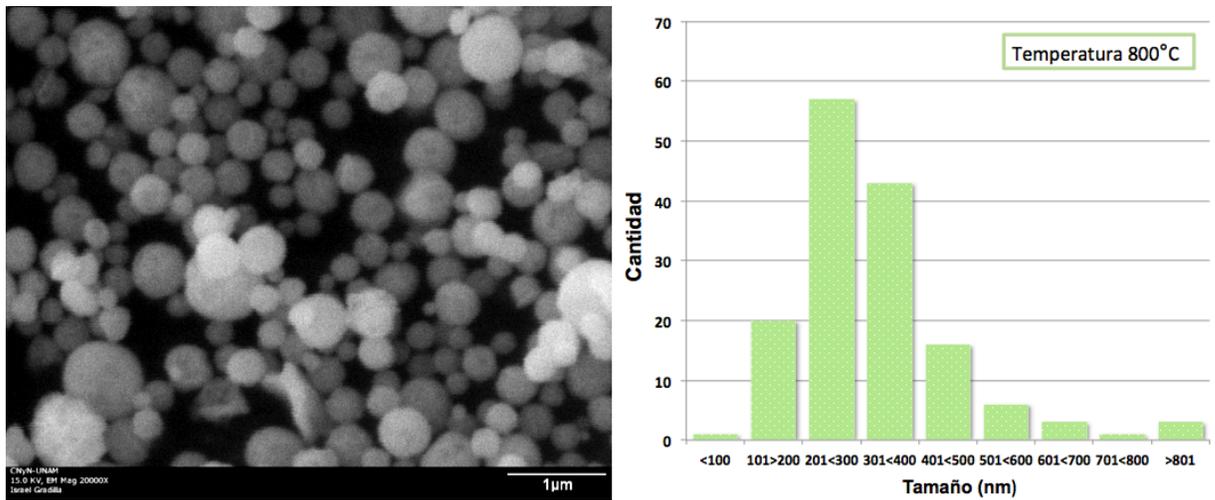


Figura 39. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $800^{\circ}C$ y flujo de $2 L min^{-1}$.

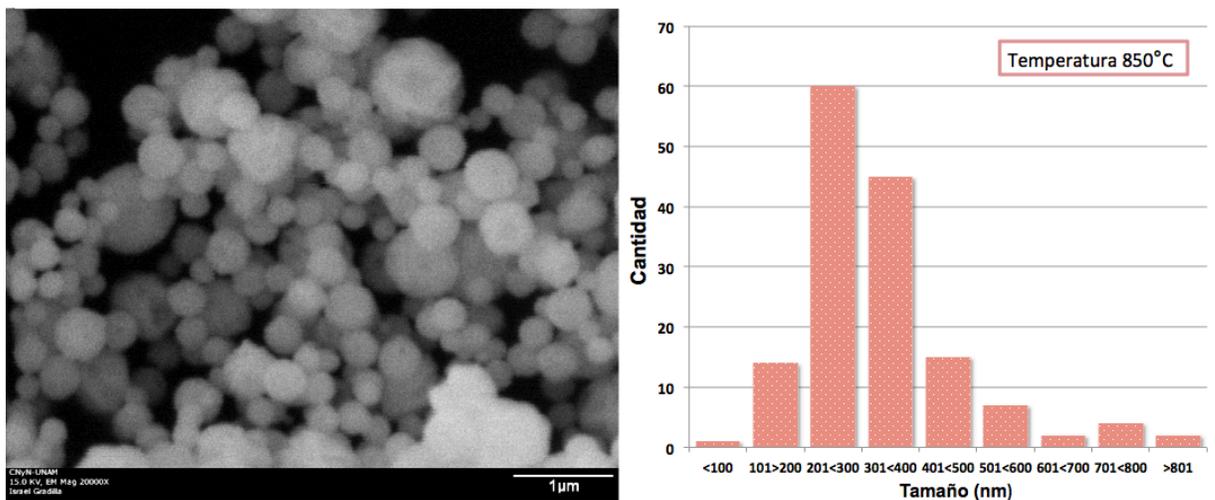


Figura 40. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $850^{\circ}C$ y flujo de $2 L min^{-1}$.

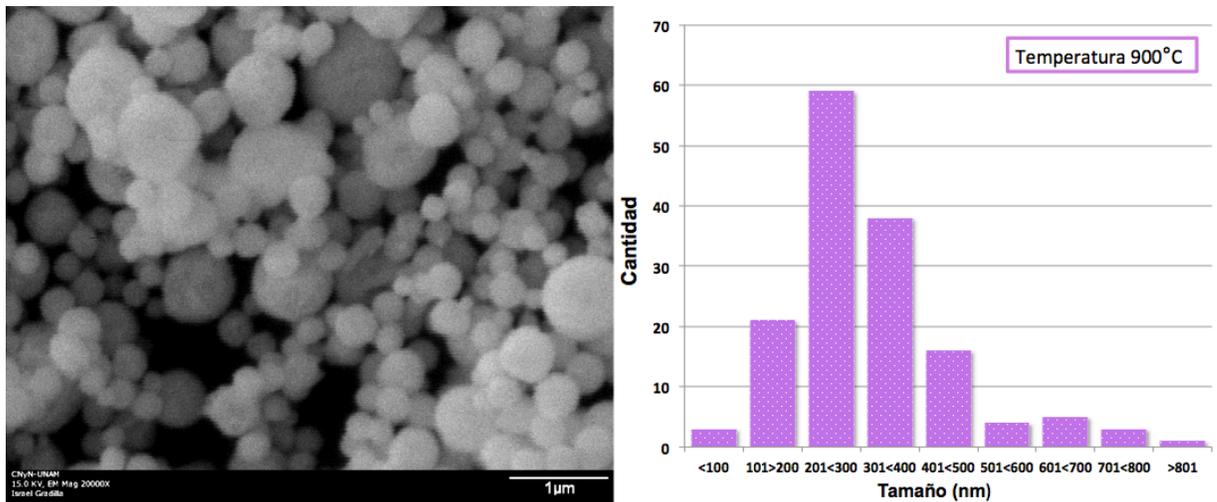


Figura 41. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $900^\circ C$ y flujo de $2 L \text{ min}^{-1}$.

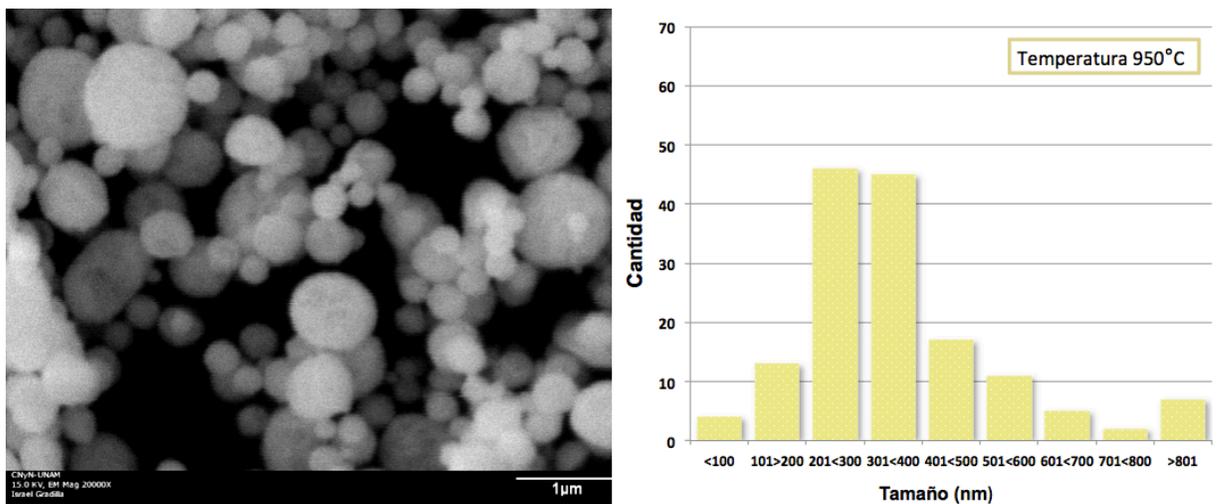


Figura 42. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando a una temperatura de $950^\circ C$ y flujo de $2 L \text{ min}^{-1}$.

Del lado derecho se muestra la distribución de tamaño de partícula de cada muestra. Para realizar la gráfica se tomaron como muestra los tamaños de 150 partículas de la micrografía obtenida por SEM. No existen diferencias significativas en la distribución del tamaño de las partículas cuando las muestras son preparadas a diferente temperatura. Para tamaños entre 201 y 400 nm se tienen un promedio del 63% (35% y 28%, respectivamente) de partículas de este tamaño, existiendo una pequeña cantidad de partículas menores a 100 nm y mayores a 800 nm (1% y 2% en promedio, respectivamente).

Las Figuras 43 - 46 muestran las micrográficas (izquierda) obtenidas por SEM de las muestras preparadas utilizando temperatura constante (900°C) y flujo variable (1 L min⁻¹, 1.5 L min⁻¹, 2 L min⁻¹, 2.5 L min⁻¹), con una concentración de la solución precursora de 100 mM. Las partículas obtenidas a un flujo de 1 L min⁻¹ presentan superficies ligeramente menos uniformes que las obtenidas a mayor flujo de N₂, lo cual podría ser consecuencia del mayor tiempo de residencia dentro del horno. Sin embargo, todas las muestras presentan morfología esférica definida.

En la parte derecha de estas figuras se muestra la distribución del tamaño de las partículas. Se tomaron como muestra los tamaños de 150 partículas de las micrográficas obtenidas por SEM. Al igual que en las muestras obtenidas a diferente temperatura, no existen diferencias significativas en la distribución del tamaño de las partículas cuando las muestras son preparadas a diferente flujo de N₂. El mayor porcentaje de partículas (61%, en promedio) se encuentra entre los 201 y 400 nm, existiendo un bajo porcentaje de partículas menores a 100 nm y mayores a 800 nm (2% en promedio, para ambas). Sólo se observaron cambios significativos en el tamaño de las partículas cuando se varía la concentración de la solución precursora.

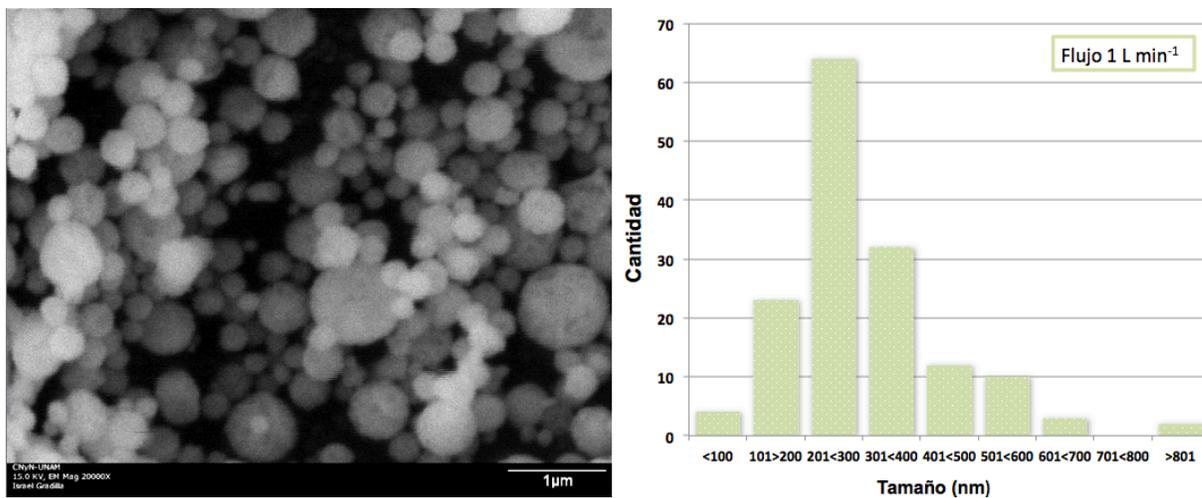


Figura 43. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 1 L min^{-1} y temperatura de 900°C .

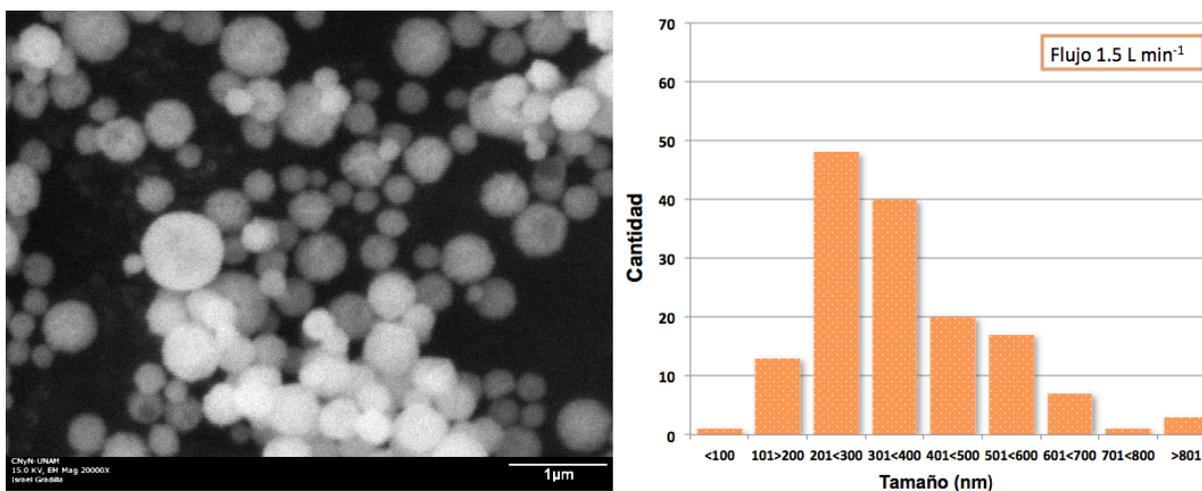


Figura 44. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 1.5 L min^{-1} y temperatura de 900°C .

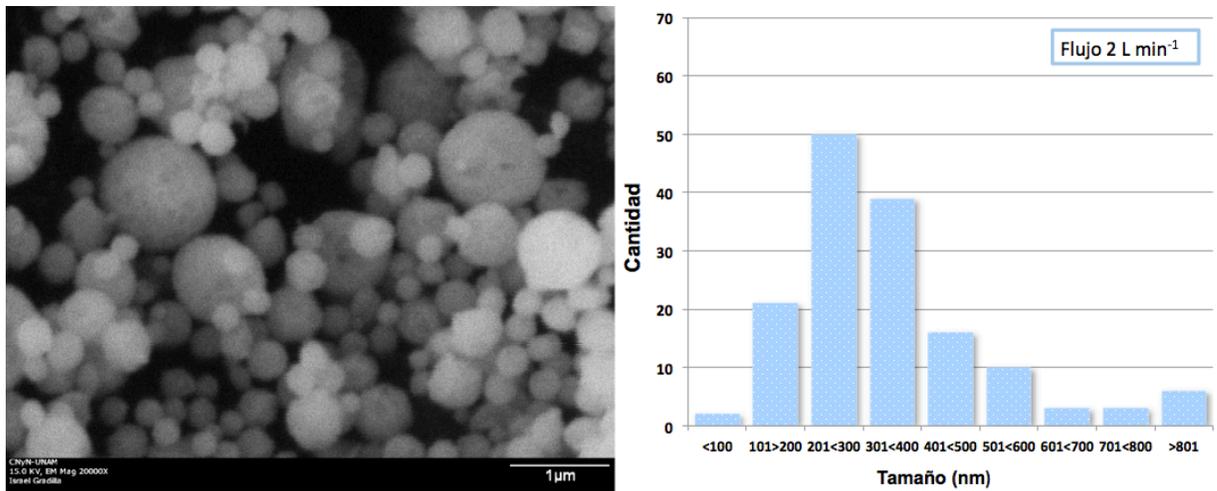


Figura 45. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 2 L min^{-1} y temperatura de 900°C .

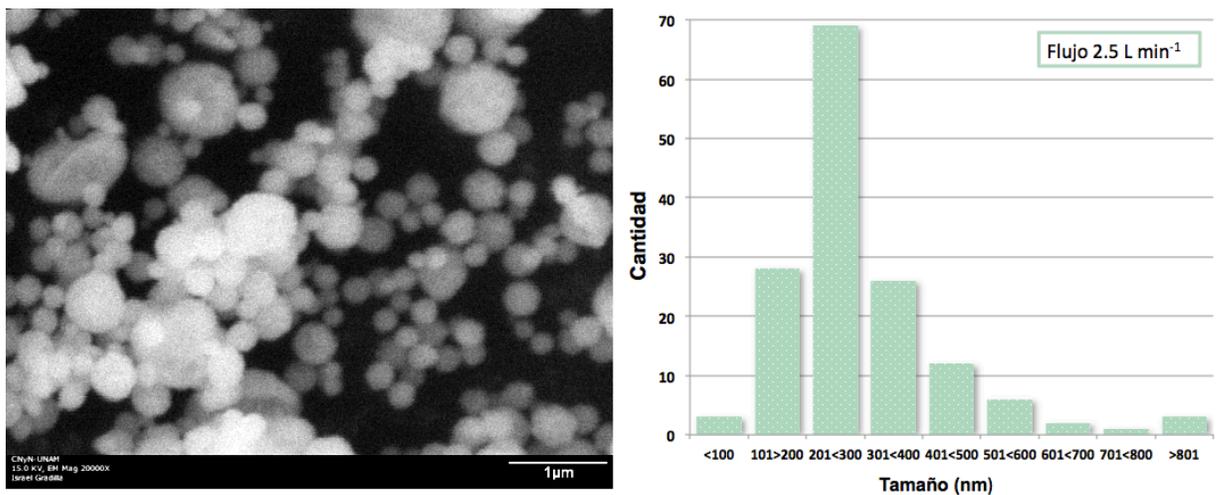


Figura 46. Micrografía de SEM (izquierda) y distribución de tamaño de partícula (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ obtenido utilizando flujo de 2.5 L min^{-1} y temperatura de 900°C .

