



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

**“NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ :  
EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES FÍSICAS Y SU  
POSIBLE APLICACIÓN EN SENSADO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA

**M. en .C.M. NAYELY TORRES GÓMEZ**

DIRIGIDA POR:

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

Dr. MIGUEL JOSÉ YACAMÁN

Dr. VICTOR VARELA GUERRERO



TOLUCA, MÉXICO; OCTUBRE 2017.



## RESUMEN

Se obtuvo un material híbrido a partir de estructuras unidimensionales (1D) de óxido de itrio dopado con varias concentraciones de europio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>), decoradas con magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y plata (Ag) nanoestructurada, utilizando un método de síntesis hidrotermal. Cada uno de los materiales se sintetizó por separado y se caracterizó por diferentes técnicas; espectroscopía Infrarroja (IR), espectroscopía Raman (Rm), espectroscopía de fluorescencia (PL), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) y magnetometría (Mg).

Una vez caracterizados los materiales por separado, se sintetizó y caracterizó el material híbrido. Los resultados muestran que se puede obtener barras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> decoradas con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag, las cuales presentan una mejora en la respuesta luminiscente al aplicar un campo magnético externo.



## ABSTRACT

A hybrid material was developed from one-dimensional structures (1D) of yttrium oxide doped with various concentrations of ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ), decorated with magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and nanostructured silver (Ag), using a hydrothermal synthesis method. Each of the materials was synthesized separately and characterized by different techniques; Infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy (Rm), Fluorescence spectroscopy (PL), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Dispersive energy X-ray spectroscopy (EDS), Transmission electron microscopy (TEM), Scanning transmission electron microscopy (STEM) and magnetometry (Mg).

Once the materials were characterized separately, the hybrid material was synthesized and characterized. The results show that bars of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  decorated with  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  nanoparticles can be obtained, this hybrid material present an improvement in the luminescent response when applying an external magnetic field.



## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología, implica la producción de una amplia gama de nanomateriales (NM), que incluyen los nano-objetos y las nanopartículas. Los nanomateriales tienen una dimensión inferior a 100nm, mientras los nano-objetos tienen dos dimensiones de menos de 100nm (por ejemplo, nanotubos de carbono) y las nanopartículas se definen como partículas con tres dimensiones de menos de 100nm. Estos materiales exhiben propiedades fisicoquímicas, distintas en comparación con materiales con mayores dimensiones a pesar de tener la misma composición química. <sup>[1]</sup>

La nanotecnología en las últimas décadas se ha desarrollado a pasos agigantados desde sus inicios hasta la fecha ha ganado cada vez más campos de investigación y aplicación. En sus inicios solo se dedicó a la síntesis y caracterización de nuevos materiales hasta llegar en los últimos años a diseñar y desarrollar materiales que presenten diferentes propiedades y tengan una aplicación en algún área tecnológica. Este es el propósito de los materiales multifuncionales, donde se busca la combinación de diferentes propiedades que acopladas puedan presentar una mejora en sus características.

Dos de las propiedades que más ha llamado la atención a nivel nanométrico son las magnéticas y ópticas, ya que la mayoría de los estudios están dirigidos hacia el área de la biotecnología, <sup>[5b]</sup> pretendiendo aprovecharlas para hacer más eficientes los estudios y tratamientos médicos, principalmente. Aunque no se cierra la posibilidad de aplicarlos en otros áreas de la ciencia y la tecnología.

Uno de los materiales que ha sido estudiado por sus excelentes propiedades ópticas a nivel nanoestructurado es la plata, que dependiendo de su morfología y los grupos funcionales que se utilizan para estabilizar su superficie, presenta respuestas plasmónicas diferentes.

Los magnéticos son otros de los materiales que se están utilizando a nivel nanoestructurado; dentro de estos materiales nanoestructurados se puede hacer mención de la magnetita que dependiendo de



su morfología y tamaño presentan diferentes comportamientos magnéticos que pueden ser manipulados con un campo magnético externo de acuerdo a la aplicación que se desee.

Las nanoestructuras luminiscentes como el óxido de itrio dopado con tierras raras ha sido ampliamente estudiado y utilizado en diferentes áreas desde la ciencia de los materiales hasta la medicina, ya que dependiendo del material dopante presentan diferentes respuestas en el espectro visible. Uno de los materiales que más se ha utilizado como dopante es el europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) que al ser excitado con luz UV emite en el espectro visible.

Este trabajo de investigación describe la síntesis mediante un método hidrotermal y la caracterización química y estructural de un material híbrido conformado por magnetita, plata y óxido de itrio dopado con  $\text{Eu}^{3+}$ , y la evaluación de su respuesta luminiscente y magnética.

El trabajo está estructurado de la siguiente manera:

- ✎ Capítulo 1: se hace una reseña de los conceptos y los fundamentos en los que se basó el planteamiento del problema.
- ✎ Capítulo 2: se presentan los objetivos e hipótesis, así como una descripción del método de síntesis y los equipos utilizados en las técnicas de caracterización.
- ✎ Capítulo 3: se discuten los resultados más relevantes obtenidos en la investigación divididos en 3 subcapítulos  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .
- ✎ Capítulo 4: se muestran las conclusiones a las que se llegó con la investigación y las perspectivas futuras



## ÍNDICE

Agradecimientos.....	2
Resumen .....	3
Abstract .....	4
INTRODUCCIÓN .....	5
ÍNDICE.....	7
Capítulo 1: Antecedentes .....	14
1.1 Clasificación de Nanoestructuras.....	14
1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras.....	17
1.2.1 Método de síntesis hidrotérmal .....	18
1.3 Propiedades de nanopartículas .....	21
1.3.1 Propiedades magnéticas.....	21
1.3.2 Propiedades ópticas .....	27
1.4 Magnetita.....	33
1.5 Plata .....	35
1.6 Óxido de itrio.....	37
1.7 Europio (Eu <sup>3+</sup> ).....	38
1.8 Materiales híbridos con respuesta óptica y magnética .....	39
1.9 Referencias del capítulo.....	42
CAPÍTULO 2: Sección Experimental .....	47
2.1 Hipótesis.....	47
2.2 Objetivo general.....	47
2.3 Objetivos específicos.....	47
2.4 Metodología experimental .....	48
2.5 Caracterización.....	51
Capítulo 3: Resultados.....	55



3.1	Nanoestructuras de magnetita .....	55
3.1.1	Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	56
3.1.2	Espectroscopía Raman (Rm).....	59
3.1.3	Difracción de Rayos X de polvos (DRX).....	62
3.1.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) .....	64
3.1.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	67
3.1.6	Magnetometría (Mg) .....	70
3.2	Microestructuras de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .....	72
3.2.1	Espectroscopía de Infrarrojo (IR).....	73
3.2.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	74
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) .....	79
3.2.4	Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) .....	83
3.3	Nanoestructuras híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .....	86
3.3.1	Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	87
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) .....	89
3.3.3	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	91
3.3.4	Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) .....	95
3.4	Referencias del capítulo.....	99
	Capítulo 4: Conclusiones .....	107
	Apendice 1: Esquemas de síntesis.....	110



## Índice de tablas y figuras

Tabla 1. Comparación de varios métodos de síntesis química de nanopartículas. <sup>[9]</sup> .....	21
Tabla 2. Métodos de síntesis de nanoestructuras de magnetita <sup>[28]</sup> .....	34
Tabla 3 Frecuencias Raman de la magnetita, reportadas en la literatura.....	60
Tabla 4 Datos del análisis EDS de la nanopartículas de magnetita. ....	66
Tabla 5. Picos indexados de la muestra de Y(OH) <sub>3</sub> . ....	75
Tabla 6. Picos indexados de la muestra de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
Tabla 7 Datos del análisis EDS de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> con los 4 porcentajes de dopante .....	82
Tabla 8. Picos indexados del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	88
Tabla 9. Datos del EDS del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	90
Tabla 10. Planos indexados de SAED de la micrografía de la figura 55(a) del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> . .....	94
Figura 1. Escala de longitud logarítmica que muestra el tamaño de nanomateriales comparados con componentes biológicos y definición de tamaños "nano" y "micro". <sup>[2]</sup> .....	14
Figura 2. Clasificación de nanoestructuras por sus dimensiones. <sup>[5]</sup> .....	16
Figura 3. Representación gráfica de las rutas de preparación de nanopartículas. <sup>[8]</sup> .....	18
Figura 4. Áreas donde se puede aplicar la tecnología hidrotermal. <sup>[9]</sup> .....	20
Figura 5. Dipolos magnéticos. ....	22
Figura 6. Parámetros que describen la magnetización de materiales magnéticos; M <sub>s</sub> : magnetización de saturación, M <sub>r</sub> : magnetización remante, H <sub>c</sub> : campo coercitivo. <sup>[11]</sup> .....	23
Figura 7. Diferentes tipos de comportamiento magnético. ....	24
Figura 8. Momentos magnéticos sin o con campo magnético externo. ....	25
Figura 9. Alineación de dipolos magnéticos en presencia de un campo externo. (a) Ferromagnético, (b) anti- ferromagnético, (c) ferrimagnetismo. ....	26
Figura 10. Nanopartículas en solución coloidal. (a) Nanopartículas de oro, (b) nanopartículas de plata. ....	28
Figura 11. Plasmón superficial (efecto físico). <sup>[18]</sup> .....	29
Figura 12. Nanopartículas de plata en disolución con diferentes morfologías y espectros de UV-Vis donde se observan sus plasmones correspondientes. <sup>[24]</sup> .....	30
Figura 13. Esquema del proceso de luminiscencia.....	31





