



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

NANOMATERIALES LUMINISCENTES PARA SU APLICACIÓN
COMO NANOTERMÓMETROS

T E S I S

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

PRESENTA:

M.C. ELÍAS MARCELO TEJEDA AGUIRRE

TUTOR PRINCIPAL:

DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. ÓSCAR EDEL CONTRERAS LÓPEZ
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

DRA. EUNICE VARGAS VIVEROS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

ENSENADA BAJA CALIFORNIA, NOVIEMBRE 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

El presente documento detalla un estudio sobre síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados cuyas características magnéticas y luminiscentes conjuntas los hacen propicios para su uso como nanocalentadores/nanotermómetros.

El resultado es un material compuesto en una estructura del tipo núcleo–coraza (*core–shell*), sus fases activas –una fase magnética y otra luminiscente– se encuentran en el núcleo de la estructura, y están recubiertas por una coraza de sílice. Debido a estas características, el material compuesto puede ser calentado al ser sometido a un campo magnético variante de intensidad y frecuencia adecuadas. También es posible conocer su temperatura, al hacer incidir un láser de longitud de onda de 808 nm sobre el material compuesto, y utilizar parte de su espectro en el infrarrojo en una operación de proporción comparativa de líneas de emisión termoacopladas. Las fases utilizadas son: el granate de itrio–aluminio impurificado con neodimio trivalente, y magnetita superparamagnética. Ambas, muy conocidas en el medio de los nanomateriales.

Los resultados señalan que el método de síntesis que ofrece mejores características de luminiscencia/morfología es el método de sol–gel. El análisis de difracción de rayos–X demuestra la obtención de fases policristalinas de YAG de alta cristalinidad. También se detallan resultados del tipo morfológico y elemental de estas partículas utilizando análisis de microscopía electrónica de transmisión y análisis por espectroscopia de dispersión de energía.

Los resultados experimentales demuestran que los compositos producidos poseen la capacidad de funcionar como un nanotermómetro luminiscente, además de poseer excelentes propiedades magnéticas que propician su calentamiento, por medio un campo magnético, hasta exceder temperaturas que usualmente ocurren en los procesos biológicos, demostrando así su capacidad como elemento nanométrico calentador y sensor de temperatura; todo ello realizado de forma “a distancia” por lo que estos materiales compuestos presentan excelentes características para su implementación en procesos de biotecnología o tratamientos médicos.

Dedicatoria

*Para mi madre Gloria
mis hermanas Celia y Gloria
mis sobrinos Hugo, Estefanía y Karla
y a la memoria de mi padre Marcelo*

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

A mis tutores: Dr. Gustavo A. Hirata Flores, Dr. Óscar E. Contreras López, y la Dra. Eunice Vargas Viveros; que desde el inicio siempre me apoyaron y me brindaron su conocimiento y experiencia.

Al equipo técnico del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, en especial a la M.C. Eloisa Aparicio, Ing. Israel Gradilla, M.C. Francisco Ruiz, Dr. Eduardo Murillo, M.C. Aldo Rodríguez, Lic. Juan Peralta y Jaime Mendoza.

Al apoyo económico recibido de los proyectos DGAPA UNAM No. IN-111017, y CONACYT No. 284548 y 272894.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Guadalupe Moreno por todo su empeño y entusiasmo en la noble labor de enlace con la Coordinación del PCeIM. A los Doctores Wencel de la Cruz, Alejandro Durán, Harvy Castillo por su valiosa amistad e invaluable consejos.

A mis compañeros del grupo de materiales luminiscentes: Akhil, Prahkar, Dalia, Juanita, Bonifacio, Kora, Claudia, Karelid, Carlos, Rodrigo, Mayté, y con especial reconocimiento a Mariana Arámburo por tantas horas de colaboración y empeño en el desarrollo de este trabajo.

Para Gildardo, Enrique, Rosario “Yocu”, Fabián, Carlos, Elizabeth, Moisés, Luis, Miguel, Yulia, Sandra, Martín, Mayra, Karla Paola, Zaira, y para todos mis amigos, compañeros y personal del CNyN, de los cuales guardo muy gratos recuerdos. ¡Muchas gracias a todos!

Tabla de contenidos

Introducción	1
Antecedentes	5
Discusión de áreas relevantes al estudio y estado del arte.	5
<i>Sobre la Nanotecnología</i>	8
<i>Nanopartículas magnéticas</i>	9
<i>Nanopartículas luminiscentes</i>	11
<i>Nanomateriales utilizados como nanotermómetros</i>	13
Hipótesis	21
Objetivo general	21
Objetivos particulares	22
Metodología	23
Método de síntesis por combustión.....	24
Caracterización de la estructura cristalina mediante difracción de rayos-X (XRD).....	26
Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
Caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	34
Caracterización de propiedades fotoluminiscentes mediante espectrofluorómetro	38
Termometría a partir de relación proporcional comparativa de intensidad entre líneas de emisión luminiscente (RIL)	41
Cálculo de eficiencia cuántica fotoluminiscente externa	43
Calentamiento de nanopartículas	46
<i>Calentamiento en plancha eléctrica</i>	47
<i>Calentamiento por medio de inducción magnética de campo alternante</i>	47
Resultados y discusión	51
Sección experimental	51
<i>Preparación de nanopartículas de $Nd_{3x}Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}$</i>	51
<i>Preparación de muestras $Nd_{3x}Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}$ por el método de síntesis por combustión</i>	52
<i>Síntesis de composito (core-shell) $Nd:YAG+Fe_3O_4@SiO_2$</i>	54
Caracterización de fases cristalinas.....	56
Caracterización morfológica y elemental.....	62
<i>Variaciones en el grosor de la coraza de sílice</i>	67

Análisis de fotoluminiscencia, eficiencia cuántica externa y análisis de relación de intensidades de líneas luminiscentes (RIL)	71
Análisis termo–luminiscente del composito Nd:YAG+Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	76
<i>Obtención de la función de calibración</i>	76
<i>Caracterización de sensibilidades térmica relativa–absoluta</i>	79
Caracterización de propiedades magnéticas del composito multifuncional	80
Conclusiones	83
Literatura citada	85
Apéndices	99
Apéndice I. Información del fabricante – Fe₃O₄	100
Partículas superparamagnéticas de Fe ₃ O ₄ - Información del fabricante	100
Apéndice II. Fichas cristalográficas	101
Fichas cristalográficas referenciadas	101

Lista de figuras

Figura 1. Conteo de búsquedas con el término "nanosensor" dentro del título de artículos de revistas de divulgación (base de datos en línea, Biblioteca Central UNAM).	14
Figura 2. Imágenes de TEM, se muestra un nanotubo con Ga líquido a distintas temperaturas.	15
Figura 3. Relación de intensidades por conversión ascendente 0.5Er:Y ₂ O ₃ para diferentes temperaturas.	16
Figura 4. Espectros de fotoluminiscencia para Nd ³⁺ en CaSnO ₃ a 300 y 10 K capturados utilizando detectores de (a) Si y (b) InGaAs.	17
Figura 5. Dependencia térmica de líneas de emisión termoacopladas.	19
Figura 6. Representación esquemática de la ley de Bragg.	27
Figura 7. Diagrama esquemático de un difractómetro con fuente de rayos-X y monocromador fijos.	28
Figura 8. Diagrama esquemático de un SEM de emisión termoiónica.	31
Figura 9. Diagrama esquemático de un TEM basado en un TECNAI F20/F30 de Philips.	37
Figura 10. Diagrama esquemático de los componentes más importantes de un espectrofluorómetro.	40

Figura 11. Diagrama energético de transiciones termoacopladas para líneas espectrales asociados a los subniveles de Stark $^4F_{3/2}$ y $^4I_{9/2}$ pertenecientes al ion Nd^{3+}	42
Figura 12. Esquema del arreglo óptico para el cálculo de la eficiencia cuántica fotoluminiscente externa.....	45
Figura 13. (a) Diagrama esquemático del circuito eléctrico de un dispositivo de inducción magnética. (b) Fotografía que muestra el calentamiento de un material mediante un inductor magnético.....	49
Figura 14. Esquema del arreglo Bobina/Portamuestra/Fibra óptica multimodal/Termómetro, para análisis térmico–fotoluminiscente de muestras	50
Figura 15. Difractogramas XRD para fósforos $Nd_{0.0525}Y_{2.9475}Al_5O_{12}$ sintetizados por el método de síntesis por combustión, y sol–gel..	58
Figura 16. Detalle de difractogramas de XRD para muestras sintetizadas por el método de combustión, y sol–gel.	59
Figura 17. Patrón de XRD ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) del compuesto $Nd:YAG+Fe_3O_4@SiO_2$	61
Figura 18. Micrografías STEM del compuesto magneto–luminiscente. Se aprecia una configuración núcleo–coraza.	63
Figura 19. Distribución de tamaños de partícula para compositos.....	64
Figura 20. Mapeo elemental para compositos obtenido a partir de análisis EDS (acoplado a un STEM).....	65
Figura 21. Análisis de concentraciones de especies presentes en el compuesto	66

Figura 22. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 50% de tetraetil ortosilicato (710 μL) y un tiempo de síntesis de 90 min.	68
Figura 23. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 50% de tetraetil ortosilicato (710 μL) y un tiempo de síntesis de 45 min.	69
Figura 24. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 75% de tetraetil ortosilicato (360 μL) y un tiempo de síntesis de 30 min.	70
Figura 25. Comparativo de emisión FL para muestras YAG:Nd con distinto valor de impurificación.	72
Figura 26. Comparativo de emisión FL para distintas combinaciones de proporción molar de la mezcla $\text{Y}_{2.947}\text{Nd}_{0.053}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Fe}_3\text{O}_4$	74
Figura 27. Emisión fotoluminiscente del fósforo $\text{Y}_{2.947}\text{Nd}_{0.053}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y composito Nd:YAG+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ en la región del infrarrojo cercano asociados a las transiciones de Stark $F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y $F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	75
Figura 28. Espectros (normalizados) de emisión FL de Nd:YAG+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (para transiciones $F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) registrados para seis temperaturas distintas de la muestra.	77
Figura 29. Ajuste lineal sobre la relación de intensidad I_{938}/I_{946} . Sirve como una función para la calibración de la temperatura.	78
Figura 30. Caracterización de sensibilidad absoluta/relativa para el composito magneto–luminiscente Nd:YAG+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$	80
Figura 31. Respuesta superparamagnética del composito Nd:YAG+ $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$;	81
Figura 32. Caracterización magnética tomada sin–modificar del fabricante [80].	100

Lista de tablas

Tabla 1 Materiales luminiscentes utilizados como nanotermómetros.	13
Tabla 2. Ruta de preparación Nd:YAG por método sol–gel.....	54
Tabla 3 Ruta de síntesis para recubrimiento con sílice de nanopartículas magneto– luminiscentes.....	55
Tabla 4. Modificaciones al método de recubrimiento de sílice en volumen de TEOS y tiempos de síntesis para reducción en grosor de coraza del composito	67

Capítulo I

Introducción

La nanotecnología es un campo de rápido crecimiento, sus aplicaciones se integran cada día más a la medicina y biotecnología. Una parte importante de las ventajas que provee es la miniaturización de dispositivos, esto conlleva a un menor nivel de invasión/intrusión de los sistemas biológicos [1,2].

El estudio y desarrollo de los “nanosensores” se ha incrementado de manera acelerada en los últimos años (como se discutirá más adelante). Entre ellos se encuentran los nanotermómetros, y los nanocalentadores. A continuación, se presenta un panorama general del impacto de estos dispositivos enfocados en campos como la medicina y la biotecnología.

La temperatura es un parámetro fundamental en muchos procesos de una gran diversidad de áreas, las células biológicas son altamente sensibles a los cambios de temperatura, y ésta es determinante en la reactividad y dinámica de los procesos biomoleculares [3]. Así pues, es esencial poder determinar y controlar este parámetro en los tratamientos médicos modernos con una alta precisión en el rango de valores de tolerancia térmica biológica.

Un aspecto relacionado al calor, es el tratamiento de ablación térmica para células cancerígenas, donde dichas células malignas son calentadas hasta niveles citotóxicos (superior a 45°C) por medio de micro o nanopartículas calentadoras. Estos tratamientos requieren de una lectura continua de la temperatura para el correcto ajuste de parámetros que activan estas partículas calentadoras [4].

El objetivo principal de esta tesis es la síntesis de un material que posea una doble función: la habilidad de poder calentarse a partir de la presencia de un campo magnético variante (CMV), además de poseer características luminiscentes que permitan obtener una lectura de la temperatura a partir del análisis de su espectro de emisión.

El material que proponemos es un material compuesto formado de una fase con propiedades magnéticas que servirá como la parte calentadora en presencia de un CMV y una fase fotoluminiscente emisora en la parte del infrarrojo cercano ($\lambda = 940$ nm). El uso de este composito magneto–luminiscente es ideal en tratamientos médicos debido a que los tejidos biológicos son transparentes a la luz infrarroja y a los campos magnéticos, por lo que lo convierte en un sensor “a distancia” adecuado a estos propósitos.

La estrategia que se determinó para la obtención de este composito, consistió en la encapsulación de dos fases muy conocidas y estudiadas en el área de los nanomateriales: los granates de itrio y aluminio dopados con iones trivalentes de neodimio (Nd:YAG) y la magnetita (Fe_3O_4); en una estructura núcleo–coraza (también conocida como *core–shell*), en la cual ambas fases (magnética y luminiscente) forman parte del núcleo, y la coraza está formada por sílice. Algunas de las ventajas de la magnetita son su excelente respuesta magnética, un valor alto de momento magnético, un valor alto de la temperatura de Curie ($T_C \sim 858$ K), alto valor de saturación magnética ($M_S \sim 75$ emu/g) y una polarización de

espín casi total a temperatura ambiente, todas estas características hacen de este material muy atractivo para sus aplicaciones tecnológicas [5–10].

El granate de itrio aluminio pertenece a una familia importante de redes cristalinas anfitrionas para dopantes luminiscentes, especialmente los lantánidos trivalentes. Estos granates se caracterizan por poseer propiedades químicas y físicas favorables tales como: estabilidad química, preparación relativamente sencilla, frecuencias de vibración bajas, y buena conductividad térmica [11,12]. Este granate, cuando está dopado de Nd^{3+} constituye un material muy utilizado en la industria de los láseres, y de manera sobresaliente en sus aplicaciones médicas [12–15].

Seleccionamos a la sílice como fase para la coraza de la estructura *core-shell* debido principalmente a sus propiedades afines a los biomateriales [16–20], como lo son:

- inocuidad en las células vivas,
- estabilidad química de coloides,
- estabilidad a altas temperaturas,
- superficie funcionalizable con moléculas orgánicas para aplicaciones biomédicas.

También se ha reportado que el recubrimiento de nanopartículas luminiscentes aumenta la eficiencia lumínica de dichas partículas [21,22].

En la preparación de esta tesis se consideraron las siguientes técnicas de caracterización:

- análisis de difracción de rayos-X (XRD) para la identificación de fases cristalinas,
- microscopía electrónica de transmisión para el análisis de la morfología de los compositos,

- espectroscopia de dispersión de energía (EDS) para el análisis elemental, y mapeo de las nanopartículas y compositos,
- análisis de fotoluminiscencia y análisis de proporción comparativa de líneas de emisión,
- eficiencia cuántica fotoluminiscente externa,
- propiedades magnéticas utilizando un magnetómetro por gradiente alternante de campo.

La caracterización térmica–luminiscente de los compositos se realizó en dos pasos, primero se utilizó una plancha eléctrica para calentar las partículas, y se capturaron los espectros fotoluminiscentes para diversas temperaturas en un rango de 25 a 120°C. A partir de este paso se encontró una función de calibración de temperatura. Después, se procedió a calentar las partículas por medio de un calentador por inducción magnética, y se capturaron los espectros luminiscentes. Finalmente se utilizó la función de calibración obtenida en el paso anterior para completar la caracterización térmica–luminiscente inducida magnéticamente.

Capítulo II

Antecedentes

Discusión de áreas relevantes al estudio y estado del arte.

La temperatura es un parámetro fundamental en muchos procesos en diversidad de áreas. Las células biológicas dependen en gran medida de la temperatura, ya que la temperatura determina la reactividad y dinámica en muchas biomoléculas [3]. Es esencial entonces, tener el control de este parámetro en un rango crítico de valores de tolerancia térmica biológica. Por otro lado, existe un tratamiento denominado hipertermia, en el cual se introduce calor para llevar a células “malignas” a niveles térmicamente citotóxicos (arriba de 45°C) y causar su muerte. Para dichos procesos se requiere de una lectura continua y precisa de la temperatura, variable principal en el proceso de ajuste dinámico de las condiciones de irradiación para el tratamiento por hipertermia de forma exitosa [4].

Recientemente, se ha publicado bastante literatura alrededor de temas afines a nanopartículas como “elementos calentadores” para aplicaciones de hipertermia [23–28]. La gran mayoría de estas publicaciones presentan un dilema debido a las desventajas que acarrea cierto grado de toxicidad que producen algunos elementos en estas nanopartículas (por

ejemplo Cd y Au) al ser expuestas por períodos prolongados a la irradiación óptica. Sin embargo, otros compuestos, como la magnetita, presentan niveles de toxicidad casi nulos [5,27,29,30]. Aún cuando la magnetita ha sido ampliamente reportada como elemento calentador, son pocas las citas bibliográficas que asocian este material en partículas multifuncionales con características de termómetro óptico/calentador combinadas con nanopartículas luminiscentes. Algunas publicaciones [3,7,31–33] reportan el uso de magnetita e iones de tierras raras (TR^{3+}) en sus compuestos (principalmente con fines de marcadores, o bioetiquetadores), sólo algunos reportan esta combinación de materiales con propósitos de calentador–termómetro [34–36].

Muchos fósforos termográficos han sido ya utilizados debido a su particular sensibilidad a cambios de temperatura. Los fósforos activados por TR^{3+} son de este grupo de materiales, y son también los más promisorios para el área de la nanotermometría, debido a la variedad de características espectrales de los niveles termoacoplados que se pueden explotar [31,34,36–38], tales como:

- largos desplazamientos de Stokes,
- líneas de emisión delgadas,
- largos tiempos de decaimiento,
- polarización.

En particular, los materiales luminiscentes con emisión en la banda del infrarrojo tienen la característica “esencial” de presentar una absorción mínima a través de los tejidos biológicos. Se ha demostrado que estas nanopartículas dopadas con neodimio son adecuadas para estos propósitos al interactuar en la primera ventana biológica, ya que su emisión infrarroja característica yace en la región del espectro 800–1100 nm.

La temperatura de las nanopartículas se obtiene a partir de un cálculo de proporción comparativa de intensidades de líneas de emisión luminiscente. Brevemente, este método consiste en medir las intensidades relativas de dos líneas de emisión (asociadas a niveles electrónicos térmicamente acoplados) y calcular su cociente. Estos valores –y las temperaturas a las cuales fueron capturados– se mapean, con lo cual se obtiene una “curva de calibración”. Este método previene, de manera natural, errores en la estimación de las mediciones debido a los siguientes aspectos experimentales [37,39]:

- fluctuaciones en la potencia de las fuentes de excitación,
- variaciones en la concentración de dopante,
- desviaciones en la homogeneidad de las nanopartículas.

En un estudio publicado en 2015 [40], en el cual participó el grupo de materiales luminiscentes del CNYN–UNAM representado por el Dr. Gustavo Hirata, se demostró la viabilidad del compuesto $Y_{3(1-x)}Nd_{3(x)}Al_5O_{12}$ (de aquí en adelante YAG:Nd) como nanotermómetro para su utilización en experimentos *ex vivo* subcutáneos.

Además de los compuestos que proporcionan la doble funcionalidad de termómetro óptico/calentador (YAG:Nd/Fe₃O₄), también se incorporó sílice como encapsulador de dichas nanopartículas. Se ha demostrado que este material no disminuye, y en ciertos casos incrementa, las propiedades luminiscentes de los fósforos activados con tierras raras [21,22]. Tampoco interfiere con el campo electromagnético variante utilizado para calentar las nanopartículas de magnetita, además de ser estable a altas temperaturas.

Otro aspecto muy relevante de la sílice es su nivel tan bajo de citotoxicidad. Se ha reportado que las nanopartículas de sílice son inocuas para células vivas, e incrementan la

estabilidad de coloides [16,41]. Estas nanoestructuras han sido de gran interés en aplicaciones como vehículo de fármacos [41] y biosensores [42].

El presente estudio tiene como propósito la síntesis de nanomateriales magneto-luminiscentes. El carácter bifuncional de estos materiales tiene como objetivo proveer una nanopartícula, la cual pueda servir de termómetro; y a su vez, como un elemento calentador en aplicaciones biotecnológicas/médicas.

Estas nanopartículas deberán ser excitadas por un láser infrarrojo para activar su funcionalidad de termómetro óptico, y deberán estar sometidas a un campo electromagnético variante para elevar su temperatura. Como resultado, se obtiene un material bifuncional y activado de manera no invasiva.

Sobre la Nanotecnología.

La Nanociencia estudia los fenómenos que involucran objetos de dimensiones generalmente en el rango de 1 a 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Este rango es característico de muchas moléculas y virus; además de diversos procesos físicos que ocurren en estas dimensiones, y son objeto de estudio de la Mecánica Cuántica. 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 [1]. Debido a que la nanotecnología tiene una amplia gama de aplicaciones, es necesaria la colaboración de distintas áreas de la ciencia; esto la

convierte en un campo multidisciplinario que involucra tanto a la Química, Física, Ciencia de materiales, Biología, Medicina e Ingeniería.

Nanopartículas magnéticas

Este importante grupo de materiales ha sido posible de fabricar, entre otros, en las siguientes configuraciones: como nanopartículas aisladas, nanopuntos, nanoalambres, películas delgadas, multicapas; y también, muestras macroscópicas que contienen partículas nanométricas. Particularmente, los materiales magnéticos a escala nanométrica representan una de las aplicaciones más prometedoras de la nanotecnología actual [43,44]. El nanomagnetismo tiene una diversidad de aplicaciones en la geología, dispositivos de almacenamiento de información, ferrofluidos [45], pequeñas partículas utilizadas en la medicina para dirigirlos a órganos o tejidos específicos para suministrar medicamento o técnicas de tratamientos de termoablación [46,47].

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, y han sido las más utilizadas en aplicaciones magnéticas [1,44,48–50].

Los óxidos ferromagnéticos existen sólo como compuestos iónicos, los cuales consisten en arreglos de iones de hierro cargados positivamente e iones de oxígeno cargados negativamente. Las ferritas forman una estructura tipo espinela basada en un empaquetamiento cúbico compacto de los iones de oxígeno [43]. Éstas han sido consideradas como los candidatos ideales para aplicaciones biológicas debido a que son biocompatibles y

poseen excelentes propiedades magnéticas [1,44,48,49]; además, existe la posibilidad de funcionalizar o modificar su superficie. Los materiales que presentan propiedades magnéticas superiores, como el cobalto o el níquel, son tóxicos, por lo que son de poco interés para su uso en medicina [50].

Las nanopartículas magnéticas son capaces de generar calor al ser sometidas a campos magnéticos de corriente alterna. Al combinar estas nanopartículas con otras –de propiedades distintas– en un mismo material, se abre la posibilidad de una gran gama de nuevas aplicaciones. Los nanomateriales multifuncionales se han vuelto un campo de estudio muy atractivo [6,51].

Una nanopartícula magnética, encapsulada en una estructura tipo *core-shell*, es un ejemplo de nanovector, ya que el centro está compuesto de material magnético y el recubrimiento puede contener diferentes sustancias [52]. Las ventajas de estas partículas son:

- Se puede controlar su tamaño, lo que permite su interacción con estructuras biológicas de interés como células, proteínas o genes.
- Su propiedad magnética, combinada con la penetrabilidad de los campos magnéticos en el tejido humano, permite el transporte o inmovilización de las nanopartículas magnéticas o de las entidades biológicas etiquetadas magnéticamente.
- Su propiedad magnética permite hacerlas vibrar mediante un campo externo variante en el tiempo y, con esto, se puede transmitir energía del campo magnético externo a la nanopartícula, de tal manera que ésta puede calentarse y transferir calor al área donde se encuentra [53].

Las nanopartículas magnéticas, debido a sus características, se pueden usar como herramienta para el diagnóstico, monitoreo y tratamiento del cáncer, ya que, a diferencia de los tratamientos actuales, su uso permite que el tratamiento sea dirigido sólo al área donde se encuentran las células o el tumor maligno.

Nanopartículas luminiscentes

Un material luminiscente, es un material sólido que convierte ciertos tipos de energía en radiación electromagnética, por lo general luz visible. El fenómeno de la luminiscencia se puede producir a cualquier temperatura, a diferencia de la incandescencia que está directamente ligada a la radiación térmica [54].

Muchos materiales óxidos inorgánicos presentan el fenómeno de luminiscencia al incorporar algunas impurezas o iones (generalmente tierras raras) en su red cristalina original (red anfitriona). Estos iones son conocidos como activadores, y al ser insertados dentro de la red anfitriona se dice que dopan el material [54]. Un material con varios activadores permite que sus niveles energéticos sean alterados por medio de defectos o vacancias capaces de absorber energía. El activador absorbe la radiación y ocasiona un estado excitado del electrón. Con la energía excedente, el electrón es impulsado desde su estado original (estado base) a un nivel de energía mayor; al regresar a su estado base, el electrón emite luz o cede su exceso de energía haciendo vibrar la red anfitriona, la cual se calienta [55].

Una primera clasificación del fenómeno luminiscente en los materiales ocurre debido al tipo de energía que da origen a la luminiscencia. Algunos ejemplos de ello son la

fotoluminiscencia (FL) que ocurre al excitar el material luminiscente con un haz de fotones de alta energía; la catodoluminiscencia, con un haz de electrones acelerados; la radioluminiscencia, por efecto de rayos-X; la quimioluminiscencia y la bioluminiscencia, ambas ocurren por una reacción química pero la bioluminiscencia es característica de los seres vivos [54].