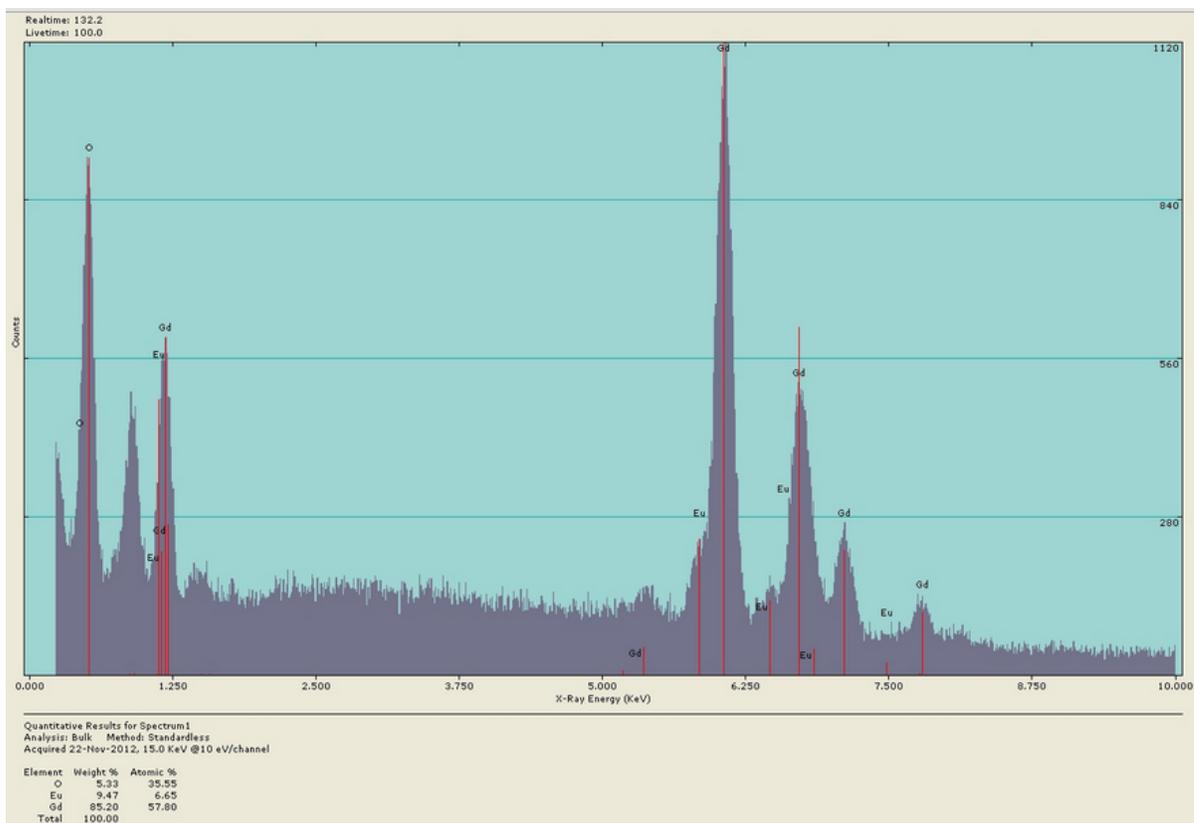


Figura 47. Resultados obtenidos por EDS de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

En la Figura 47 se muestran los resultados obtenidos por EDS con el equipo JEOL JSM-5300 para la muestra de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ con una concentración de 10% de Eu^{3+} y utilizando una temperatura de síntesis de 900 °C y un flujo de 2 L min^{-1} . En el espectro se pueden observar los picos característicos asociados a las energías de rayos X del O en $K\alpha = 0.525$ keV, Gd en $L\alpha = 6.056$ keV y $M = 1.185$ keV y Eu en $L\alpha = 5.845$ keV y $M = 1.131$ keV. Así mismo, se obtuvo el análisis cuantitativo de los elementos que componen muestra, cuyo porcentaje en peso es el siguiente: O= 5.33%, Eu= 9.47% y Gd= 95.20%; y el porcentaje atómico es: O= 35.55%, Eu= 6.65% y Gd= 57.80%.

Las imágenes de TEM mostradas en la Figura 48, nos muestran claramente las diferencias en la morfología de las partículas obtenidas por spray pirólisis en comparación con las obtenidas previamente por otros métodos. La aglomeración y

fusión de las partículas es evidente en las muestras de reacción en estado sólido, sol-gel y síntesis por combustión. La muestra correspondiente al método de spray pirólisis presenta superficies más uniformes y no se aprecia unión entre partículas.

Para aplicaciones en biotecnología y biomedicina, en donde se requiere funcionalizar o recubrir con material biocompatible a las partículas para que éstas puedan tener una aplicación específica, es muy importante que la partícula posea una gran área superficial y que además ésta sea lo más uniforme posible. Por lo tanto las partículas obtenidas por spray pirólisis tienen gran potencial para aplicaciones dentro de estos campos.

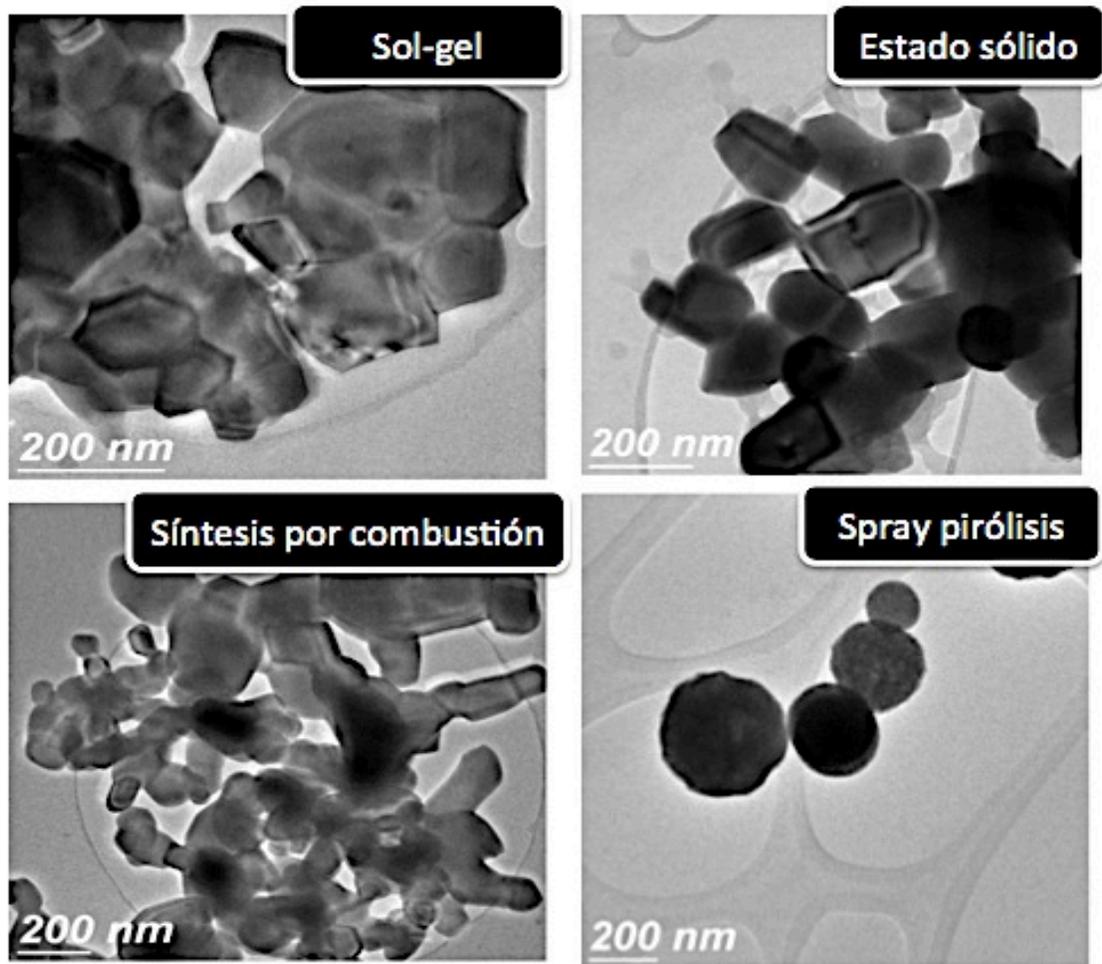


Figura 48. Micrografías de TEM de partículas luminiscentes obtenidas por diferentes métodos.

La caracterización por TEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se realizó en un equipo JEOL JEM-2010. La Figura 49 nos muestra 4 micrografías de TEM en donde se muestran partículas de tamaños que van desde los 50 a los 300 nm. Todas las partículas muestran bordes regulares. En la micrografía se pueden observar los bordes de cada partícula por lo que no presentan unión entre ellas.

Estas micrografías prueban que es posible la formación de nanopartículas por el método de spray pirólisis. Así como de partículas de mayor tamaño.

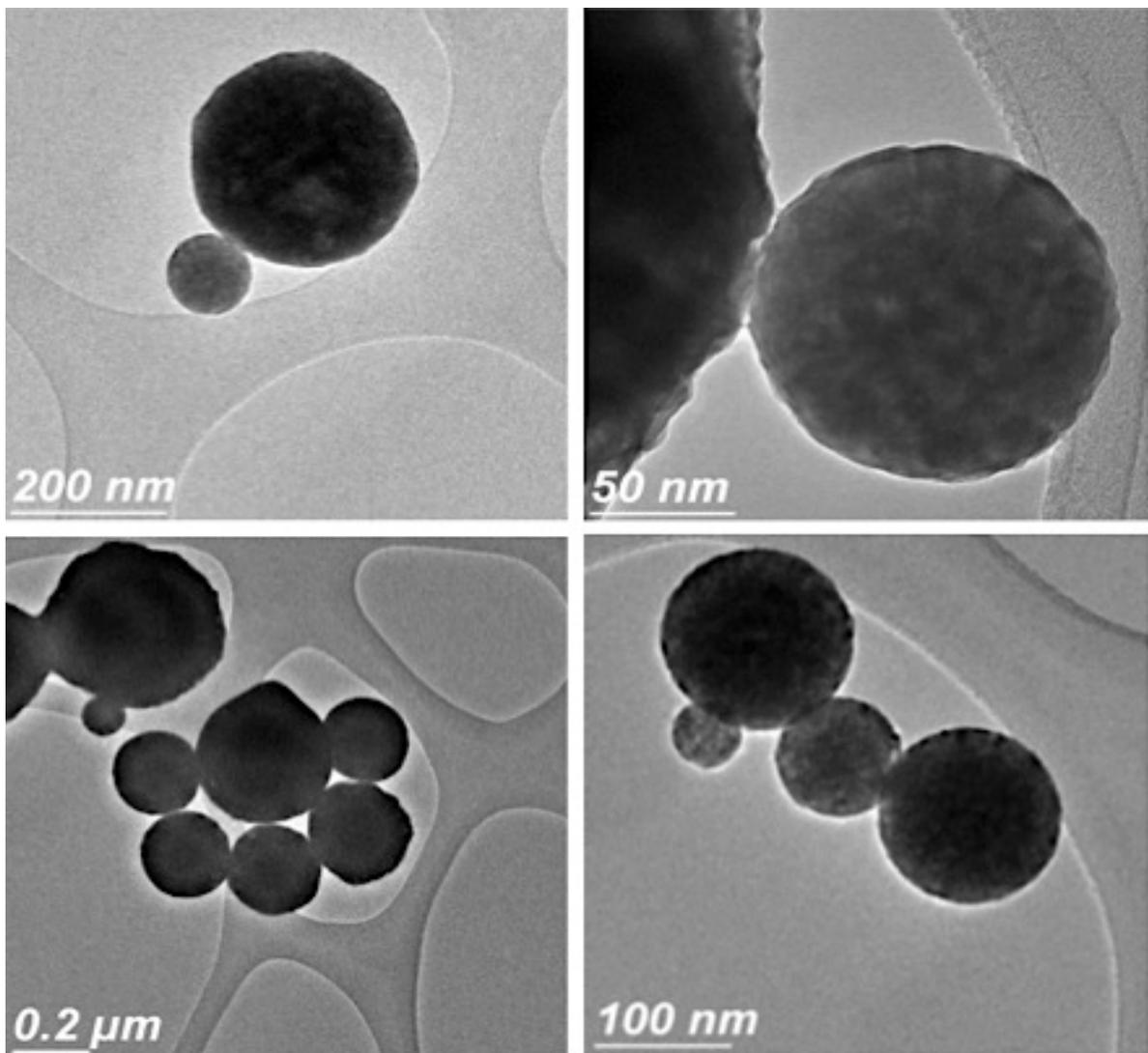


Figura 49. Micrografías de TEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

La Figura 50 nos muestra una micrografía de TEM de alta resolución en donde es posible distinguir los planos cristalinos de la partícula, en la imagen se muestra la distancia interplanar correspondiente al plano cristalino 222 del Gd_2O_3 de estructura cúbica, el cual tiene un valor de 3.12 Å.

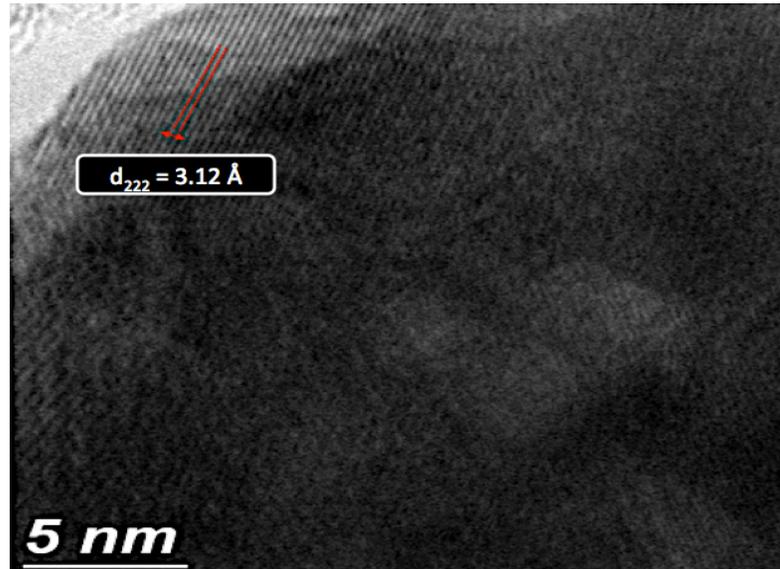


Figura 50. Micrografía de TEM de alta resolución en donde se pueden apreciar los planos cristalinos de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

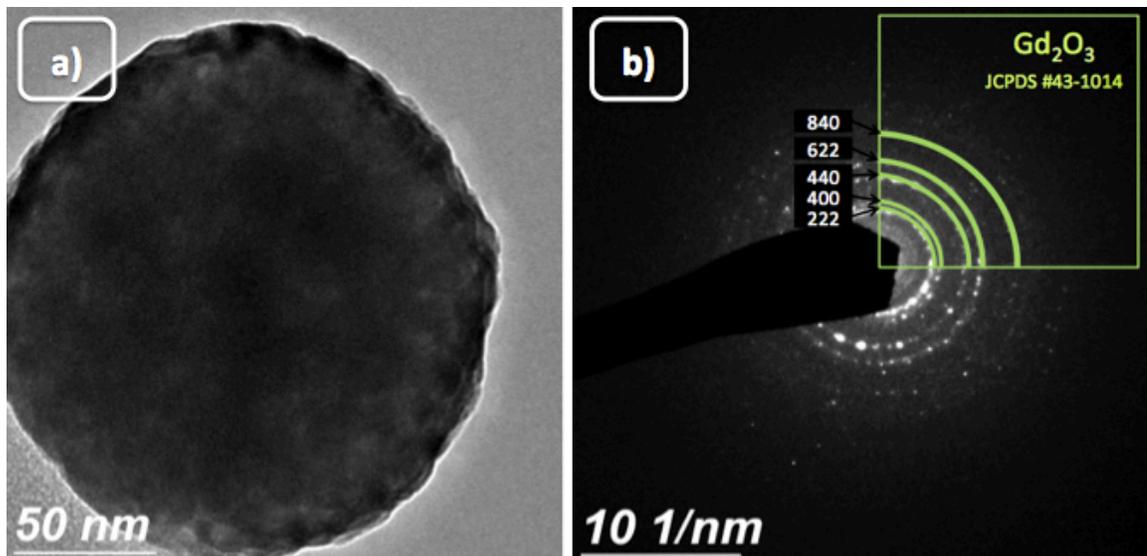


Figura 51. (a) Micrografía obtenida por TEM de una partícula de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ (b) patrón de difracción de electrones de la partícula.