Figura 14. Imagen de fotoluminiscencia de la solución de puntos cuánticos núcleo-coraza de InP/ZnS bajo una lámpara de UV. Estas muestras tienen emisión en longitudes de onda que van del rojo al azul, con un rendimiento cuántico elevado (~60%) en hexano. <sup>[15]</sup> .....	32
Figura 15. Celda unitaria de la magnetita. En verde Fe <sup>2+</sup> , café Fe <sup>3+</sup> y gris oxígeno. <sup>[26]</sup> .....	34
Figura 16. Celda unitaria de la plata. <sup>[34]</sup> .....	35
Figura 17 Mecanismo de luminiscencia del Eu <sup>3+</sup> y su espectro de emisión. <sup>[44]</sup> .....	39
Figura 18 Esquema de relación entre las estructuras híbridas. <sup>[49]</sup> .....	40
Figura 19 Estructuras optomagnéticas. (a) Fase magnética y óptica homogénea, (b) Estructuras multicapas, (c) Centros magnéticos-luminiscentes, (d) Cápsulas huecas, (e) Centros magnéticos, (f) Centros magnéticos, capa luminiscente, (g) Centro magnético y capa colorante, (h) Miscelas y emulsión de lípidos, (i) Matriz y capa magnética-luminiscente, (j) Heterodímeros, (k) Centro luminiscente y capa magnética. <sup>[50]</sup> .....	41
Figura 20. Fotografías de nanopartículas de magnetita. (A) Polvo negro en el fondo de la autoclave. (B) Polvo negro dispersado en agua. (C) Polvo negro atraído por un imán. ....	56
Figura 21. Espectros representativos de diferentes óxidos e hidróxidos de hierro. <sup>[40]</sup> .....	57
Figura 22. Espectros de IR de las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 160°C. ....	58
Figura 23. Espectro teórico de la magnetita, con asignaciones de simetría. <sup>[42]</sup> .....	60
Figura 24. Espectro Raman de la hematita. <sup>[40]</sup> .....	61
Figura 25. Espectros Raman de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes temperaturas. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 160°C. ....	62
Figura 26. Difractogramas de rayos X de la magnetita y maghemita. <sup>[40]</sup> .....	63
Figura 27. Difractogramas de rayos X, de las nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas. (a) 120°C, (b) 140°C y (c) 160°C. ....	64
Figura 28. Micrografías de FESEM de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C. ....	65
Figura 29. Micrografías de FESEM de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 140°C. ....	65
Figura 30. Micrografías de FESEM de nanopartículas de magnetita sintetizadas a 160°C. ....	66
Figura 31. Espectro de EDS de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C. ....	67
Figura 32. Micrografías de TEM (a, b y c), micrografías de HRTEM (d, e y f) y patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) (g, h e i) de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes temperaturas. ....	68
Figura 33. Esquema de posible crecimiento de nanoestructuras de magnetita. ....	70
Figura 34. Curvas de magnetización a temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita. (a) 120°C, (b) 140°C y (c) 160°C. ....	71
Figura 35. Fotografía de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> en polvo. ....	73

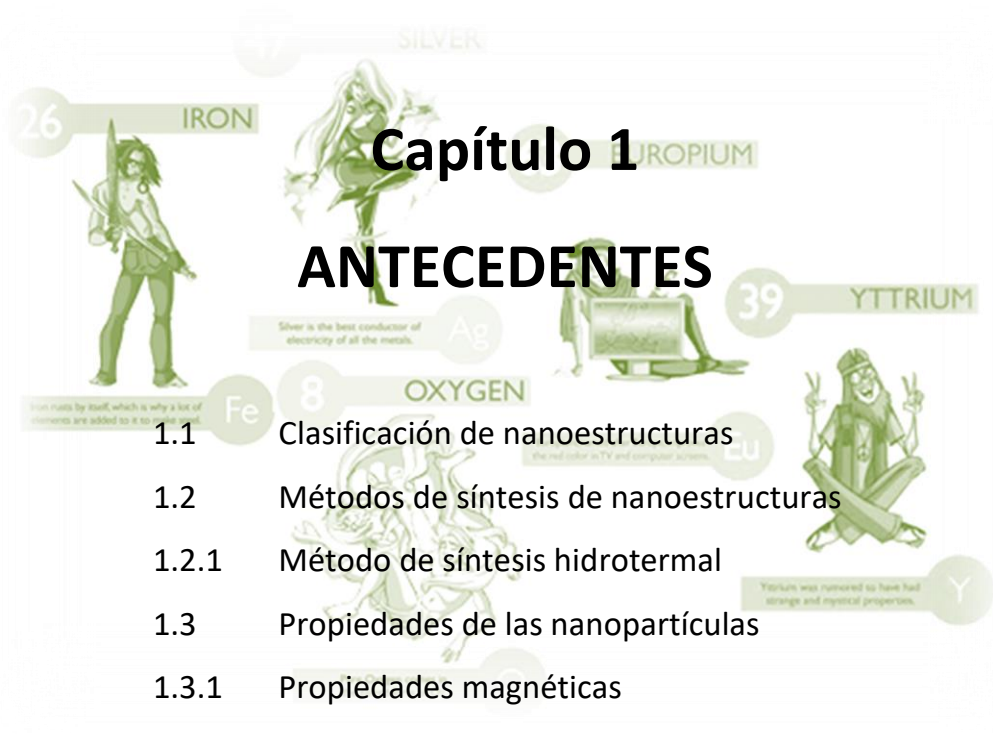


Figura 36. Espectros IR de 3500 a 500 cm <sup>-1</sup> de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> con diferentes concentraciones de dopante de Eu <sup>3+</sup> . .	74
Figura 37. Difractograma de rayos X, de los polvos de Y(OH) <sub>3</sub> .....	75
Figura 38. Difractograma de rayos X, de los polvos de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	76
Figura 39. Difractogramas de rayos X, de los polvos del Y(OH) <sub>3</sub> y Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	77
Figura 40. Difractogramas de rayos X, de los polvos del óxido de itrio dopado con las diferentes concentraciones de ión Eu <sup>3+</sup> . (★) Plano (222), (✱) plano (321). .....	78
Figura 41. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del Y(OH) <sub>3</sub> .....	79
Figura 42. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
Figura 43. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con diferentes concentraciones de Eu <sup>3+</sup> . (a) 5%, (b) 3%, (c) 1% y (d) 0.5% .....	80
Figura 44. Micrografía de SEM con detector de electrones secundarios del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con 3% de Eu <sup>3+</sup> . Esquema representativo de la morfología de la partícula. ....	81
Figura 45. Espectro EDS del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con 3% de Eu <sup>3+</sup> .....	82
Figura 46. Mapeo EDS del Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con 3% de Eu <sup>3+</sup> .....	83
Figura 47. Fotografía de los polvos de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> con diferentes concentraciones de dopante, excitado con una longitud de onda de 254nm. ....	84
Figura 48. Espectros de emisión de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> excitados con λ=254nm.....	85
Figura 49. Fotografía del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	87
Figura 50. Difractograma de rayos X de polvos, del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	88
Figura 51. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios, del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	89
Figura 52. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios, del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	90
Figura 53. (a) Micrografía de STEM-ADF del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> . (b) Micrografía de TEM del decorado Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag. ....	92
Figura 54. Micrografías de TEM del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	93
Figura 55. Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED), del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> . ....	94
Figura 56. (a) Micrografía de STEM-ADF y (c) Espectro de EDS line scan, del material híbrido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> . ....	95
Figura 57. Fotografía de la configuración del equipo de micro-fotoluminiscencia.....	96
Figura 58. Espectros de emisión del material Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Ag-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente. En un rango de 520 a 700nm. ....	97