La emisión de la luz en un material luminiscente ocurre en un tiempo (τ) después de la absorción de la radiación. De acuerdo a τ existen dos formas de luminiscencia, la fluorescencia y la fosforescencia. Ambas siguen el principio de emisión de luz debido a la absorción de cierto tipo de energía. En la fluorescencia, este τ es mínimo, y la luz que emite el material sólo se presenta durante la excitación del mismo ($\tau < 10^{-8}$ s). A diferencia de ello, en la fosforescencia, la luz que emite el material se encuentra desfasada temporalmente de la absorción de la misma y, en consecuencia, el material puede permanecer emitiendo luz durante un periodo más prolongado ($\tau > 10^{-8}$ s). Por lo anterior, la fosforescencia presenta una gran ventaja: el tiempo durante el cual se puede observar un material, que puede ser vital en el caso de diversas aplicaciones médicas o tecnológicas.

El estudio de materiales luminiscentes ha sido muy importante en el desarrollo tecnológico de las últimas décadas, su impacto va desde la reducción de consumo energético en el uso de iluminación artificial, pasando por la incorporación de dispositivos de pantallas planas, y las telecomunicaciones. También, su impacto alcanza a la medicina y la biotecnología al integrarse como nanoetiquetadores o partículas centellantes.

Así pues, tanto las nanopartículas luminiscentes, como las magnéticas, han jugado un papel importante en el área de la nanotecnología. Sólo basta observar la gran cantidad de posibles aplicaciones para materiales luminiscentes y materiales magnéticos para entender la trascendencia que implica combinar estas dos propiedades en un nuevo nanocomposito [43].

Nanomateriales utilizados como nanotermómetros

A continuación, se presenta la Tabla 1 con algunos de los materiales luminiscentes utilizados como sensores térmicos en la escala nanométrica.

Tabla 1 Materiales luminiscentes utilizados como nanotermómetros. Tomado de [40].

	Nanothermometer	Sensitivity [$\times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$]	Temperature operation range [°C]	Temperature-sensitive parameter	λ_{exc} [nm]	λ_{em} [nm]
Nd-based NTHs	Nd:YAG	0.15	10–70	Intensity ratio	808	940
	NaYF ₄ :Nd	0.12	0–150	Intensity ratio	830	870
	LaF ₃ :Nd	0.1	10–60	Intensity ratio	808	870
Other RE-based NTHs	NaYF ₄ :Er,Yb	1.2	20–60	Intensity ratio	920	545, 525
	CaF ₂ :Tm,Yb	0.25	25–50	Intensity ratio	920	790
	CaF ₂ :Er,Yb	1.6	25–50	Intensity ratio	920	655
	Y ₂ O ₃ :Yb,Tm (powders)	7.8 max.	(–223)–27	Intensity ratio	978	815, 656, 460, 454
	Y ₂ O ₃ :Yb,Ho (powders)	9.7 max.	(–263)–27	Intensity ratio	978	755, 550
Non-RE-based NTHs	CdSe QDs	N/A	25–50	Spectral shift	800	650
	CdSe/ZnS QDs	0.7	10–80	Intensity	<525	620
	Fluorescent polymer	5	20–50	Fluorescence lifetime	456	565
	Green fluorescent protein	0.7	20–60	Polarization anisotropy	473	530
	Gold nanoclusters	0.5	15–45	Fluorescence lifetime	580	710

Los nanosensores son un tema de estudio relativamente nuevo, como se muestra en la Figura 1.

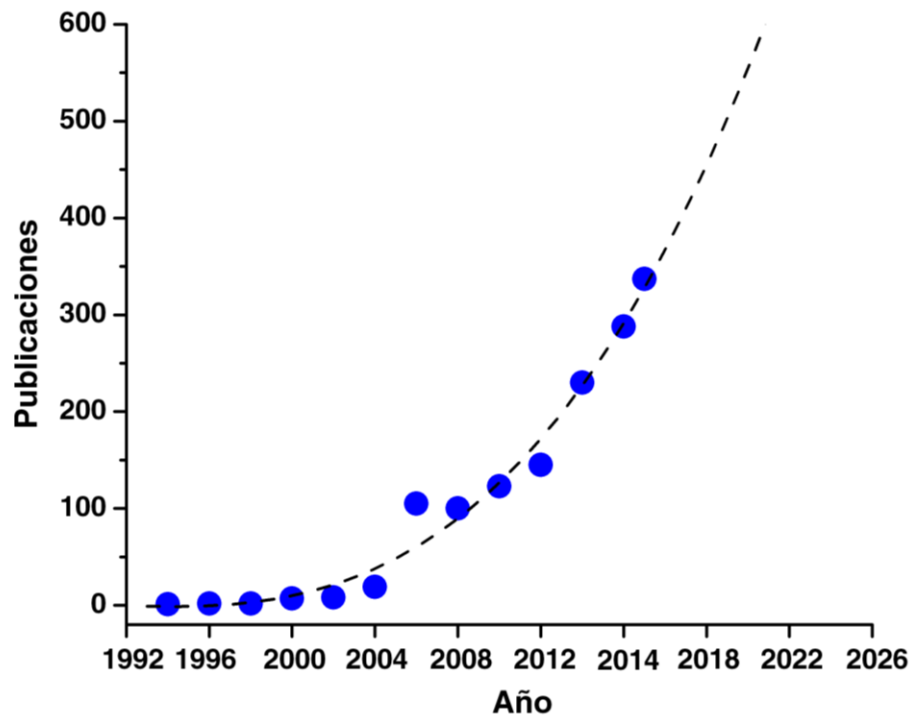


Figura 1. Conteo de búsquedas con el término "nanosensor" dentro del título de artículos de revistas de divulgación (base de datos en línea, Biblioteca Central UNAM).

Según Lim *et al.* [2], los primeros indicios de este término aparecen asociados principalmente a temas como: nanosensores mecánicos (1994), ópticos (1996), encapsulados poliméricos, fibras ópticas, nanoelectrodos, magnéticos, nanoalambres (1999–2000), exploradores fotónicos para bioanálisis, puntos cuánticos (2002), nanopartículas magnéticas (2004).

Las nanofibras y los nanotubos han sido objeto de estudio en el área de los nanotermómetros [56]. Los nanotubos de carbono se utilizan como contenedores de Ga o In

(líquido), el cambio de la relación líquido/sólido dentro de este canal tubular muestra tener una relación estricta a la temperatura (Figura 2).



Figura 2. Imágenes de TEM, se muestra un nanotubo con Ga líquido a distintas temperaturas. Certificado de Record Guinness para el termómetro más pequeño. Figuras tomadas de [56].

Roychowdhury *et al.* [7] lograron sintetizar nanocompositos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CdS}$. Su estudio muestra las variaciones de las propiedades magnéticas en función del tamaño de las nanopartículas (superparamagnéticas ~ 7 nm, y ferrimagnéticas ~ 12 nm). En sus resultados de fotoluminiscencia, argumentan que las diferencias en sus intensidades están asociadas a las vacancias de Cd y S, las cuales se ven influenciadas por los distintos tamaños de las nanopartículas magnéticas.

Wang *et al.* [57] presentan un estudio de los efectos de la concentración de iones trivalentes de Er como impurificante en Y_2O_3 en la emisión fluorescente para su aplicación como sensor térmico. El fenómeno de estudio se basa en la conversión ascendente de fotones en el infrarrojo cercano. Su método de síntesis es por recalcinación. El resultado principal es una mayor sensibilidad a la temperatura reflejada en sus emisiones luminiscentes al tener concentraciones menores del ion trivalente (ver Figura 3).

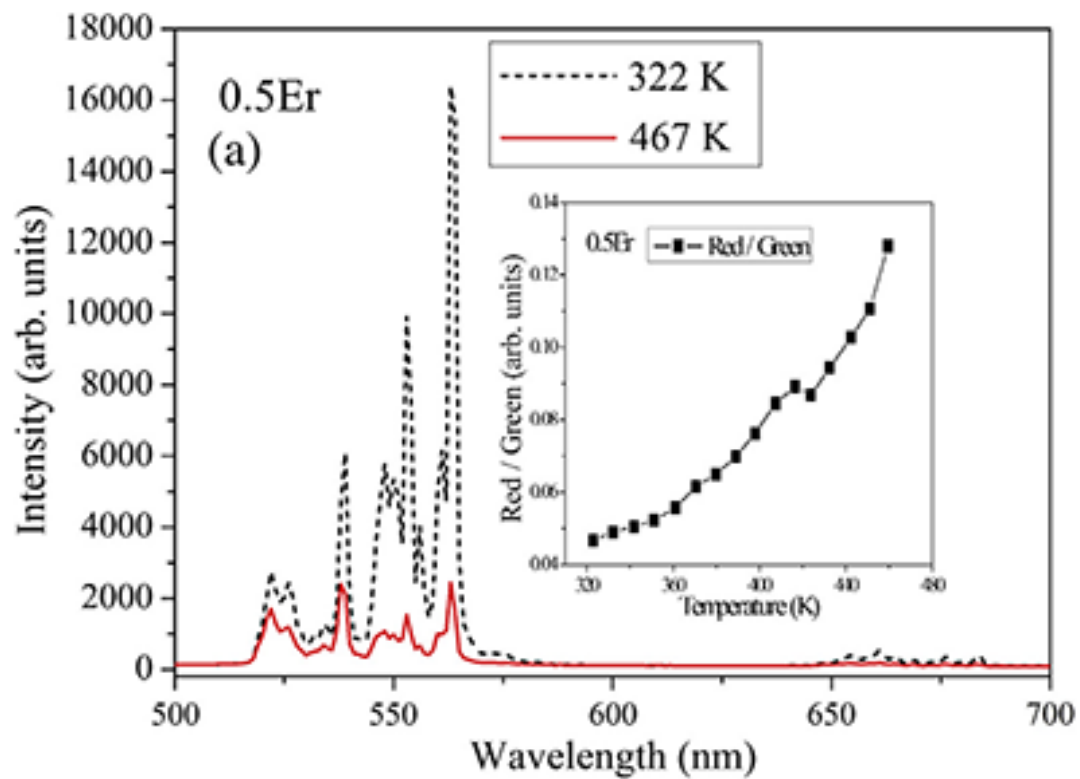


Figura 3. Relación de intensidades por conversión ascendente 0.5Er:Y₂O₃ para diferentes temperaturas. Tomado de [57].

Orsi *et al.* [58] presentan un estudio de los efectos de la temperatura de CaSnO₃ impurificado con Er³⁺, Nd³⁺, y Sm³⁺ en la banda visible e infrarrojo. Sintetizó sus muestras utilizando el método de estado sólido convencional, logrando una buena integración de las tierras raras. Los mejores resultados los lograron con las muestras dopadas con Sm³⁺. Sin

embargo, se muestran los resultados asociados al ion Nd trivalente, ya que es relevante al presente trabajo de investigación (Figura 4).

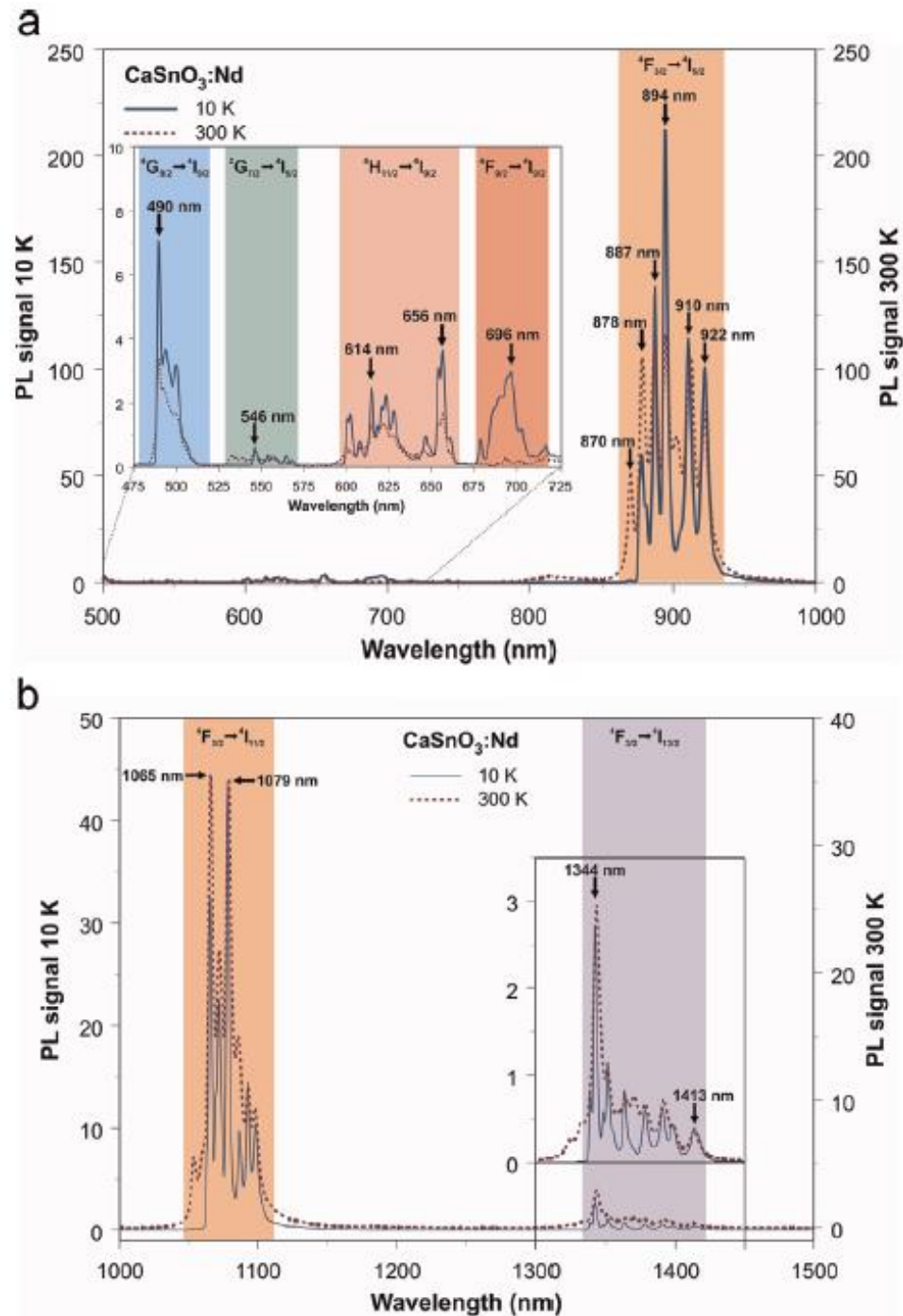


Figura 4. Espectros de fotoluminiscencia para Nd^{3+} en CaSnO_3 a 300 y 10 K capturados utilizando detectores de (a) Si y (b) InGaAs. Figuras tomadas de [58].

Como se mencionó al inicio de este capítulo, parte del trabajo aquí propuesto tiene como base principal el artículo presentado por Benayas *et al.* [40], en ese trabajo se estudia principalmente el rol del ion Nd trivalente en las nanopartículas de $Y_3Al_5O_{12}$. Sus muestras fueron sintetizadas por el método de síntesis por combustión, lográndose tamaños de grano promedio de 65 nm (con 50% de dispersión).

Para la estimación de temperaturas, Benayas *et al.* utilizan la técnica de razón de intensidades con respecto al doblete alrededor de 940 nm (transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ del Nd^{3+}) las cuales muestran una marcada dependencia de la temperatura, haciendo de este material un candidato como sensor térmico nanoestructurado de alta eficiencia. Para la razón de intensidades I_1 (946 nm) e I_2 (938 nm) utilizaron la siguiente ecuación:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{N_{R2}}{N_{R1}} = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

donde N_{R1} y N_{R2} son las poblaciones de los estados de emisión asociadas a las intensidades de las líneas de emisión I_1 y I_2 , A es una constante que depende de las propiedades espectroscópicas de los subniveles de Stark $^4F_{3/2}$ y $^4I_{9/2}$, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. En la Figura 5 se muestran los resultados de aplicar este método. Se obtiene una relación lineal entre el cociente de intensidades fotoluminiscentes y la temperatura de las nanopartículas para un rango de temperaturas que va desde 15 a 70°C. Este rango de temperaturas es relevante ya que excede la tolerancia térmica de las células biológicas.

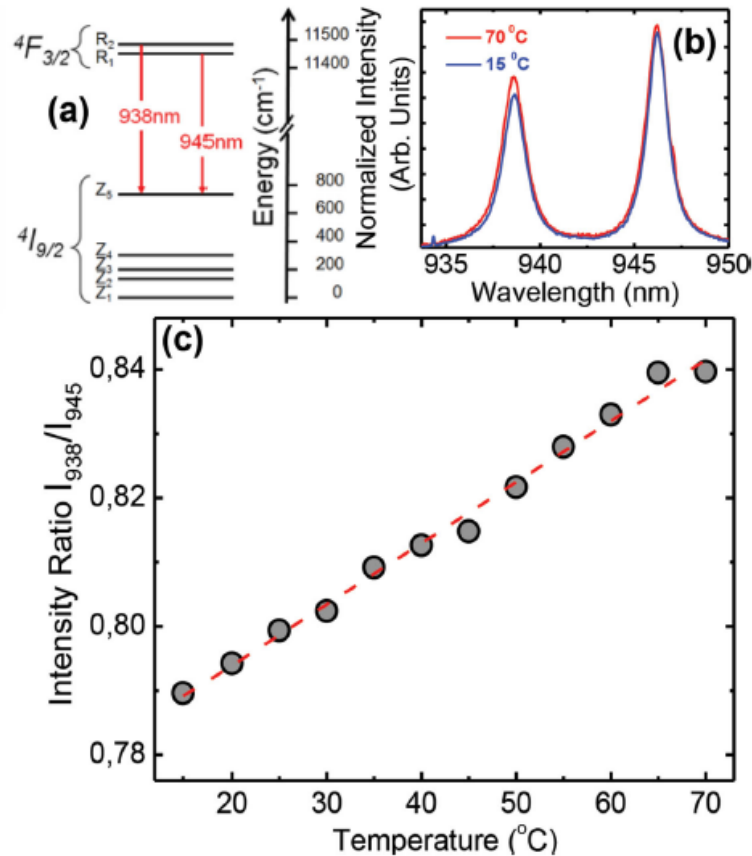


Figura 5. Dependencia térmica de líneas de emisión termoacopladas. (a) Niveles de energía de las transiciones termoacopladas, (b) emisión luminiscente normalizada, (c) evolución de la razón de intensidades como función de la temperatura. Figura tomada de [40].

De sus resultados, concluyen que este material es apto para ser utilizado como sensor térmico, particularmente al haber sido aplicado exitosamente en análisis *ex vivo*.

Por otro lado, se han publicado algunos trabajos donde se presentan nanomateriales con la doble funcionalidad de nanotermómetros/nanocalentadores. Maestro *et al.* [59] publicaron un trabajo consistente en nanovarillas de oro las cuales servían como elementos calentadores por efecto de frecuencia de excitación plasmónica. También incorporaron CdSe

como puntos cuánticos, su fotoluminiscencia fue utilizada para calcular la temperatura de las partículas. Cabe hacer notar que el cadmio es una toxina acumulativa para los seres vivos.

Vu *et al.* [24] reportaron el uso de partículas de oro como termómetros basados en el fenómeno de anisotropía con la interacción con la luz. Utilizaron un método espectroscópico de correlación de dispersión rotacional. Como observación, este enfoque no sería óptimo en el uso de la biotecnología debido a la gran diversidad de estructuras biológicas, para las cuales, este método espectroscópico sería extremadamente complejo de implementar.

A partir de lo expuesto en este capítulo, se evidencia la necesidad de un material bifuncional magneto–luminiscente nanométrico de baja toxicidad para posibles aplicaciones biotecnológicas y médicas; con la ventaja de una mínima invasión a los sistemas biológicos, debido a su operación a distancia. Así pues, se presenta a continuación la hipótesis y objetivos que sustentan este trabajo.

Hipótesis

Las nanopartículas de granate de aluminato de itrio impurificadas con neodimio trivalente (YAG:Nd³⁺) combinadas con nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) forman un compuesto multifuncional que puede utilizarse como sensor térmico de alta resolución y dispositivo de control de temperatura.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar partículas luminiscentes–magnéticas compuestas de una matriz basada en granate de aluminato de itrio (Y₃Al₅O₁₂) dopada con neodimio (Nd³⁺) y combinada con magnetita (Fe₃O₄), que emitan en el espectro electromagnético del infrarrojo cercano al aplicársele excitación de longitud de onda de 808 nm y un campo magnético externo variante, para su posible aplicación como nanosensor térmico y dispositivo de control de temperatura.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanopartículas de granate de aluminato de itrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopada con neodimio (Nd^{3+}) mediante la técnica de síntesis por combustión o sol–gel y combinadas con magnetita (Fe_3O_4) embebidas en una matriz de sílice amorfa.
- Caracterizar las nanopartículas mediante difracción de rayos–X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fotoluminiscencia (FL), medición de propiedades magnéticas (magnetómetro de muestra vibratoria, VSM por sus siglas en inglés).
- Verificación de cambio en la luminiscencia como función de la temperatura mediante un dispositivo generador de campo magnético variante como inductor de calor, para valores de temperatura que excedan 45°C .
- Obtener resultados similares (o mejores) a aquellos publicados por Benayas *et al.* [40].

Capítulo III

Metodología

A continuación, se describe la metodología experimental que se consideró para lograr los objetivos –descritos en la sección anterior– en el desarrollo del presente trabajo.

El producto a desarrollar es Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂, (donde la @ significa “embebidas en”) al cual se le denominará como el “composito” a lo largo de los capítulos subsecuentes. La fase luminiscente de este composito es la de Nd:YAG, a la cual se le denominará también como “fósforo” [60].

Como primer paso, se obtuvieron fósforos, los cuales se sintetizaron variando el porcentaje atómico del dopante; éste se optimizó en el rango de 0.5–3.0% y se determinó el dopaje óptimo a partir de un análisis de fotoluminiscencia. Este paso involucró el método de síntesis por combustión; debido a su versatilidad, rapidez de implementación, y a su probada efectividad para producir fósforos de alta calidad [11,61,62]. Una vez conociendo el dopaje óptimo, se sintetizaron muestras utilizando el método de sol–gel; se compararon en morfología y cristalinidad con respecto a las muestras sintetizadas por el método de

combustión. Esta comparación es fundamental dada la naturaleza morfológica y de eficiencia del composito. Una característica deseable es la de partículas con una baja variación en los tamaños de grano, ya que esto permitiría a su vez una mayor uniformidad en el tamaño del composito final. Otra característica deseable es que posea alta cristalinidad para asegurar una adecuada eficiencia cuántica del fósforo. Los métodos de fabricación que se utilizaron fueron: síntesis por combustión [62], y el método de sol-gel [13].

Como tercer paso, se realizaron combinaciones de mezclas de las fases luminiscentes y magnéticas, con diferentes proporciones molares. Esto con la finalidad de analizar el rendimiento luminiscente, y la capacidad de la mezcla para incrementar su temperatura al estar expuesta a un campo magnético variante.

Finalmente, se procedió a embeber las fases activas en sílice utilizando el método de Stöber modificado [63,64], y así lograr el producto final. Se caracterizó su eficiencia cuántica fotoluminiscente, propiedades magnéticas, y térmicas asociadas a la combinación magneto-luminiscente del composito. Todas las técnicas relevantes a estos análisis se describen a lo largo de este capítulo.

Método de síntesis por combustión

Entre las ventajas de este método está la producción de materiales luminiscentes con alta pureza, alta fase cristalina y alta homogeneidad.

La síntesis por combustión es un método relativamente nuevo y simple que se basa en una reacción química exotérmica que se auto-sostiene y se auto-propaga a través de la mezcla reactante una vez iniciada la reacción. La extensión de la reacción depende del contenido de combustible y de la temperatura de ignición (energía de activación). El proceso de combustión es controlado por la relación entre el combustible y el agente oxidante, el tipo de combustible, el volumen de los precursores, la velocidad de calentamiento y la temperatura de ignición.

La mezcla precursora se basa en nitratos de los metales y un combustible (carbohidrazida). Los nitratos se descomponen durante el proceso de calentamiento, formando óxidos de nitrógeno (gases). Los gases, NO_x, reaccionan con la carbohidrazida generando calor y más gases. La fase gaseosa provoca una reacción exotérmica óxido-reducción que incrementa la temperatura de la mezcla sin reaccionar, llevándola inmediatamente a la zona de combustión adyacente, causando su reacción. Este proceso continúa rápidamente a través de toda la mezcla hasta que se tiene la totalidad de la mezcla reaccionada. El rápido incremento de la temperatura y el volumen de los gases generados durante la reacción dependen del contenido del combustible.

El tamaño de partícula del material (sólido) obtenido depende tanto del estado de la mezcla precursora como de la cantidad de la mezcla desintegrada durante el proceso de combustión. Por otra parte, la naturaleza porosa del material depende de la distribución espacial del combustible en la mezcla precursora y de la cantidad de gases que son rápidamente generados durante la combustión. La distribución uniforme del combustible en la mezcla puede dar origen a la presencia de poros en el material del orden de los nanómetros

a medida que se lleva a cabo la combustión. De lo contrario, poros con dimensiones mayores se hacen presentes y, consecuentemente, el área superficial de las partículas disminuye [61,65,66]. La temperatura de ignición (de 200 a 600°C) tiene una alta influencia en el área superficial del polvo producido. A medida que aumenta la temperatura, la mezcla reacciona rápidamente y los gases producidos se liberan de igual forma, conduciendo a una eficiente desintegración de la mezcla, resultando valores altos de área superficial en los polvos producidos. Ekambaram y Patil [66] sintetizaron óxido de itrio por el proceso de combustión y encontraron que el área superficial del óxido depende del tipo de combustible usado, lo cual, se atribuyó a las diferentes energías exotérmicas de los combustibles.

Se deberá llevar un control detallado de la relación molar entre los precursores y la de los combustibles con la finalidad de observar las mejores condiciones para la morfología y cristalinidad de los productos. De igual manera, se detallará la eficiencia luminiscente de las emisiones características del Nd^{3+} en el infrarrojo cercano como función de la proporción de impurificación.