En la Figura 51b se muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente a la partícula de la Figura 51a, en donde se observan principalmente los anillos correspondientes a los planos 222, 400, 440, 622 y 840 del Gd_2O_3 de estructura cúbica, correspondiente con la tarjeta de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) JCPDS #43-1014.

Como se mencionó anteriormente, la primera parte del trabajo consistió en la optimización del método de spray pirólisis para que fuera posible la obtención de partículas luminiscentes de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ con morfología esférica, encontrando así las condiciones óptimas de la síntesis (concentración de la solución precursora, temperatura y flujo de N_2) y el porcentaje de Eu^{3+} con el que se obtiene mayor luminiscencia cuando la red anfitrión es el Gd_2O_3 .

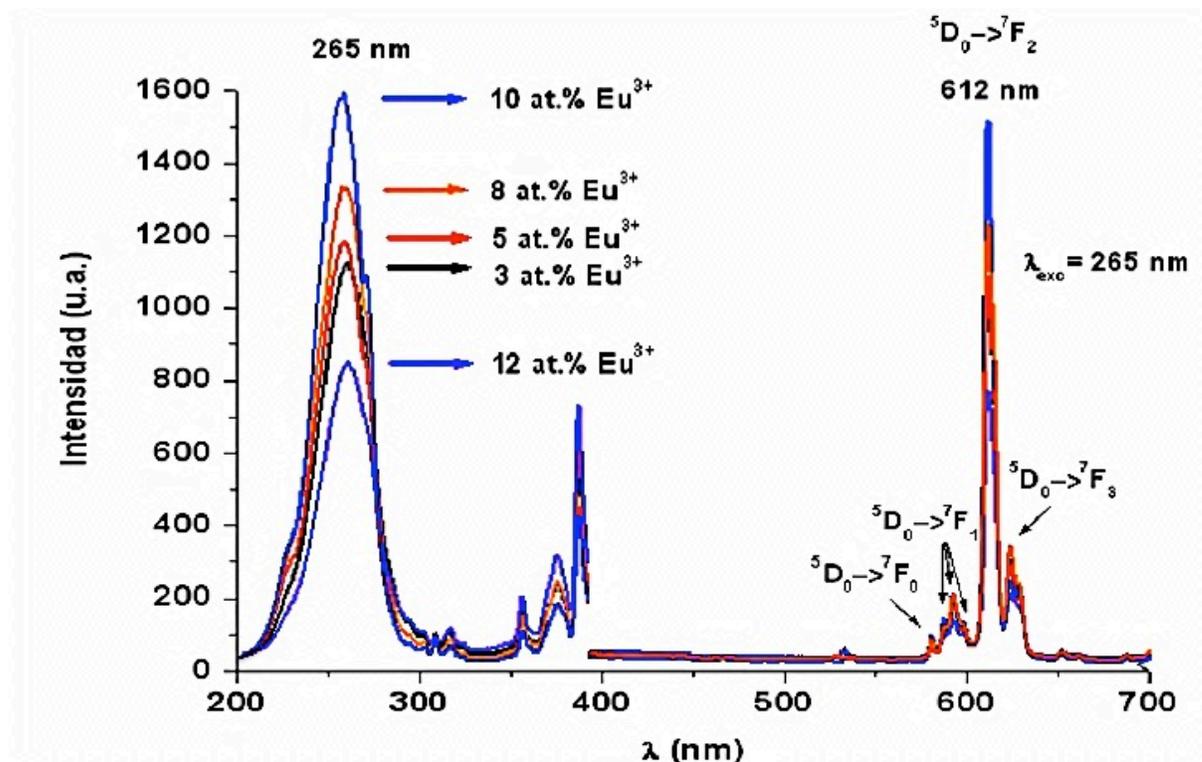


Figura 52. Espectros de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) del $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ preparados a diferentes concentraciones de Eu^{3+} .

La Figura 52 nos muestra los espectros de excitación y emisión, obtenidos con el espectrofotómetro Hitachi DigiLab FL-4500, de las muestras preparadas con diferente concentración de Eu^{3+} (3%, 5%, 8%, 10%, 12%). La longitud de onda óptima para la excitación de la muestra es $\lambda_{\text{exc}}= 265$ nm. Cuando la muestra se excita con esta longitud de onda se observa un máximo de la emisión en $\lambda_{\text{em}}= 612$ nm que corresponde a la transición electrónica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, mostrada en la Figura 12. El $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ presenta una mayor intensidad de emisión cuando se encuentra dopado con 10% de Eu^{3+} . Por esta razón se fijó el porcentaje de Eu^{3+} en 10% para la preparación de las muestras a temperatura y flujo variable.

La Figura 53 nos muestra los espectros de excitación y emisión de las muestras obtenidas utilizando temperatura variable y flujo constante. Al igual que en las muestras anteriores $\lambda_{\text{exc}}= 265$ nm y el máximo de la emisión se encuentra en $\lambda_{\text{em}}= 612$ nm. Las muestras preparadas a una temperatura de 900°C presentan la mayor intensidad de emisión, seguidas de las preparadas a 950°C . La diferencia entre los máximos de estas muestras no es muy grande y aunque se esperaría que las muestras preparadas a mayor temperatura presentaran una mayor cristalinidad y, por lo tanto, mejores propiedades luminiscentes, la aparición de defectos en su estructura y superficie debido a una mayor temperatura podrían ocasionar una disminución de la intensidad de emisión. Por esta razón se fijo una temperatura de 900°C para la preparación de las muestras a flujo de N_2 variable.

La Figura 54 nos muestra los espectros de excitación y emisión de las muestras obtenidas utilizando flujo de N_2 variable y temperatura constante. Al igual que en las muestras anteriores $\lambda_{\text{exc}}= 265$ nm y el máximo de la emisión se encuentra en $\lambda_{\text{em}}= 612$ nm. Las muestras preparadas a un flujo de N_2 de 2 L min^{-1} presentan la mayor intensidad de emisión. Cuando el flujo se incrementa a 2.5 L min^{-1} la intensidad de la emisión disminuye, probablemente debido a un menor tiempo de residencia dentro del horno, lo cual puede impedir que se forme la estructura cristalina uniformemente.

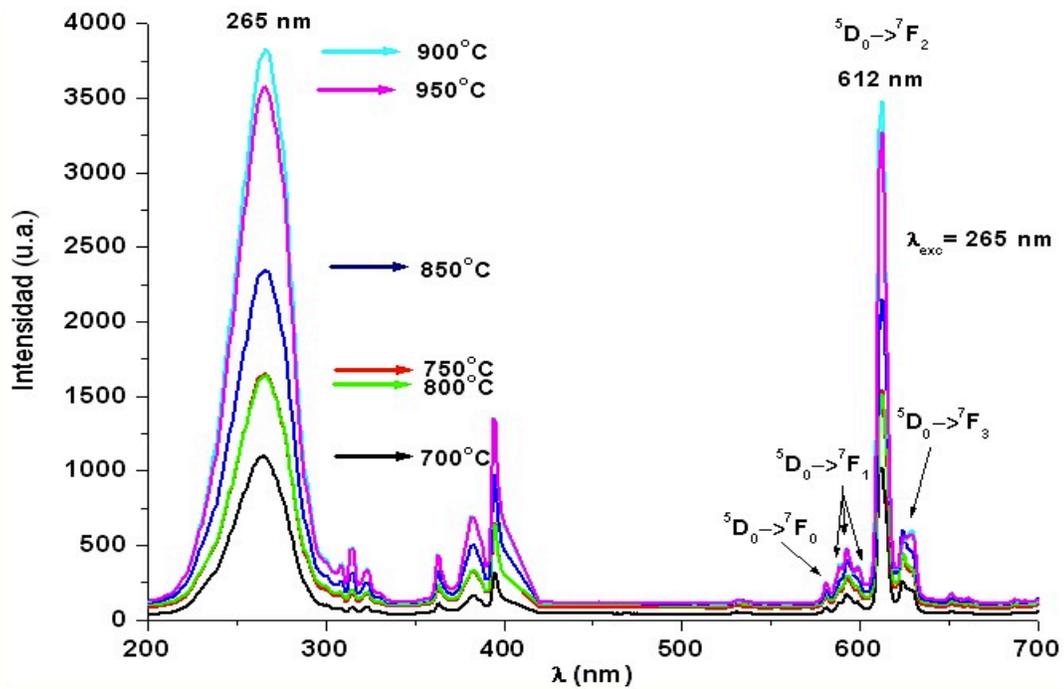


Figura 53. Espectros de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados a diferente temperatura.

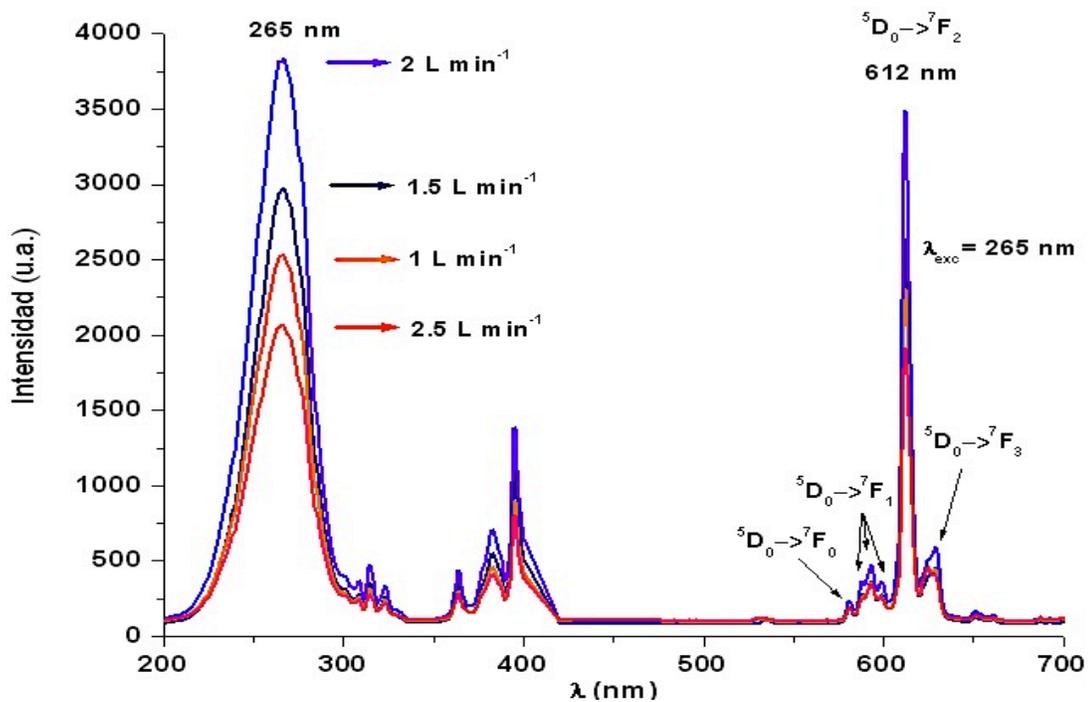


Figura 54. Espectros de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparados a diferente flujo de N_2 .

Los resultados de XRD fueron obtenidos utilizando un difractómetro de rayos X Phillips X'pert MPD. En la Figura 55 y 56 se muestran los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras obtenidas a temperatura variable y flujo constante y a las obtenidas a flujo variable y temperatura constante, respectivamente. Se puede observar la cristalinidad asociada a la estructura cúbica del Gd_2O_3 , cuyas reflexiones principales se encuentran indexadas de acuerdo a la tarjeta de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) JCPDS #43-1014.

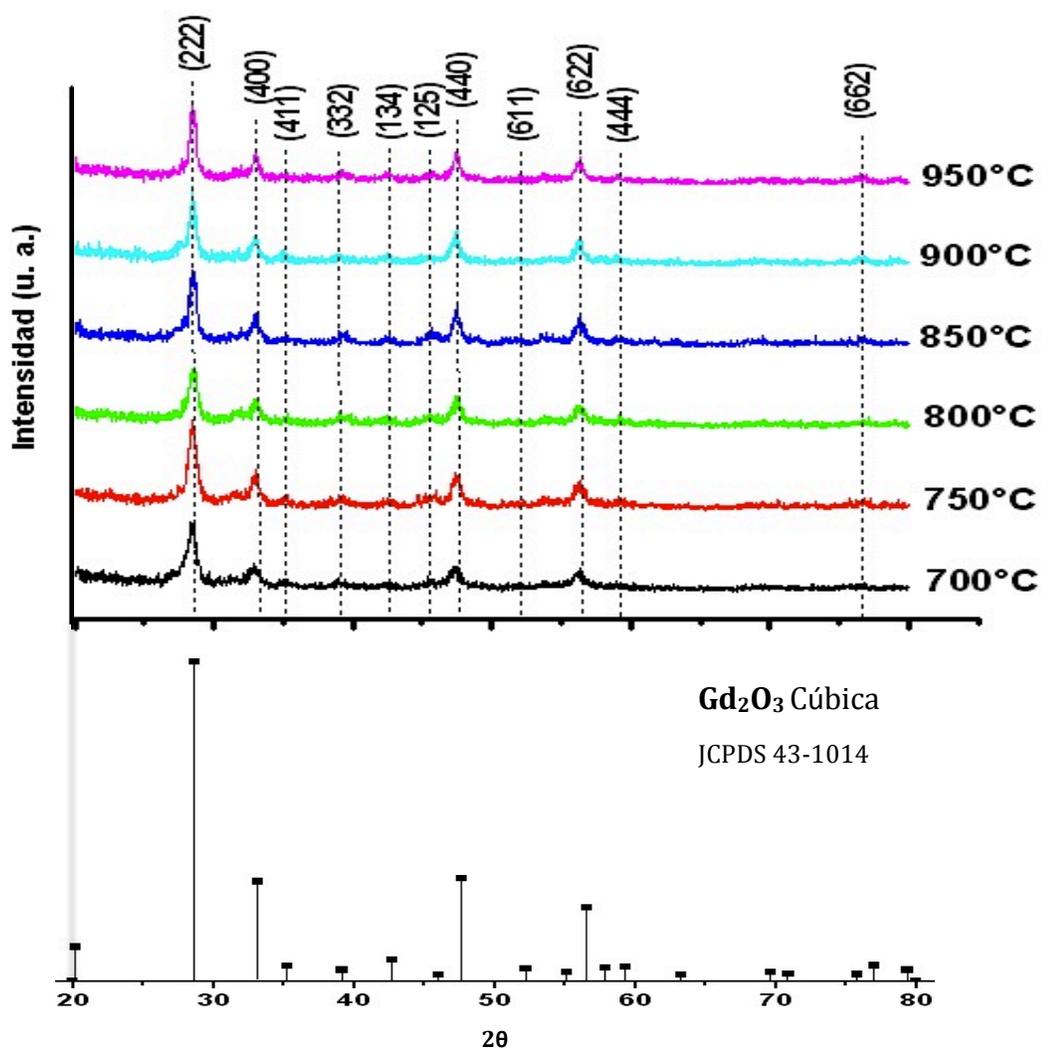


Figura 55. Resultados de XRD del $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ obtenido a temperatura de 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C y 950 °C; utilizando flujo constante de $2 L min^{-1}$.

No se observan diferencias significativas entre los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas a temperatura variable y flujo constante, por lo tanto, se puede lograr la formación de la fase cristalina cúbica del Gd_2O_3 a partir de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ y, con ello, buenas propiedades luminiscentes.

En los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las muestras preparadas a flujo variable y temperatura constante también se observa la formación de la fase cristalina cúbica del Gd_2O_3 en todos los flujos utilizados, encontrando sólo una pequeña disminución en la intensidad de las reflexiones del material obtenido a 2.5 L min^{-1} , lo cual puede asociarse a la disminución de la intensidad de la luminiscencia observada en el espectro de PL, ya que esta muestra es la que presenta una menor intensidad de emisión.