Figura 59. Espectros de emisión del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente, de 606 a 620 nm..... 98

Figura 60. Espectros de emisión del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente. De 540 a 580 nm. .... 99



# Capítulo 1

## ANTECEDENTES

- 1.1 Clasificación de nanoestructuras
- 1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras
  - 1.2.1 Método de síntesis hidrotérmal
- 1.3 Propiedades de las nanopartículas
  - 1.3.1 Propiedades magnéticas
  - 1.3.2 Propiedades ópticas
    - 1.3.2.1 Plasmón de resonancia superficial
    - 1.3.2.2 Luminiscencia
- 1.4 Magnetita
- 1.5 Plata
- 1.6 Óxido de Itrio
- 1.7 Europio ( $\text{Eu}^{3+}$ )
- 1.8 Materiales híbridos
- 1.9 Referencias del capítulo

## CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

### 1.1 Clasificación de Nanoestructuras

El prefijo "nano", derivado del griego "nanos", que significa "Enano", se está volviendo cada vez más común en literatura científica. Aunque la idea de la Nanotecnología, es producir objetos a nanoescala y manipularlos a escala nanométrica; el nacimiento del concepto suele estar asociado a un discurso pronunciado por Feynman en la reunión de diciembre de American Physical Society. [1]

El nanómetro es una unidad métrica de longitud, y denota una mil millonésima parte de un metro o  $10^{-9}$  m. Popularmente, nano es también utilizado como adjetivo para describir objetos, sistemas o fenómenos. Los nanomateriales son materiales que tienen componentes estructurales menores a 100nm al menos en una dimensión (figura 1). [2]

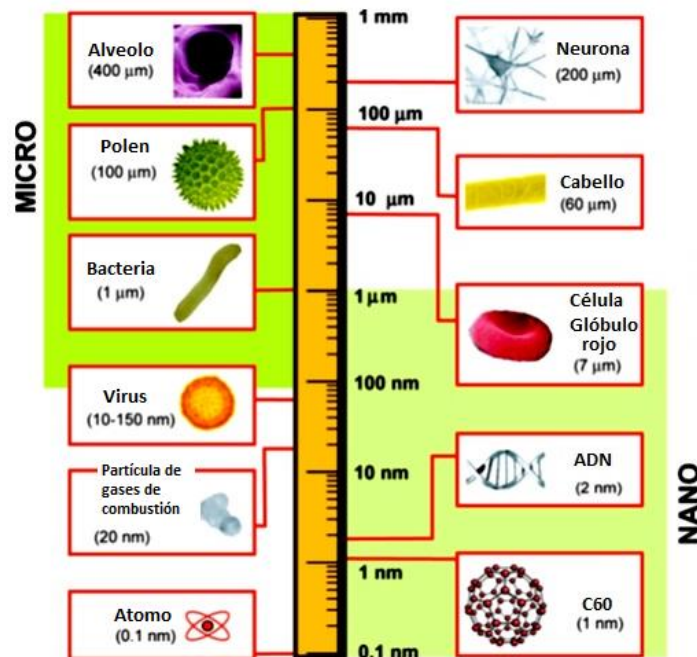


Figura 1. Escala de longitud logarítmica que muestra el tamaño de nanomateriales comparados con componentes biológicos y definición de tamaños "nano" y "micro". [2]



La clasificación de las nanoestructuras generalmente se basa en su dimensión, morfología y composición, ya que son estas características las que definirán sus propiedades.

Las nanopartículas esféricas o esferoidales, han sido típicamente estudiadas para evaluar el efecto del tamaño y distribución de tamaños sobre su respuesta óptica o magnética. Sin embargo el otro factor que influye directamente en el comportamiento de las partículas con dimensiones nanométricas es la forma. Comprender la relación que tiene la morfología de las nanopartículas sobre las propiedades físico-químicas es un paso fundamental hacia el diseño, fabricación y montaje de materiales y dispositivos con un comportamiento predecible.

En los últimos años, se ha tenido un avance notable en la capacidad de fabricar nanopartículas de forma controlada, por ejemplo, varillas, alambres, y nanopartículas con formas ramificadas, especialmente en solución. [3] Nanopartículas inorgánicas de formas controladas se encuentran entre los candidatos más prometedores como bloques de construcción para ensamblar dispositivos nanoestructurados, debido a que sus propiedades físicas pueden ser modificadas considerablemente debido a que su geometría abre muchas oportunidades para su montaje en superestructuras organizadas. [4]

La morfología de las partículas influye en el ensamble de estructuras a través de su geometría y su interacción superficial; en las nanopartículas metálicas afecta su actividad catalítica; en nanopartículas anisotrópicas se observan diferentes superficies cristalinas, así como rugosidades, bordes y defectos. Dado que cada plano cristalográfico proporciona diferentes arreglos atómicos, la geometría de las partículas puede afectar notablemente las propiedades físicas y químicas de una nanopartícula. En resumen, el control de la morfología proporciona un medio para ajustar las propiedades de los nanomateriales y su posible aplicación.

De acuerdo a sus dimensiones, las nanopartículas se clasifican de la siguiente manera (figura 2): [5]

- ✧ 0D (cero dimensiones): es aquella en la que todas las características lineales dimensionales tienen el mismo orden de magnitud (no más de 100nm). Ejemplo: nanopartículas esféricas.
- ✧ 1D (una dimensión): en estos sistemas una dimensión supera por un orden de magnitud a las otras dos dimensiones, que están en la escala nanométrica. Ejemplo: nanobarras.
- ✧ 2D (dos dimensiones): dos de las dimensiones son un orden de magnitud mayor que la tercera que se encuentra en la escala nanométrica. Ejemplo: nanodiscos.

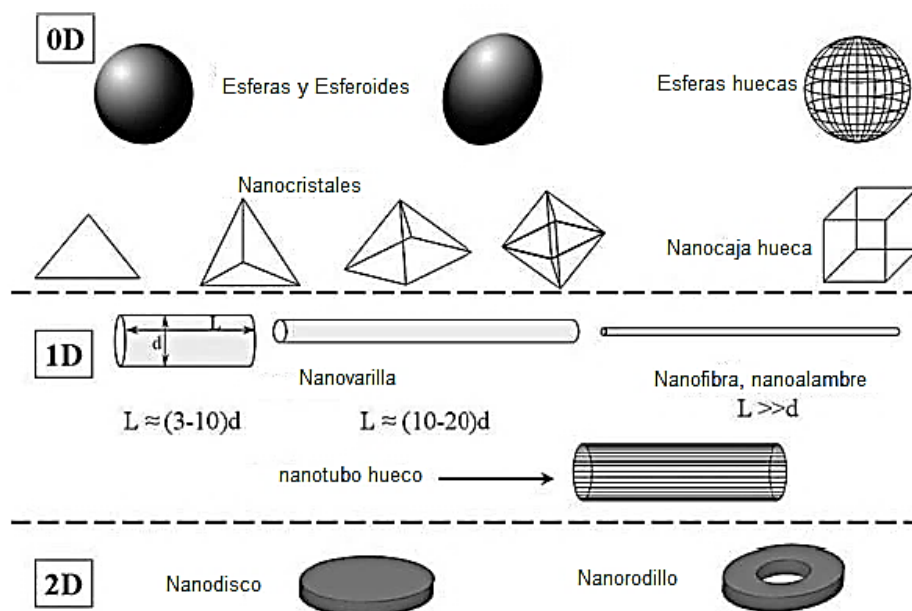


Figura 2. Clasificación de nanoestructuras por sus dimensiones. [5]

Un sistema en el que el movimiento de los electrones u otras partículas está restringida en una o más dimensiones, debido a un perfil de potencial, se conoce generalmente como un sistema de "baja dimensión" y muestra los efectos de confinamiento cuántico. [6]



En la actualidad se están aprovechando las propiedades anisotrópicas que presentan las estructuras en 1D, tal es el caso de las nanofibras. El término nanofibra se refiere a todos los nano-objetos que tienen sus dos dimensiones características ( $L_x$ ,  $L_y$ ) en la nanoescala, por lo general  $L_x$  y  $L_y$  están en la misma escala dimensional, mientras que  $L_z$  es mucho mayor ( $L_z \gg L_x, L_y$ ;  $L_x \sim L_y$ ).<sup>[7]</sup> La relación  $L_x:L_y$  no debe exceder 3:1; por otro lado las relaciones 2:1 se consideran nanocintas (nanoribbons o nanobelts en inglés). Dentro de la familia de nanofibras se incluyen:<sup>[7]</sup>

- a. Nanotubos (nanotubes): se consideran como nanobarras huecas. Ejemplo: nanotubos de carbono.
- b. Nanoalambres (nanowires): estructura cuasi-unidimensional anisotrópica, en las que el ancho y espesor son más pequeñas que la longitud, y se caracterizan por ser flexibles.
- c. Nanocilincros (nanowhiskers): cristal filamentosos con un diámetro de sección transversal de 1 a 100nm y una longitud mayor de 100nm.
- d. Nanobarras (nanorods): Estructuras unidimensionales, que se caracterizan por ser rígidas.