Caracterización de la estructura cristalina mediante difracción de rayos-X (XRD)

La difracción de rayos-X (XRD, por las siglas en inglés de *X-Ray Diffraction*) es una técnica de caracterización rápida y no destructiva que se usa para estudiar la estructura cristalina y el espaciamiento atómico de los materiales. Las muestras que se analizan

mediante esta técnica son principalmente polvos finos pero también se pueden analizar materiales con superficies planas y lisas, por ejemplo, películas delgadas [67].

La XRD se basa en el hecho de que los materiales cristalinos (materiales que tienen ordenamiento atómico periódico) funcionan como rejillas de difracción tridimensionales para los rayos-X que tienen una longitud de onda λ similar a la distancia interplanar d de dichos materiales. La interacción de los rayos-X y la muestra resulta en interferencia constructiva cuando se satisface la Ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$ (Figura 6). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento de los planos cristalográficos de la muestra cristalina.

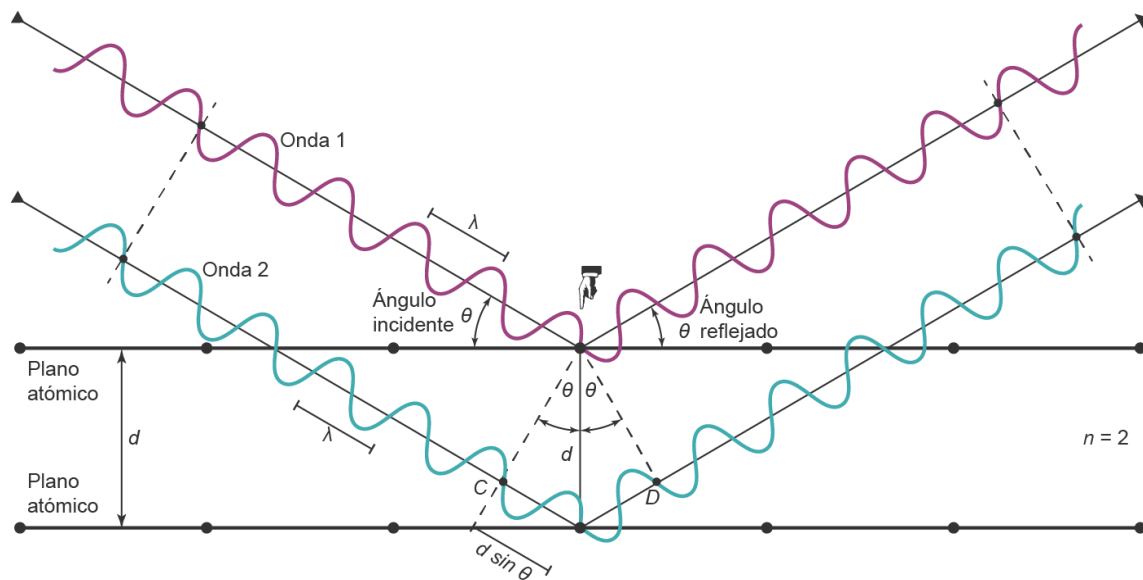


Figura 6. Representación esquemática de la ley de Bragg.

Los difractómetros de rayos-X se componen principalmente de tres elementos: una fuente de rayos-X, una muestra y un detector de rayos-X, ver Figura 7.

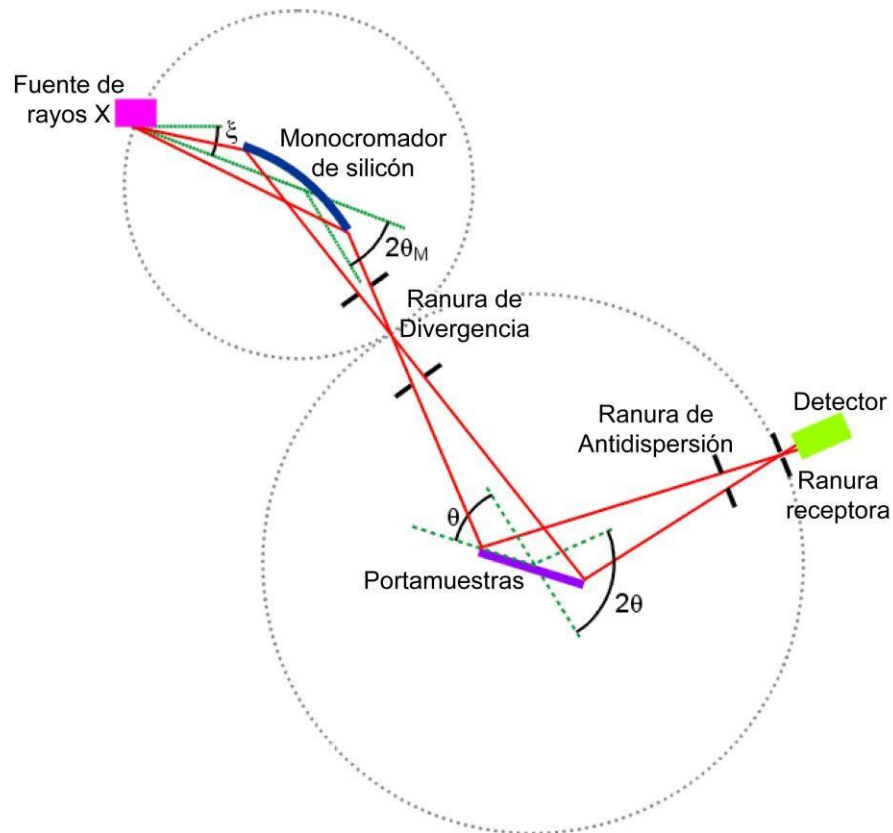


Figura 7. Diagrama esquemático de un difractómetro con fuente de rayos-X y monocromador fijos. Figura tomada y adaptada de [68].

Los rayos-X se generan elevando la temperatura de un filamento mediante corriente eléctrica. El aumento de temperatura reduce la función de trabajo del material del filamento y permite remover electrones mediante un campo eléctrico. Los electrones provenientes del filamento son dirigidos hacia un blanco, a fin de remover electrones de los orbitales internos de los átomos que constituyen dicho blanco; cuando éstos son removidos, los electrones de los orbitales externos ocupan los huecos generados y pierden energía que es liberada en forma de rayos-X. Los rayos-X generados son característicos del material del que esté constituido el blanco, que generalmente es de cobre, y tienen varias componentes de las cuales las más comunes son la k_α y la k_β . La k_α se compone a la vez de la $k_{\alpha 1}$ y la $k_{\alpha 2}$. La $k_{\alpha 1}$ es dos veces más intensa y tiene una longitud de onda ligeramente menor que la $k_{\alpha 2}$, sin

embargo, debido a que la longitud de onda es casi la misma, se utiliza una k_{α} promedio. El haz de rayos-X generado se hace incidir sobre la muestra. Debido a la orientación aleatoria de los polvos, es posible obtener todas las posibles direcciones de difracción al escanear la muestra en un rango de 2θ [67]. Los difractómetros de rayos-X pueden tener diferentes arreglos; el más simple consiste de una fuente fija de rayos-X mientras que la muestra y el detector giran en un ángulo θ y 2θ , respectivamente. Otro de estos arreglos es en el que la fuente de rayos-X y el monocromador están fijos y la muestra y el detector rotan en un ángulo θ y 2θ , respectivamente (ver Figura 7).

En este trabajo, se utilizó un difractómetro marca Philips, modelo X'pert MPD que posee una fuente de radiación proveniente de la línea Cu k_{α} y $\lambda=0.154$ nm.

Análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por las siglas en inglés de *Scanning Electron Microscope*) se utiliza principalmente para estudiar la morfología superficial de los micro y nanomateriales debido a que permite obtener imágenes con mucha mayor amplificación que el microscopio óptico. Esto se debe a que, en lugar de utilizar un haz de luz visible con una longitud de onda de 400 a 700 nm, utiliza un haz de electrones con una longitud de onda asociada de 0.001 a 0.01 nm [69]. Además de una mayor amplificación, comparado con el microscopio óptico, el SEM es mejor en tres áreas clave:

- Resolución. La resolución es la distancia mínima que hay entre dos puntos y que permite que se vean como entidades separadas. La mejor resolución de un microscopio óptico es de alrededor de 200 nm mientras que la resolución de un SEM es menor de 10 nm (generalmente 5 nm).
- Profundidad de campo. Es la posición en la que está la muestra y que permite que se observe enfocada al obtener su imagen. La profundidad de campo del SEM es más de 300 veces mayor que la del microscopio óptico. Esto significa que la topografía de la muestra se puede observar con mucho más detalle.
- Microanálisis. El SEM permite realizar análisis de composición química de la muestra con la ayuda de un dispositivo de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

El funcionamiento del SEM se basa en un haz de electrones que “barre” la superficie del material que se está analizando y la señal obtenida se manda a un detector que genera una imagen en una pantalla. Los componentes principales de un SEM son: cañón de electrones, lentes condensadoras, bobinas deflectoras, lentes objetivas, detector de electrones retrodispersados y detector de electrones secundarios [69] (ver Figura 8).

El cañón de electrones, puede ser termoiónico o de campo. El cañón termoiónico consta principalmente de tres partes: filamento (también llamado cátodo o emisor), capuchón Wehnelt y ánodo; la emisión de este tipo de cañón se genera aumentando la temperatura del filamento (que puede ser de tungsteno o de un cristal de hexaboruro de lantano) mediante el

flujo de una corriente eléctrica. El aumento de temperatura reduce la función de trabajo del material del filamento y permite remover electrones mediante un campo eléctrico generado entre éste y un ánodo que se encuentra por debajo de él y del capuchón Wehnelt, el cual se utiliza para condensar el haz de electrones obtenido del filamento. A diferencia de los cañones termoiónicos, los cañones de efecto de campo no requieren aumento de temperatura del filamento por lo que también se conocen como fuentes frías [69].

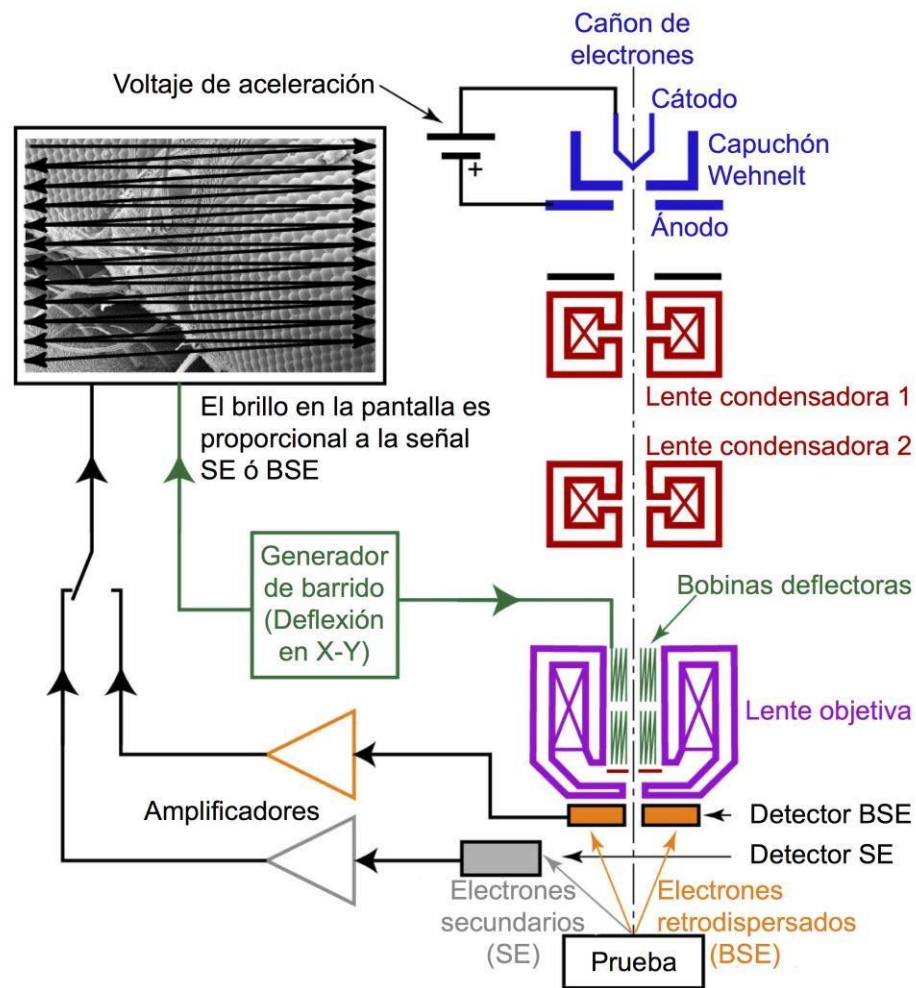


Figura 8. Diagrama esquemático de un SEM de emisión termoiónica. Fuente original [70].

Una vez generado el haz de electrones, su trayectoria se controla mediante bobinas generadoras de campos electromagnéticos. Estas bobinas reciben el nombre de lentes

condensadoras o lentes objetivas. Las lentes condensadoras se utilizan para controlar la intensidad con la que llega a la muestra el haz de electrones y las lentes objetivas condensan el haz de electrones a fin de enfocarlo en la muestra. Posteriormente, el haz “barre” la muestra por medio de unas bobinas deflectoras las cuales desvían el haz de lado a lado y gradualmente hacia abajo [69].

Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se obtienen varios tipos de señales: emisión de electrones secundarios (baja energía, menor de 50 eV), electrones retrodispersados (alta energía), electrones Auger, rayos-X característicos y catodoluminiscencia. Los electrones secundarios son los provenientes de la superficie de la muestra y se utilizan para generar la imagen topográfica de ésta. Los electrones retrodispersados son aquellos del haz incidente que después de colisionar escapan con una energía mayor a los 50 eV y cuyo alcance depende de las características topográficas, físicas y químicas de la muestra. Los electrones retrodispersados permiten obtener imágenes de la composición de la muestra e imágenes de su topografía diferentes a las obtenidas mediante los electrones secundarios. Los electrones Auger son electrones provenientes de la muestra que son emitidos para liberar energía cuando un electrón de un orbital externo ocupa el hueco generado por un electrón de un orbital interno que fue desplazado por un electrón primario o retrodispersado. Los electrones Auger son utilizados para realizar análisis químico de la superficie de la muestra y espectroscopia de electrones Auger (AES, por las siglas en inglés de *Auger Electron Spectroscopy*). Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que se produce cuando un electrón pierde energía al “caer” de un orbital externo a uno interno a fin de llenar un hueco. Cada elemento genera rayos-X característicos por lo que estos pueden utilizarse para hacer análisis químico mediante espectroscopia de dispersión de

energía (EDS, por las siglas en inglés de *Energy Dispersive Spectroscopy*); también se puede obtener una imagen en la que se puede ubicar determinado elemento, a esta técnica se le conoce como mapeo de elementos químicos. La catodoluminiscencia es la radiación electromagnética en forma de fotones que se produce para liberar el exceso de energía de electrones que cambian de orbital a fin de llenar huecos provocados por la interacción del haz primario con la muestra.

Los detectores son dispositivos que convierten las señales obtenidas a señales que permitan formar imágenes de la muestra que se está analizando (imágenes que muestren la topografía, composición química o catodoluminiscencia) [69].

La evaluación de la morfología del material sintetizado en esta investigación se realizó en un equipo SEM JEOL JIB-4500. Para el análisis elemental realizado por EDS se lista el elemento seguido del estándar utilizado:

- O, SiO₂,
- Al, Al₂O₃,
- Si, SiO₂,
- Fe, Fe,
- Y, Y,
- Nd, NdF₃.

La calibración del equipo se realizó en noviembre del 2017.

Caracterización estructural mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por las siglas en inglés de *Transmission Electron Microscope*) se utiliza principalmente para caracterizar, con alta amplificación y alta resolución, la microestructura de los materiales pues permite obtener información sobre su morfología, estructura cristalina, defectos, fases cristalinas y composición química.

Además de una mayor amplificación, comparado con el microscopio óptico, el TEM es mejor en tres áreas clave:

- Resolución. La resolución de un TEM puede llegar a ser menor de 1 nm (dependiendo de la capacidad del microscopio).
- Información estructural. Si los átomos que componen al material tienen un ordenamiento periódico, la manera en que el haz de electrones es difractado puede proporcionar información sobre la estructura cristalina, la simetría y la orientación de los materiales.
- Microanálisis. El TEM permite realizar análisis de composición química de la muestra.

El funcionamiento del TEM se basa en electrones que son transmitidos a través del material que se está analizando, y posteriormente son colectados bajo la muestra en una

pantalla fosforescente o a través de una cámara. En la imagen obtenida, las zonas oscuras indican los lugares de la muestra en donde no pasaron electrones; las zonas brillantes muestran los lugares de la muestra en los que los electrones no fueron dispersados, y las zonas con tonos grises muestran los lugares en donde hubo mayor y menor dispersión de electrones. Los componentes principales de un TEM son: cañón de electrones, columna de electrones, sistema de lentes electromagnéticas, detectores, cámara de la muestra, captura de la imagen, panel de control principal y controles de operación [71] (ver Figura 9).

El cañón de electrones de un TEM funciona de la misma manera que el de un SEM. La columna de electrones debe estar al vacío y está formada por el cañón de electrones que se encuentra en la parte superior, una columna que tiene varias lentes electromagnéticas, una sección con compartimento hermético donde se coloca el portamuestras y un conjunto de aperturas que se pueden mover hacia adentro y hacia afuera de la trayectoria del haz de electrones. En la base de la columna se encuentra una cámara donde se puede visualizar la imagen de la muestra en una pantalla fluorescente. Esta pantalla se utiliza para realizar un enfoque fino de la imagen [71].

El sistema de lentes electromagnéticas se usa para controlar del haz de electrones el cual viaja con una trayectoria en forma de espiral. Las lentes electromagnéticas están hechas de bobinas de alambre de cobre por el que se hace pasar una corriente eléctrica. Las bobinas tienen forma de cilindro con un hueco en el centro, que es por donde pasa el haz de electrones [71].

El TEM tiene diferentes tipos de detectores que se usan para coleccionar las señales generadas por la interacción del haz de electrones con la muestra (emisión de rayos-X, electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones no dispersados, electrones dispersados eléctricamente y electrones dispersados inelásticamente. Los detectores básicos que se encuentran en el TEM son el de campo brillante (BF, por las siglas en inglés de *Bright Field*) y el de campo oscuro anular de gran ángulo (HAADF, por las siglas en inglés de *High-Angle Annular Dark Field*). Además de los detectores básicos, el TEM cuenta con detectores adicionales, de los cuales el más común es el de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX, EDS o XEDS, por las siglas en inglés de *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) [71].

La cámara de la muestra es en donde se coloca el portamuestras donde a su vez se coloca la rejilla que contiene el material que se va a analizar [71].

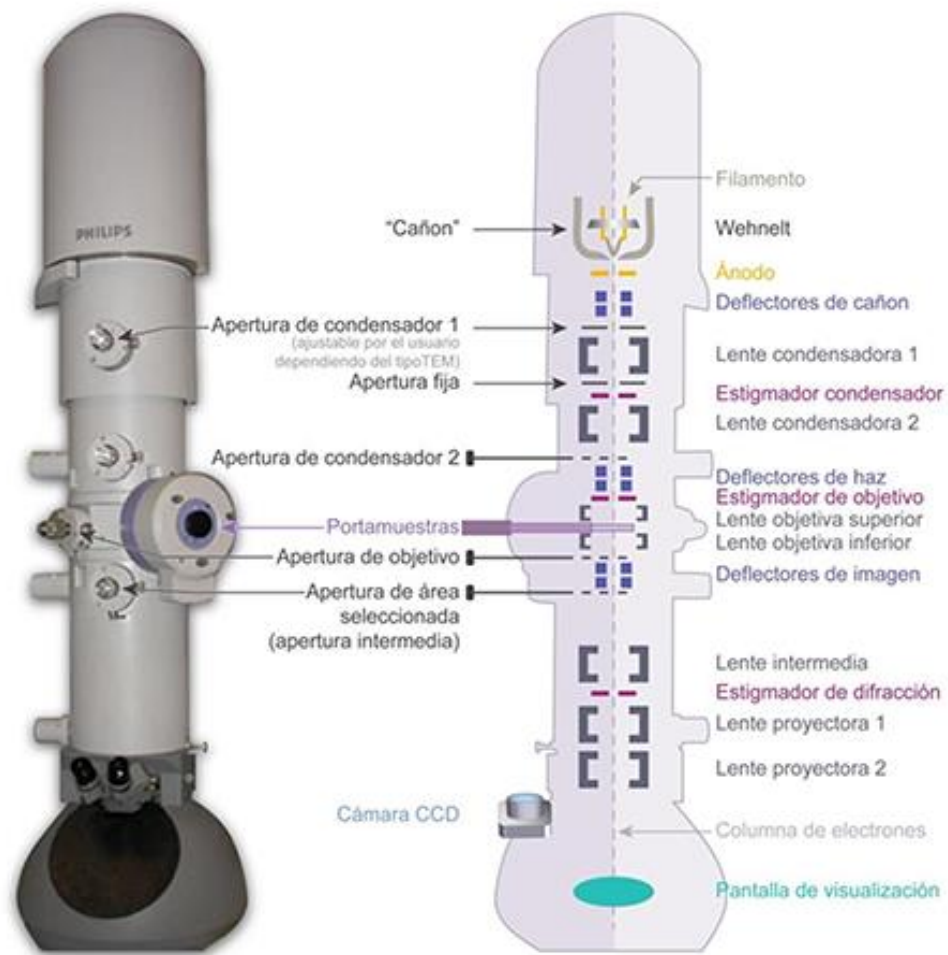


Figura 9. Diagrama esquemático de un TEM basado en un TECNAI F20/F30 de Philips. Fuente original [71].

El panel de control principal y los controles de operación se componen de botones, interruptores y perillas que se usan para cambiar los parámetros de funcionamiento del microscopio, por ejemplo, la corriente que circula por el filamento del cañon de electrones y el zoom con el que se va a ver la imagen, [71].

La captura de la imagen se hace de forma temporal en la pantalla que está en la base de la columna de electrones y de forma permanente (en formato digital) en una cámara CCD (siglas en inglés de *Charge Coupled Device*) que está insertada en la trayectoria del haz [71].

Las micrografías de TEM analizadas en el presente trabajo se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2100 (STEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) permite conocer a fondo la morfología de un material (estructura interna) a escalas atómicas, detectando los electrones que atraviesan una muestra y detectan defectos en el material, tamaños de grano y distancias interplanares. En este caso es importante conocer bien la estructura de las NPs con las cuales se trabajará, antes y después de incorporar las nanopartículas magnéticas. Se utilizará el TEM de la marca JEOL con rejillas de TFD PELLA 01883-F.

Caracterización de propiedades fotoluminiscentes mediante espectrofluorómetro

La fotoluminiscencia (FL) es el fenómeno físico en el que un material emite una radiación electromagnética en el espectro visible cuando se excita bajo la incidencia de otra radiación electromagnética generalmente de mayor energía.

En el método de caracterización de FL, se utiliza un arreglo de difractores de luz, aperturas, una lámpara de amplio espectro y un detector o colector de fotones. También es común el uso de láseres como fuentes de excitación. Los láseres pulsados se utilizan generalmente para análisis de tiempos de decaimiento cuando los tiempos de vida son muy cortos ($< 10^{-6}$ s).

La lámpara o fuente de luz proporciona la radiación de excitación, la cual se hace pasar por un monocromador (conformado por redes de difracción, lentes colimadores y aperturas) el cual nos permite seleccionar una longitud de onda deseada para la excitación. La muestra se ilumina con este haz y produce su respuesta característica (emisión). La radiación de esta emisión característica pasa por un espectrofotómetro (arreglo monocromador–detector) en el cual se van registrando las intensidades asociadas a las longitudes de onda de este espectro.

Al final del proceso, se obtiene un arreglo de valores de intensidad contra longitud de onda, que es la firma del material fotoluminiscente.

Un espectrofotómetro típico se compone principalmente de: fuente de luz, cámara donde se coloca la muestra, detectores de alta sensibilidad (como fotomultiplicadores o cámaras con dispositivo de carga acoplada también conocidas como cámaras CCD por las siglas en inglés de *charge–coupled device*) y componentes ópticos (tales como rejillas monocromadoras, lentes y espejos, ver Figura 10).

Las fuentes de luz más utilizadas en los espectrofluorómetros son las lámparas de arco de xenón. Estas lámparas tienen una intensidad relativamente uniforme en un rango espectral que va del ultravioleta al infrarrojo cercano.

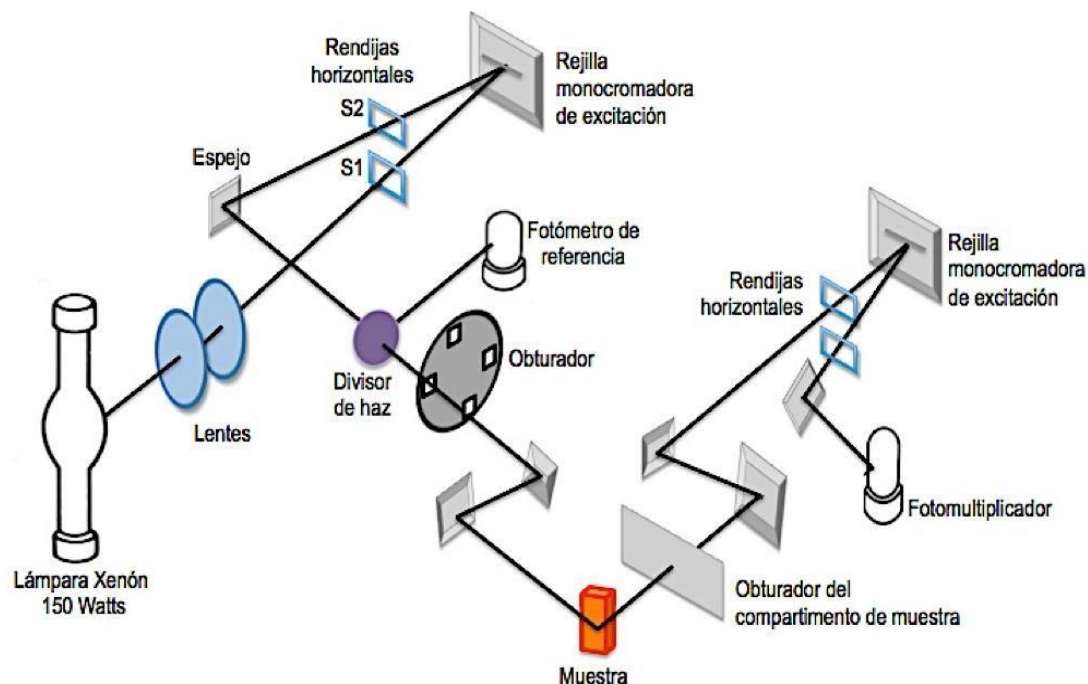


Figura 10. Diagrama esquemático de los componentes más importantes de un espectrofluorómetro. Fuente original [72].