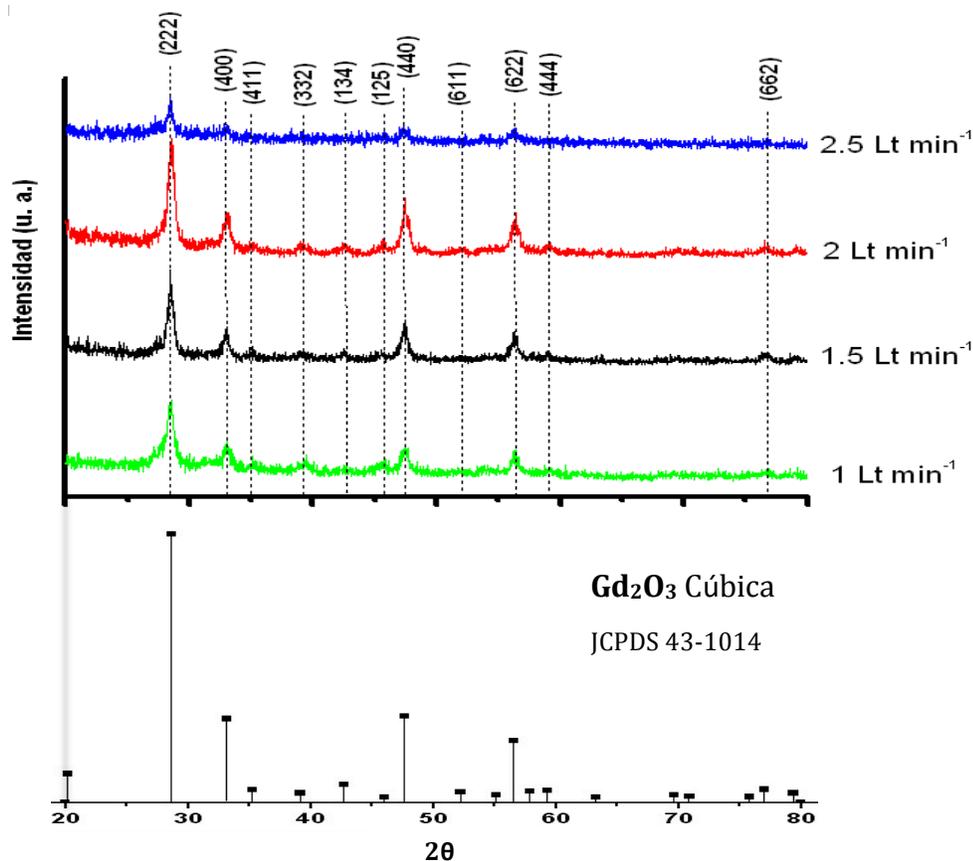


Figura 56. Resultados de XRD del Gd_2O_3 : Eu^{3+} obtenido a flujo de 1 L min^{-1} , 1.5 L min^{-1} , 2 L min^{-1} y 2.5 L min^{-1} ; utilizando temperatura constante de $900\text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2. Caracterización de los nanopartículas de Fe_3O_4

Las imágenes obtenidas por SEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc. # Producto: 3326NG) que fueron agregadas a la solución precursora para formar los compositos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ muestran que las nanopartículas magnéticas forman grandes cúmulos de partículas de tamaño micrométrico, como se muestra en la Figura 57.

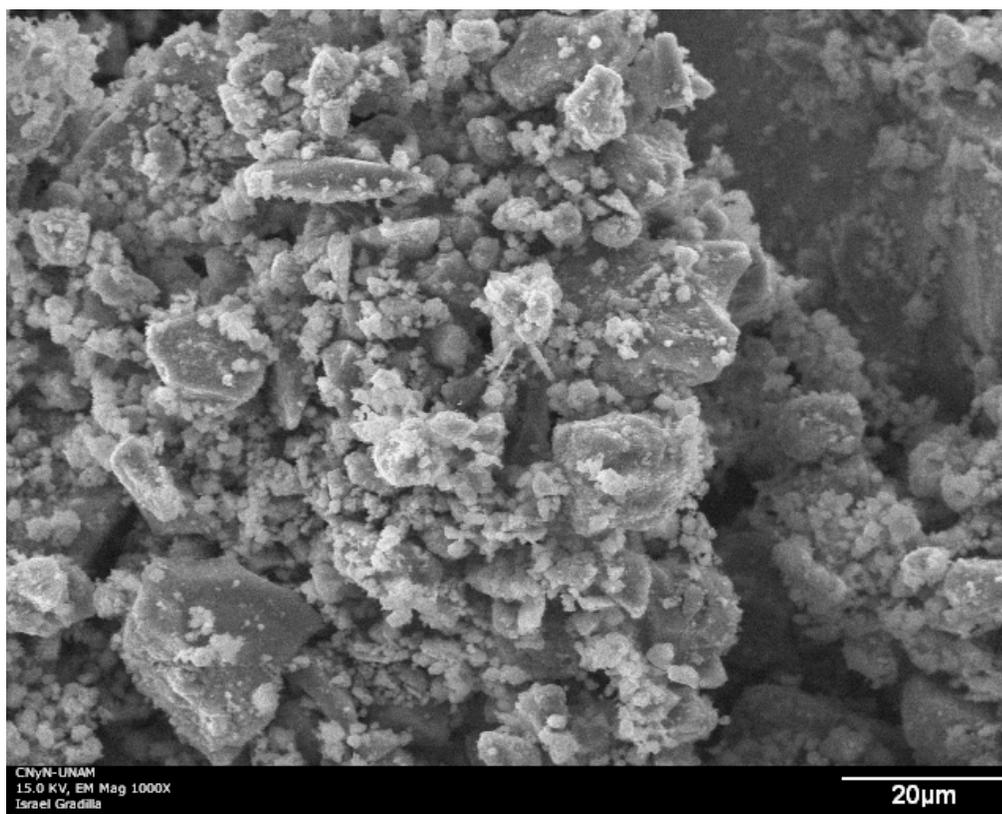


Figura 57. Micrografía de SEM de las nanopartículas superparamagnéticas comerciales de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.) utilizadas en la síntesis de compositos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La Figura 58 muestra los resultados obtenidos por EDS, en donde se observa la composición química de las nanopartículas de Fe_3O_4 . Se pueden observar los picos característicos asociados a las energías de rayos X del O en $K\alpha= 0.525$ keV y Fe en $K\alpha= 6.398$ keV y $L\alpha=0.705$ keV.

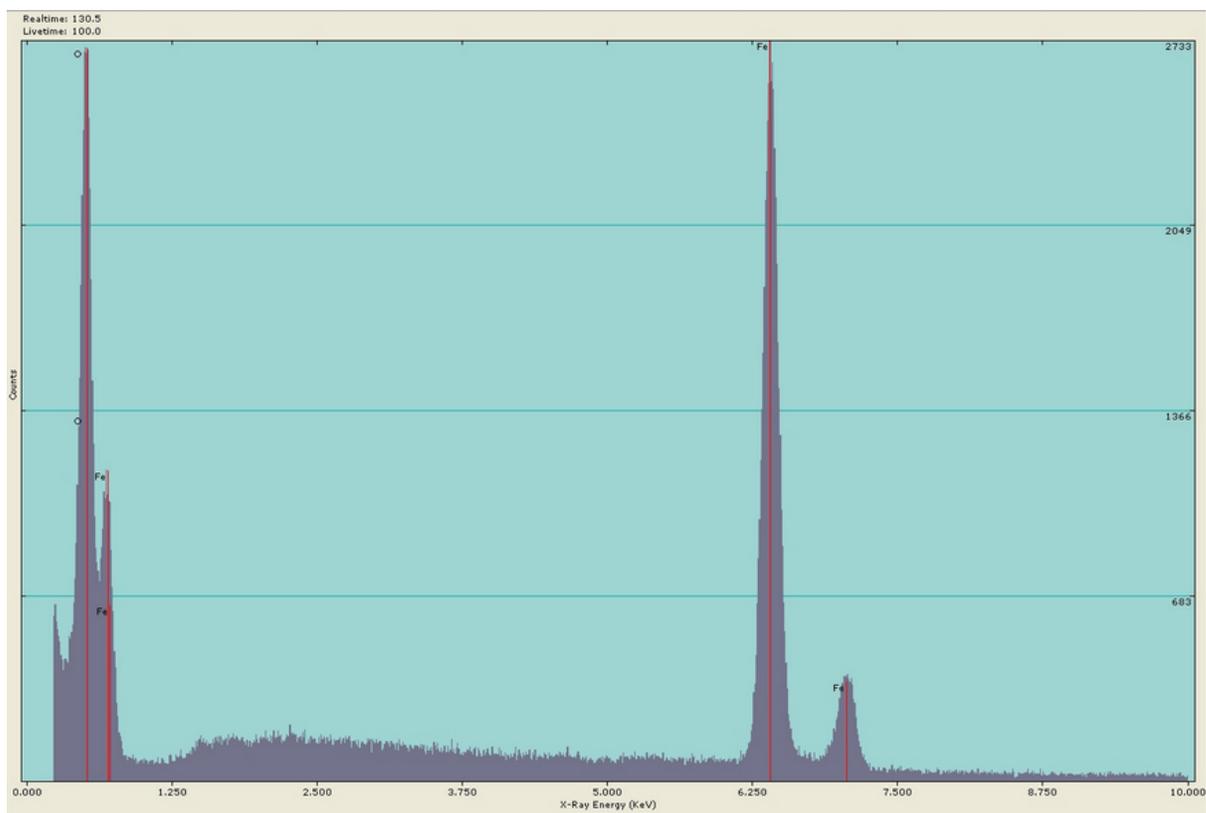


Figura 58. Resultados obtenidos por EDS de las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.), en donde se muestra la composición química de las mismas.

Las micrografías obtenidas por TEM muestran que las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.) presentan una morfología esférica de bordes irregulares con un tamaño que oscila entre 15 y 20 nm, como se puede observar en la Figura 59.

La Figura 60a muestra una micrografía obtenida por TEM de un grupo de nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.). En la Figura 60b se muestra el patrón de difracción de la misma, en el cual se pueden asociar los planos cristalinos 220, 311, 400, 333, 440, 533 y 731 correspondientes a la fase cúbica del Fe_3O_4 .

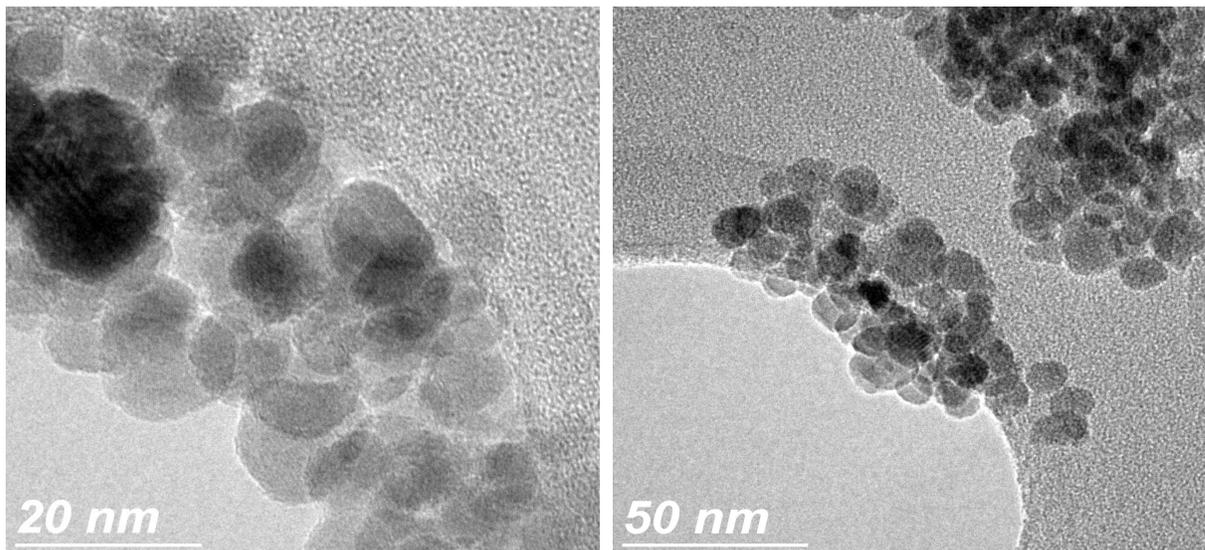


Figura 59. Micrografías obtenida por TEM de las nanopartículas superparamagnéticas comerciales de Fe_3O_4 utilizadas en la síntesis de partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

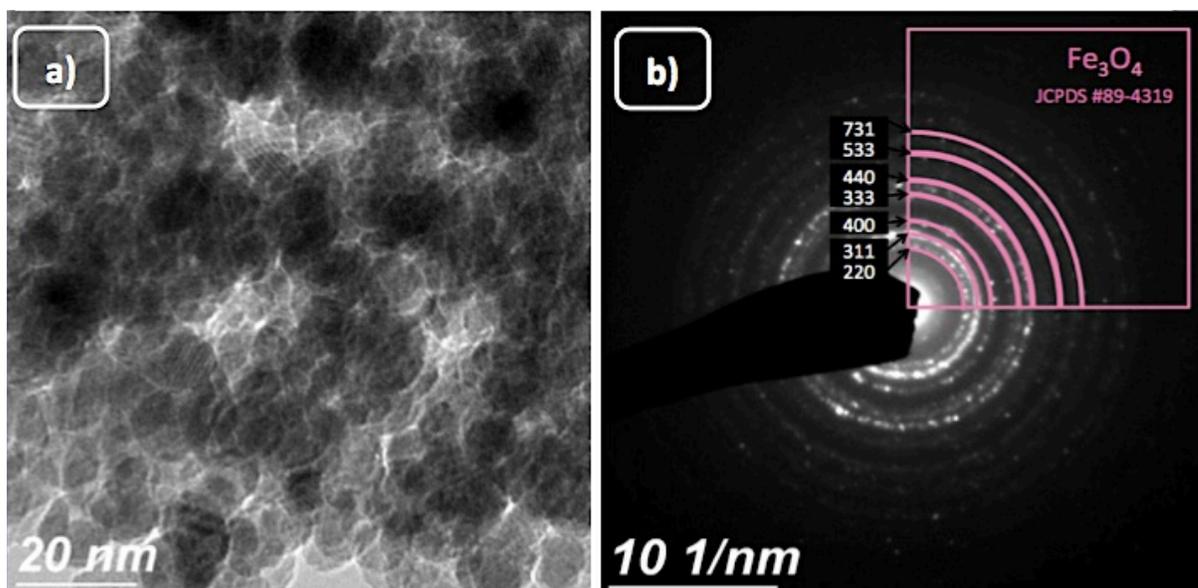


Figura 60. (a) Micrografía obtenida por TEM de un grupo de nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc) y (b) patrón de difracción de electrones del mismo grupo de nanopartículas.

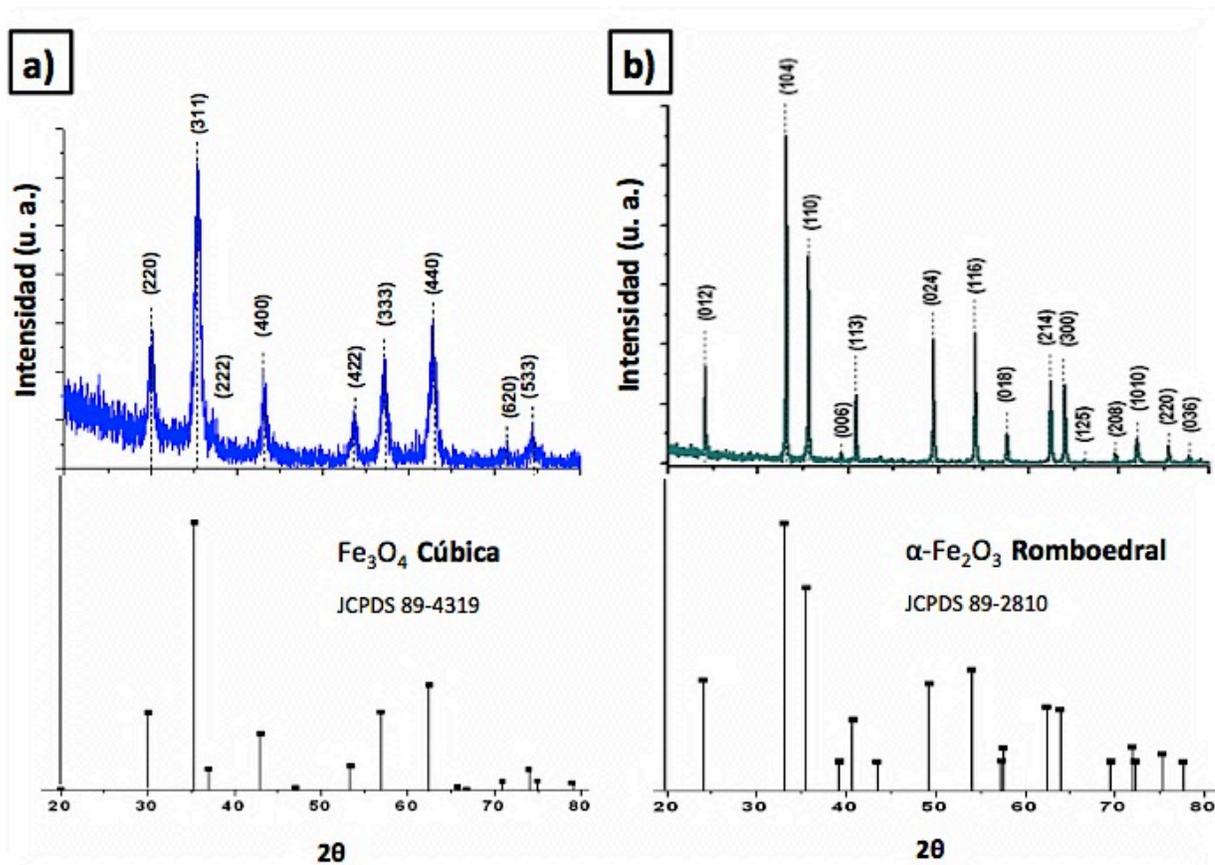


Figura 61. Resultados de XRD de las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc): **(a)** sin tratamiento térmico y **(b)** después de ser sometidas a un tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min, en donde se observa un cambio de fase cristalina a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la Figura 61 se observan los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc), y de las mismas después de un tratamiento térmico de $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Se puede observar que, mientras las partículas de Fe_3O_4 a temperatura ambiente presentan las reflexiones asociadas a los planos de la magnetita, a los $900\text{ }^\circ\text{C}$ ocurre una transformación de fase en el material, formándose hematita o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, para la formación de partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}\text{@Fe}_2\text{O}_3$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ las nanopartículas precursoras de Fe_3O_4 sufren un cambio de fase a esta temperatura. Las reflexiones asociadas con ambas fases se encuentran indexadas de acuerdo a las tarjetas de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) JCPDS #89-4319 para Fe_3O_4 y #89-2810 para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

IV.3. Caracterización de los partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$

En las imágenes obtenidas por SEM, no se logran distinguir diferencias significativas entre las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y los compósitos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$. Los compósitos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ mantienen la morfología esférica típica de las partículas obtenidas por el método de spray pirólisis y no presentan aglomeración significativa como se muestra en la Figura 62.