## 1.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras

Existen generalmente dos rutas para la preparación de nanopartículas (figura 3):

- ∞ *Top-down*, se parte de un material macro o micro hasta llegar a las nanopartículas; permite la preparación de partículas de tamaño relativamente grande y con control poco eficiente en cuanto a morfología.
- ∞ *Bottom-up*: se parte de átomos hasta llegar a la nanopartícula, permite obtener partículas con tamaños, formas y estructuras, controladas. Estos métodos utilizan átomos que se agregan en solución o en fase gaseosa para formar partículas de tamaño definido, bajo las condiciones experimentales apropiadas.



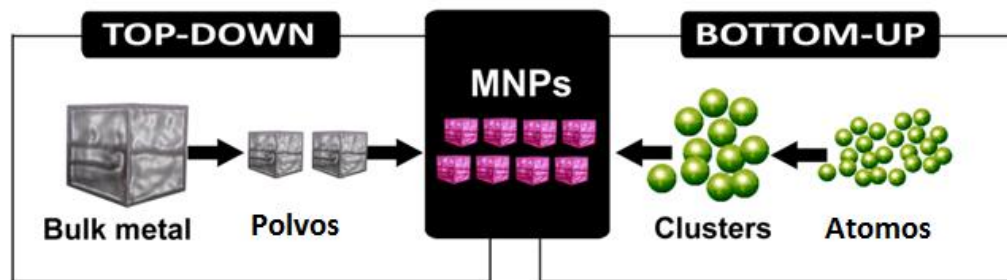


Figura 3. Representación gráfica de las rutas de preparación de nanopartículas. [8]

Con la ruta de preparación *bottom-up* se pueden controlar las propiedades y características deseadas en el producto final. Para lo cual existen métodos de síntesis físicos, químicos y biológicos. [6]

Métodos físicos: dentro de los métodos físicos se encuentran la formación de nanopartículas a través: de evaporación, dispersión de átomos metálicos solvatados, pulverización con plasma y condensación en gas inerte, ablación láser en fase líquida y gaseosa. [6]

Métodos químicos: tienen su fundamento en la síntesis química. Los métodos químicos más utilizados son: micro-emulsión, reducción química de sales metálicas, electroquímico, poliol, sol-gel e hidrotermal. [6]

Métodos biológicos: se basa principalmente en una reacción óxido-reducción y se utilizan microorganismos, plantas u hongos, para llevar a cabo la síntesis de nanopartículas. [6]

### 1.2.1 Método de síntesis hidrotermal

El término hidrotermal de manera general se refiere a cualquier reacción heterogénea en presencia de un disolvente en condiciones de alta presión y temperatura para disolver o cristalizar materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. [9]



La mayoría de los autores mencionan que para llevar a cabo una síntesis hidrotérmal se debe considerar la temperatura por encima de los  $100^\circ\text{C}$  y la presión mayor a 1atm. En publicaciones recientes se reportan condiciones más suaves, por lo que se puede definir a un método de síntesis hidrotérmal como *“cualquier reacción heterogénea en presencia de un disolvente (acuoso o no) en un sistema cerrado a temperatura de reacción por encima de la ambiente y una presión mayor a 1 atm”*.

[9]

En el área de la química se utiliza un término más amplio “solvotérmal”, que significa cualquier reacción química en presencia de un disolvente en condiciones supercríticas o casi supercríticas. El objetivo de usar diferentes disolventes es modificar las condiciones de presión y temperatura del sistema. [9]

Considerando las condiciones de este método de síntesis se pueden obtener los siguientes productos:

[9]

- ∞ Síntesis de nuevas fases o estabilización de nuevos complejos.
- ∞ Crecimientos cristalinos de varios compuestos inorgánicos.
- ∞ Preparación de materiales nanoestructurados y monocristales con tamaño y morfología bien definidos, para aplicaciones específicas.

Las áreas donde se puede aplicar este método de síntesis es muy amplio, como se puede observar en la figura 4.

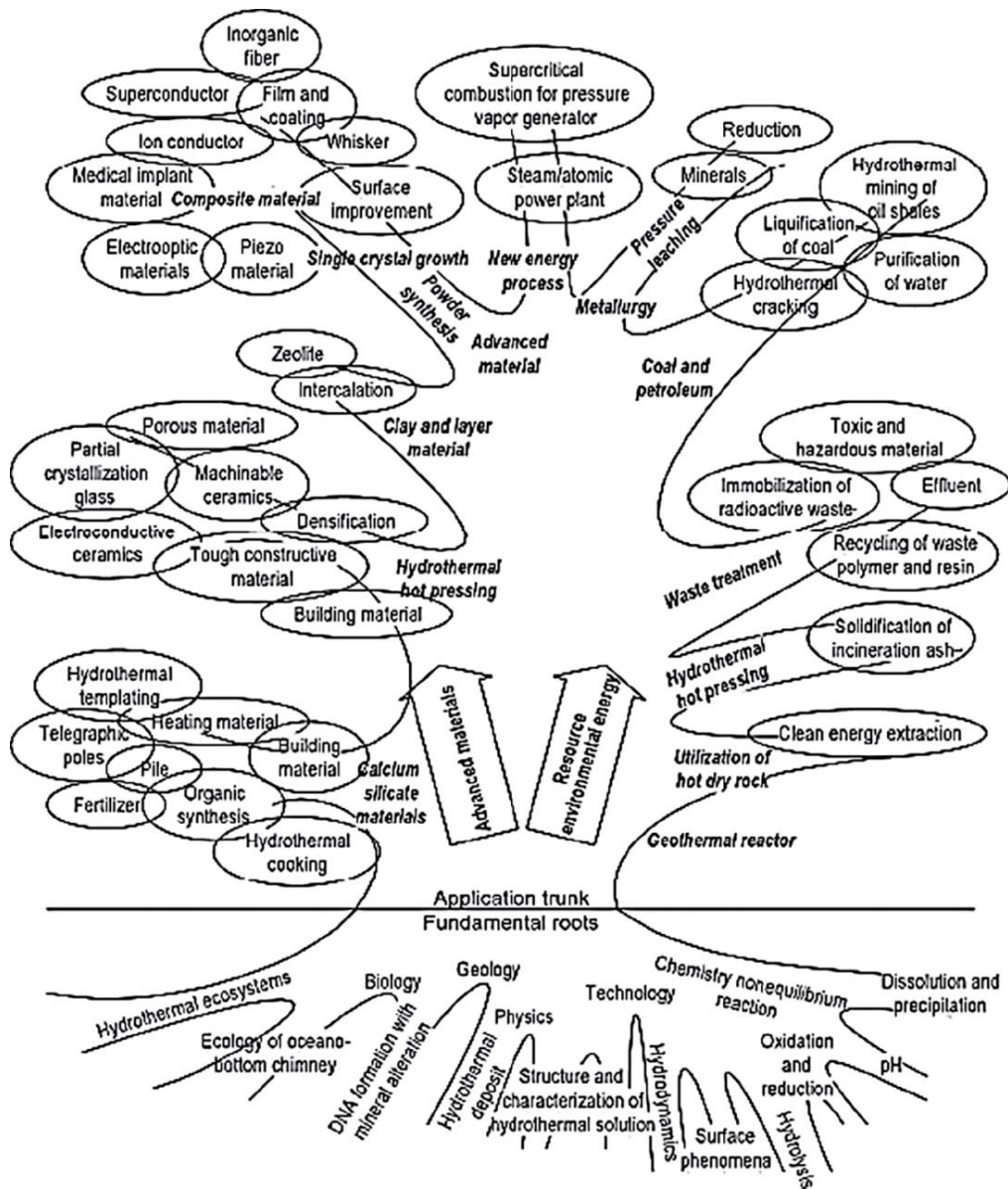


Figura 4. Áreas donde se puede aplicar la tecnología hidrotermal. [9]

En la tabla 1 se hace un comparativo de varios métodos de síntesis donde podemos concluir que el hidrotermal es el más eficaz para sintetizar nanocristales, ya que este método explota la solubilidad de algunas sustancias inorgánicas a ciertas temperaturas y altas presiones, para posteriormente propiciar la cristalización de los materiales disueltos en el fluido. Siendo la temperatura, presión y el tiempo de reacción los tres principales parámetros físicos a controlar o manipular para mantener una buena nucleación y distribución de las partículas. [9]



Tabla 1. Comparación de varios métodos de síntesis química de nanopartículas. <sup>[9]</sup>

Parámetro	Descomposición	Co - precipitación	Sol-gel	Micro- emulsión	Hidrotermal
Costo	Bajo a moderado	Moderado	Alto	Alto	<i>Moderado</i>
Control de la composición	Pobre	Bueno	Excelente	Excelente	<i>Bueno a excelente</i>
Control de la morfología	Pobre	Moderado	Moderado	Moderado	<i>Alto</i>
Reactividad del soluto	Pobre	Bueno	Bueno	Bueno	<i>Bueno</i>
Pureza (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Etapas de calcinación	Si	Si	Si	Si	<i>No</i>
Etapas de molienda	Si	Si	Si	Si	<i>No</i>

### 1.3 Propiedades de nanopartículas

Algunos fenómenos físicos de los materiales son cada vez más pronunciados conforme el tamaño del sistema decrece. El incremento de área superficial lleva al aumento de dominio en el comportamiento de los átomos en la superficie de la partícula, por lo que las propiedades son alteradas. Algunas de las propiedades que dependen del tamaño de las partículas son las magnéticas y las ópticas.