La medición de los espectros se realiza colocando monocromadores o filtros pasabanda en la trayectoria de la luz de emisión o de excitación a fin de seleccionar una banda espectral específica. El espectro de excitación se define como la intensidad de la fluorescencia medida en función de la longitud de onda de excitación a una longitud de onda constante de emisión. El espectro de emisión se define como la intensidad de la fluorescencia medida en función de la longitud de onda de emisión utilizando una longitud de onda constante de excitación.

Los espectros luminiscentes se obtendrán utilizando un CCD InstaSpec IV Oriel Instruments acoplado a un monocromador TermoOriol MS 260i. Este equipo tiene una resolución espectral de 200–1100 nm; adecuado para el análisis de los multipletes 880, 940 y 1063 nm característicos del neodimio trivalente.

Termometría a partir de relación proporcional comparativa de intensidad entre líneas de emisión luminiscente (RIL)

Este método óptico de medición de temperatura se basa en una correlación de energía de niveles electrónicos térmicamente acoplados. La temperatura de las nanopartículas luminiscentes se estima a partir de la razón de intensidades de líneas de emisión luminiscente (RIL).

El método consiste en medir las intensidades relativas de dos líneas de emisión y calcular su cociente. Para el caso de fósforos activados con el ion Nd^{3+} , se utilizan las intensidades I_{938} y I_{946} de las líneas espectrales 938 y 946 nm (ver Figura 11); éstas, a su vez, son directamente proporcionales a los valores poblados de sus correspondientes estados electrónicos N_{938} y N_{946} de los subniveles de Stark ${}^4F_{3/2}$. El cociente de ambos valores se puede expresar en términos energéticos utilizando la siguiente ecuación:

$$RIL = \frac{I_{938}}{I_{946}} = \frac{N_{938}}{N_{946}} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

donde A es una constante independiente de la temperatura y dependiente de las propiedades espectroscópicas de los subniveles de Stark ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4I_{9/2}$, k_B es la constante de Boltzmann, y T representa la temperatura.

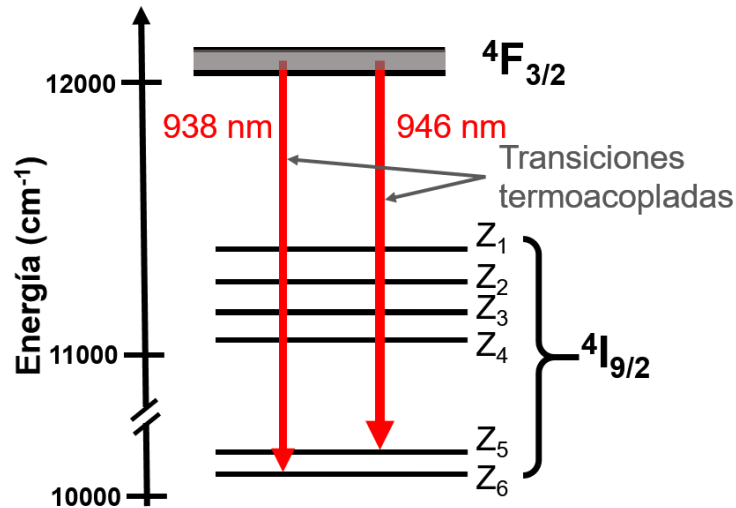


Figura 11. Diagrama energético de transiciones termoacopladas para líneas espectrales asociados a los subniveles de Stark ${}^4F_{3/2}$ y ${}^4I_{9/2}$ pertenecientes al ion Nd^{3+} .

El valor RIL se caracteriza para un rango del espectro a diferentes temperaturas, con lo cual se obtiene una “curva de calibración”. Este método previene, de manera natural, errores en la estimación de las mediciones debido a los siguientes aspectos experimentales [37,39]:

- Fluctuaciones en la potencia de las fuentes de excitación.
- Variaciones en la concentración de dopante.
- Desviaciones en la homogeneidad de las nanopartículas.

Existen otras dos relaciones asociadas con la sensibilidad térmica, estos son: (i) la sensibilidad relativa S_r , y (ii) la sensibilidad absoluta S_a . Estas sensibilidades se expresan matemáticamente como [35]:

$$S_r = \frac{1}{RIL} \frac{dRIL}{dT} = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (2)$$

$$S_a = \frac{dRIL}{dT} = RIL \frac{\Delta E}{k_B T^2} \quad (3)$$

La brecha energética ΔE asociada a estas transiciones electrónicas termoacopladas determina el valor de S_r , mientras que S_a también depende de la proporción de población entre dichos estados electrónicos. Estos parámetros de sensibilidad térmica nos proporcionan una medida con la cual se pueden comparar distintos materiales en su capacidad como sensor térmico para la banda espectral en donde se desea realizar la medición.

Cálculo de eficiencia cuántica fotoluminiscente externa

La eficiencia cuántica de cualquier material luminiscente es un valor fundamental en la implementación de dispositivos optoelectrónicos. En esta sección se describirá la metodología experimental propuesta por Mello *et al.* [73] para la cuantificación de dicho parámetro. La definición de eficiencia cuántica fotoluminiscente externa es:

$$\eta = \frac{\text{número de fotones emitidos}}{\text{número de fotones absorbidos}} \quad (4)$$

Aunque la definición es simple, su cuantificación no es tan directa, ya que involucra conocer parámetros como distribución angular de la emisión, reflectancia, absorbancia, índice de refracción, entre otros. También, juega un papel importante si la muestra es una solución, polvo, película delgada, etc.

Una forma efectiva de implementar el arreglo óptico para la cuantificación de este parámetro es con la ayuda de una esfera de integración, la cual tiene una cavidad interna recubierta de un material altamente reflejante (*e.g.* sulfato de bario). Para una esfera de integración “ideal”, la luz, proveniente de una fuente luminosa en su interior, se redistribuirá isotrópicamente en su superficie interior independientemente de la dependencia angular de la fuente luminosa.

Una esfera de integración “real” tiene dos orificios: uno para introducir un haz de luz de excitación, y otro para la recolección de luz hacia un espectrofotómetro. Así pues, se puede cuantificar, con alto grado de confianza, la cantidad de luz que es absorbida intrínsecamente por la esfera, la cantidad de luz reflejada por una muestra en su interior, y la cantidad de luz absorbida por esta muestra. En la Figura 12 se muestra un esquema del arreglo óptico estándar para la medición de la eficiencia cuántica fotoluminiscente externa.

Para poder estimar la cantidad de fotones absorbidos por la muestra, el experimento se realiza modificando la posición de la muestra con respecto al haz de luz de excitación. El experimento consistirá entonces en lecturas de emisión en tres posiciones:

Posición 1. Se captura el espectro con la fuente de excitación encendida, pero sin colocar la muestra en el interior de la esfera de integración.

Posición 2. Se coloca la muestra en el interior de la esfera de integración. El haz de luz de excitación se dirige hacia las paredes de la esfera de integración (excitación indirecta).

Posición 3. Se coloca la muestra en el interior de la esfera de integración. El haz de luz de excitación se dirige directamente hacia la muestra (excitación directa). No es necesario que toda la muestra esté irradiada, pero sí que el área completa del haz de excitación incida sobre parte de la muestra.

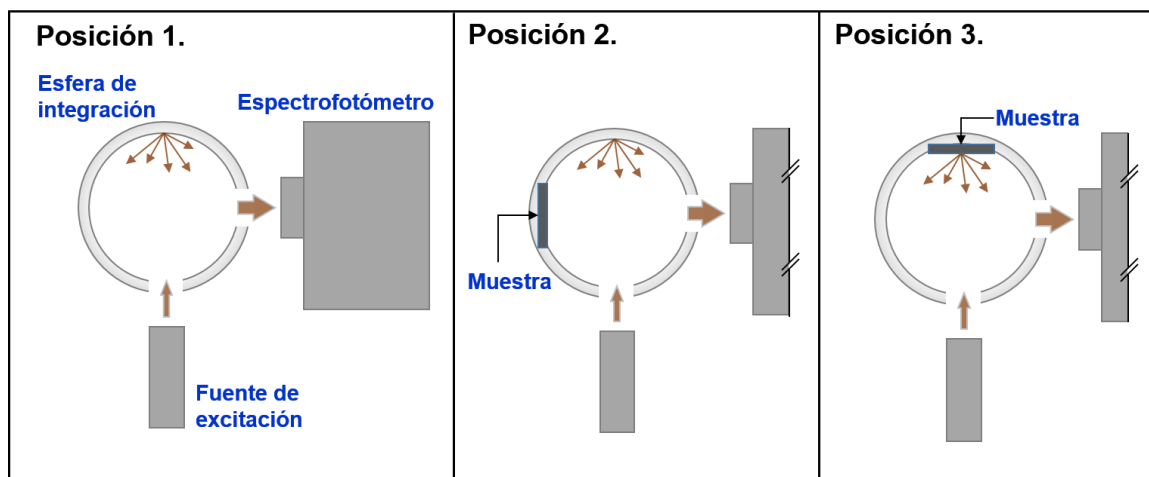


Figura 12. Esquema del arreglo óptico para el cálculo de la eficiencia cuántica fotoluminiscente externa. Se capturan tres espectros en distintas posiciones de la muestra con la finalidad de calcular su absorción y eficiencia cuántica.

Sean L_1 , L_2 y L_3 los valores del área bajo de la curva del pico de excitación de los espectros capturados a partir de las posiciones 1, 2 y 3, correspondientemente. La diferencia entre el valor L_1 y L_2 , estriba en que una parte de la luz dispersada dentro de las paredes de la esfera es absorbida por la muestra. En el caso de L_3 sucede igual que en L_2 , pero además, también absorbe luz del haz que incide directamente sobre la muestra (excitación directa correspondiente a la Posición 3 descrita en el párrafo anterior). Por lo tanto, el cociente de los valores L_3 entre L_2 está asociado con la absorción de la muestra, que está definida con la letra A en la ecuación 5.

$$A = \left(1 - \frac{L_3}{L_2}\right) \quad (5)$$

Una vez conocido el valor de A , se puede calcular el valor de la eficiencia cuántica fotoluminiscente η a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_3 - (1-A)P_2}{L_1 A} \quad (6)$$

Los valores P_2 y P_3 son proporcionales a la luz emitida por el material fotoluminiscente, y corresponden al área bajo la curva de los espectros de emisión obtenidos a partir de las posiciones 2 y 3, ver Figura 12.

Calentamiento de nanopartículas

Las nanopartículas magneto-luminiscentes se calentaron por dos mecanismos independientes, cada uno con su propio arreglo experimental; por contacto en una plancha eléctrica, y por generación de calor por medio de inducción magnética de un campo alternante de alta frecuencia.

Se estimó conveniente probar, a partir de estas dos vías, que la respuesta luminiscente a las variaciones térmicas condujera hacia los mismos resultados. Además, calentar las partículas por medio de la plancha eléctrica permite obtener una “curva de calibración” para

un intervalo de temperaturas más amplio en comparación con los alcanzables por medio del inductor magnético.

Calentamiento en plancha eléctrica

Las nanopartículas se colocaron en un portamuestra de aluminio en forma de disco, con un grosor aproximado de 0.5 cm. Este portamuestra cuenta con una cavidad de poca profundidad (2 mm) y área aproximada de 3 cm² en la cual se depositan las muestras.

Entre el portamuestra y la plancha eléctrica se agregó una capa delgada de grasa disipadora de calor a base de silicio, la cual es de uso común en ensamblajes de circuitos electrónicos. Una vez establecido este contacto, se procedió a establecer distintas temperaturas en la plancha eléctrica. Se dejaron lapsos de 15 minutos por cada valor de temperatura para procurar una temperatura uniforme y estable. Se tomaron lecturas de temperatura utilizando dos termómetros: un termómetro óptico, y un termómetro de fibra óptica.

Calentamiento por medio de inducción magnética de campo alternante

El dispositivo utilizado para aumentar la temperatura de un material se basa en el principio de inducción magnética y se conoce como calentador de inducción magnética.

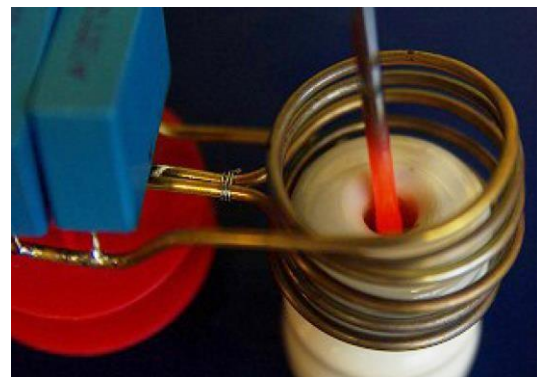
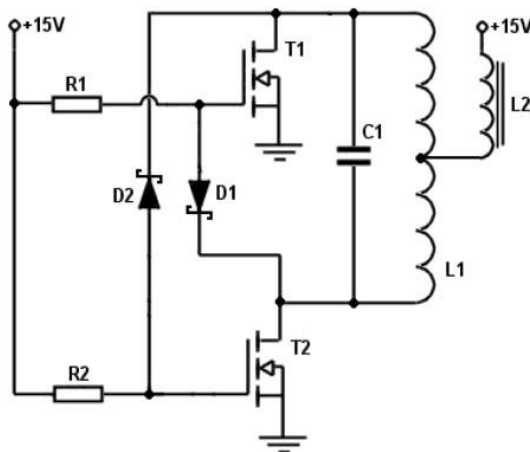
En la Figura 13(a) se exhibe el diagrama esquemático del circuito eléctrico usado para construir un dispositivo de este tipo. Está compuesto de resistencias (R_1 y R_2), diodos (D_1 y D_2), transistores (T_1 y T_2), bobinas (L_1 y L_2) y un capacitor (C_1). Básicamente, el circuito se alimenta con 15–20 V de corriente continua, los transistores se activan y desactivan en conjunto con el circuito resonante generando una señal de corriente alterna. Este mecanismo, conocido también como “efecto tanque”, involucra a la bobina L_1 , también conocida como bobina de trabajo, la cual produce un campo magnético variante de la misma frecuencia de los transistores T_1 y T_2 [74].

Este dispositivo, el cual denominaremos “el inductor magnético” a lo largo del documento, se utiliza para aumentar la temperatura de un material ferromagnético al inducir una corriente en la superficie del material; el cual se coloca en el centro de la bobina de trabajo, ver Figura 13(b). Utilizando frecuencias altas en la señal de corriente alterna, el efecto de inducción es bastante grande y se concentrará en la superficie del material, produciendo calor. Típicamente, los calentadores de inducción usan frecuencias entre 10 kHz y 1 MHz.

En este trabajo, se utilizó un inductor magnético a fin de verificar el aumento de temperatura de las partículas magneto–luminiscentes. La verificación se realizó colocando las partículas en el interior del devanado de la bobina de trabajo (ver Figura 14) a fin de provocar un cambio de alta frecuencia en la dirección del momento magnético de las partículas. El calentamiento de las partículas se debe a la superposición de las contribuciones Brownianas, lo cual resulta del movimiento aleatorio de las partículas, y al tiempo de

relajación de Néel, que es el tiempo entre dos cambios de dirección del momento magnético [74].

Nuestro calentador de inducción casero se confeccionó y optimizó para calentar las nanopartículas magneto–luminiscentes. Cuenta con un banco de condensadores con valor total de $1.32 \mu\text{F}$. La bobina de trabajo está confeccionada de tubo de calibre 3/16 pulgadas de cobre, consta de 6 espiras con un diámetro medio de 3.3 cm por espira y una longitud total de 3.8 cm; está refrigerada por un flujo de agua en su interior. Al inicio de cada experimento, se incrementó paulatinamente la potencia del aparato hasta alcanzar un valor máximo de 0.192 teslas medido dentro de la bobina de inducción, y operando a una frecuencia de 91 kHz. La intensidad del campo magnético se midió con un gaussímetro GM08 (Hirst Magnetic Instruments Ltd, Reino Unido).



(a)

(b)

Figura 13. (a) Diagrama esquemático del circuito eléctrico de un dispositivo de inducción magnética. (b) Fotografía que muestra el calentamiento de un material mediante un inductor magnético. Diagrama y fotografía tomada de [74].

Se tomaron todas las precauciones para no incluir algún material ferromagnético, que pudiera calentarse por inducción magnética, como parte del arreglo experimental en el proceso de calentamiento de las muestras; como lo son: portamuestra de vidrio, termómetro de fibra óptica, y fibra óptica multimodal para excitación/emisión fotoluminiscente. El esquema del arreglo de estos elementos se presenta en la Figura 14.

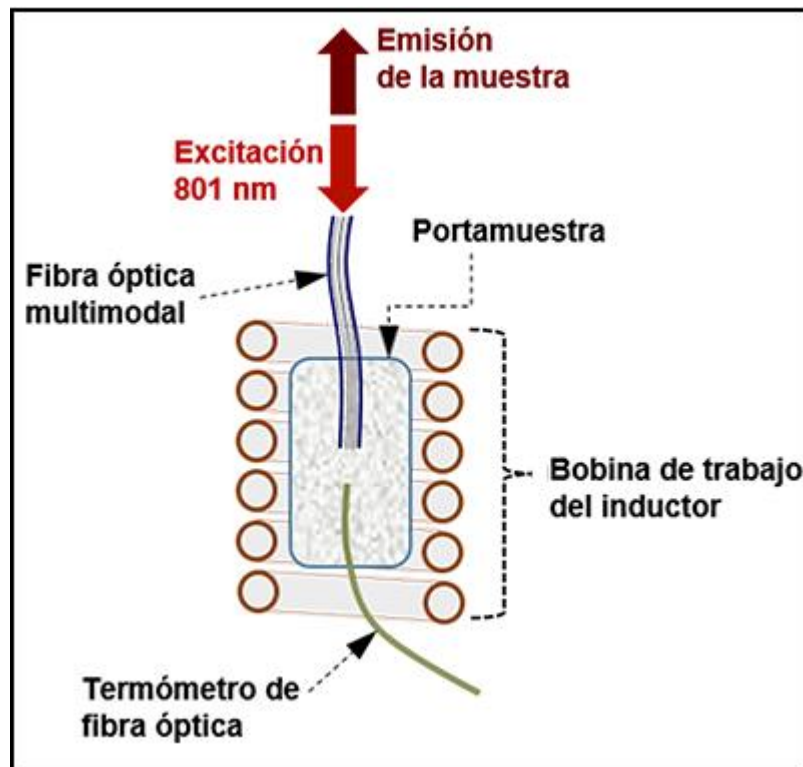


Figura 14. Esquema del arreglo Bobina/Portamuestra/Fibra óptica multimodal/Termómetro, para análisis térmico–fotoluminiscente de muestras dentro de bobina de trabajo del inductor magnético.

Capítulo IV

Resultados y discusión

Este capítulo detalla el desarrollo del proceso seguido para la síntesis y caracterización del material compuesto magneto–luminiscente. Se establecen y discuten las características particulares del material, las cuales sustentan el logro del objetivo principal de este trabajo de investigación.

Sección experimental

Preparación de nanopartículas de $\text{Nd}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

A continuación, se describen las rutas de síntesis en la preparación de los fósforos:

- Síntesis por combustión. Se sintetizaron exitosamente 14 muestras de YAG:Nd^{3+} con porcentajes atómicos de impurificación en el rango $x=0.5-3\%$.
- Síntesis por sol–gel. Se describe la síntesis para el fósforo con impurificación atómica del 1.75%.

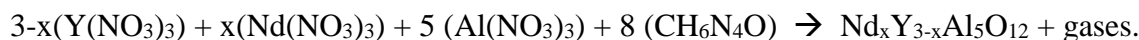
Preparación de muestras $\text{Nd}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ por el método de síntesis por combustión

Las síntesis de combustión se realizaron dentro de una mufla eléctrica, en atmósfera de aire. La variación de concentración atómica de Nd^{3+} fue: 0, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 1.75, 2.0 y 3%.

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- nitrato de itrio Alfa Aesar (CAS # 1314–36–9),
- nitrato de neodimio Sigma Aldrich (CAS # 13746–96–8),
- nitrato de aluminio Sigma Aldrich (CAS # 7784–27–2),
- carbohidrazida Sigma Aldrich (CAS # 497–18–7),
- agua deionizada.

Se pesaron nitratos de itrio, aluminio y neodimio de ultra alta pureza para la siguiente reacción química:



Donde x representa la impurificación atómica del ion trivalente de Nd.

- Se diluyeron los nitratos en 50 mL de agua deionizada en un vaso de precipitado manteniendo una agitación intensa por un lapso de 15 minutos.
- A continuación, se agregó carbohidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$) como combustible y se agitó de manera tenue por un lapso igual de tiempo.
- Se insertó el vaso de precipitado con la solución acuosa en una mufla eléctrica precalentada a 120°C . Se dejó evaporar por un lapso de 30 minutos.

- Se inició una rampa de temperatura a un valor final de 550°C (la tasa de incremento en la temperatura no es relevante en este paso).
- La reacción ocurrió alrededor de los 450 °C.

El proceso finalizó después de tiempo promedio de 60 minutos.

Se separó la mitad del producto de estas reacciones, y se le sometió a un tratamiento térmico de 1100°C en una mufla eléctrica con duración de 60 minutos en atmósfera de aire.

Preparación de muestras $\text{Nd}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ por el método de sol-gel

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- óxido de itrio Alfa Aesar (CAS # 1314–36–9),
- nitrato de neodimio Sigma Aldrich (CAS # 13746–96–8),
- nitrato de aluminio Sigma Aldrich (CAS # 7784–27–2),
- 1,4 butanediol Sigma Aldrich (CAS # 110–63–4),
- ácido acético Jalmek (CAS # 64–19–7),
- agua deionizada.

La Tabla 2 muestra la ruta de preparación para obtener 3 gramos de $\text{Nd}_{0.0525}\text{Y}_{2.9475}\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Tabla 2. Ruta de preparación Nd:YAG por método sol–gel

Disolución	<ol style="list-style-type: none"> 1. Aforar con agua deionizada 4.6 mL de ác. acético en un volumen de 200 mL, colocarlo en un matraz. 2. Agregar al matraz 1.703 g de Y_2O_3, y colocar tapa. 3. Agitar intensamente por 10 horas, a una temperatura de $55 \pm 5^\circ C$. 4. Disolver en 100 mL de agua deionizada 9.433 g de nitrato de aluminio, y 0.1157 g de nitrato de neodimio. 5. Agregar esta solución al matraz (colocar tapa) , y mantener temperatura y agitación por 2 horas.
Quelación	<ol style="list-style-type: none"> 6. Agregar 4.4 mL de butanediol, mantener a una temperatura de $65 \pm 5^\circ C$, mantener la agitación hasta evaporar todo el líquido.
Secado	<ol style="list-style-type: none"> 7. Colocar el gel dentro de una mufla a $120^\circ C$ por 2 horas.
Tratamiento térmico	<ol style="list-style-type: none"> 8. Colocar el producto en un crisol y colocarlo en una mufla; se debe de elevar lentamente la temperatura ($2^\circ C/min$) hasta alcanzar $800^\circ C$; y mantener esta temperatura por 4 horas. 9. Enfriar y moler el producto en mortero. 10. Dar tratamiento a $1100^\circ C$ por 8 horas.

Síntesis de composito (core–shell) Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂

Se utilizó el método de Stöber, con las modificaciones sugeridas por Ammar *et al.* [64], para embeber en sílice una mezcla de 2.5 g de nanopartículas $Nd_{0.0525}Y_{2.9475}Al_5O_{12}$ y 0.162 g de nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 . Se utilizaron los siguientes reactivos:

- Fe₃O₄ superparamagnética 10–15 nm SkySpring Nanomaterials Inc.
- Nd:YAG sintetizado por el método antes mencionado.
- Tetraetil ortosilicato (TEOS) Aldrich (CAS # 78–10–4).
- Hidróxido de amonio Sigma Aldrich (CAS # 1336–21–6)
- Alcohol etílico 96% grado reactivo.

La Tabla 3 muestra la ruta de preparación del composito Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂ con una relación molar 6:1.

Tabla 3 Ruta de síntesis para recubrimiento con sílice de nanopartículas magneto–luminiscentes

Mezclar/dispersar	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mezclar 2.5 g de Nd:YAG, y 0.162 g de Fe₃O₄ en 100 mL de etanol en un vaso de precipitado. 2. Someter a ultrasonido en sonicador de punta (490 W) por 90 min. manteniendo el vaso en hielo.
Quelación	<ol style="list-style-type: none"> 3. Mantener el sonicador a (140 W) y agregar 2.86 mL de TEOS gota a gota. 4. Agregar 20 mL de NH₄OH; manteniendo misma intensidad del sonicador (90 min), y el vaso en hielo.
Lavado	<ol style="list-style-type: none"> 5. Centrifugar a 3000 rpm por 10 minutos, eliminar líquido y lavar con etanol. 6. Repetir punto (5) tres veces.
Secado	<ol style="list-style-type: none"> 7. Colocar el producto en una mufla a 70°C hasta secar. 8. Moler en mortero.