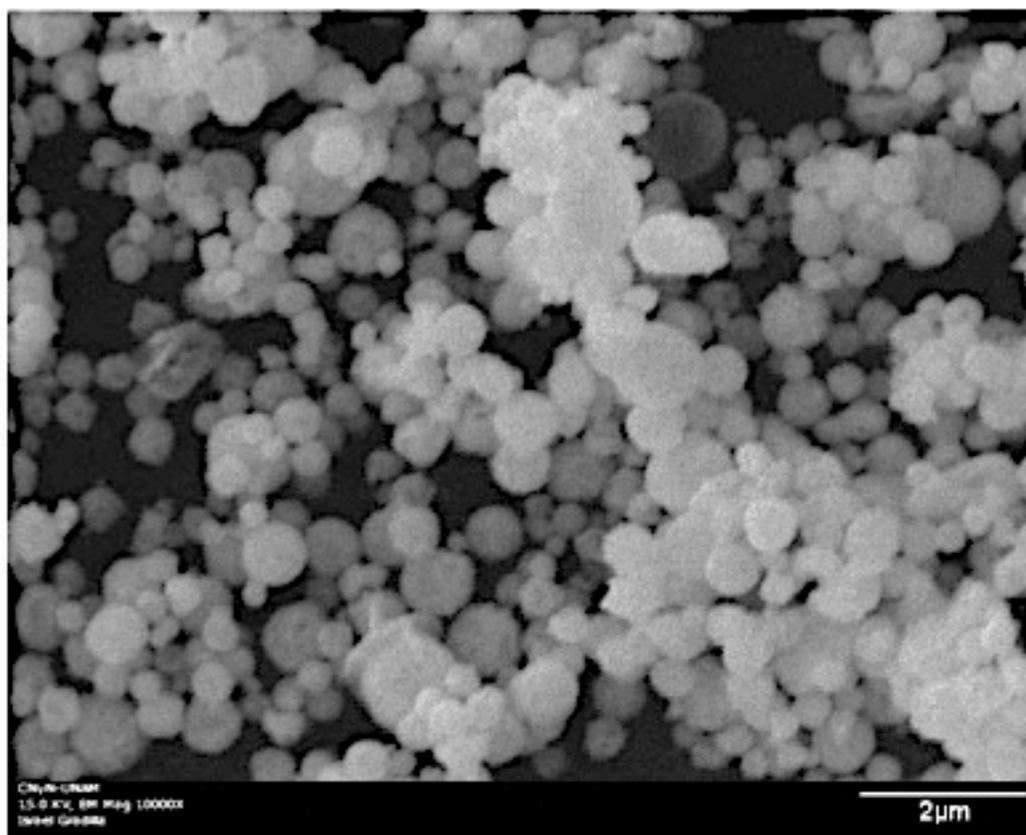


Figura 62. Micrografías de SEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas por spray pirólisis.

Los resultados obtenidos por EDS, mostrados en la Figura 63, muestran los picos característicos asociados a las energías de rayos X del O en $K\alpha= 0.525$ keV, Fe en $K\alpha= 6.398$ keV y $L\alpha=0.705$ keV, Gd en $L\alpha= 6.056$ keV y $M= 1.185$ keV, y Eu en $L\alpha= 5.845$ keV y $M= 1.131$ keV.

En la Figura 63 se encuentran, además, los resultados cuantitativos obtenidos por EDS en donde se muestra que los porcentajes en peso son los siguientes: O= 5.47%, Fe= 0.43%, Eu= 9.17% y Gd= 84.94%; mientras que el porcentaje atómico es el siguiente: O= 35.99%, Fe= 0.81%, Eu= 6.35% y Gd= 56.86%.

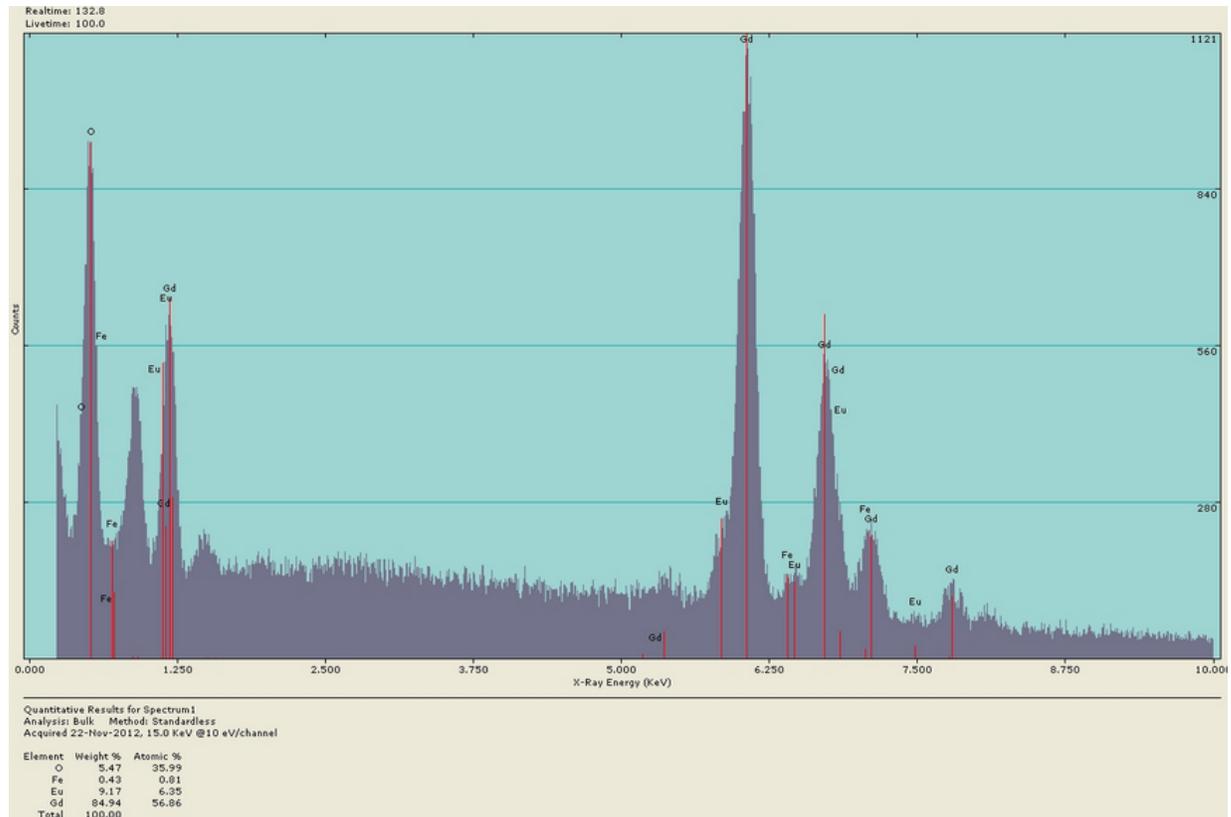


Figura 63. Resultados obtenidos por EDS de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$.

La Figura 64 nos muestra las micrografías obtenidas por TEM de las partículas magnético-luminiscentes de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$. Haciendo una comparación con las imágenes obtenidas previamente de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$, se puede observar que en las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$ encontramos el contraste formado por la diferencia de densidad electrónica entre el $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y el Fe_2O_3 . También se pueden observar superficies menos simétricas que en las partículas que sólo están conformadas por $Gd_2O_3:Eu^{3+}$.

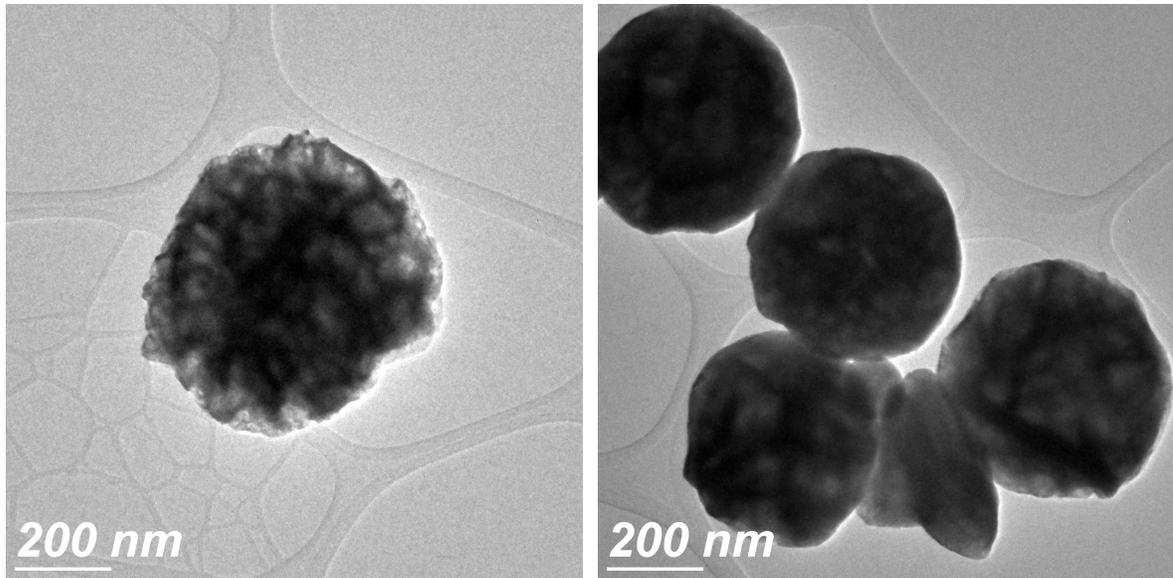


Figura 64. Micrografías obtenidas por TEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

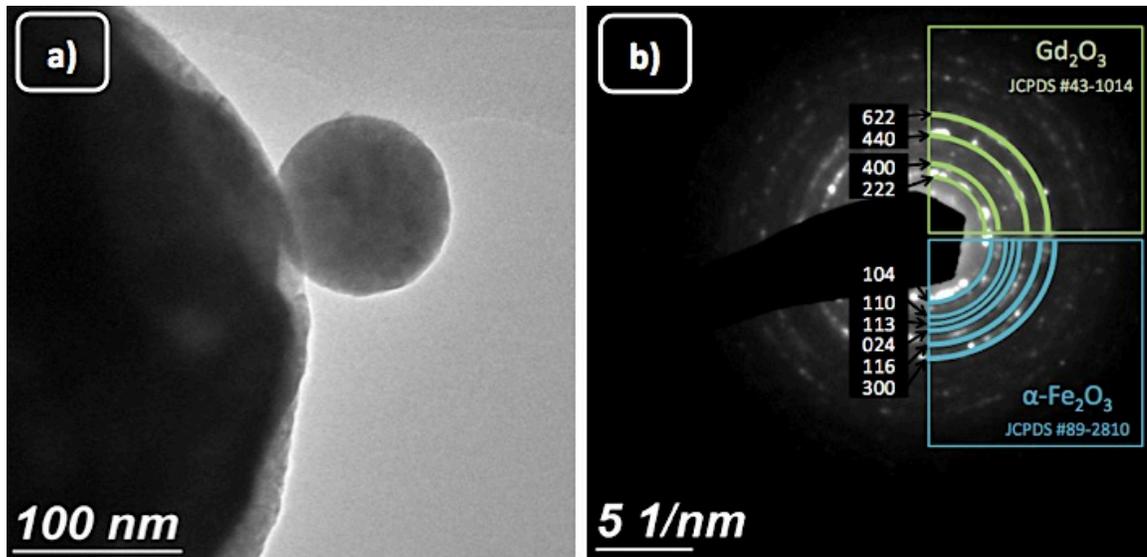


Figura 65. (a) Micrografía obtenida por TEM electrones de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ y (b) patrón de difracción de las partículas.

La Figura 65b nos muestra el patrón de difracción de electrones correspondiente a un grupo de partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, mostradas en la Figura 65a, en donde se logran observar con gran intensidad los planos 222, 400, 440 y 622 del Gd_2O_3 , y

con menor intensidad los planos 104, 110, 113, 024, 116 y 300 correspondientes al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La caracterización por STEM se realizó en un equipo JEOL JEM-2100F. Las Figuras 66a y 66b muestran micrografías obtenidas por STEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastadas iónicamente, en donde se observa la estructura interna del material, la cual consiste en la aglomeración tanto del material luminiscente como de las nanopartículas magnéticas.

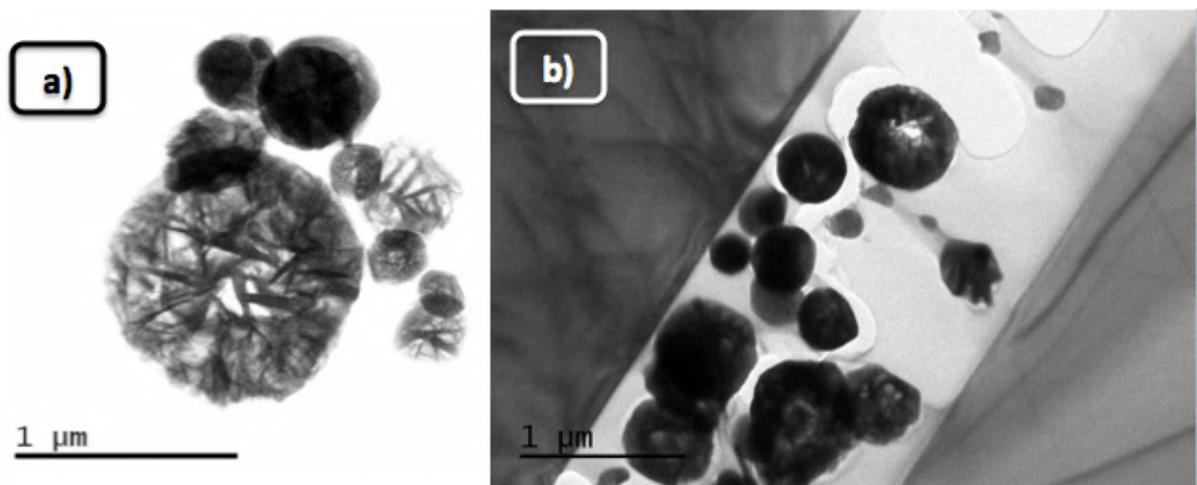


Figura 66. Micrografías de STEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastadas iónicamente.

En la Figura 66b, se logran observar las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ embebidas en la resina epóxica, la cual une a las placas de silicio que se observan a ambos extremos de la imagen. En la Figura 67 se observa claramente la formación de una partícula tipo *core-shell*, en donde se distingue una capa exterior o *shell* de material luminiscente, en el interior se observa la aglomeración de material luminiscente y magnético. El gran tamaño de esta partícula (~ 900 nm) permite que el desgastamiento iónico de los extremos exponga el interior de la partícula, evitando así el apantallamiento de la superficie de Gd_2O_3 sobre el interior del material, el cual era el resultado buscado con esta técnica.