#### 1.3.1 Propiedades magnéticas

Existen muchos reportes en la literatura de estudios de las propiedades magnéticas en materiales nanoestructurados debido a que el magnetismo y la anisotropía magnética de las nanopartículas pueden ser mayores que las del mismo material a nivel macroscópico.

Uno de los comportamientos más característicos y de gran interés de las nanopartículas menores a 20nm es el superparamagnetismo, esto es que la magnetización puede variar de dirección bajo la influencia de la temperatura; los momentos magnéticos son fuertemente afectados por las fluctuaciones térmicas y básicamente un material ferromagnético o ferrimagnético puede comportarse como un sistema superparamagnético; cuando se logra este estado, las nanopartículas magnéticas entran en un proceso de relajación, en el cual la dirección de magnetización del sistema fluctúa en lugar de mantenerse en una sola dirección. Por lo tanto, un campo magnético externo es capaz de magnetizar las nanopartículas, de manera similar a un paramagneto. [10, 13, 14]

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas son determinadas por muchos factores, como son la composición química, el tipo y grado de defectos en la estructura cristalina, el tamaño y forma de la partícula, la interacción de la partícula con el medio, etc. Considerando lo anterior al modificar el tamaño, forma y composición de las partículas se puede controlar hasta cierto grado las características magnéticas del material. [10]

El magnetismo se origina a partir de los dipolos magnéticos asociados al espín del electrón y al momento del orbital (figura 5). Cada uno de estos dipolos magnéticos se puede acoplar con los vecinos en la red cristalina mediante una interacción que conduce a una alineación colectiva que hace que podamos medir el efecto magnético macroscópico.

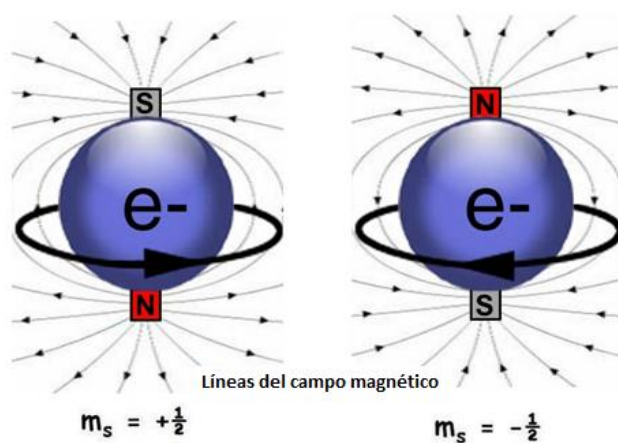


Figura 5. Dipolos magnéticos.

Como se muestra en la figura 6, tres parámetros principales pueden describir la fuerza magnética y la magnetización del material: <sup>[10-14]</sup>

- ⌘ El campo coercitivo,  $H_c$ , es el campo externo necesario para reducir la magnetización a cero.  $H_c$  está estrictamente relacionada a la barrera de energía anisotrópica que se debe superar para invertir la dirección de los dipolos magnéticos del material.
- ⌘ La magnetización de saturación,  $M_s$ , es el valor máximo de la magnetización que el material puede alcanzar con el aumento de campo.
- ⌘ La magnetización remanente,  $M_r$ , indica la magnetización residual de un material, al retirarle el campo magnético externo.

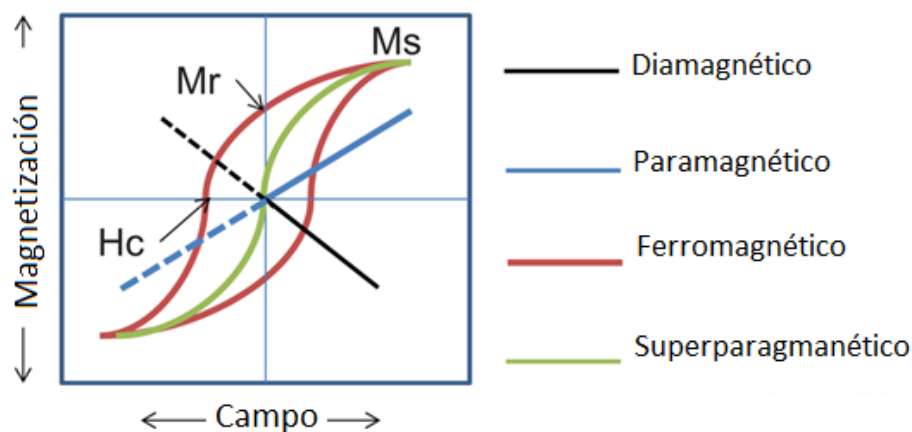


Figura 6. Parámetros que describen la magnetización de materiales magnéticos;  $M_s$ : magnetización de saturación,  $M_r$ : magnetización remanente,  $H_c$ : campo coercitivo. <sup>[11]</sup>

Estos tres parámetros pueden ser fácilmente identificados en el bucle de histéresis producida en la magnetización dependiente de la medición del campo. Dependiendo de la respuesta magnética observada, podemos clasificar los materiales magnéticos como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos, anti-ferromagnéticos y superparamagnéticos (figura 7). <sup>[11]</sup>

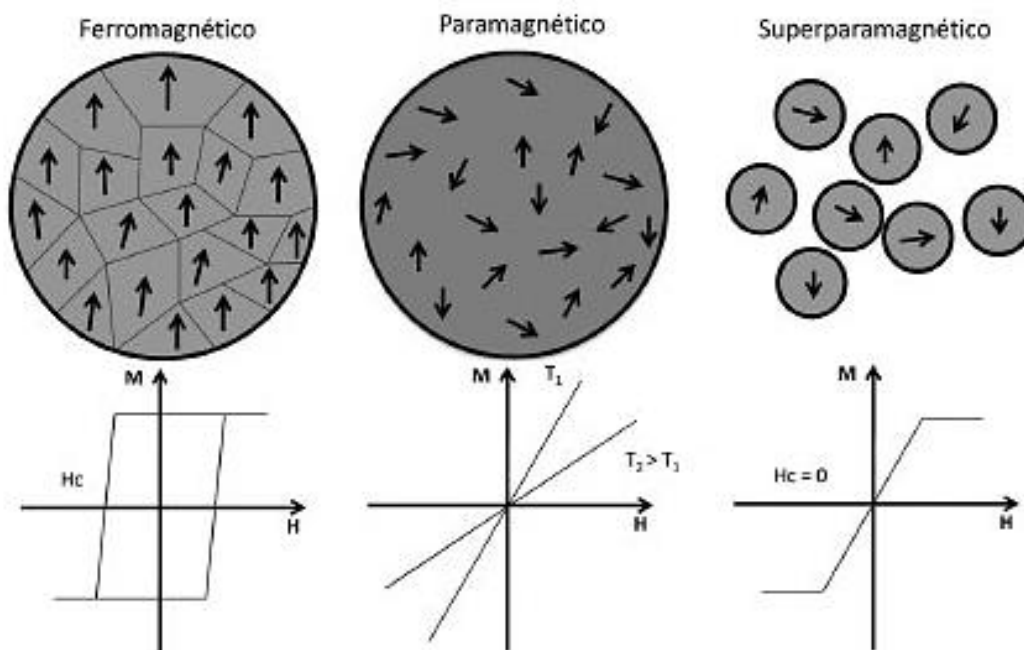


Figura 7. Diferentes tipos de comportamiento magnético.