El producto final fue un polvo fino de color café claro con una atracción evidente a un imán de neodimio.

Caracterización de fases cristalinas

En la primera parte de esta sección, se presenta un análisis de difractogramas de difracción de rayos-X (XRD) para los fósforos $\text{Nd}_{0.0525}\text{Y}_{2.9475}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ utilizando los dos métodos de síntesis descritos en la sección anterior. El propósito principal es dilucidar cuál de las dos técnicas produce los mejores resultados en términos de cristalinidad, y la identificación de fases cristalinas no-deseadas como producto del método de síntesis.

La Figura 15 muestra los difractogramas XRD de los fósforos sintetizados por el método de síntesis por combustión y sol-gel; en ella, se puede apreciar que los productos obtienen un alto nivel de cristalización; en particular, para las muestras sometidas a tratamiento térmico. Se observa que la fase predominante es $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, identificada con la ficha JCPDS 01-079-1891 para los tres difractogramas de las muestras presentadas en esta figura. También, se aprecia una segunda fase: YAlO_3 , identificada con la ficha JCPDS 00-016-0219 presente en las muestras sintetizadas por el método de combustión. La muestra sintetizada por el método de combustión, así como fue sintetizada, presenta una proporción del 86.6% para la fase $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, y un 13.4% para la fase YAlO_3 , estos valores se calcularon utilizando la aplicación computacional *Match! Versión 3.6* (Crystal Impact, Bonn Alemania). El tratamiento térmico ($1100^\circ\text{C} \times 60 \text{ min}$), aplicado a esta muestra, reduce de manera sustancial la presencia de YAlO_3 , como se puede observar en la Figura 16.

La Figura 16 presenta una amplificación de los difractogramas en el rango $45\text{--}55^\circ$ de 2θ . En este comparativo, se aprecia la reducción del pico en 49.55° , del plano cristalográfico (110) de la fase YAlO_3 , en la muestra con tratamiento térmico sintetizada por el método de combustión. El fósforo sintetizado por el método sol–gel no registra la presencia de la fase YAlO_3 ; además, sus picos son más agudos en comparación con las demás muestras, lo cual indica que el método de sol–gel produjo mejores fósforos policristalinos que el método de combustión utilizado.

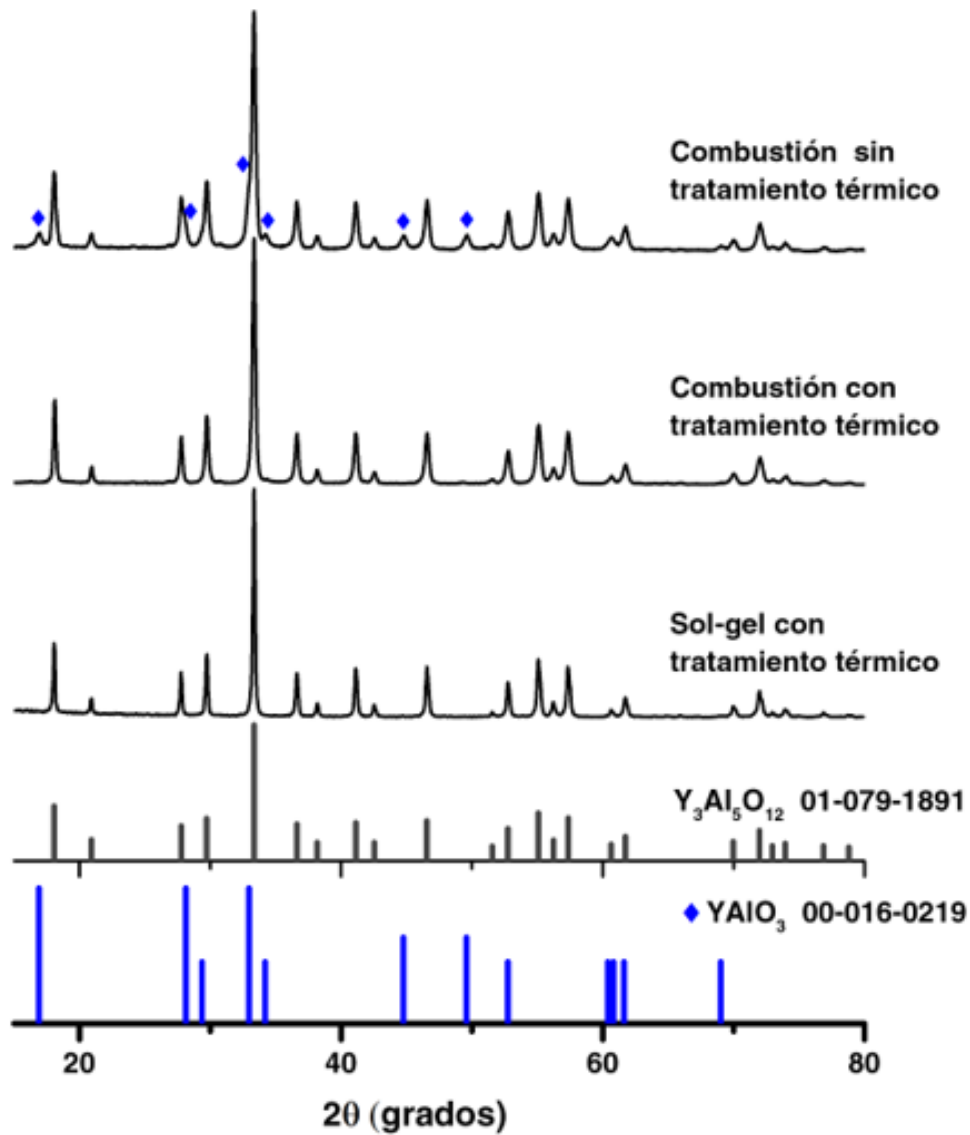


Figura 15. Difractogramas XRD para fósforos $Nd_{0.0525}Y_{2.9475}Al_5O_{12}$ sintetizados por el método de síntesis por combustión, y sol-gel. La fase predominante es $Y_3Al_5O_{12}$ identificada con la ficha JCPDS 01-079-1891. En las muestras sintetizadas por el método de combustión también está presente la fase $YAIO_3$ identificada con la ficha JCPDS 00-016-0219.

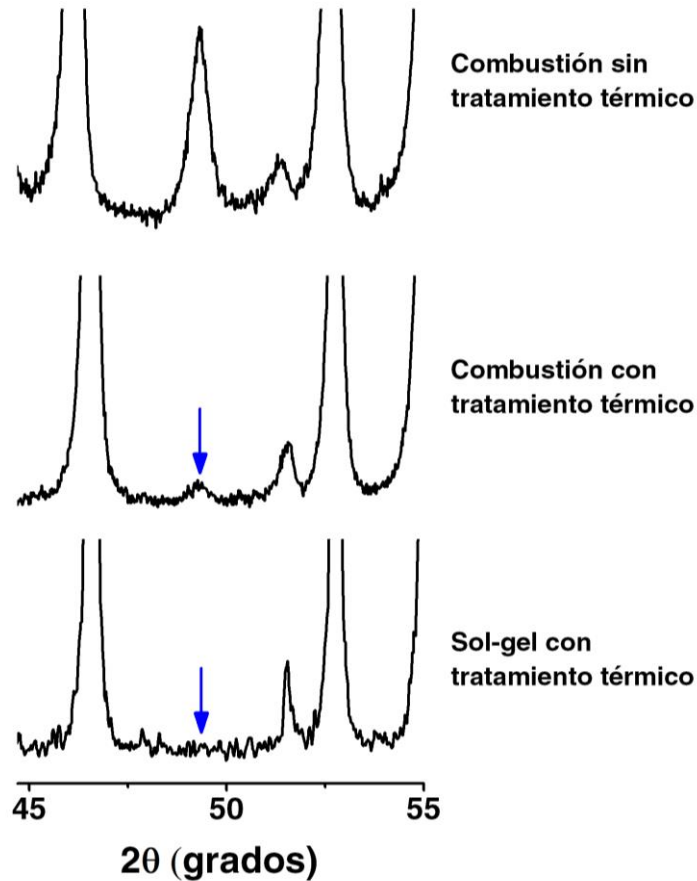


Figura 16. Detalle de difractogramas de XRD para muestras sintetizadas por el método de combustión, y sol-gel. Las flechas azules muestran la posición del plano cristalográfico (110) de la fase $YAlO_3$, el fósforo sintetizado por sol-gel no muestra la presencia de dicho pico.

En la segunda parte de esta sección, se analizan los resultados del estudio del difractograma del compuesto $Nd:YAG+Fe_3O_4@SiO_2$. El propósito principal es corroborar la presencia de las tres fases principales que conforman a este material compuesto magneto-luminiscente.

La Figura 17(a) muestra el patrón de XRD del compuesto magneto-luminiscente $Nd:YAG+Fe_3O_4@SiO_2$. Todos sus picos “significativos” se acoplan a los de la fase reportada

por la ficha JCPDS 00-079-1891 correspondiente al YAG. En la Figura 17(b) se muestra una “joroba”, centrada en el valor 22° de 2θ , perteneciente a la fase amorfa de sílice.

También se detecta la presencia de dos fases de óxido de hierro: (i) magnetita (Fe_3O_4), la cual se acopla a la fase reportada en la ficha JCPDS 01-075-1609, (ii) hematita (Fe_2O_3), la cual se acopla a la fase reportada en la ficha JCPDS 01-072-0469. Figura 17(b) presenta una indexación de los picos asociados a estas dos fases de óxido de hierro presentes en el “composito”.

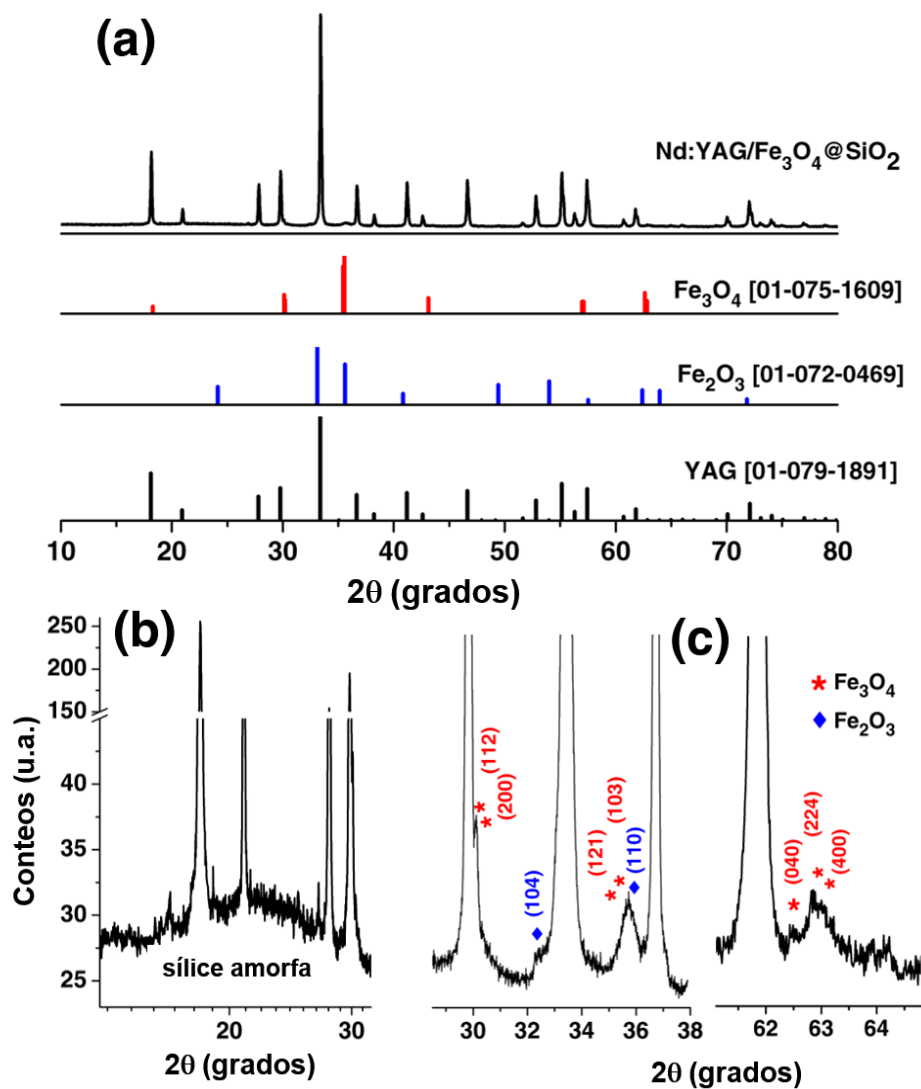


Figura 17. Patrón de XRD ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) del compuesto Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂. (a) Todos sus picos mayores corresponden con la ficha JCPDS 00-079-1891. (b) El abultamiento en 22° de 2θ es debido a la presencia de sílice amorfa. (c) Indexación de picos asociados a Fe₃O₄, identificada por la ficha JCPDS 01-075-1609; y Fe₂O₃, identificada por la ficha JCPDS 01-072-0469.

Caracterización morfológica y elemental

La Figura 18 muestra micrografías STEM del composito Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂ en una configuración núcleo–coraza. De la imagen de alta resolución del composito (ver Figura 18(a)), se determina que el tamaño de las partículas pertenecientes al núcleo (Nd:YAG y Fe₃O₄) son de valores cercanos a 30 nm; la coraza está formada por SiO₂ amorfa, el diámetro promedio del composito es alrededor de 170 nm.

A partir de los resultados observados de la Figura 18(b), se puede establecer que el método modificado de Stöber [64] es apropiado para obtener partículas homogéneas, tanto en tamaño, como en la forma.

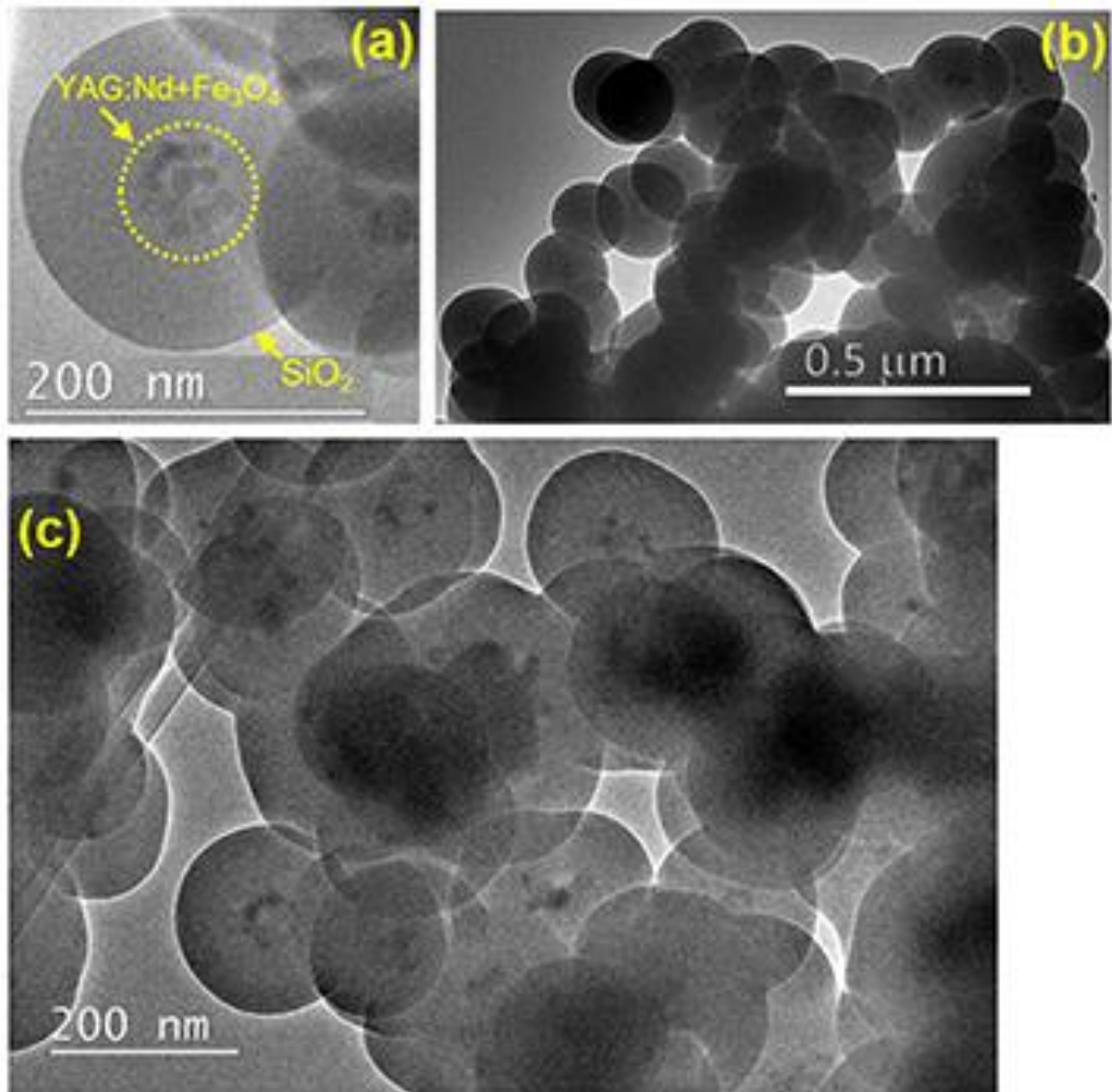


Figura 18. Micrografías STEM del compuesto magneto–luminiscente. Se aprecia una configuración núcleo–coraza. **(a)** El núcleo está conformado por nanopartículas de Fe_3O_4 y Nd:YAG embebidos en una coraza de sílice, con diámetros alrededor de 170 nm. **(b, c)** Las partículas exhiben una alta homogeneidad en la forma del compuesto.

Los composites resultantes adquieren una forma casi esférica, con diámetros homogéneos, como resultado de la encapsulación en sílice de las nanopartículas magnéticas/luminiscentes por medio de un método de Stöber modificado (detallado en la sección *Síntesis de compuesto (core–shell) Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂* en la página 54). La

Figura 19 presenta un análisis estadístico realizado sobre 85 partículas a partir de micrografías de TEM, como resultado de este análisis se obtiene un valor promedio de diámetro de 176 nm y una desviación estándar de 36 nm.

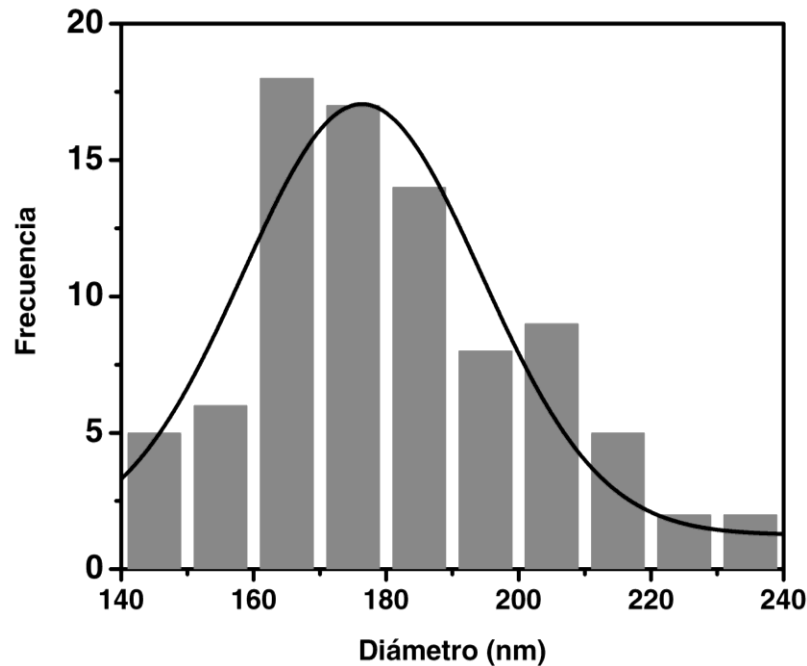


Figura 19. Distribución de tamaños de partícula para composites. El tamaño de diámetro promedio de las partículas es de 176 nm, con una dispersión del 20%.

A continuación, se discute sobre los resultados obtenidos a partir del análisis de EDS. La Figura 20 muestra el mapeo elemental de una partícula del composite. Las partículas de magnetita, están localizadas en los sitios donde se muestra el hierro, y se diferencian claramente de la partícula Nd:YAG situada en la esquina inferior derecha donde el itrio y aluminio comparten la misma zona. El oxígeno es omnipresente ya que todas las fases (núcleo y coraza) lo contienen. El silicio está altamente distribuido, y es un indicio de que la sílice cubre la mayoría de las nanopartículas.

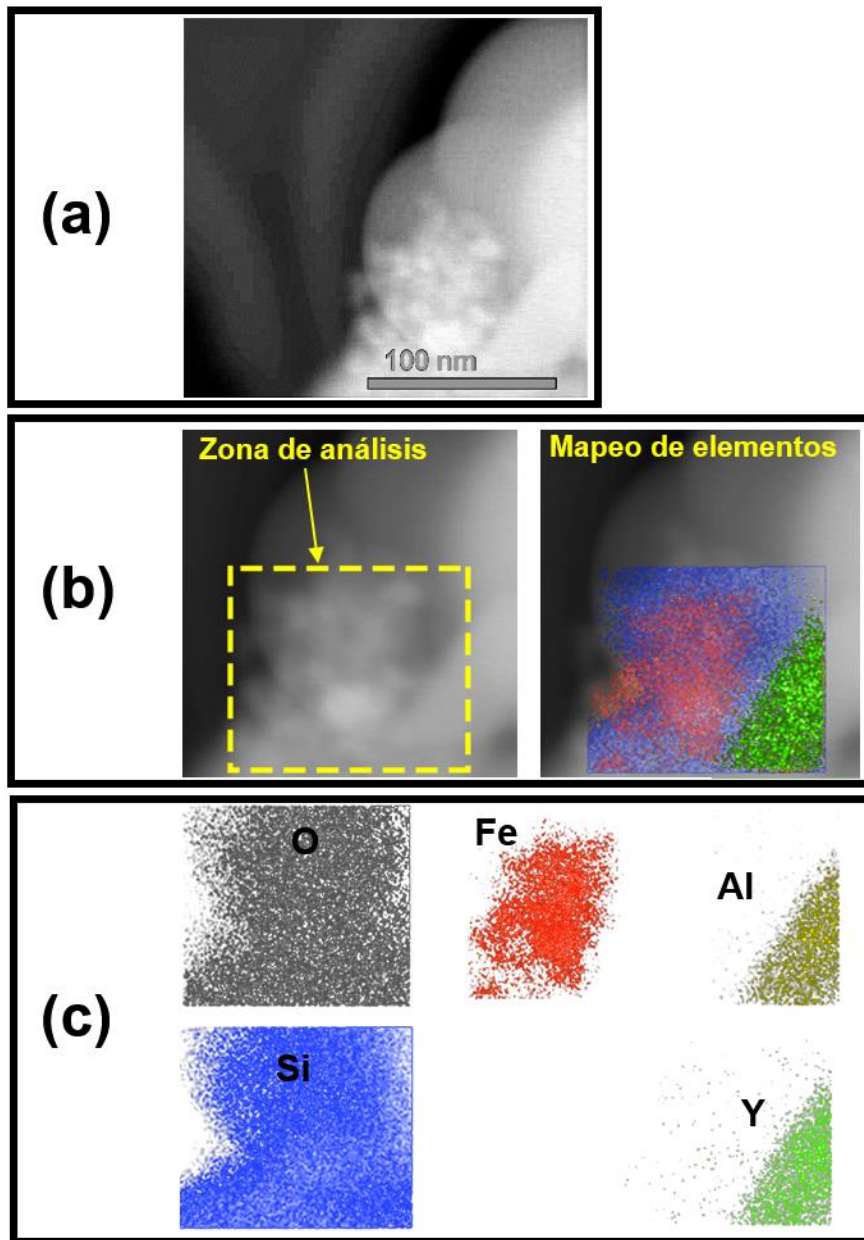


Figura 20. Mapeo elemental para compositos obtenido a partir de análisis EDS (acoplado a un STEM). **(a)** Micrografía STEM de compositos. **(b)** Zona de análisis y mapeo de los elementos presentes, el código de colores se muestra en el siguiente inciso. **(c)** Mapeo de elementos por separado: oxígeno (gris), hierro (rojo) aluminio (amarillo), silicio (azul), itrio (verde).

También se realizó un análisis elemental para conocer las concentraciones de las especies presentes en el composito. Los resultados se muestran en la tabla incluida en la Figura 21.

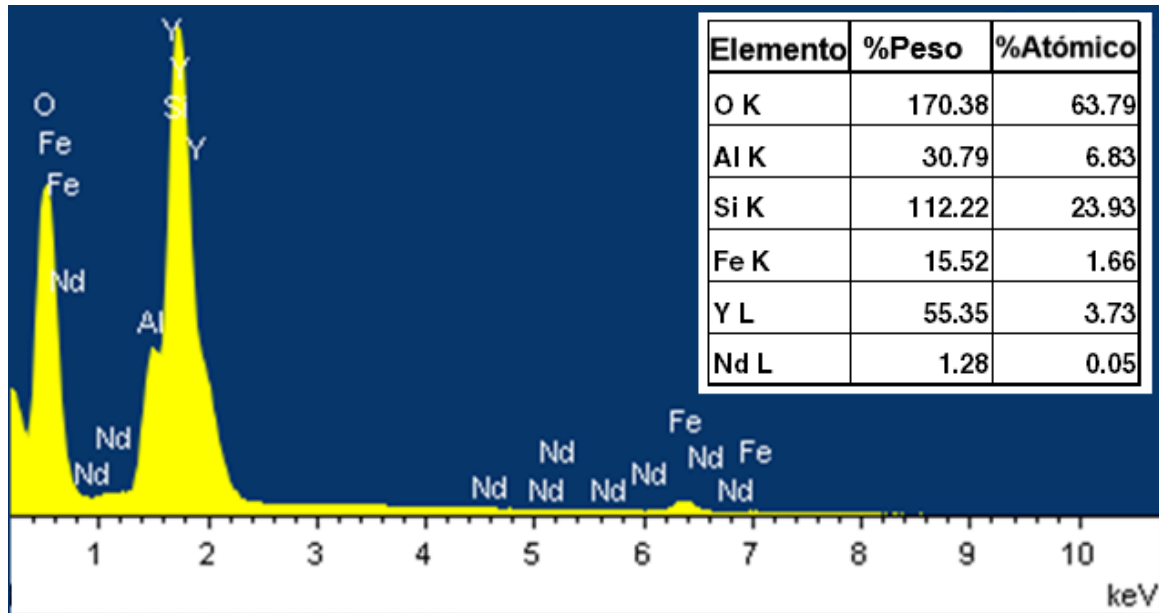


Figura 21. Análisis de concentraciones de especies presentes en el composito obtenido a partir de un espectro de EDS (acoplado a un SEM).