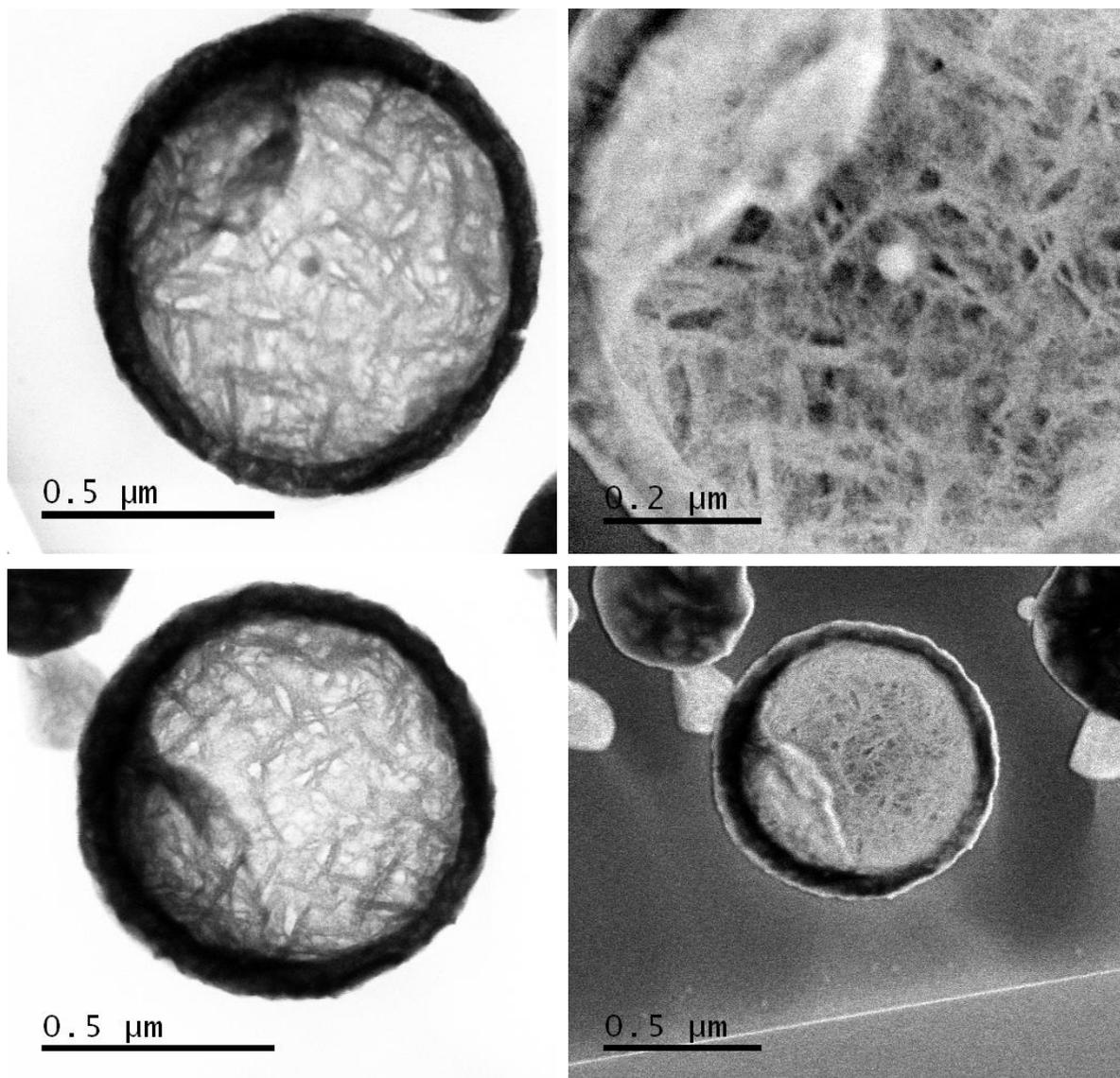


Figura 67. Micrografías obtenidas por STEM, con diferente tipo de contraste, de una partícula magnético-luminiscente de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastada iónicamente.

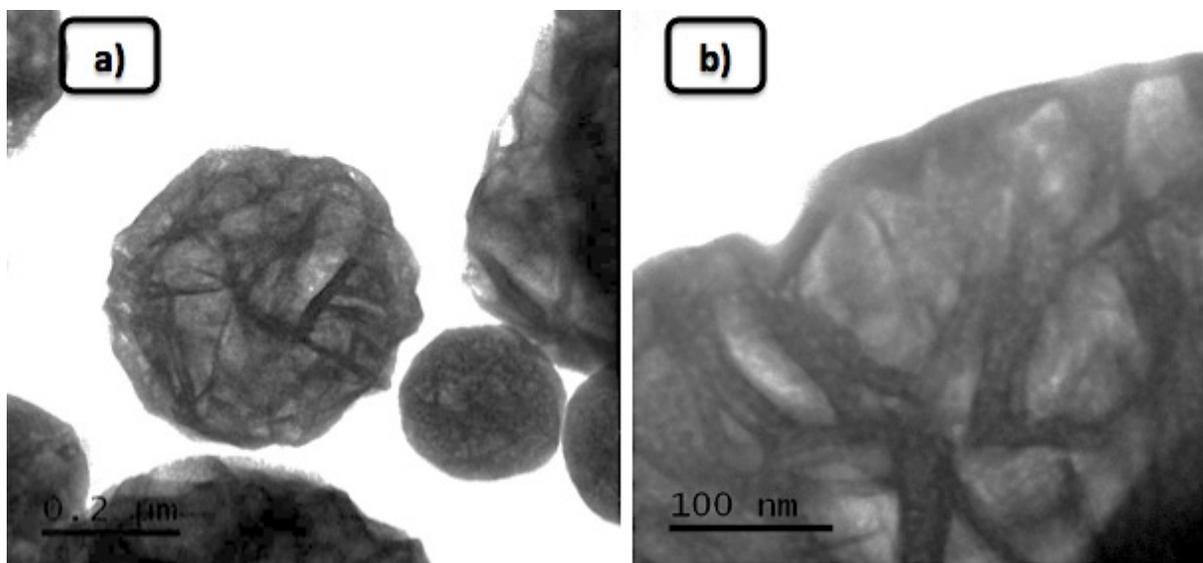


Figura 68. Micrografías obtenidas por STEM en donde se observa (a) un grupo de partículas magnético-luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastadas iónicamente, y (b) el acercamiento al borde de una de ellas.

En la Figura 68a se observan las micrografías obtenidas por STEM de un grupo de partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastadas iónicamente. En la Figura 68b se muestra el acercamiento al borde de una de las partículas, en donde se distingue claramente la aglomeración de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ en las zonas de mayor contraste, y el Fe_2O_3 presente en las zonas más claras. Se logra observar un borde irregular de aproximadamente 10 nm, asociado al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

En las Figuras 69a y 69b se observan las micrografías de alta definición obtenidas por STEM de los bordes de diferentes partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, en donde se pueden observar los planos cristalinos 440 y 222 del Gd_2O_3 , los cuales tienen distancias interplanares $d_{440} = 1.91 \text{ \AA}$ y $d_{222} = 3.12 \text{ \AA}$, respectivamente.

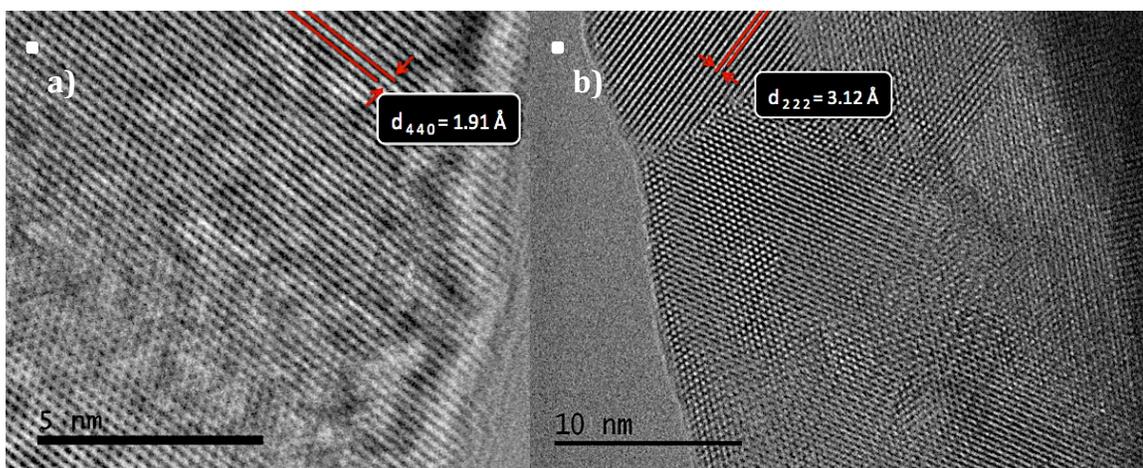


Figura 69. Micrografías de alta definición obtenidas por STEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ en donde se muestra la distancia interplanar de los planos señalados.

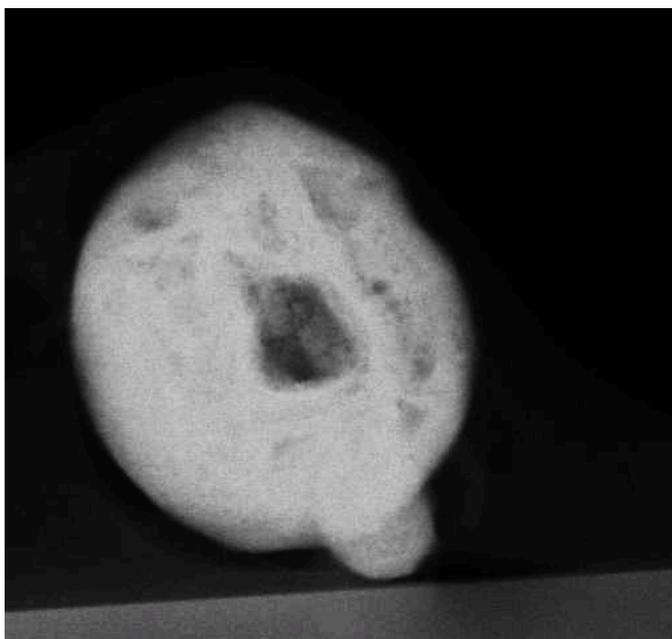


Figura 70. Micrografía obtenida por STEM de una partícula de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastada iónicamente.

En la Figura 70 se muestra la micrografía obtenida por STEM de una partícula de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ desgastada iónicamente. En la Figura 71, se muestra un acercamiento al área central de la misma, y el mapeo para los elementos Gd y Fe de la zona marcada, mostrados como puntos blancos en la imagen. Se observa una mayor presencia de Gd, lo cual era el resultado esperado para estas partículas. Sin embargo, se observa que el Fe se encuentra distribuido uniformemente en la partícula. La región observada en el centro de la partícula, y la disminución de Gd y Fe en la misma, indica la presencia de una zona de menor espesor, probablemente debido al desgastamiento iónico o a la formación de partículas semi-huecas durante la síntesis.

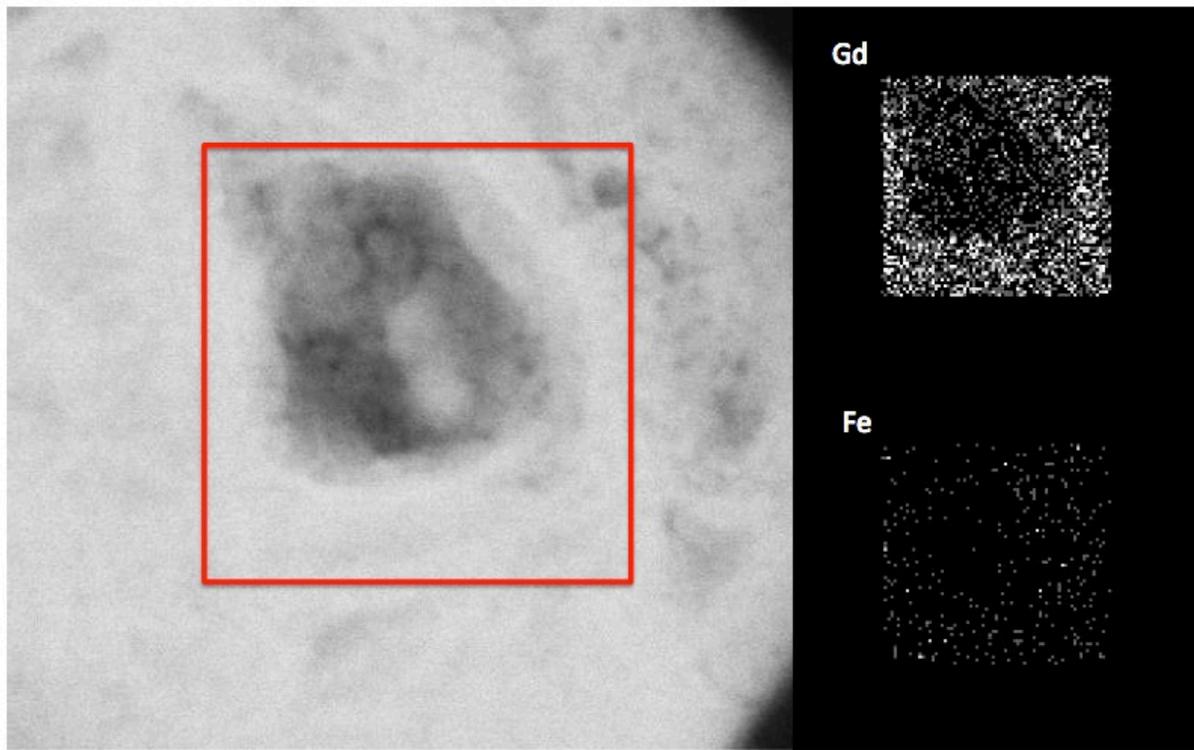


Figura 71. Micrografía obtenida por STEM del acercamiento de la partícula mostrada en la Figura 69, con su respectivo mapeo de los elementos de Fe y Gd en la zona marcada.

Los resultados de EDS obtenidos por STEM del mapeo químico mostrado en la Figura 72, nos muestran los picos de característicos de los elementos que conforman a las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, los cuales se observan también en la Figura

63, además de los picos asociados al Cu en $K\alpha= 8.040$ keV y $L\alpha= 0.930$ keV que pertenecen a la rejilla de Cu en la que la muestra fue colocada, y al Si en $K\alpha= 1.739$ keV, proveniente de las placas de Si utilizadas para formar el *sandwich*.

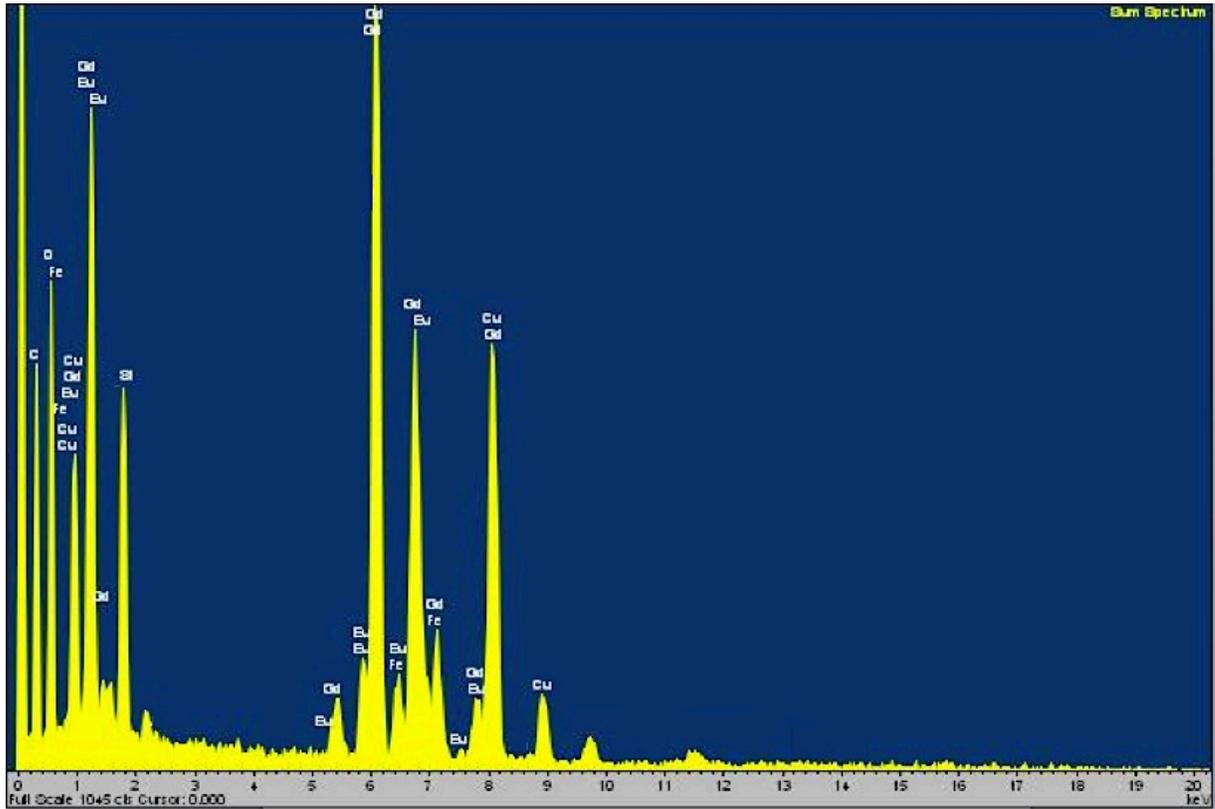


Figura 72. Resultados obtenidos por EDS de las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$.

En los espectros de PL de la Figura 73, se observa que la intensidad de la emisión de las partículas decrece al incrementar la cantidad de nanopartículas de Fe_3O_4 en la solución inicial, y por lo tanto, en la composición final de la partícula. Las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ que no tienen $\alpha-Fe_2O_3$ en su composición, poseen el espectro más intenso, sin embargo las partículas de $Gd_2O_3:Eu^{3+}@Fe_2O_3$ tienen buenas propiedades luminiscentes. Estos resultados eran esperados, ya que al existir $\alpha-Fe_2O_3$ dentro de la partícula, se tiene una menor cantidad de $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ y por lo tanto existe una menor emisión de fotones del material luminiscente.

Cuando se agrega a la solución precursora un porcentaje en peso del 0.035% de Fe_3O_4 de la cantidad de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ que se calcula obtener, esto es 0.035 g de Fe_3O_4 por cada gramo de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, la intensidad de la emisión decae un 20% comparada con la del $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Cuando la cantidad de Fe_3O_4 agregada a la solución precursora aumenta de 0.035% a 0.070%, la intensidad de la emisión decae un 88% con respecto al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@Fe_2O_3 * 0.035\%$ y un 91% con respecto al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; a pesar de la drástica disminución en la luminiscencia del material, este aún presenta buenas propiedades luminiscentes. Por otro lado, a mayor concentración de Fe_3O_4 en la solución precursora se observa un incremento en las propiedades magnéticas del material al estar en contacto con un campo magnético externo.