El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo, no es permanente y persiste sólo mientras el campo externo está presente, crea un campo magnético opuesto al campo magnético aplicado, causa un efecto de repulsión. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y en una dirección opuesta a la del campo aplicado. <sup>[10, 11]</sup>

En algunos materiales sólidos, cada átomo posee un momento magnético dipolar permanente en virtud de tener un espín impar de los electrones y/o de los momentos magnéticos orbitales. En ausencia de un campo magnético aplicado, las orientaciones de estos momentos magnéticos atómicos son al azar, de tal manera que no posee una magnetización permanente (figura 8). Estos dipolos atómicos son libres para girar y se produce paramagnetismo cuando, mediante rotación, se alinean de forma preferente con un campo externo (figura 7). Tanto los materiales diamagnéticos como los paramagnéticos son considerados materiales no magnéticos debido a que sólo presentan magnetización en presencia de un campo externo <sup>[10,11]</sup>

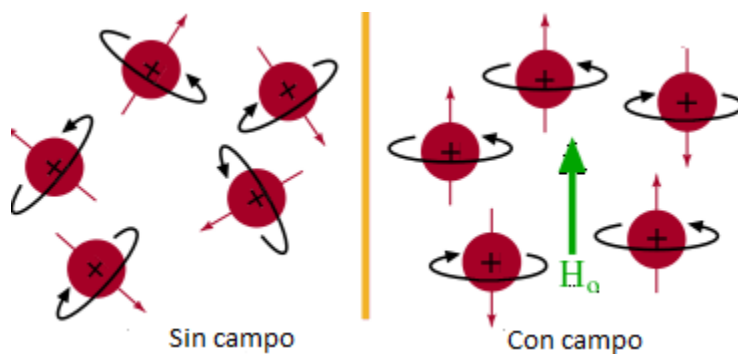


Figura 8. Momentos magnéticos sin o con campo magnético externo.

El superparamagnetismo (figura 7), describe el comportamiento magnético de un material en que todos los espines siempre son colineales entre sí, pero su energía de anisotropía es demasiado baja para mantenerlos alineados a lo largo de una dirección magneto-cristalina (eje de fácil magnetización); como consecuencia de ello presenta una fluctuación constante y colectiva en sus espines, lo que significa que siempre están alineados uno paralelo al otro, pero que colectivamente se mueven de manera aleatoria. Sólo cuando se aplica un campo magnético externo a lo largo de una cierta dirección, los espines se alinean a lo largo de la misma dirección. Sin embargo, el superparamagnetismo es una propiedad dependiente del tiempo, debido a que depende en gran medida del tiempo de relajación del material. [10-14]

Cuando los espines alineados se bloquean a lo largo de una cierta dirección y no puede fluctuar como en el caso del superparamagnetismo, incluso en la ausencia de un campo magnético externo; dependiendo de la naturaleza del intercambio, se observan diferentes comportamientos. Si los espines se alinean paralelos, se observa una mejor respuesta, a éste fenómeno se le conoce como ferromagnetismo (figura 7). Los ferromagnetos muestran valores de susceptibilidad grandes y positivos que van de  $10^3$  a  $10^4$ . [10-14]

En contraste con el ferromagnetismo, los dipolos magnéticos se pueden alinear de manera antiparalela en la red, lo que significa que se anulan entre sí. Este tipo de intercambio magnético puede conducir a dos situaciones diferentes: antiferromagnetismo, cuando los dipolos magnéticos o espines que interactúan presentan el mismo valor y por lo tanto el material exhibe una magnetización



neta cero; y ferrimagnetismo, cuando los espines acoplados muestran valores diferentes y en este caso el dipolo magnético neto difiere de cero, incluso en ausencia de un campo magnético externo <sup>[10-14]</sup> (figura 9).

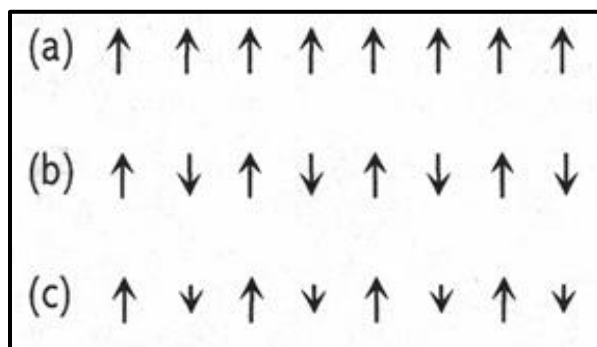


Figura 9. Alineación de dipolos magnéticos en presencia de un campo externo. (a) Ferromagnético, (b) anti-ferromagnético, (c) ferrimagnetismo.

La alineación de los diferentes dipolos magnéticos en un material superparamagnético, ferromagnético o ferrimagnético crea un campo magnético en el espacio que está asociado a un valor de energía. Esta energía se puede minimizar mediante la creación de dominios en las caras opuestas de material. La energía magnetostática debida a la alineación de los dipolos aumenta proporcionalmente con el volumen de la partícula, mientras que la energía en la pared del dominio aumenta proporcionalmente a la superficie de los dominios. Cuando las dimensiones de la partícula magnética decrece se acerca a su radio crítico, y puede ser energéticamente más favorable para la partícula formar un solo dominio en lugar de mantener su carácter de multidominio. <sup>[10, 11]</sup>

Por lo tanto, la morfología puede ser un factor clave para el uso de partículas magnéticas nanoestructuradas, con un mejor desempeño en diversos campos, tales como el almacenamiento de información y la biomedicina. Sin embargo, ya que muchos factores influyen en el comportamiento magnético final de las nanoestructuras, se debe hacer un estudio profundo de todas las variables que intervienen en las síntesis de estos materiales. <sup>[12-14]</sup>



### 1.3.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los nanomateriales dependen del tamaño, morfología, composición, así como del dopaje, su interacción con el entorno y/o con otras nanoestructuras. Un ejemplo puede ser el que se observa cuando se utilizan nanopartículas semiconductoras, en donde un cambio en la absorción de los espectros de luminiscencia depende el tamaño de la nanopartículas; por lo que el tamaño es un parámetro crítico que afecta las propiedades ópticas, en semiconductores nanoestructurados. <sup>[15]</sup>

Otro ejemplo se puede observar en las nanoestructuras metálicas con la influencia que tiene la forma; en el caso del oro se puede observar que absorbe en diferentes zonas del espectro visible que va desde el azul al rojo dependiendo de la morfología que presente. <sup>[15]</sup>

Considerando la anterior, si se desea desarrollar un material que presente una buena respuesta óptica es importante considerar todos los parámetros que la pueden afectar de manera positiva o al contrario.

#### 1.3.2.1 Plasmón de resonancia superficial

Las nanoestructuras metálicas tienen una fuerte absorción de la luz y la dispersión en la región del visible (figura 10). Los metales se caracterizan por la presencia de electrones libres, que pueden ser promovidos a niveles de energía vacíos, a través de la absorción de fotones de baja energía.

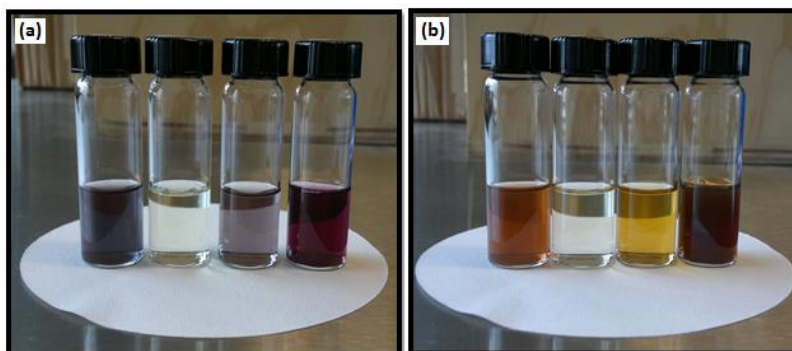


Figura 10. Nanopartículas en solución coloidal. (a) Nanopartículas de oro, (b) nanopartículas de plata.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas en la región visible son dominadas por la resonancia de plasmón superficial.