A partir de estos resultados se puede verificar que las concentraciones atómicas de los elementos Y, Al, Nd y Fe corresponde a la concentración nominal 6:1.

$$\frac{\%Y + \%Nd + \%Al}{\%Fe} = \frac{10.08}{1.66} = 6.072$$

De forma similar, se determinó que la concentración de la impurificación de neodimio lograda es de 1.32% atómico, a partir del cálculo $(\%Nd)/(\%Y + \%Nd) = 0.0132$.

Variaciones en el grosor de la coraza de sílice

Se realizaron adecuaciones a la cantidad de TEOS, y a los tiempos de síntesis en el proceso de recubrimiento de sílice (detallado en la primera sección de este capítulo), con el propósito de modificar el grosor de la coraza del composito. La Figura 22, Figura 23 y Figura 24 corresponden a micrografías de TEM, en ellas se exhiben distintas reducciones a la coraza de sílice. La siguiente tabla muestra las variaciones en el grosor de la coraza obtenidas al variar el volumen de tetraetil ortosilicato y los tiempos de síntesis.

Tabla 4. Modificaciones al método de recubrimiento de sílice en volumen de TEOS y tiempos de síntesis para reducción en grosor de coraza del composito magneto–luminiscente.

Figura #	Volumen de TEOS (mL)	Tiempo de síntesis (min)	Tamaño de la coraza (nm)
Figura 22	710	90	15
Figura 23	710	45	12
Figura 24	360	30	< 1

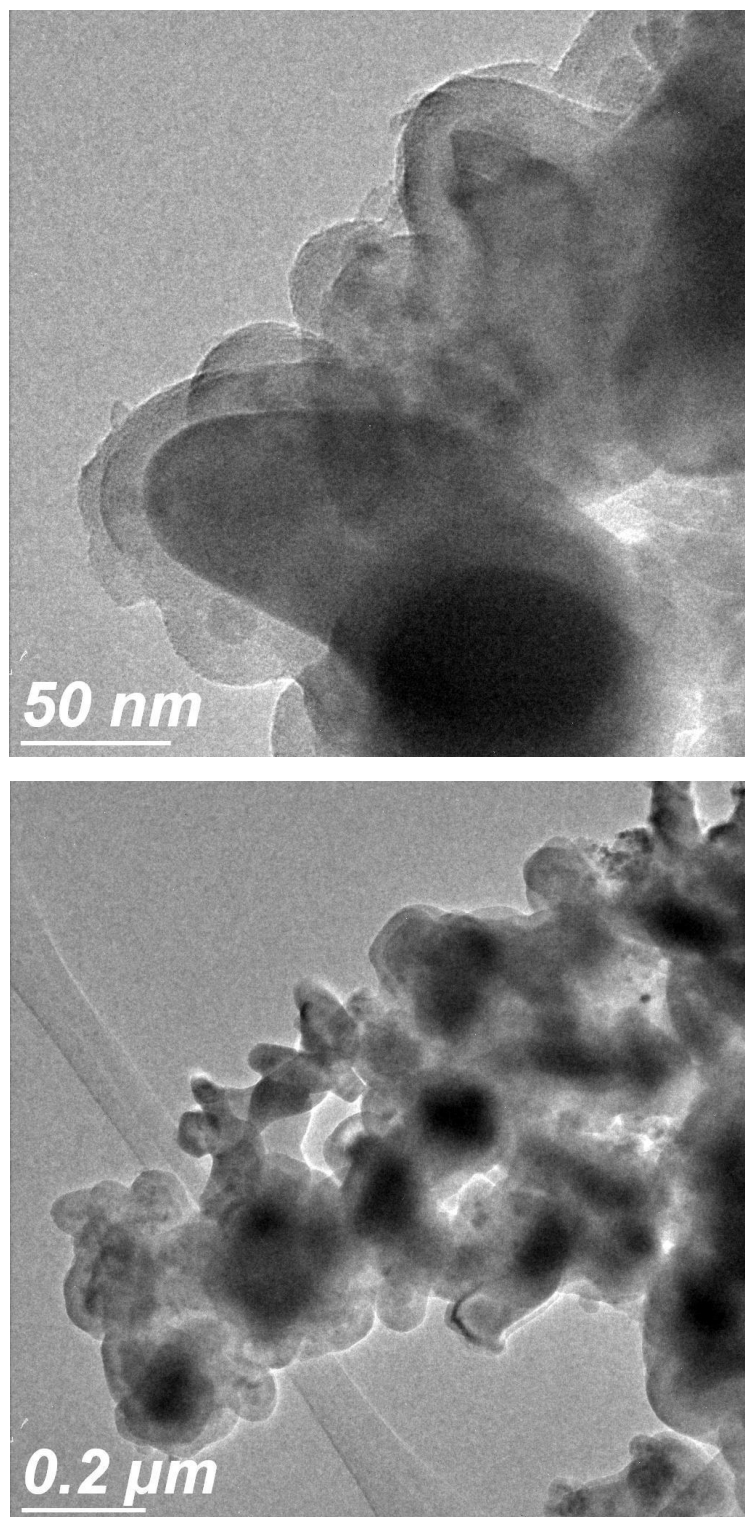


Figura 22. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 50% de tetraetil ortosilicato (710 μL) y un tiempo de síntesis de 90 min. La coraza de sílice tiene un grosor aproximado de 15 nm.

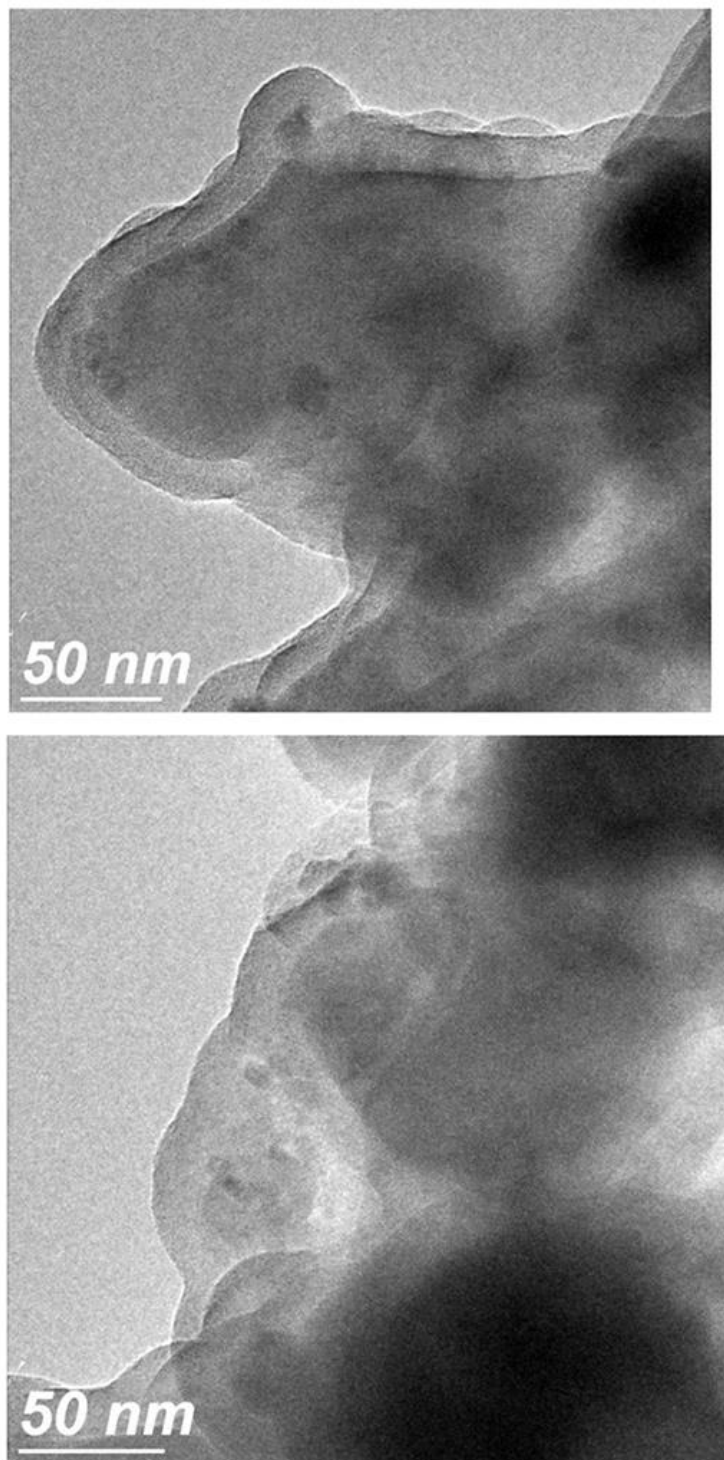


Figura 23. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 50% de tetraetil ortosilicato (710 μL) y un tiempo de síntesis de 45 min. La coraza de sílice tiene un grosor aproximado de 12 nm.

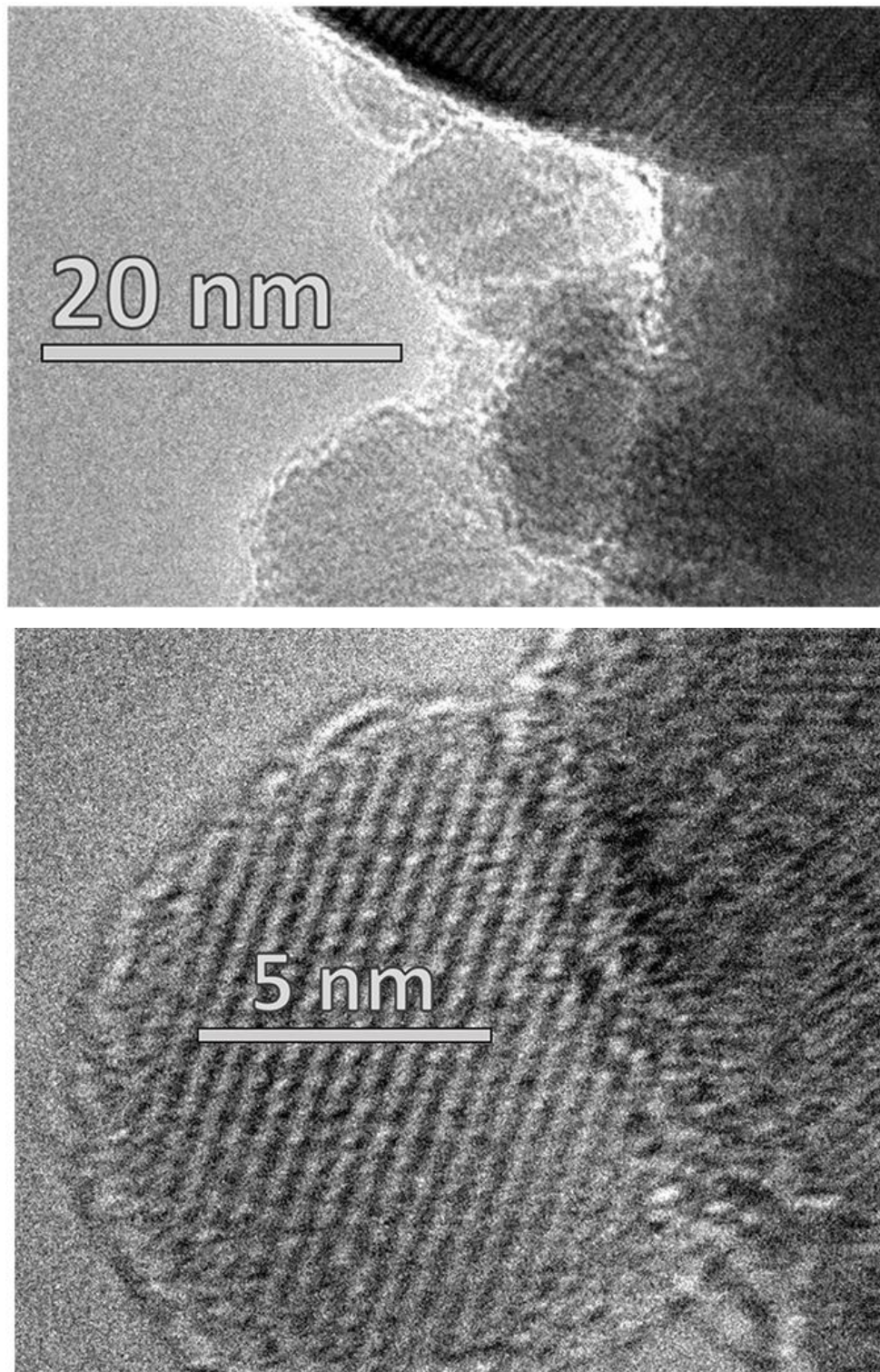


Figura 24. Partículas magneto–luminiscentes embebidas en sílice. Con una reducción del 75% de tetraetil ortosilicato (360 μL) y un tiempo de síntesis de 30 min. La coraza de sílice tiene un grosor menor a 1 nm.

Análisis de fotoluminiscencia, eficiencia cuántica externa y análisis de relación de intensidades de líneas luminiscentes (RIL)

Como se mencionó en el Capítulo IV (Metodología), se sintetizó una serie de muestras para determinar el dopaje óptimo de neodimio trivalente como impurificante del granate de itrio.

A continuación, se presenta un análisis de emisión de fotoluminiscencia para las muestras sintetizadas por el método de síntesis por combustión. Las muestras que presentan intensidades de emisión más alta son aquellas con impurificación atómica de 1.75 y 2.0% (ver Figura 25). Se descartaron las muestras con dopaje de 2 y 3% debido a que presentaban picos de emisión en 924 y 930 nm asociados a una fase secundaria de $YAlO_3:Nd^{3+}$ [75,76] como se aprecia en la Figura 25(b).

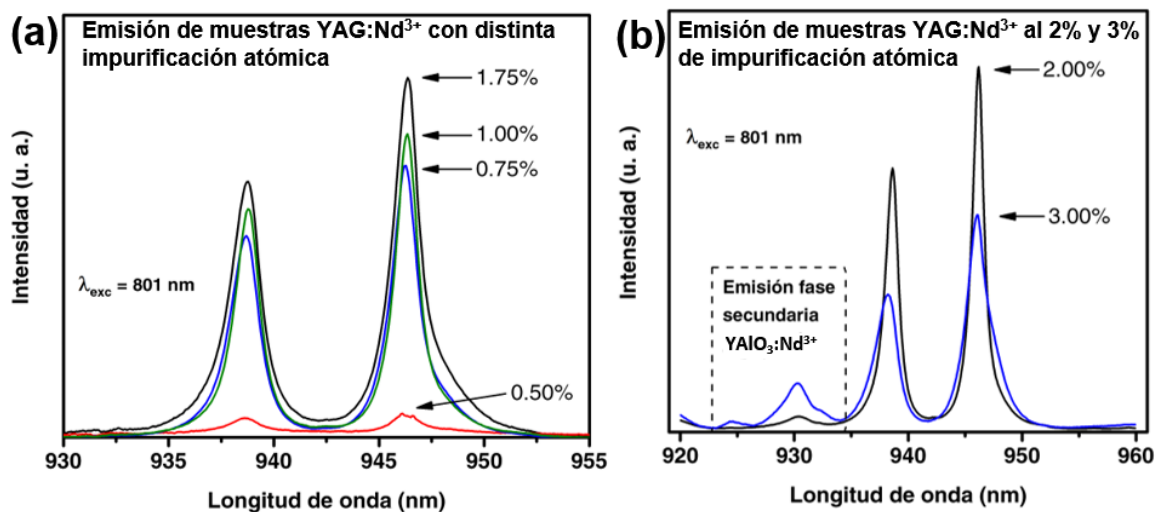


Figura 25. Comparativo de emisión FL para muestras YAG:Nd con distinto valor de impurificación. La fuente de excitación es un láser continuo de 801 nm y potencia de 750mW. (a) La intensidad es proporcional al valor de impurificación. (b) Las muestras con mayor dopaje presentan picos asociados con una fase secundaria de YAIO₃:Nd³⁺.

Se presume que para valores de impurificación mayor a 2%, la fase secundaria (y minoritaria) de aluminato de itrio adquiere una impurificación tal que empieza a ser notoria la intensidad de emisión de estos picos. La razón por la cual se descartaron estas dos muestras como candidatas fue evitar una interferencia con las líneas de emisión 938 y 946 nm, las cuales se utilizan para determinar la funcionalidad de termometría como se discutirá más adelante en esta sección.

Una vez seleccionado el valor de 1.75% de impurificación de Nd³⁺ como dopaje óptimo, se procedió a determinar la relación molar óptima de la fase luminiscente en relación con la fase magnética como componentes del compuesto. Como se aprecia en la Figura 26, la fase superparamagnética Fe₃O₄ reduce en gran medida la intensidad de emisión de las muestras magneto-luminiscente cuando se comparan con la emisión de la muestra de referencia, que solamente se compone del fósforo Y_{2.947}Nd_{0.053}Al₅O₁₂. En la Figura 26, la

intensidad de la emisión de la muestra de referencia está multiplicada por 1/100 para una mejor presentación en la comparación de las cuatro gráficas.

Una baja concentración de Fe_3O_4 permite una mayor intensidad de emisión luminiscente, pero a la vez adquiere una baja capacidad de calentamiento por inducción magnética. Se determinó una concentración de 6:1 como la combinación óptima, ya que provee suficiente intensidad de emisión para una lectura confiable en contraste con la combinación 4:1, ya que su emisión no alcanzaba lecturas confiables debido a una intensidad de emisión menor y una relación ruido–señal más alta como se observa en la Figura 26. También se descartó la combinación con concentración 10:1, ya que no alcanzó temperaturas superiores a 38°C cuando fue sometida al proceso de calentamiento por inducción magnética descrito en la sección *Calentamiento por medio de inducción magnética de campo alternante* de la página 47.

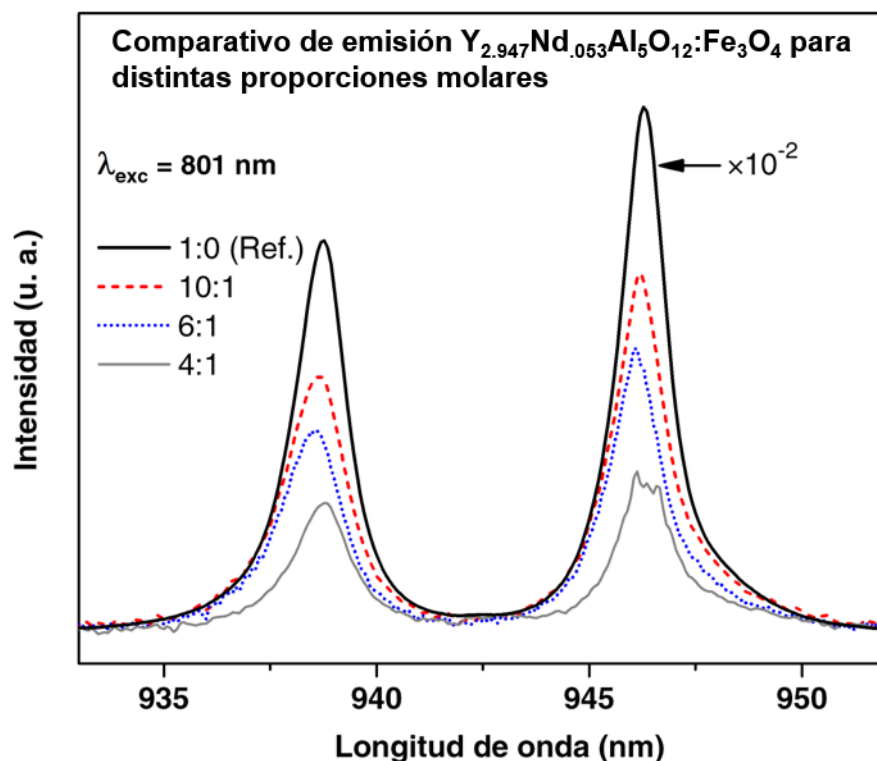


Figura 26. Comparativo de emisión FL para distintas combinaciones de proporción molar de la mezcla $Y_{2.947}Nd_{0.053}Al_5O_{12}:Fe_3O_4$. El espectro de la muestra de referencia está disminuido en dos órdenes de magnitud. La fuente de excitación es un láser continuo de 801 nm, con una potencia de 750mW.

Finalmente, a partir de estos dos análisis de dopaje y concentración óptima, se procedió a la síntesis del compuesto magneto–luminiscente descrita anteriormente en este mismo capítulo.

A continuación, se presentan los resultados del análisis de eficiencia cuántica fotoluminiscente externa. El método que se utilizó para esta cuantificación es el propuesto por Mello *et al.* [73], y está descrito en detalle en el capítulo IV (Metodología).

La banda de los espectros considerados para este análisis, va desde 850–1090 nm en el infrarrojo cercano y están asociados a los niveles de Stark ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Figura 27). Se utilizó un láser continuo de 813 nm con una potencia de 240mW.

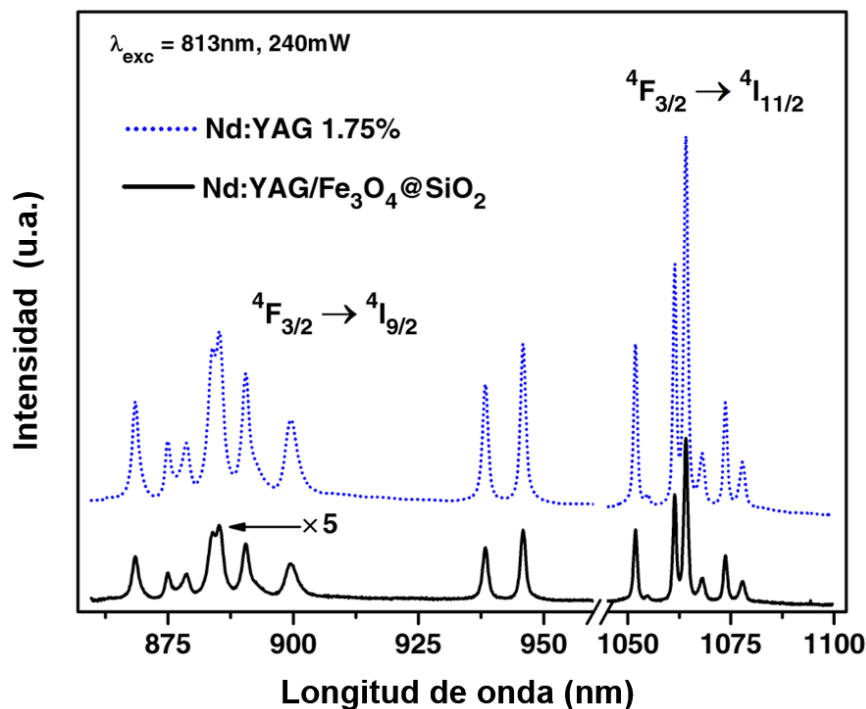


Figura 27. Emisión fotoluminiscente del fósforo $\text{Y}_{2.947}\text{Nd}_{0.053}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ y compuesto $\text{Nd:YAG}+\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ en la región del infrarrojo cercano asociados a las transiciones de Stark $F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ y ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. La intensidad del espectro, perteneciente al compuesto, está aumentada en cinco veces para una mejor comparación.

La eficiencia cuántica fotoluminiscente de la fase $\text{Y}_{2.947}\text{Nd}_{0.053}\text{Al}_5\text{O}_{12}$, calculada a partir del espectro de la Figura 27, fue de 79.45%, valor muy cercano a los reportados en la literatura [77,78]. El valor obtenido para el compuesto $\text{Nd:YAG}+\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ es de 22.38%. Este rendimiento es suficientemente bueno para un material fotoluminiscente y corrobora que fueron adecuadas, tanto la selección de porcentaje de impurificación de Nd trivalente, como la proporción 6:1 de fases fotoluminiscente y magnética.

Análisis termo–luminiscente del composito Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂

Como se discutió en la sección *Termometría a partir de relación proporcional comparativa de intensidad entre líneas de emisión luminiscente (RIL)* del Capítulo IV, las intensidades relativas de las líneas de emisión 938 y 946 nm, asociadas a transiciones de niveles de Stark $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ del neodimio trivalente, sirven como un mecanismo termométrico óptico con alto grado de precisión.

Obtención de la función de calibración

La Figura 28 presenta el análisis de proporción comparativa para las líneas de emisión 938 y 946 nm. Los valores de los espectros están normalizados al valor más alto correspondiente al pico centrado en 946 nm. La inserción dentro de esta gráfica, presenta una amplificación del pico centrado en 938 nm; en esta inserción se aprecia un cambio en la intensidad relativa de dicho pico para espectros capturados a distintas temperaturas. Este comportamiento del material se pudo observar hasta el un valor de 113°C. No se capturaron espectros a temperaturas más altas por limitaciones técnicas; sin embargo, es muy probable que este comportamiento del material se extienda a temperaturas mayores.