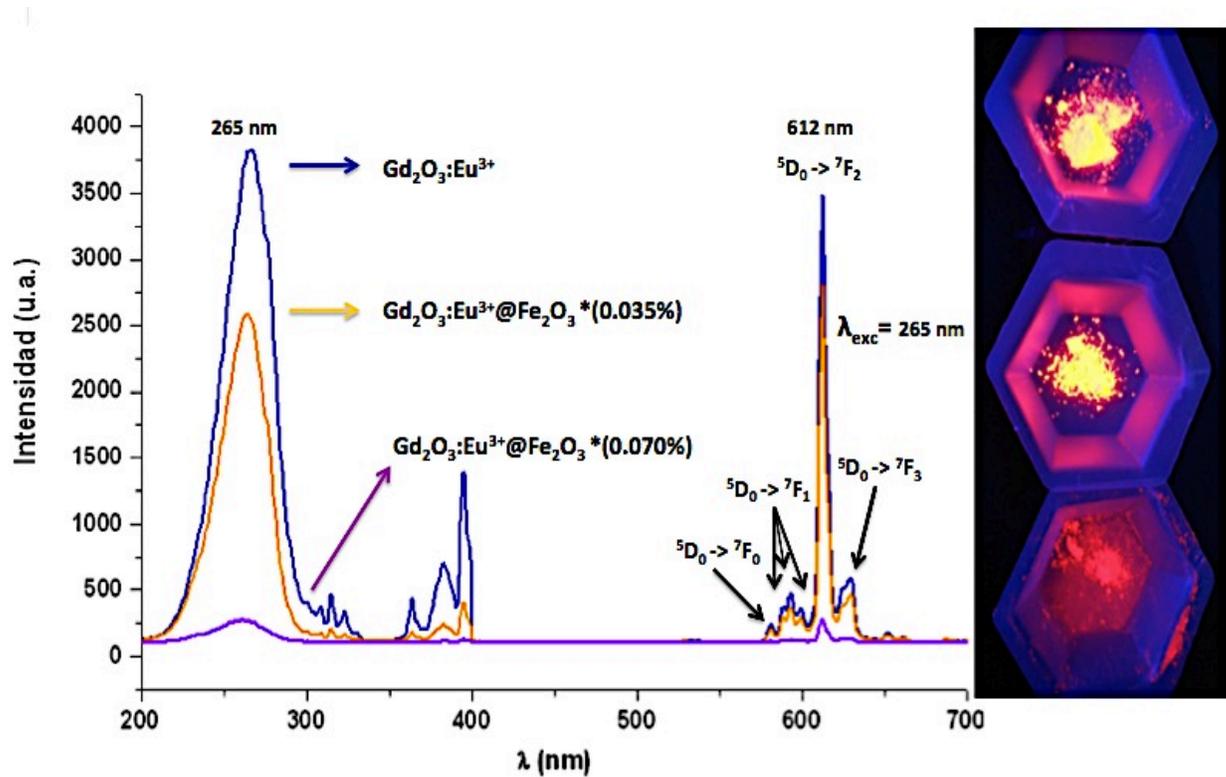


Figura 73. Espectros de excitación (izquierda) y de emisión (derecha) de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@Fe_2O_3$ con diferentes concentraciones de Fe_2O_3 . A la derecha se observa la emisión del material bajo la excitación de luz ultravioleta (254 nm).

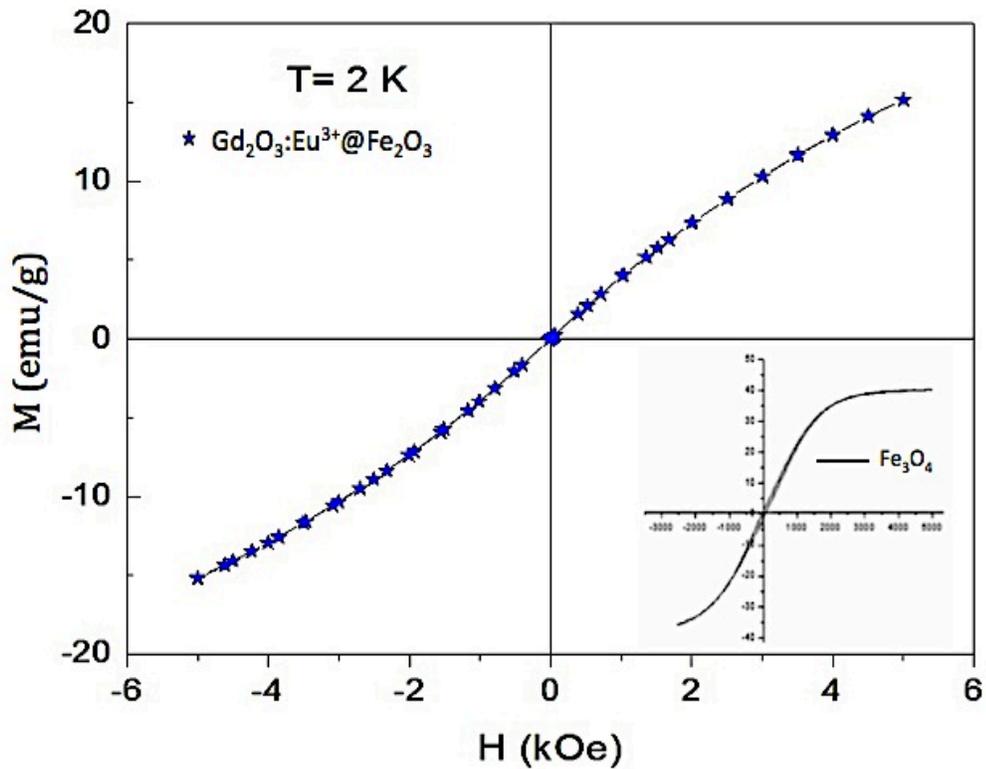


Figura 74. Curva de magnetización a 2 K de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Para la caracterización magnética se utilizó un magnetómetro SQUID Quantum Design, modelo MPMS-5S. La Figura 74 muestra la curva M-H obtenida a 2 K de las nanopartículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, donde se observa que el material muestra una magnetización de 15 emu g^{-1} para un campo magnético de 5 kOe y comportamiento superparamagnético, ya que no existe magnetización remanente cuando el campo magnético aplicado es retirado. En el extremo inferior izquierdo de la imagen se muestra la curva de magnetización de las nanopartículas de Fe_3O_4 proporcionada por el distribuidor (ver Apéndice II), en donde se aprecia el comportamiento superparamagnético de las mismas. Como se mencionó en el Capítulo II, las nanopartículas con propiedades superparamagnéticas son ideales para su aplicación en biomedicina y biotecnología ya que no existe aglomeración de partículas en ausencia de campo magnético, esto debido a la falta de magnetización remanente. Por lo tanto, la conservación del comportamiento superparamagnético es deseado en las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

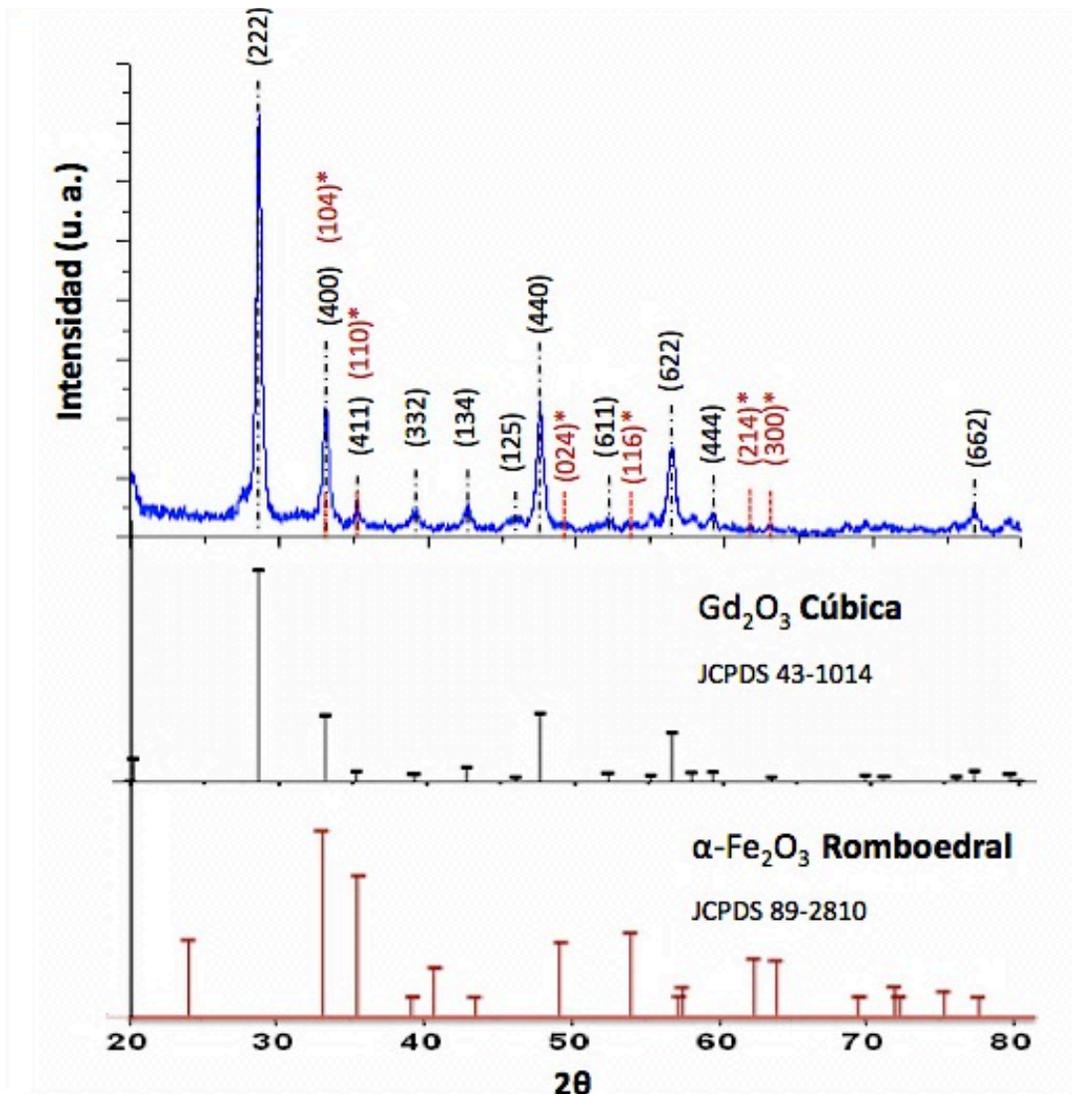


Figura 75. Resultados de XRD de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.

La Figura 75 muestra el patrón de difracción de rayos X de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$, el cual muestra las reflexiones correspondientes a la estructura cristalina cúbica del Gd_2O_3 . Además se observan picos de poca intensidad correspondientes a las principales reflexiones del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina romboedral. Las reflexiones asociadas con ambos materiales se encuentran indexadas de acuerdo a las tarjetas de difracción de la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés) JCPDS #43-1014 para Gd_2O_3 y #89-2810 para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Se diseñó de manera óptima un sistema de spray pirólisis en el laboratorio de materiales luminiscentes del CNYN-UNAM y fue posible la obtención de partículas luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y partículas magnético-luminiscentes de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ por este método.
- Tanto las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como las de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ presentan morfología esférica; sin embargo, las micrografías obtenidas por SEM y TEM muestran que las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ presentan superficies con mayor simetría con respecto a las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- Las micrografías de SEM y la distribución de tamaño de partícula de los materiales obtenidos a diferente concentración de solución precursora nos muestra que es posible incrementar el tamaño de partícula al incrementar la concentración. Para las partículas formadas utilizando una concentración precursora de 15 mM se obtiene un porcentaje alto (44%) de partículas mayores a 100 nm y menores de 200 nm, con un porcentaje muy bajo (6%) de partículas mayores a 500 nm. Las partículas obtenidas a partir de una concentración 50 mM poseen una mayor cantidad (37%) de partículas con un tamaño entre 201 y 300 nm y se observa un bajo porcentaje (4%) de partículas mayores a 500 nm. Cuando se utiliza una concentración de 150 mM se observa un incremento en el tamaño de partícula, encontrándose una mayor cantidad de partículas (59%) con un tamaño entre 301 y 600 nm. El tamaño de las partículas obtenidas utilizando una concentración de 500 mM

incrementa notablemente, existiendo una gran cantidad (83%) de partículas con un tamaño mayor a 500 nm mientras que las partículas menores a 300 nm son pocas (3%).

- La distribución de tamaño de partícula realizada a partir de las micrografías obtenidas por SEM de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, preparadas a partir de una solución precursora de concentración 100 mM, muestra que no existen diferencias significativas en la distribución del tamaño de las partículas cuando las muestras son preparadas a diferente temperatura. Se tiene promedio del 63% de partículas en el rango de 201-400 nm, existiendo una pequeña cantidad de partículas menores a 100 nm y mayores a 800 nm (1% y 2% en promedio, respectivamente). Para las partículas obtenidas variando el flujo, se encuentra también un mayor porcentaje de partículas (61%, en promedio) en el rango de 201-400 nm, existiendo un bajo porcentaje de partículas menores a 100 nm y mayores a 800 nm (2% en promedio, para ambas).
- El $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ absorbe en la región ultravioleta ($\lambda_{\text{exc}} = 265 \text{ nm}$), y presenta la emisión característica del Eu^{3+} en la región del rojo ($\lambda_{\text{em}} = 612 \text{ nm}$). Los espectros de PL muestran que la emisión tiene una intensidad mayor cuando la concentración de Eu^{3+} en el material es del 10%, utilizando una temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y un flujo de 2 L min^{-1} en la síntesis.
- Las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ y $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas presentan buenas propiedades luminiscentes debido a la formación de la fase cristalina del material durante la síntesis, por lo tanto no se requiere de un tratamiento térmico posterior a la síntesis; a diferencia de otras técnicas como son síntesis por combustión y sol-gel.
- La intensidad de la emisión de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_2\text{O}_3$ disminuye cuando el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la partícula aumenta. Al agregar a la solución precursora 0.035% de Fe_3O_4 del peso total calculado de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ la intensidad disminuye en un 20% con respecto al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Cuando se

aumenta la cantidad de Fe_3O_4 a 0.070% la intensidad disminuye un 88% con respecto al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@ \text{Fe}_2\text{O}_3*0.035\%$ y un 91% con respecto al $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

- Se observa que la respuesta de las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ a la presencia de un campo magnético externo mejora cuando el porcentaje de Fe_3O_4 añadido a la solución precursora, y por tanto, el porcentaje de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la partícula aumenta.
- Los resultados obtenidos por magnetometría SQUID nos muestran que, a 2 K, las partículas de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ tienen un comportamiento superparamagnético, al igual que las nanopartículas iniciales de Fe_3O_4 . El material muestra una magnetización de 15 emu g^{-1} cuando se le aplica un campo magnético de 5 kOe.
- Los resultados de XRD muestran que todas las muestras de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ presentan una estructura cristalina cúbica, por lo tanto los rangos de temperatura utilizados en la síntesis son óptimos para la formación de esta fase del material.
- Los resultados de XRD obtenidos para el $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ muestran la fase cúbica del Gd_2O_3 , además se observan picos de poca intensidad correspondientes a las principales reflexiones del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de estructura cristalina romboedral.
- A los 900°C ocurre una transformación de fase de Fe_3O_4 a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como se muestra en los resultados de XRD para estos materiales.
- Las características de las partículas obtenidas con el método de spray pirólisis, como son: morfología esférica, tamaño de partícula, propiedades luminiscentes y magnéticas, son óptimas para su aplicación en biotecnología y biomedicina.

LITERATURA CITADA

A

Alexiou C. *et al.* (2000). "Locoregional cancer treatment with magnetic drug targeting". *Cancer Res.* 60: 6641-6648.

Arruebo M. *et al.* (2007). "Magnetic nanoparticles for drug delivery". *Nanotoday.* 2, 3: 22- 32.

B

Bang J. H. & Suslick K. S. (2010). "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials". *Adv. Mater.* 22: 1039-1059.

Bang J. H., *et al.* (2008). "Nanostructured ZnS:Ni²⁺ photocatalysts prepared by ultrasonic spray pyrolysis". *Adv. Mater.* 20, 13: 2599- 2603.

Battle X., *et al.* (2011). "Magnetic nanoparticles with bulklike properties". *J. Appl. Phys.* 109: 07B524.

Berry C. C. & Adam S. G. Curtis. (2003). "Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36: R198-R206.

Blasse G., Grabmaier B. C. (1994). "Luminescent Materials". Springer, Berlín.

Brandon D. & Kaplan W. D. (2008). "Microstructural characterization of materials". 57-285.

C

Chen H. Y. *et al.* (2007). "Structural transition of Gd₂O₃:Eu Induced by high pressure". *Chin. Phys. Lett.* 24, 1: 158.

Cornell R. M. & Schwertmann U. (2003). "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses". Wiley-VCH, 2da edición.

Corr S. A. Rakovich Y. P., Gun'ko Y. K. (2008). " Multifunctional magnetic-fluorescent nanocomposites for biomedical applications". *Nanoscale Research Letters.* 3: 87-104.