Un haz incidente en la superficie de la nanopartículas, puede provocar oscilaciones colectivas de los electrones libres de una nanopartícula metálica y cuando la frecuencia de la entrada de la radiación coincide con la frecuencia de una oscilación intrínseca de electrones, la energía de la radiación entrante es fuertemente absorbida, es decir, se produce resonancia. Esta energía se transforma en calor y en luz. Estas oscilaciones colectivas causan un desplazamiento de los electrones de los núcleos, lo que ocasiona una distribución de las cargas superficiales (figura 11). Cada tipo de distribución de carga de la superficie se caracteriza por un modo de oscilación, también denominado como plasmón de resonancia superficial (SPR, por sus siglas en inglés). Hay varios factores que influyen en los tipos posibles de plasmón en nanoestructuras y las frecuencias de resonancia en la que se observan. <sup>[16-17]</sup>

La posición y la forma del pico de absorción del plasmón dependen principalmente de factores como el tamaño, la forma y la polidispersidad de las partículas, así como de sustancias adsorbidas en la superficie de las nanopartículas. <sup>[18,19]</sup>

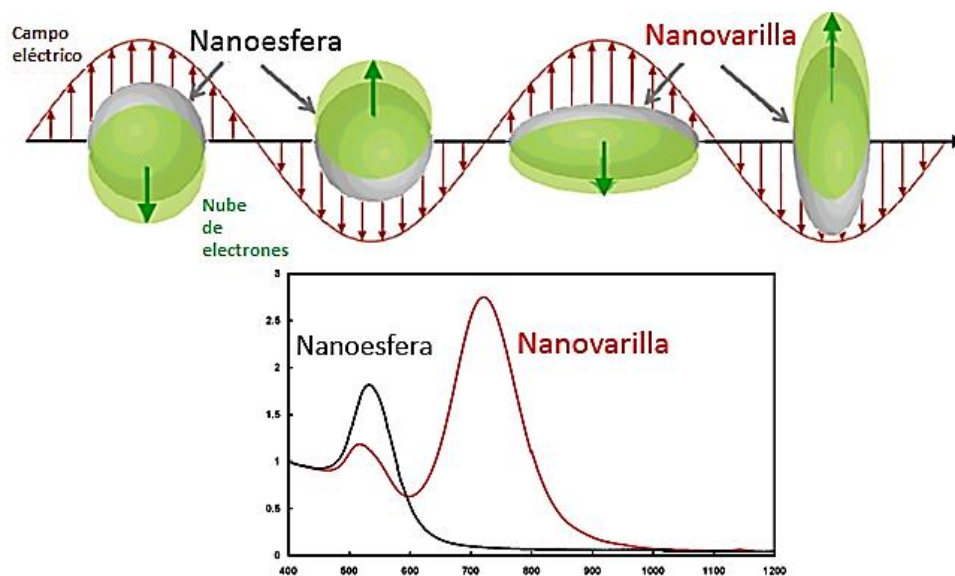


Figura 11. Plasmón superficial (efecto físico).<sup>[18]</sup>

En general, el pico de absorción tiende a ubicarse hacia longitudes de onda mayores, a medida que el tamaño de la partícula aumenta (figura 12). Por ejemplo en el caso de la plata la absorción de un pico a 400nm corresponde a nanopartículas de menos de 5nm de diámetro, mientras que si el pico de absorción se desplaza a 420nm, el tamaño predominante de las partículas esta alrededor de 20nm.<sup>[19]</sup> Además la agregación de las nanopartículas provoca una disminución en la intensidad del pico, y la aparición de “hombros” en longitudes de onda mayores.<sup>[20]</sup> Por otra parte, el número de picos de resonancia disminuye con el incremento de la simetría de la partícula.<sup>[21]</sup> De acuerdo con la teoría de Mie, solo una banda simple de resonancia de plasmón superficial se presenta en espectros de absorción de nanopartículas esféricas, mientras que en partículas de forma anisotrópica se pueden presentar dos o más bandas, dependiendo de su forma.<sup>[22]</sup>

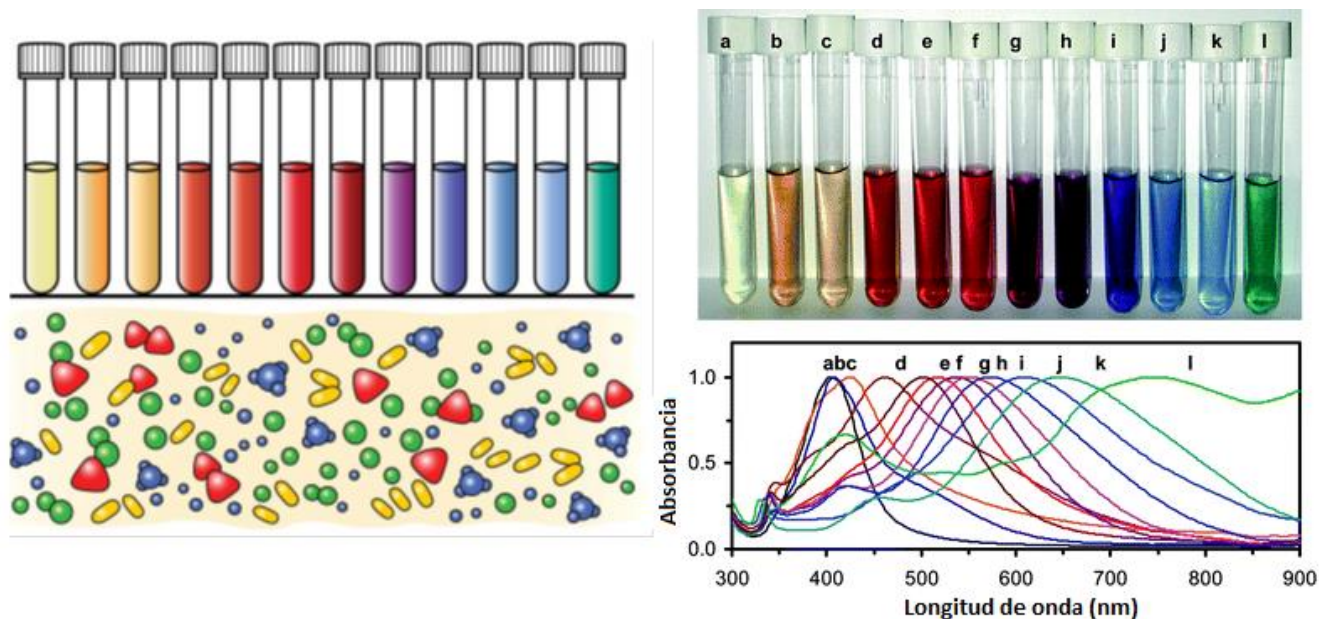


Figura 12. Nanopartículas de plata en disolución con diferentes morfologías y espectros de UV-Vis donde se observan sus plasmones correspondientes. [24]

### 1.3.2.2 Luminiscencia

Algunos materiales son capaces de absorber la energía y emitir luz visible, este fenómeno es llamado luminiscencia. Los fotones de la luz emitida se generan a partir de transiciones de electrones. La energía es absorbida cuando se promueve un electrón a un estado de energía excitado, la luz visible se emite cuando el electrón baja a un estado de energía menor. La energía absorbida puede ser suministrada como radiación electromagnética de mayor energía, electrones de alta energía, calor, energía mecánica o química (figura 13).

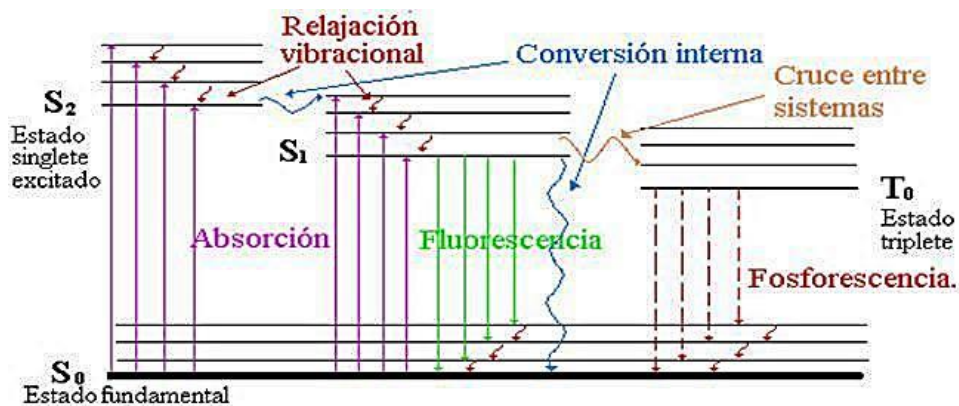


Figura 13. Esquema del proceso de luminiscencia.