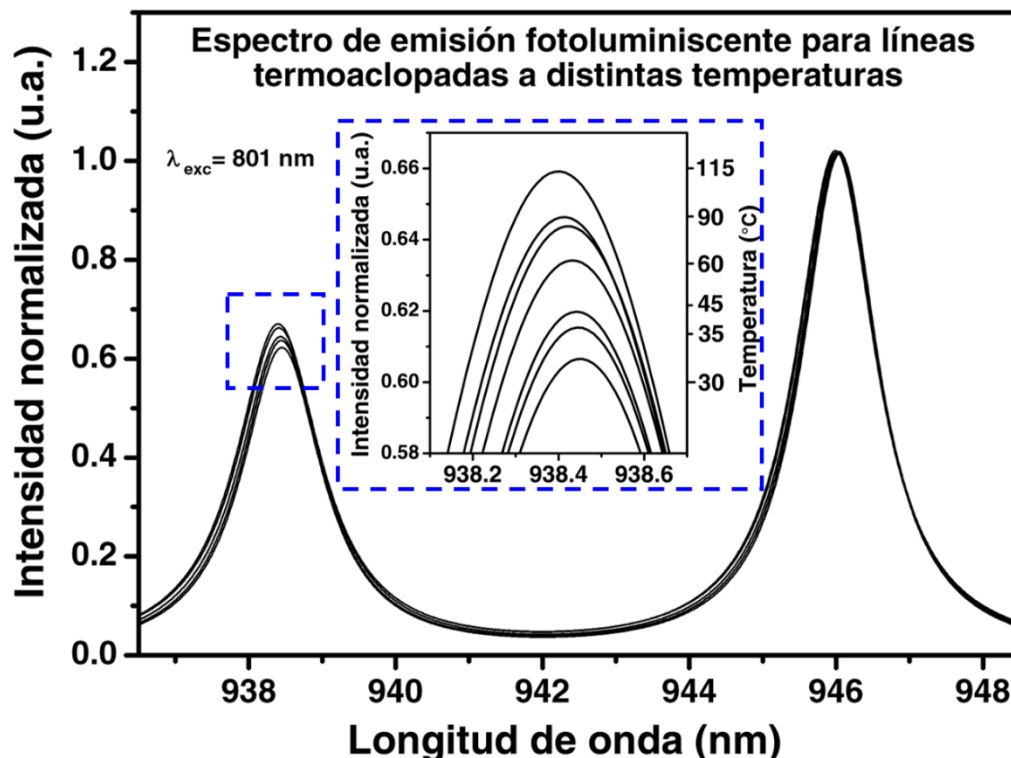


Figura 28. Espectros (normalizados) de emisión FL de Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂ (para transiciones $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) registrados para seis temperaturas distintas de la muestra. La amplificación de los picos en 938 nm presenta la relación entre la intensidad normalizada de emisión FL con respecto a la temperatura de la muestra.

El ajuste lineal (ver Figura 29) sobre la relación de intensidad RIL (ecuación 1, página 41) entre los picos 938 y 946 nm para los espectros tomados a distintos valores de temperaturas del composito Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂, sirve como una función de calibración y patrón de medida para la estimación de temperaturas en el rango de temperatura ambiente hasta 60°C.

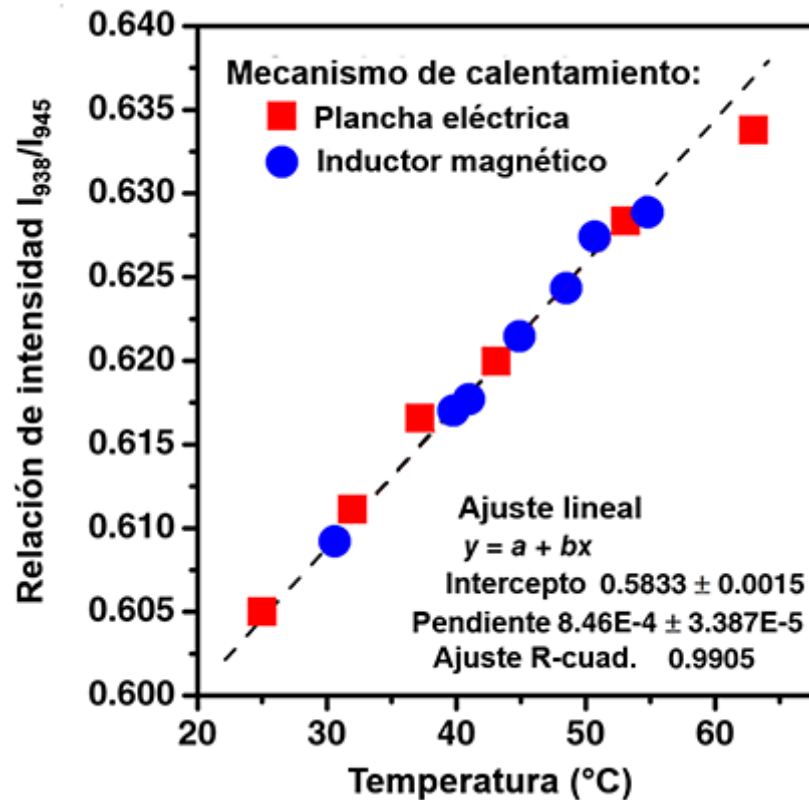


Figura 29. Ajuste lineal sobre la relación de intensidad I_{938}/I_{946} . Sirve como una función para la calibración de la temperatura. Los puntos rojos representan la curva de calibración para temperatura utilizando una plancha eléctrica para lograr temperaturas superiores a las alcanzadas experimentalmente por medio del inductor magnético (mostrado con puntos azules).

Se aprecia, de ambas figuras, que el compuesto exhibe una clara tendencia diferenciable para un rango de temperaturas desde un valor de temperatura ambiente hasta 60°C . Se observa también que el fenómeno es independiente del método de calentamiento, ya que ambas tendencias se ajustan a la misma función de calibración, tanto para el experimento realizado por medio del calentamiento “por contacto” en la plancha eléctrica, como por el método “a distancia” a partir del calentamiento por inducción magnética.

Caracterización de sensibilidades térmica relativa–absoluta

Los valores de sensibilidad térmica relativa y absoluta están íntimamente ligados a la caracterización RIL presentada en la sección anterior, esta relación está detallada en la sección *Termometría a partir de relación proporcional comparativa de intensidad entre líneas de emisión luminiscente (RIL)* del Capítulo IV.

La Figura 30 muestra la curva de caracterización de sensibilidad térmica relativa S_r (ecuación 2, página 42), y el valor de la sensibilidad térmica absoluta S_a (ecuación 3) obtenido directamente del valor de la pendiente de la curva de calibración RIL. Los valores máximos obtenidos son $S_r = 0.14\% K^{-1}$ y $S_a = 8.7 \times 10^{-4} K^{-1}$ correspondientes a la temperatura ambiente. Se aprecia una disminución progresiva de los valores de sensibilidad S_r ; sin embargo, estos valores son perfectamente válidos y muy cercanos a valores reportados de otros compuestos [79] para valores de temperatura que exceden el rango de tolerancia térmica biológica; resultado que garantiza una adecuada termometría para procesos de termoablación de células malignas [5,6,8,10,28].

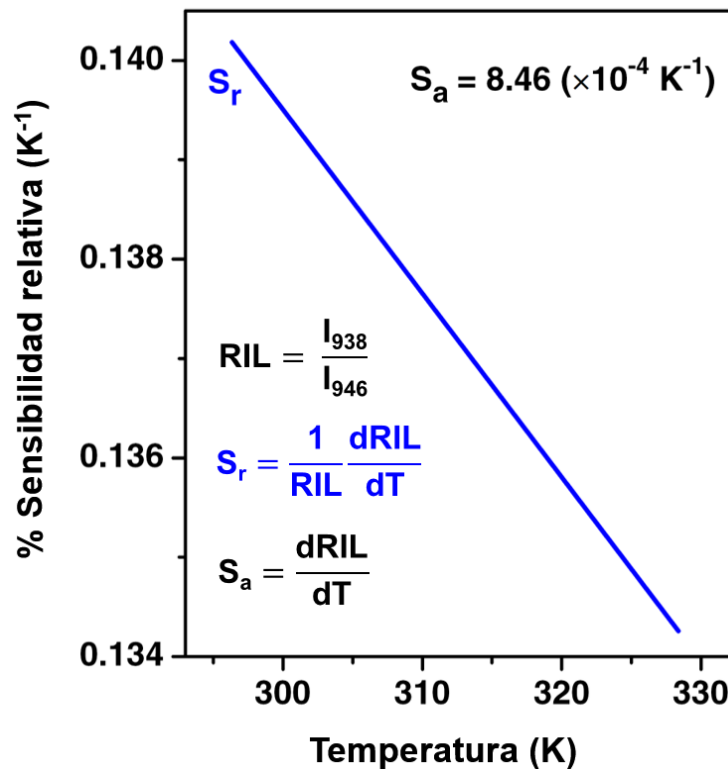


Figura 30. Caracterización de sensibilidad absoluta/relativa para el compuesto magneto-luminiscente Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂.

Caracterización de propiedades magnéticas del compuesto multifuncional

El resultado de la caracterización magnética, para el compuesto magneto-luminiscente Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂; se puede resumir en la Figura 31. Se aprecia un claro comportamiento superparamagnético, con un valor de saturación magnética de $\pm 3 \text{ emu g}^{-1}$, magnetización remanente de $\pm 0.43 \text{ emu g}^{-1}$, y un campo coersitivo de $\pm 7.6 \text{ Oe}$.

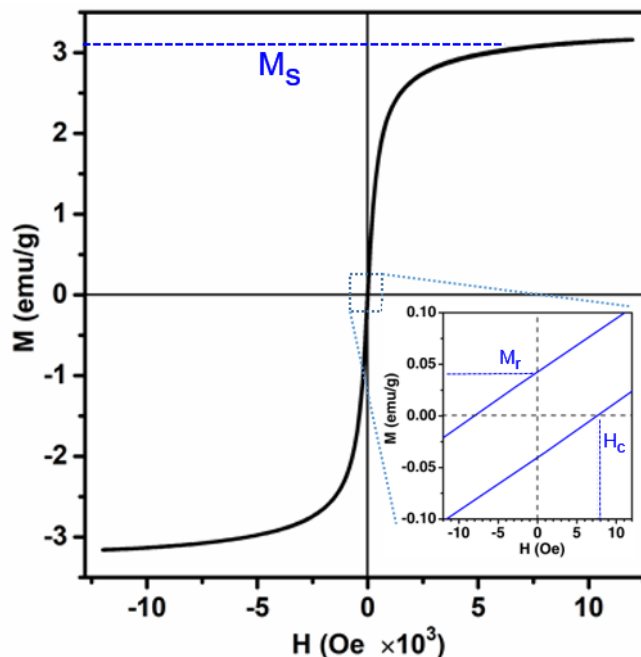


Figura 31. Respuesta superparamagnética del compuesto Nd:YAG+Fe₃O₄@SiO₂; caracterizado, a temperatura ambiente, utilizando un magnetómetro por gradiente alternante de campo.

El valor de saturación magnética, de las nanopartículas de magnetita incluidas en este compuesto, tiene un valor de $\pm 43.8 \text{ emu g}^{-1}$ reportado por el fabricante [80]. La diferencia de un orden de magnitud con respecto a los compuestos, sintetizados en este estudio, se explica a partir de considerar la proporción molar 6:1 de la fase luminiscente con respecto a la magnetita; además de incrementar su masa debido a la coraza de sílice.

Las características magnéticas del compuesto permiten elevar su temperatura, desde un valor de 25°C hasta 55°C en un lapso de 37 minutos, por medio de una excitación CMV de amplitud 0.192 teslas y frecuencia de 91 kHz. Este tiempo de calentamiento es muy cercano al reportado por Zhao *et al.* [6], para nanocompuestos de Fe₃O₄, con un CMV de amplitud 0.034 teslas y frecuencia 80 kHz. Aunque, este valor de amplitud del CMV es

menor en 5.65 veces al utilizado en nuestras partículas, existe un paralelismo en las características de ambos compositos; la relación M_s/M_r de los compositos reportados por Zhao es 6.01, el valor para la misma relación de nuestras partículas es de 6.97. Otro resultado relevante es enfatizar que la frecuencia óptima de CMV reportada para tejidos humanos con propósitos de termoablación está alrededor de 100 kHz [26,28,51].

Capítulo V

Conclusiones

Se presentaron compositos conformados de fósforos de Nd:YAG y nanopartículas de Fe_3O_4 superparamagnética, embebidos en sílice amorfa. A partir de los análisis experimentales se pueden deducir los siguientes resultados:

- Las partículas resultantes adquirieron una forma esférica con tamaños promedio de 176 nm y una desviación estándar de 36 nm.
- La fase luminiscente del composito se sintetizó por el método de sol-gel, ya que produjo fósforos de fase única de Nd:YAG, con mejor calidad cristalina en comparación con el método de síntesis por combustión, el cual además produjo una fase adicional minoritaria de YAlO_3 .
- El valor óptimo de impurificación de Nd^{3+} , de la fase luminiscente del composito, se determinó en 1.75% atómica. Esta impurificación produjo una eficiencia cuántica fotoluminiscente externa de 79.5% para dicha fase luminiscente.
- La alta eficiencia cuántica de los fósforos obtenidos permite asociarlos con las nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 en una proporción molar de 6:1, dando como resultado un valor de 22.4% para la eficiencia cuántica fotoluminiscente externa del composito.

- La proporción molar $6(\text{Y}_{2.947}\text{Nd}_{0.053}\text{Al}_5\text{O}_{12}):1(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ se determinó como el valor óptimo para la síntesis del compuesto, ello en base al análisis de emisión fotoluminiscente–capacidad de calentamiento por inducción magnética.
- Los resultados del análisis de los espectros de fotoluminiscencia en el IR cercano demuestran que existe una relación lineal entre las proporciones de emisión de los picos en 938 y 946 nm, como respuesta a los cambios de temperatura en el intervalo de valores de temperatura ambiente hasta 60°C. Lo anterior permite su uso como un termómetro óptico para un rango que excede los valores de tolerancia térmica biológica.
- A partir de la característica enunciada en el punto anterior, se determinaron experimentalmente los siguientes valores de sensibilidad térmica relativa/absoluta: $S_r = 0.14\% K^{-1}$ y $S_a = 8.7 \times 10^{-4} K^{-1}$ correspondientes a temperatura ambiente. Estos valores están en el orden de los valores de materiales utilizados actualmente como termómetros ópticos.
- El compuesto muestra un carácter superparamagnético, con un valor de saturación magnética de $M_s = \pm 3 \text{ emu g}^{-1}$; esta característica, permite un aumento en su temperatura en presencia de un campo magnético alternante de 0.192 teslas de amplitud y una frecuencia de 91 kHz.
- La capacidad de calentamiento del compuesto alcanza hasta una temperatura de 57°C, valor suficientemente alto para su aplicación en procesos de termoablación de células biológicas.

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el material compuesto magneto–luminiscente exhibe las características planteadas en el objetivo principal de este trabajo de investigación.

Se sugiere se continúe una investigación utilizando este material, enfocándose en su funcionalización y análisis *in vivo* para futuras aplicaciones en áreas de la biotecnología y médicas.

Referencias

Literatura citada

- [1] Varadan VK, Chen L, Xie J. Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems [Internet]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2008. 484 p. Available from:
<http://doi.wiley.com/10.1002/9780470715611>
- [2] Lim T-C, Ramakrishna S. A Conceptual Review of Nanosensors. *Zeitschrift für Naturforsch A* [Internet]. 2006 Jan 1;61(7–8). Available from:
<https://www.degruyter.com/view/j/zna.2006.61.issue-7-8/zna-2006-7-815/zna-2006-7-815.xml>
- [3] Wang Z, Ma X, Zong S, Wang Y, Chen H, Cui Y. Preparation of a magnetofluorescent nano-thermometer and its targeted temperature sensing applications in living cells. *Talanta* [Internet]. 2015;131:259–65. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.088>
- [4] Pereira AF, Kumar KU, Silva WF, Santos WQ, Jaque D, Jacinto C. Yb³⁺/Tm³⁺-co-doped NaNbO₃ nanocrystals as three-photon-excited luminescent nanothermometers. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2015;213:65–71. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.01.136>

-
- [5] Xu C, Zheng Y, Gao W, Xu J, Zuo G, Chen Y, et al. Magnetic Hyperthermia Ablation of Tumors Using Injectable Fe₃O₄ /Calcium Phosphate Cement. *ACS Appl Mater Interfaces* [Internet]. 2015;7(25):13866–75. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.5b02077>
- [6] Zhao DL, Wang XX, Zeng XW, Xia QS, Tang JT. Preparation and inductive heating property of Fe₃O₄-chitosan composite nanoparticles in an AC magnetic field for localized hyperthermia. *J Alloys Compd.* 2009;477(1–2):739–43.
- [7] Roychowdhury A, Pati SP, Kumar S, Das D. Tunable properties of magneto-optical Fe₃O₄/CdS nanocomposites on size variation of the magnetic component. *Mater Chem Phys* [Internet]. 2015;151:105–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.043>
- [8] Goya GF, Lima E, Arelaro AD, Torres T, Rechenberg HR, Rossi L, et al. Magnetic Hyperthermia With Fe₃O₄ Nanoparticles : The Influence of Particle Size on Energy Absorption. *IEEE Trans Magn.* 2008;44(11):4444–7.
- [9] Wang B, Hai J, Liu Z, Wang Q, Yang Z, Sun S. Selective Detection of Iron(III) by Rhodamine-Modified Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angew Chemie Int Ed* [Internet]. 2010 Jun 21;49(27):4576–9. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201001373>
- [10] Hou C-H, Hou S-M, Hsueh Y-S, Lin J, Wu H-C, Lin F-H. The in vivo performance of biomagnetic hydroxyapatite nanoparticles in cancer hyperthermia therapy.
-

- Biomaterials [Internet]. 2009 Aug;30(23–24):3956–60. Available from:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961209004049>
- [11] Speghini A, Piccinelli F, Bettinelli M. Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: The garnet family. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2011;33(3):247–57. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.039>
- [12] Geusic JE, Marcos HM, Van Uitert LG. LASER OSCILLATIONS IN Nd-DOPED YTTRIUM ALUMINUM, YTTRIUM GALLIUM AND GADOLINIUM GARNETS. *Appl Phys Lett* [Internet]. 1964 May 15;4(10):182–4. Available from:
<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1753928>
- [13] Veith M, Mathur S, Kareiva A, Jilavi M, Zimmer M, Huch V. Low temperature synthesis of nanocrystalline $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) and Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ via different sol–gel methods. *J Mater Chem* [Internet]. 1999;9(12):3069–79. Available from:
<http://xlink.rsc.org/?DOI=a903664d>
- [14] Anvari B, Samuel Tanenbaum B, Hoffman W, Said S, Milner TE, Liaw LHL, et al. Nd:YAG laser irradiation in conjunction with cryogen spray cooling induces deep and spatially selective photocoagulation in animal models. *Phys Med Biol*. 1997;42(2):265–82.
- [15] Ikesue A, Yoshida K, Kamata K. Transparent Cr^{4+} -Doped YAG Ceramics for Tunable Lasers. *J Am Ceram Soc* [Internet]. 1996 Feb;79(2):507–9. Available from:

- <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08154.x>
- [16] Kalele S, Gosavi SW, Urban J, Kulkarni SK. Nanoshell particles : synthesis , properties and applications. *Curr Sci.* 2006;91(8):16.
- [17] Smith JN, Meadows J, Williams PA. Adsorption of Polyvinylpyrrolidone onto Polystyrene Latices and the Effect on Colloid Stability. *Langmuir* [Internet]. 1996 Jan;12(16):3773–8. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la950933m>
- [18] Chavez DH, Juarez-Moreno K, Hirata GA. Aminosilane Functionalization and Cytotoxicity Effects of Upconversion Nanoparticles Y_2O_3 and Gd_2O_3 Co-Doped with Yb^{3+} and Er^{3+} . *Nanobiomedicine* [Internet]. 2016 Dec 14;3:1. Available from: <http://journals.sagepub.com/doi/10.5772/62252>
- [19] Chávez D, Juárez-Moreno K, Hirata GA. Silica coated, aminosilane functionalization, upconversion emission and cytotoxicity in cancer cell lines of the nanoparticles Y_2O_3 and Gd_2O_3 co-doped with Yb^{3+} and Er^{3+} . *MRS Proc* [Internet]. 2016 Apr 14;1817:imrc2015abs082. Available from: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1946427416000440
- [20] Ferenc M, Katir N, Milowska K, Bousmina M, Brahmi Y, Felczak A, et al. Impact of mesoporous silica surface functionalization on human serum albumin interaction, cytotoxicity and antibacterial activity. *Microporous Mesoporous Mater* [Internet]. 2016 Sep;231:47–56. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181116301640>

-
- [21] Ethiraj AS, Hebalkar N, Kulkarni SK, Pasricha R, Urban J, Dem C, et al. Enhancement of photoluminescence in manganese-doped ZnS nanoparticles due to a silica shell. *J Chem Phys*. 2003;118(19):8945–53.
- [22] Cervantes-Vásquez D, Contreras OE, Hirata GA. Quantum efficiency of silica-coated rare-earth doped yttrium silicate. *J Lumin* [Internet]. 2013;143:226–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.006>
- [23] Maestro LM, Haro-González P, Iglesias-de la Cruz MC, SanzRodríguez F, Juarranz Á, Solé JG, et al. Fluorescent nanothermometers provide controlled plasmonic-mediated intracellular hyperthermia. *Nanomedicine* [Internet]. 2013 Mar;8(3):379–88. Available from: <http://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nnm.12.122>
- [24] Vu XH, Levy M, Barroca T, Tran HN, Fort E. Gold nanocrescents for remotely measuring and controlling local temperature. *Nanotechnology*. 2013;24(32).
- [25] Uri D, Kruse AM, Meenach SA. Synthesis and Characterization of CREKA-Conjugated Iron Oxide Nanoparticles for Hyperthermia Applications. *Acta Biomater*. 2014;10:2622–9.
- [26] Jordan A, Wust P, Fähling H, John W, Hinz A, Felix R. Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids: Physical evaluation of their potential for hyperthermia. *Int J Hyperth* [Internet]. 2009 Jan 24;25(7):499–511. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.3109/02656730903287790>

-
- [27] Kaczmarek K, Hornowski T, Bielas R, Żak D, Timko M, Józefczak A. Dependence of Ultrasonic and Magnetic Hyperthermia on the Concentration of Magnetic Nanoparticles. *Acta Phys Pol A*. 2018;133(4):716–9.
- [28] Minamimura T, Sato H, Kasaoka S, Saito T, Ishizawa S, Takemori S, et al. Tumor regression by inductive hyperthermia combined with hepatic embolization using dextran magnetite-incorporated microspheres in rats. *Int J Oncol* [Internet]. 2000 Jun;16(6):1153–8. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10811989>
- [29] Kandasamy G, Sudame A, Luthra T, Saini K, Maity D. Functionalized Hydrophilic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Fluid Hyperthermia Application in Liver Cancer Treatment. *ACS Omega*. 2018;3(4):3991–4005.
- [30] Abdellahi M, Karamian E, Naja A, Ranjabar F. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials Diopside-magnetite ; A novel nanocomposite for hyperthermia applications. 2018;77(October 2017):534–8.
- [31] Tong L, Ren X, Chen X, Ding H, Yang X, Yang H. Magnetic and luminescent Fe₃O₄/Y₂O₃:Eu³⁺ composites with hollow spheres and mesoporous silica. *Dye Pigment* [Internet]. 2014;106:182–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.01.028>
- [32] Wu T, Pan H, Chen R, Luo D, Li Y, Wang L. Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄ hollow spheres based magnetic-fluorescent nanoparticles. *J Alloys Compd* [Internet]. 2016;689:107–13. Available from:
-

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.294>
- [33] Gupta BK, Singh S, Kumar P, Lee Y, Kedawat G, Narayanan TN, et al. Bifunctional Luminomagnetic Rare-Earth Nanorods for High-Contrast Bioimaging Nanoprobes. *Sci Rep* [Internet]. 2016;6(August):1–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep32401>
- [34] Gowd GS, Patra MK, Mathew M, Shukla A, Songara S, Vadera SR, et al. Synthesis of Fe₃O₄@Y₂O₃:Eu³⁺ core-shell multifunctional nanoparticles and their magnetic and luminescence properties. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2013;35(9):1685–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2013.04.029>
- [35] Suo H, Zhao X, Zhang Z, Guo C. 808 nm Light-Triggered Thermometer-Heater Upconverting Platform Based on Nd³⁺-Sensitized Yolk-Shell GdOF@SiO₂. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(50):43438–48.
- [36] Ortgies DH, Teran FJ, Rocha U, de la Cueva L, Salas G, Cabrera D, et al. Optomagnetic Nanoplatforms for In Situ Controlled Hyperthermia. *Adv Funct Mater*. 2018;28(11):1–11.
- [37] Kolesnikov IE, Kalinichev AA, Kurochkin MA, Golyeva E V., Kolesnikov EY, Kurochkin A V., et al. YVO₄:Nd³⁺ nanophosphors as NIR-to-NIR thermal sensors in wide temperature range. *Sci Rep*. 2017;7(1):1–8.
- [38] Hu H, Yu M, Li F, Chen Z, Gao X, Xiong L, et al. Facile epoxidation strategy for

- producing amphiphilic up-converting rare-earth nanophosphors as biological labels. *Chem Mater.* 2008;20(22):7003–9.
- [39] Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J Appl Phys.* 2003;94(8):4743–56.
- [40] Benayas A, Del Rosal B, Pérez-Delgado A, Santacruz-Gómez K, Jaque D, Hirata GA, et al. Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. *Adv Opt Mater.* 2015;3(5):687–94.
- [41] West JL, Halas NJ. Engineered Nanomaterials for Biophotonics Applications: Improving Sensing, Imaging, and Therapeutics. *Annu Rev Biomed Eng* [Internet]. 2003;5(1):285–92. Available from: <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.bioeng.5.011303.120723>
- [42] Kalele SA, Ashtaputre SS, Hebalkar NY, Gosavi SW, Deobagkar DN, Deobagkar DD, et al. Optical detection of antibody using silica-silver core-shell particles. *Chem Phys Lett.* 2005;404(1–3):136–41.
- [43] Corr SA, Rakovich YP, Gun'ko YK. Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. 2008 Mar 6;3(3):87–104. Available from: <http://www.nanoscalereslett.com/content/3/3/87>
- [44] Berry CC, Curtis ASG. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J Phys D Appl Phys.* 2003;36(13).