Coey J. M. D. (2009). "Magnetism and magnetic materials" Cambridge.

D

Darling S. B. & Bader S. D. (2005). "A materials chemistry perspective on nanomagnetism". *J. Mater. Chem.* 15: 4189-4195.

Dave S. & Gao X. (2009). "Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versátil and evolving technology". *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 1: 583-609.

de Dios A. S. & Díaz-García M. E. (2010). "Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects". *Anal. Chem. Acta.* 1-22.

Di W. *et al.* (2011). "Single-phased luminescent mesoporous nanoparticles for simultaneous cell imaging and anticancer drug delivery". *Biomaterials.* 32: 7226- 7233.

Dosev D. *et al.* (2007). "Magnetic/Luminescent core/Shell particles synthesized by spray pyrolysis and their application in immunoassays with internal standard". *Nanotechnology.* 18: 055102.

Dosev D., Guo Bing & Kennedy I. M. (2006). "Photoluminescence of $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ as an indication of cristal structure and particle size in nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis". *J. Aerosol Science.* 37: 402-412.

F

Feldmann C. *et al.* (2003). "Inorganic Luminescent materials: 100 Years of Research and Application". *Adv. Funct. Mater.* 13, 7: 511-516.

Freeman M. W., *et al.* (1960). "Magnetism in medicine". *J. Appl. Phys.* 31, 5.

G

Gai S. *et al.* (2010). "Synthesis of magnetic, up-conversion luminescent, and mesoporous core-shell-structured nanocomposites as drug carriers. *Adv. Func. Mater.* 20: 1166-1172.

Goldoys E. M. *et al.* (2006). "Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd_2O_3 nanoparticles synthesized by the hidrogen flame pyroysis method". *J. A. Chem. Soc.* 128: 14498-14505.

Goméz A. (2009). "Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina". Tesis. Madrid.

H

He R. *et al.* (2007). "Core/shell fluorescent magnetic silica-coated composite nanoparticles for bioconjugation". *Nanotechnology*. 18: 315601.

Ho J. & Suslick K. S. (2010). "Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructures materials". *Adv. Mater.* 22: 1039- 1059.

Hong-Chang Y. *et al.* (2003). "Superconducting Quantum Interference Device: the most sensitive detector of magnetic flux". *Tamkang J. Scien. Eng.* 6: 9-18.

I

Iwako Y. *et al.* (2010). "Photoluminescence of cubic and monoclinic $Gd_2O_3:Eu$ phosphors prepared by flame spray pyrolysis". *J. Lumin.* 130: 1470-1474.

J

Jung D. S., Park S. B. & Kang Y. C. (2010). "Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application". *Korean J. Chem. Eng.*, 27(6): 1621-1645.

Jung S., Kang Y. C. & Kim J. H. (2007). " Generation of phosphor particles for photoluminescence applications by spray pyrolysis". *J. Mater. Sci.* 42: 9783-9794

Jüstel T., Nikol H. & Ronda C. (1998). "New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays". *Angew. Chem. Int. Ed.* 37: 3084-3103.

K

Kang Y. C., *et al.* (1999) "Luminescence Characteristics of $Y_2SiO_5: Tb$ Phosphor Particles Directly Prepared by the Spray Pyrolysis Method". *J. Electrochem. Soc.* 146 (3): 1227- 1230.

Kang Y. C., *et al.* (1999). "Preparation of nonaggregated $Y_2O_3:Eu$ phosphors particles by spray pyrolysis method". *J. Mater. Res.* 14, 6: 2611-2615.

Kang Y. C. *et al.* (2000). "Preparation of $Y_2O_3: Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis". 12, 6:451- 453.

Kang. Y. C. *et al.* (2000). "YAG: Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis". *Mater. Res. Bull.* 35: 789-798.

L

Lang R. J. (1962). "Ultrasonic atomization of liquids". *The journal of the acoustical society of America*, 34, 6.

Li L. *et al.* (2008). "Rare-earth-doped nanocrystalline titania microspheres emitting luminescence via energy transfer". *Adv. Mater.* 20, 5: 903-908.

Li D. *et al.* (2009). "Evolution of morphology and magnetic properties in silica/maghemite nanocomposites". *J. Phys. Chem.* 113: 12040- 12047.

Lu A-H., Salabas E. L. & Schüth F. (2007). "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application". *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 1222-1244.

M

Ma Z. Y. *et al.* (2009). "Synthesis and bio-functionalization of multifunctional magnetic Fe₃O₄@Y₂O₃:Eu nanocomposites". *J. Mater. Chem.* 19 (26): 4695-4700.

N

Neuberger T. *Et al.* (2005). "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system". *J. Magn. Magn. Mater.* 293: 483-496.

O

Okuyama K. & Lenggono I. W. (2003). "Preparation of nanoparticles via spray route". *Chem. Eng. Scien.* 58: 537-547.

P

Pankhurst Q. A. *et al.* (2003). "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36: R167-R181.

Peng H. *et al.* (2012). "A simple approach for the synthesis of bifunctional Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ core-shell nanocomposites. *J. Of Alloys and Compounds*, 531: 30-33.

R

Raming T. P. *et al.* (2002). "The synthesis and magnetic properties of nanosized hematite (α -Fe₂O₃) particles". *J. Colloid Interface Sci*, 249, 346-350.

Ronda C. (2008). "Luminescence from theory to applications". Wiley-VCH. Alemania.

Ruiz-Hernández E. *et al.* (2011). "Smart drug delivery through DNA/Magnetic nanoparticles gates" *ACS Nano*, 5, 2: 1259-1266.

S

Santra S. *et al.* (2001). "Synthesis and characterization of Ssilica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of nonionic surfactants". *Langmuir*, 17: 2900-2906.

Sun L. *et al.* (2000). "Rare earth activated nanosized oxide phosphors: synthesis and optical properties". *J. Lumin.* 87-89: 447-450.

T

Tamrakar R. K. *et al.* (2013). "Characterization and luminescence properties of Gd₂O₃ phosphor". *Res. Chem. Intermed.*

Tartaj P. *et al.* (2003). "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine". *J. Phys. :D Appl. Phys.* 36: R182-R197.

Tartaj P. *et al.* (2005). "Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications". *J. Magn. Magn. Mater.* 290-291: 28-34.

Tartaj P. *et al.* (2004). "From hollow to dense spheres: control of dipolar interactions by tailoring the architecture in colloidal aggregates of superparamagnetic iron oxide nanocrystals". *Adv. Mater.* 16, No. 6: 529-533.

V

Vanheusden K. *et al.* (1997). "Green photoluminescence efficiency and free-carrier density in ZnO phosphor powders prepared by spray pyrolysis". *J. Lumin.* 75: 11- 16.

Varadan V. *et al.* (2008). "Nanomedicine. Design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems". Wiley. Reino Unido.

Vetrone F. *et al.* (2009). "The active-core/Shell approach: a strategy to enhance the upconversion luminescence in lanthanide-doped nanoparticles". 19: 2924-2929.

Vij. D. R. (1998). "Luminescence of solids". Plenum.

Vollath D. (2010). "Bifunctional nanocomposites with magnetic and luminescent properties". *Adv. Mater.* 22: 4410-4415.

X

Xia G. *et al.* (2010). "Selective phase synthesis of a high luminescence $Gd_2O_3:Eu$ nanocrystal phosphor through direct solution combustion". *Nanotechnology*. 21: 345601.

Xu L. *et al.* (2006). "Synthesis and luminescence of europium doped yttria nanophosphors via a sucrose-templated combustion method". *Nanotechnology*. 17: 4327- 4331.

Z

Zhou Y. H. *et al.* (2006). "Luminescent properties of $YVO_4:Dy^{3+}$ phosphors prepared by spray pyrolysis". *J. All. Comp.* 408-412: 856-859.

Zhou Y. H. *et al.* (2003). "Morphology control and luminescence properties of $YAG:Eu$ phosphors prepared by spray pyrolysis". *J. Mater. Bull.* 38: 1289- 1299

ÁPENDICE I

Cálculos estequiométricos para la síntesis de $(\text{Gd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3$

Ecuación de la reacción:



Pesos moleculares:

PM del $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 451.36 \text{ g/mol}$

PM del $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 446.07 \text{ g/mol}$

PM del $(\text{Gd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3 = 362.18 \text{ g/mol}$

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3$:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{362.18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002761 \text{ mol}$$

donde n es el número de moles, PM el peso molecular y m la masa.

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 1.94 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002761 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00535 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00535 \text{ mol} \left(451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.4147 \text{ g}$$

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.97}\text{Eu}_{0.03})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.06 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.00276 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00016 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00016 \text{ mol} \left(446.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.0738 \text{ g}$$

Cálculo del volumen de H_2O necesario para obtener una solución 100 mM

$$L = \frac{m_{\text{Gd}} + m_{\text{Eu}}}{M} = \frac{0.00535 \text{ mol} + 0.00016 \text{ mol}}{0.100 \text{ M}} = 0.05515 \text{ L}$$

donde L son los litros necesarios, M es la molaridad, m_{Gd} son los moles de Gd y m_{Eu} son los moles de Eu.

Cálculos estequiométricos para la síntesis de $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$

Ecuación de la reacción:



Pesos moleculares:

$$\text{PM del } \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 451.36 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del } \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 446.07 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del } (\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3 = 361.49 \text{ g/mol}$$

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{361.49 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002766 \text{ mol}$$

donde n es el número de moles, PM el peso molecular y m la masa.

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 1.9 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002766 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00525 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00525 \text{ mol} \left(451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.3723 \text{ g}$$

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.10 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002766 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00027 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00027 \text{ mol} \left(446.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.1204 \text{ g}$$

Cálculo del volumen de H_2O necesario para obtener una solución 100 mM

$$L = \frac{m_{\text{Gd}} + m_{\text{Eu}}}{M} = \frac{0.00525 \text{ mol} + 0.00027 \text{ mol}}{0.100 \text{ M}} = 0.0552 \text{ L}$$

donde L son los litros necesarios, M es la molaridad, m_{Gd} son los moles de Gd y m_{Eu} son los moles de Eu.

Cálculos estequiométricos para la síntesis de $(\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3$

Ecuación de la reacción:



Pesos moleculares:

$$\text{PM del Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 451.36 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 446.07 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del } (\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3 = 361.65 \text{ g/mol}$$

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3$:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{361.65 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002765 \text{ mol}$$

donde n es el número de moles, PM el peso molecular y m la masa.

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 1.84 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002765 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00508 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00508 \text{ mol} \left(451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.2963 \text{ g}$$

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.16 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002765 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00044 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00044 \text{ mol} \left(446.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.1973 \text{ g}$$

Cálculo del volumen de H_2O necesario para obtener una solución 100 mM

$$L = \frac{m_{\text{Gd}} + m_{\text{Eu}}}{M} = \frac{0.00508 \text{ mol} + 0.00044 \text{ mol}}{0.100 \text{ M}} = 0.0552 \text{ L}$$

donde L son los litros necesarios, M es la molaridad, m_{Gd} son los moles de Gd y m_{Eu} son los moles de Eu.

Cálculos estequiométricos para la síntesis de $(\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$

Ecuación de la reacción:



Pesos moleculares:

$$\text{PM del Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 451.36 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 446.07 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del } (\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3 = 361.44 \text{ g/mol}$$

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{361.44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002766 \text{ mol}$$

donde n es el número de moles, PM el peso molecular y m la masa.

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 1.8 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002766 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00498 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00498 \text{ mol} \left(451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.2477 \text{ g}$$

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.90}\text{Eu}_{0.10})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.2 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002766 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00055 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00055 \text{ mol} \left(446.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.2467 \text{ g}$$

Cálculo del volumen de H_2O necesario para obtener una solución 100 mM

$$L = \frac{m_{\text{Gd}} + m_{\text{Eu}}}{M} = \frac{0.00498 \text{ mol} + 0.00055 \text{ mol}}{0.100 \text{ M}} = 0.0553 \text{ L}$$

donde L son los litros necesarios, M es la molaridad, m_{Gd} son los moles de Gd y m_{Eu} son los moles de Eu.

Cálculos estequiométricos para la síntesis de $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{O}_3$

Ecuación de la reacción:



Pesos moleculares:

$$\text{PM del Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 451.36 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = 446.07 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM del } (\text{Gd}_{0.92}\text{Eu}_{0.08})_2\text{O}_3 = 361.24 \text{ g/mol}$$

Cálculo del número de moles necesarios para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{O}_3$:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{361.24 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.002768 \text{ mol}$$

donde n es el número de moles, PM el peso molecular y m la masa.

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 1.76 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002768 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00487 mol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00487 \text{ mol} \left(451.36 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 2.1981 \text{ g}$$

Cálculo de la masa necesaria de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para obtener 1 g de $(\text{Gd}_{0.88}\text{Eu}_{0.12})_2\text{O}_3$:

Para 1 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.24 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

Por lo tanto, para 0.002768 mol de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ se necesitan 0.00066 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$

$$m = n PM = 0.00066 \text{ mol} \left(446.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) = 0.2962 \text{ g}$$

Cálculo del volumen de H_2O necesario para obtener una solución 100 mM

$$L = \frac{m_{\text{Gd}} + m_{\text{Eu}}}{M} = \frac{0.00487 \text{ mol} + 0.00066 \text{ mol}}{0.100 \text{ M}} = 0.0553 \text{ L}$$

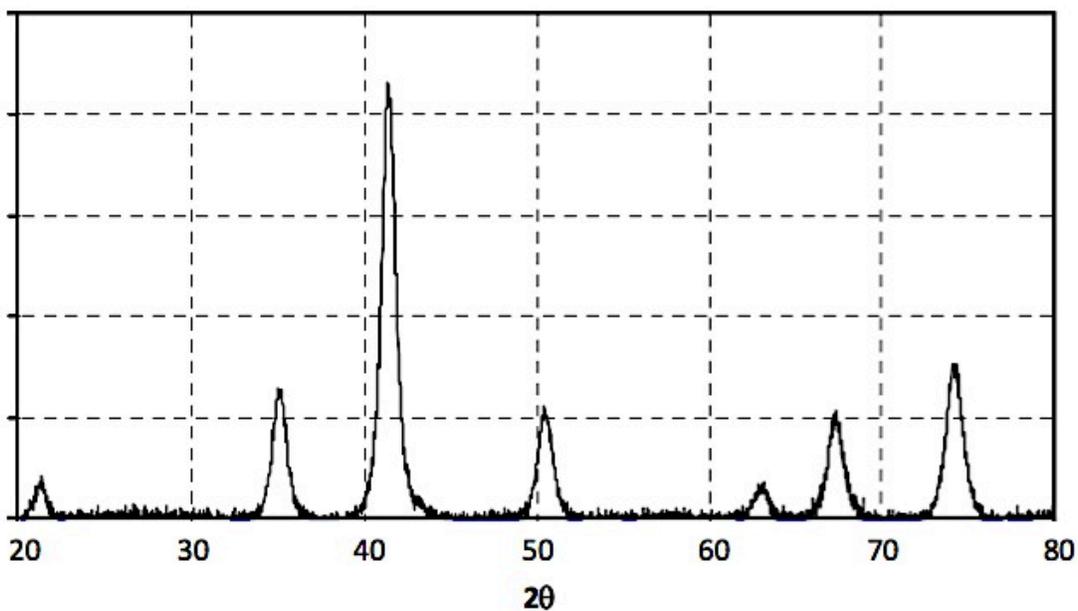
donde L son los litros necesarios, M es la molaridad, m_{Gd} son los moles de Gd y m_{Eu} son los moles de Eu.

ÁPENDICE II

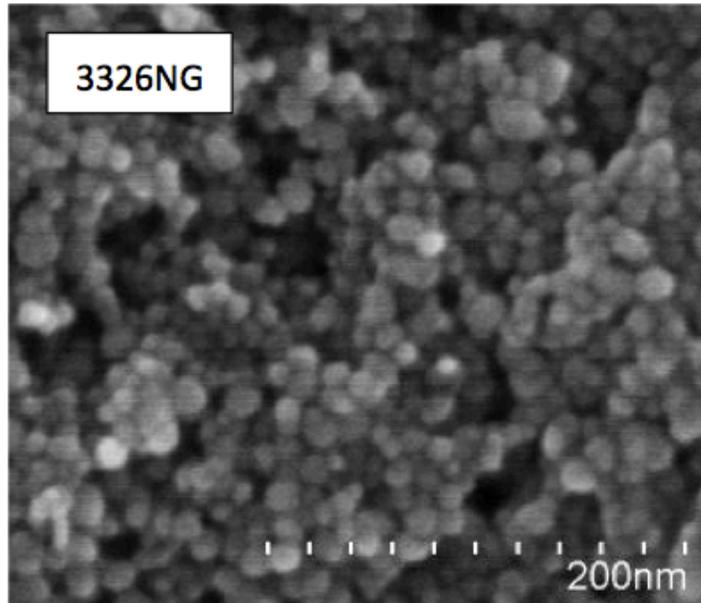
Caracterización de las nanopartículas de Fe_3O_4 (SkySpring Nanomaterials, Inc.) proporcionada por el proveedor.

Characterizations for product Fe_3O_4 nanoparticles, product # 3326NG

1. XRD Pattern



2. SEM image



3. Magnetic properties