-
- [45] Odenbach S. chapter 3 Ferrofluids. In: Buschow KHJ, editor. Handbook of Magnetic Materials [Internet]. First. Amsterdam: Elsevier; 2006. p. 127–208. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S156727190516003X>
- [46] Alexiou C, Jurgons R, Schmid R, Erhardt W, Parak F, Bergemann C, et al. Magnetisches Drug Targeting—ein neuer Ansatz in der lokoregionären Tumorthherapie mit Chemotherapeutika. HNO [Internet]. 2005 Jul 1;53(7):618–22. Available from: <http://journalsonline.tandf.co.uk/Index/10.1080/1061186031000150791>
- [47] Hergt R, Andr W. Magnetic Hyperthermia and Thermoablation. In: Magnetism in Medicine [Internet]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; p. 550–70. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527610174.ch4f>
- [48] Peng H, Cui B, Li L, Wang Y. A simple approach for the synthesis of bifunctional Fe₃O₄@Gd₂O₃:Eu³⁺ core-shell nanocomposites. J Alloys Compd [Internet]. 2012 Aug;531:30–3. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812006111>
- [49] Dave SR, Gao X. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology. Wiley Interdiscip Rev Nanomedicine Nanobiotechnology [Internet]. 2009 Nov;1(6):583–609. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/wnan.51>
- [50] Tartaj P, González-Carreño T, Serna CJ. From Hollow to Dense Spheres: Control of
-

- Dipolar Interactions by Tailoring the Architecture in Colloidal Aggregates of Superparamagnetic Iron Oxide Nanocrystals. *Adv Mater* [Internet]. 2004 Mar 18;16(6):529–33. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200305814>
- [51] Zhao DL, Teng P, Xu Y, Xia QS, Tang JT. Magnetic and inductive heating properties of Fe₃O₄/polyethylene glycol composite nanoparticles with core-shell structure. *J Alloys Compd* [Internet]. 2010;502(2):392–5. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.04.177>
- [52] Ferrari M. Cancer nanotechnology: opportunities and challenges. *Nat Rev Cancer* [Internet]. 2005 Mar 1;5(3):161–71. Available from: <http://www.nature.com/articles/nrc1566>
- [53] Pankhurst QA, Connolly J, Jones SK, Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *J Phys D Appl Phys*. 2003;36:167–81.
- [54] Blasse G, Grabmaier BC. *Luminescent Materials* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1994. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [55] Yen W, Shionoya S, Yamamoto H, editors. *Phosphor Handbook* [Internet]. CRC Press; 2006. Available from: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420005233>

-
- [56] Banhart F. Electron Irradiation of Nanomaterials in the Electron Microscope. In: Banhart F, editor. In-situ Electron Microscopy High Resolution [Internet]. First. London: World Scientific Publishing; 2008. p. 187–224. Available from: <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/6792>
- [57] Wang R, Zhang X, Liu F, Chen Y, Liu L. Concentration effects on the FIR technique for temperature sensing. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2015;43:18–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.015>
- [58] Orsi Gordo V, Tuncer Arslanli Y, Canimoglu A, Ayvacikli M, Galvão Gobato Y, Henini M, et al. Visible to infrared low temperature luminescence of Er^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} in CaSnO_3 phosphors. *Appl Radiat Isot* [Internet]. 2015;99:69–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.02.019>
- [59] Maestro LM, Haro-González P, Iglesias-de la Cruz MC, SanzRodríguez F, Juarranz Á, Solé JG, et al. Fluorescent nanothermometers provide controlled plasmonic-mediated intracellular hyperthermia. *Nanomedicine* [Internet]. 2013 Mar;8(3):379–88. Available from: <https://www.futuremedicine.com/doi/10.2217/nnm.12.122>
- [60] Collazo JL. *Diccionario Enciclopédico de Términos Técnicos*. Primera ed. McGraw-Hill, editor. México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana de México S.A. de C.V.; 1992. 1117 p.
- [61] McKittrick J, Bosze EJ, Bacalski CF, Shea LE. Physical properties of combustion synthesized oxide powders. In: *The Minerals, Metals & Materials Society*. 1999. p.
-

- 139–57.
- [62] Shikao S, Jiye W. Combustion synthesis of Eu^{3+} activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor nanoparticles. *J Alloys Compd* [Internet]. 2001 Aug;327(1–2):82–6. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838801013998>
- [63] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 1968 Jan;26(1):62–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0021979768902725>
- [64] Ammar M, Mazaleyrat F, Bonnet J, Audebert P, Brosseau A, Champion Y. Synthesis and characterization of core-shell structure Synthesis and characterization of core-shell structure. *J Biomed Nanotechnol*. 2007;18(28):285606.
- [65] Kingsley JJ, Patil KC. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Mater Lett* [Internet]. 1988 Jul;6(11–12):427–32. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0167577X88900456>
- [66] Ekambaram S, Patil KC. Combustion synthesis of yttria. *J Mater Chem* [Internet]. 1995;5(6):905. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jm9950500905>
- [67] Dutrow B, Clark CM. X-ray Powder Diffraction (XRD) [Internet]. *Geochemical Instrumentation and Analysis*. 2013 [cited 2018 Aug 23]. Available from: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

-
- [68] Cockcroft JK. Instrument X-ray Optics I. Reflection Geometry [Internet]. Birkbeck College, University of London. 2006 [cited 2018 Aug 23]. Available from: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm>
- [69] Ammrf.org. Scanning Electron Microscope Training module [Internet]. Nanyang Technological University. 2014. Available from: <http://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/sem.pdf>
- [70] Izaguirre N del C. Nanopartículas magnéticas/luminiscentes para detección y tratamiento de cáncer por ablación térmica. CICESE, México; 2014.
- [71] Ammrf.org. Transmission Electron Microscope Training module [Internet]. Nanyang Technological University. 2013 [cited 2018 Aug 23]. p. 86. Available from: Transmission%0AElectron%0AMicroscope%0ATraining module
- [72] Michel García NL. Síntesis de partículas magnético-luminiscentes por el método de spray pirólisis. UNAM México; 2014.
- [73] de Mello JC, Wittmann HF, Friend RH. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Adv Mater* [Internet]. 1997 Mar;9(3):230–2. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19970090308>
- [74] Cybernetics R. A DIY Induction Heater [Internet]. 25 enero 2017. 2017 [cited 2018 Aug 23]. Available from: <https://www.rmcybernetics.com/science/diy-devices/diy-induction-heater>

-
- [75] Akatsuka M, Usui Y, Nakauchi D, Kato T, Kawano N, Okada G, et al. Scintillation properties of YAlO₃ doped with Lu and Nd perovskite single crystals. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2018 May;79:428–34. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346718302155>
- [76] Weber MJ, Varitimos TE. Optical Spectra and Intensities of Nd³⁺ in YAlO₃. *J Appl Phys* [Internet]. 1971 Nov;42(12):4996–5005. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1659885>
- [77] Devor DP, DeShazer LG, Pastor RC. Nd:YAG quantum efficiency and related radiative properties. *IEEE J Quantum Electron* [Internet]. 1989;25(8):1863–73. Available from: <http://ieeexplore.ieee.org/document/34046/>
- [78] Lupei V, Lupei A, Georgescu S, Yen WM. Effects of energy transfer on quantum efficiency of YAG:Nd. *J Appl Phys* [Internet]. 1989 Oct 15;66(8):3792–7. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.344042>
- [79] Zhao DL, Zeng XW, Xia QS, Tang JT. Preparation and coercivity and saturation magnetization dependence of inductive heating property of Fe₃O₄ nanoparticles in an alternating current magnetic field for localized hyperthermia. *J Alloys Compd*. 2009;469(1–2):215–8.
- [80] SkySpring Nanomaterials Inc. Product specs Iron Oxide Nanoparticles 98% 10-15 nm [Internet]. 2016 [cited 2018 Jun 23]. Available from: <https://ssnano.com/inc/sdetail/iron-oxide-nanoparticles-98--10-15-nm/123/8789>
-

Apéndices

Partículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ - Información del fabricante

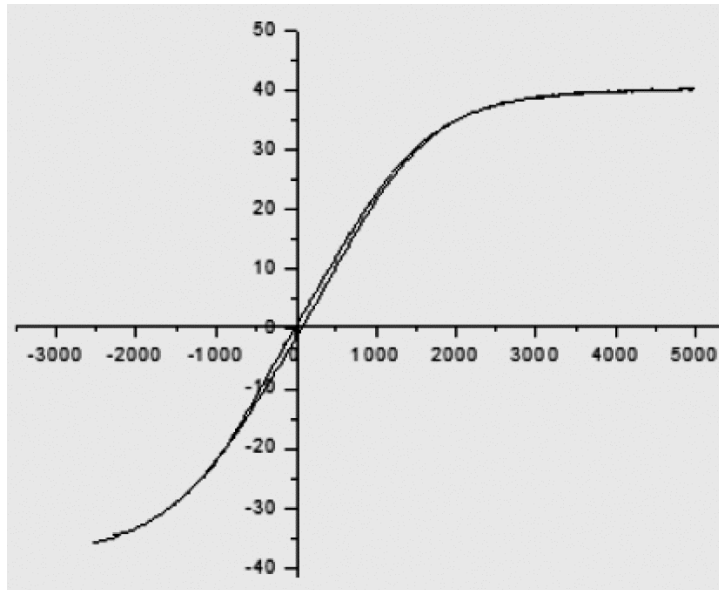


Figura 32. Caracterización magnética tomada sin-modificar del fabricante [80].

Iron Oxide Nanoparticles 98% 10-15 nm

Product #: 3326NG

Iron Oxide nanoparticles (Fe₃O₄, superparamagnetic , 10-15 nm)

Iron Oxide (Fe₃O₄)

Purity: 98+% trace metals basis

Appearance: black nanopowder

APS: 10-15 nm

Morphology: spherical

Specific Saturation Magnetization: 43.8 emu/g

Magnetic Coercive Force: 43 oe

Residual Magnetism: 0.28 emu/g

Fichas cristalográficas referenciadas

Name and formula

Reference code:	01-079-1891
ICSD name:	Yttrium Aluminum Oxide
Empirical formula:	$\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Y}_3$
Chemical formula:	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	la3d
Space group number:	230
a (Å):	12.0160
b (Å):	12.0160
c (Å):	12.0160
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.54
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	1734.92
Z:	8.00
RIR:	4.41

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

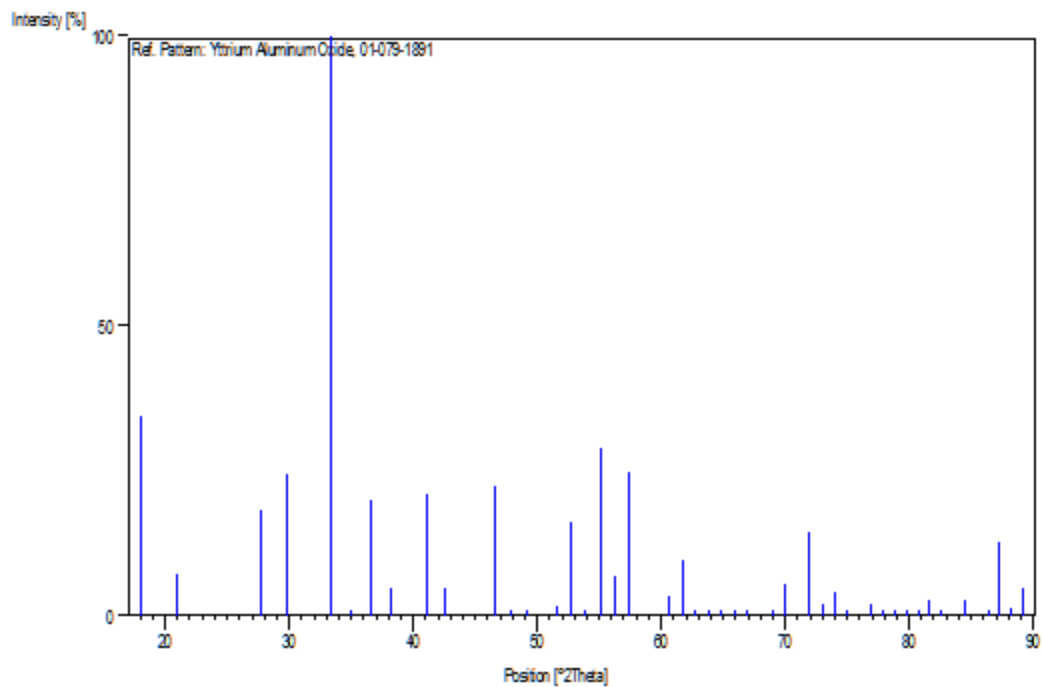
ICSD collection code:	067102
-----------------------	--------

References

Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Chernaya, T.S., Muradyan, L.A., Sarin, V.A., Uyukin, E.M., Bagdasarov, K.S., Simonov, V.I., <i>Kristallografiya</i> , 34 , 1292, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	2	1	1	4.90551	18.069	34.4
2	2	2	0	4.24830	20.893	7.2
3	3	2	1	3.21141	27.757	18.2
4	4	0	0	3.00400	29.716	24.4
5	4	2	0	2.68686	33.320	100.0
6	3	3	2	2.56182	34.997	0.1
7	4	2	2	2.45276	36.607	19.9
8	4	3	1	2.35653	38.159	4.7
9	5	2	1	2.19381	41.112	20.9
10	4	4	0	2.12415	42.525	4.8
11	5	3	2	1.94925	46.554	22.4
12	6	2	0	1.89990	47.838	0.3
13	5	4	1	1.85411	49.096	0.1
14	6	3	1	1.77166	51.544	1.8
15	4	4	4	1.73436	52.737	16.1
16	5	4	3	1.69932	53.911	0.2
17	6	4	0	1.66632	55.068	28.8
18	5	5	2	1.63517	56.209	6.7
19	6	4	2	1.60571	57.335	24.8
20	6	5	1	1.52603	60.633	3.3
21	8	0	0	1.50200	61.708	9.6
22	7	4	1	1.47907	62.772	0.4
23	8	2	0	1.45715	63.827	0.2
24	6	5	3	1.43619	64.871	0.6
25	8	2	2	1.41610	65.907	0.7
26	8	3	1	1.39683	66.935	0.2
27	7	5	2	1.36054	68.967	0.5
28	8	4	0	1.34343	69.973	5.6
29	8	4	2	1.31105	71.966	14.5
30	9	2	1	1.29572	72.953	2.1
31	6	6	4	1.28091	73.936	4.1
32	8	5	1	1.26660	74.914	0.7
33	9	3	2	1.23936	76.856	2.1
34	8	4	4	1.22638	77.821	0.2
35	9	4	1	1.21380	78.783	1.1
36	8	6	0	1.20160	79.742	0.1
37	10	1	1	1.18976	80.698	0.7
38	10	2	0	1.17827	81.651	2.5
39	9	4	3	1.16710	82.602	0.1
40	7	6	5	1.14568	84.498	2.6
41	8	7	1	1.12540	86.388	0.1
42	10	4	0	1.11566	87.330	12.6
43	9	6	1	1.10616	88.273	1.3
44	10	4	2	1.09691	89.215	4.8

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 00-016-0219
PDF index name: Aluminum Yttrium Oxide
Empirical formula: AlO_3Y
Chemical formula: YAIO_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P63/mmc
Space group number: 194

a (Å): 3.6780
b (Å): 3.6780
c (Å): 10.4830
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 122.81
Z: 2.00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Corrosion
Superconducting Material
Quality: Blank (B)

Comments

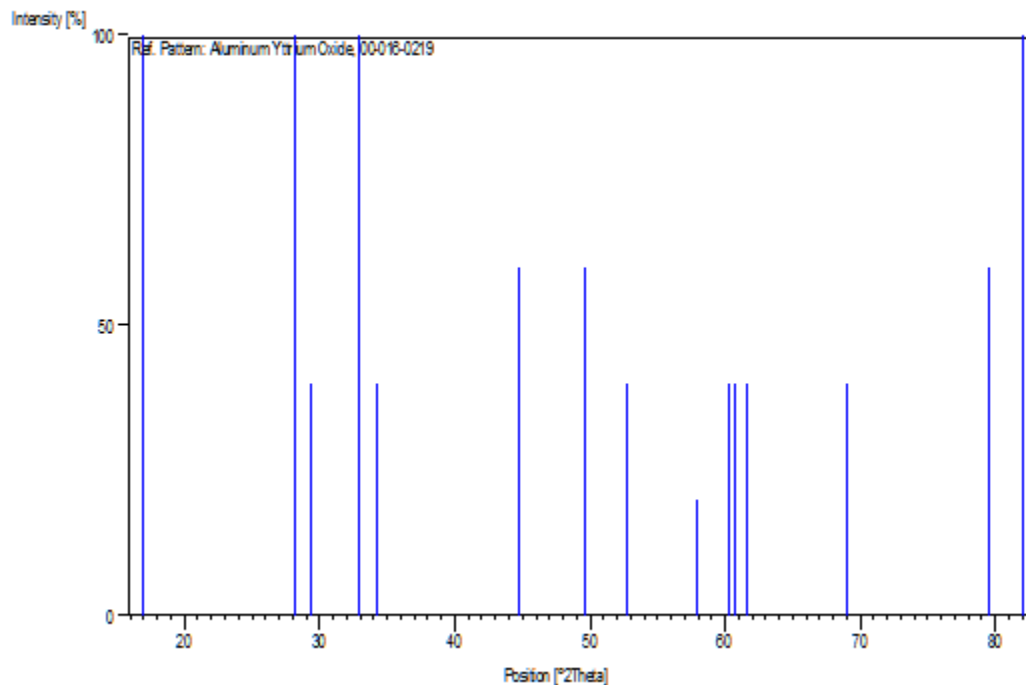
General comments: Cell parameters generated by least squares refinement.
Unit cell: Reference reports: $a=3.678$, $c=10.52$.

References

Primary reference: Bertaut, Marechal., *C. R. Seances Acad. Sci. (Paris)*, **257**, 867, (1963)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	0	2	5.24000	16.907	100.0
2	1	0	0	3.17000	28.127	100.0
3	1	0	1	3.04000	29.356	40.0
4	1	0	2	2.71600	32.952	100.0
5	0	0	4	2.62000	34.196	40.0
6	1	0	4	2.02400	44.740	60.0
7	1	1	0	1.83800	49.555	60.0
8	1	1	2	1.73400	52.749	40.0
9	2	0	0	1.59000	57.955	20.0
10	1	0	6	1.53200	60.372	40.0
11	2	0	2	1.52200	60.810	40.0
12	1	1	4	1.50400	61.617	40.0
13	2	0	4	1.36000	68.999	40.0
14	2	1	0	1.20400	79.551	60.0
15	2	1	2	1.17400	82.011	100.0

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 01-075-1609
Mineral name: Magnetite, syn
ICSD name: Iron Oxide
Empirical formula: Fe_3O_4
Chemical formula: Fe_3O_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic
Space group: Imma
Space group number: 74
a (Å): 5.9120
b (Å): 5.9450
c (Å): 8.3880
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 5.22
Volume of cell (10⁶ pm³): 294.81
Z: 4.00
RIR: 1.69

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

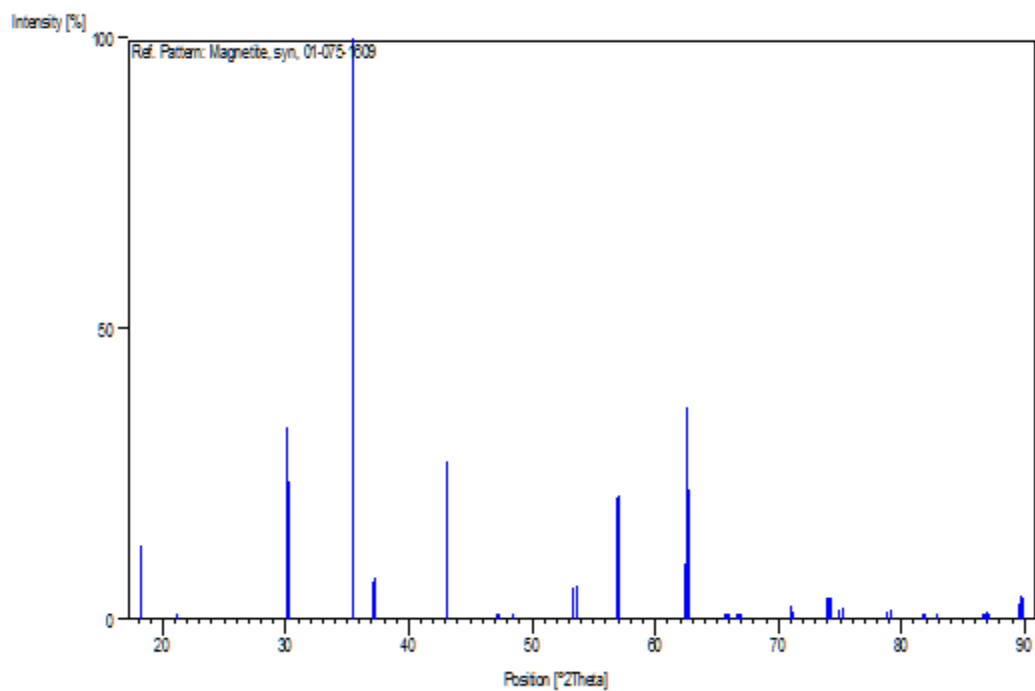
ICSD collection code: 031156
Test from ICSD: No R value given.
At least one TF missing.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Hamilton, W.C., *Phys. Rev.*, **110**, 1050, (1958)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	1	4.85031	18.276	12.8
2	0	0	2	4.19400	21.167	0.1
3	1	1	2	2.96491	30.117	33.1
4	2	0	0	2.95600	30.210	23.7
5	1	2	1	2.53185	35.425	82.2
6	1	0	3	2.52417	35.537	100.0
7	0	2	2	2.42516	37.039	6.4
8	2	0	2	2.41617	37.182	7.1
9	0	0	4	2.09602	43.124	27.3
10	1	2	3	1.92556	47.161	0.9
11	2	1	3	1.91843	47.347	0.6
12	1	1	4	1.87491	48.516	0.1
13	1	3	2	1.71471	53.389	5.5
14	2	0	4	1.70836	53.603	6.0
15	2	3	1	1.61521	56.967	20.9
16	3	2	1	1.61188	57.095	21.3
17	0	4	0	1.48625	62.434	9.6
18	2	2	4	1.48246	62.612	36.4
19	4	0	0	1.47800	62.823	22.4
20	1	4	1	1.42058	65.673	0.2
21	2	1	5	1.41696	65.862	0.6
22	4	1	1	1.41382	66.027	0.5
23	0	4	2	1.40089	66.715	0.1
24	0	0	6	1.39800	66.871	0.1
25	3	1	4	1.39591	66.985	0.1
26	1	1	6	1.32620	71.018	2.4
27	4	2	0	1.32343	71.189	1.6
28	1	4	3	1.28117	73.919	3.9
29	3	0	5	1.27742	74.172	3.7
30	4	1	3	1.27621	74.254	3.6
31	2	4	2	1.26592	74.961	1.8
32	4	2	2	1.26209	75.228	2.1
33	0	4	4	1.21258	78.878	1.3
34	4	0	4	1.20808	79.230	1.5
35	0	5	1	1.17723	81.738	0.2
36	2	3	5	1.17492	81.933	0.5
37	2	2	6	1.16304	82.953	0.1
38	1	5	2	1.12309	86.609	0.7
39	2	4	4	1.12186	86.727	1.2
40	3	1	6	1.11918	86.987	1.4
41	5	1	2	1.11774	87.127	0.8
42	2	5	1	1.09328	89.591	2.8
43	1	2	7	1.09225	89.698	4.1
44	4	1	5	1.09019	89.914	3.7

Stick Pattern

Name and formula

Reference code: 01-072-0469
Mineral name: Hematite
ICSD name: Iron Oxide
Empirical formula: Fe_2O_3
Chemical formula: Fe_2O_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3c
Space group number: 167
a (Å): 5.0380
b (Å): 5.0380
c (Å): 13.7720
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Calculated density (g/cm³): 5.26
Volume of cell (10⁶ pm³): 302.72
Z: 6.00
RIR: 3.24

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

Sample source: Specimen from Elba, Italy.
ICSD collection code: 015840

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Structure: Blake, R.L., Hessevick, R.E., Zoltai, T., Finger, L.W., *Am. Mineral.*, **51**, 123, (1966)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68552	24.128	31.2
2	1	0	4	2.70280	33.118	100.0
3	1	1	0	2.51900	35.612	70.0
4	0	0	6	2.29533	39.217	2.0
5	1	1	3	2.20838	40.829	19.1
6	2	0	2	2.07965	43.480	1.8
7	0	2	4	1.84276	49.419	34.3
8	1	1	6	1.69662	54.004	40.7
9	2	1	1	1.63738	56.127	0.5
10	0	1	8	1.60136	57.505	8.1
11	2	1	4	1.48728	62.386	25.3
12	3	0	0	1.45435	63.964	24.2
13	1	2	5	1.41488	65.971	0.2
14	2	0	8	1.35140	69.501	2.6
15	1	0	10	1.31333	71.821	9.2
16	1	1	9	1.30782	72.172	2.0
17	2	1	7	1.26383	75.106	0.2
18	2	2	0	1.25950	75.409	5.1
19	0	3	6	1.22851	77.661	1.8
20	2	2	3	1.21461	78.721	0.9
21	1	3	1	1.20544	79.438	0.1
22	1	2	8	1.19085	80.609	3.5
23	0	2	10	1.16455	82.822	4.2
24	0	0	12	1.14767	84.317	0.2
25	1	3	4	1.14163	84.867	5.9
26	2	2	6	1.10419	88.472	5.5

Stick Pattern