En la figura 13 se ilustra el proceso involucrado en la creación de un estado excitado por absorción óptica y subsecuente emisión de fluorescencia. Los estados basales, primer estado excitado y segundo estado excitado se representan con  $S_0$ ,  $S_1$  y  $S_2$ , respectivamente. Las transiciones entre los estados se dibujan con líneas verticales para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz y las líneas horizontales denotan los niveles vibracionales

La luminiscencia se clasifica de acuerdo a la magnitud del tiempo de retardo entre la absorción y la emisión. Si la emisión se produce para tiempos muy cortos ( $t < 10^{-8}$  seg), el fenómeno se denomina fluorescencia; si la luminiscencia perdura una vez cortada la excitación durante tiempos más largos ( $t > 10^{-8}$  seg), se denomina fosforescencia. Una gran variedad de materiales pueden presentar fluorescencia o fosforescencia; por ejemplo: sulfuros, óxidos, tungstanatos, y algunos materiales orgánicos. Los materiales puros no exhiben estos fenómenos y para inducirlos, se adicionan impurezas en su estructura. <sup>[15]</sup>

En función de la radiación que estimula la emisión de luz, tendremos los siguientes procesos luminiscentes: <sup>[15]</sup>

∞ **Fotoluminiscencia (PL):** la emisión es el resultado de la fotoexcitación del material, la energía de los fotones emitidos es usualmente más baja que la energía de los fotones incidentes. Las

propiedades fotoluminiscentes de cualquier material se basa en transiciones electrónicas del estado fundamental de la molécula a estados excitados (figura 14).



Figura 14. Imagen de fotoluminiscencia de la solución de puntos cuánticos núcleo-coraza de InP/ZnS bajo una lámpara de UV. Estas muestras tienen emisión en longitudes de onda que van del rojo al azul, con un rendimiento cuántico elevado (~60%) en hexano. <sup>[15]</sup>

- ⌘ *Electroluminiscencias (EL)*: la luz emitida es el resultado de la recombinación de huecos electrónicos seguidas por una inyección eléctrica de los electrones y huecos.
- ⌘ *Quimioluminiscencia (QL)* se refiere a la luminiscencia generada por energía obtenida por una reacción química.
- ⌘ *Electroquimioluminiscencia (EQL)* implica la generación de luminiscencia por medio de especies excitadas producidas por la reacción de transferencia de electrones en superficies de electrodos.

La emisión de luz de las nanopartículas nos sirve para evaluar la sensibilidad de sus propiedades ópticas. La emisión es también la base de las aplicaciones tales como laser, sensores ópticos y LEDs.

Un efecto importante en relación con las propiedades de las nanopartículas metálicas es la mejora en la fotoluminiscencia (PL) de nanobarras de metales con el aumento de las relaciones de proporciones (diámetro y longitud). La fotoluminiscencia de metales a granel (por ejemplo cobre y oro) está



centrada cerca del borde de transición interbanda de los metales y se atribuye a la recombinación de los electrones en la banda de conducción con agujeros en la banda-d. En las nanopartículas en forma de barra, debido a la mejora de campo local en las regiones de mayor curvatura, se observó de hecho una mejora en la señal de PL. [6, 4, 15]

#### 1.4 Magnetita

Los óxidos de hierro tienen muchas ventajas de importancia tecnológica. En la naturaleza los óxidos de hierro pueden ser encontrados en diferentes formas y se conocen 17 compuestos en fase pura, que tienen un color característico, su solubilidad en agua es baja y solo dos son poco cristalinos. [24] Uno de los más importantes es la Magnetita, un óxido de hierro, negro y comportamiento ferromagnético.

La magnetita es un mineral, cuya fórmula química es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Es de color negro o marrón-negro con un brillo metálico, tiene una dureza de Mohs de 5-6. El nombre químico de la IUPAC es óxido de hierro (II, III) y el nombre químico común es óxido ferroso-férrico. La temperatura de Curie ( $T_c$ ) de la magnetita es 858 K. Tiene una buena estabilidad química, ya que es una mezcla de  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristalizados juntos en la misma red (figura 15). Pertenece al grupo de espinela inversa, que tiene una red cristalina cúbica centrada en caras. La morfología preferente de crecimiento de sus cristales es octaedros o rombodecaedros. [25]



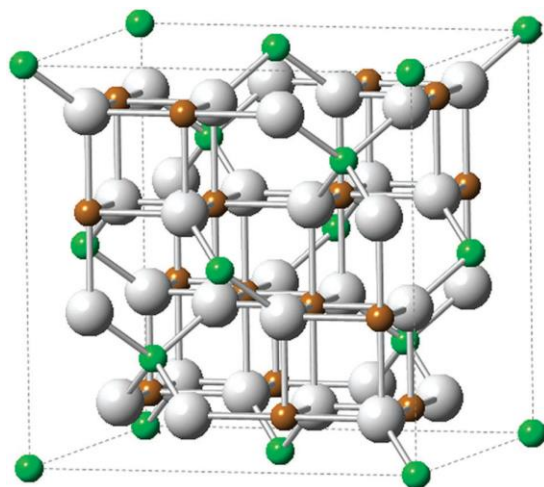


Figura 15. Celda unitaria de la magnetita. En verde Fe<sup>2+</sup>, café Fe<sup>3+</sup> y gris oxígeno. [26]

La magnetita tiene un momento magnético permanente con polarización de espín casi llena a temperatura ambiente. Por esta razón, se ha convertido en uno de los óxidos de hierro más estudiados y usados. Debido a la simetría cúbica de su red cristalina, tiene una baja anisotropía magnetocristalina, a lo largo de las tres direcciones [111]. [27]

Tabla 2. Métodos de síntesis de nanoestructuras de magnetita [28]

Método de síntesis	Síntesis	Temperatura de reacción [°C]	Tiempo de reacción	Solvente	Agente protector	Distribución de tamaño	Control de forma	Rendimiento
<b>Co-precipitación</b>	Simple, condiciones ambientales	20-90	Minutos	Agua	Necesario durante la reacción	Bueno	No bueno	Alto
<b>Descomposición térmica</b>	Complicada, atmósfera inerte	100-320	Horas-días	Orgánico	Necesario durante la reacción	Muy bueno	Muy Bueno	Alto
<b>Microemulsión</b>	Complicada, condiciones ambiente	20-50	Horas	Orgánico	Necesario durante la reacción	Bueno	Bueno	Bajo
<b>Hidrotermal</b>	Simple, presiones altas	220	Horas	Agua-etanol	Necesario durante la reacción	Muy bueno	Muy bueno	Medio



Existen varios métodos de síntesis que se utilizan para producir magnetita a nivel nanoestructurado; [5] co-precipitación, evaporación química, microemulsión, hidrotermal, entre otras, siendo esta última la que ha dado mejores resultados en el control de tamaño y morfología. En la tabla 2 se muestra una comparación de los diferentes métodos.

La mayoría de los trabajos reportados son acerca de nanopartículas unidimensionales, [28] aunque en años recientes se están estudiando nanoestructuras una, dos y tres dimensiones. [29-32]

### 1.5 Plata

La plata es un metal lustroso de color blanco grisáceo, su símbolo químico es Ag, tiene un número atómico de 47 y masa atómica de 107.8. Es un elemento bastante escaso. Algunas veces se encuentra en la naturaleza como elemento libre (plata nativa) o mezclada con otros metales. Sin embargo, la mayor parte de las veces se encuentra en minerales que contienen compuestos de plata. [33, 34]

La plata pura es un metal moderadamente suave (2.5-3 en la escala de dureza de Mohs), de color blanco, un poco más duro que el oro. Cuando se pule adquiere un lustre brillante y refleja el 95% de la luz que incide sobre ella. Su densidad es 10.5 veces la del agua. Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) (figura 15). [33, 34]

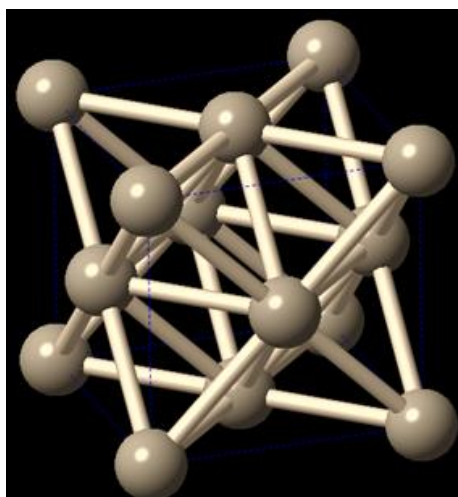


Figura 16. Celda unitaria de la plata. [34]



Aunque la plata es el metal noble más activo químicamente, no es muy activa comparada con la mayor parte de los otros metales. No se oxida fácilmente, pero reacciona con el azufre o el sulfuro de hidrógeno. La plata no reacciona con ácidos diluidos no oxidantes, ni con bases fuertes; sin embargo, los ácidos oxidantes (ácido nítrico o ácido sulfúrico concentrado) la disuelven al reaccionar para formar el ion positivo de la plata,  $\text{Ag}^+$ . La plata casi siempre es monovalente en sus compuestos, pero se conocen óxido, fluoruro y sulfuro divalentes. Algunos compuesto de coordinación de la plata contienen plata divalente y trivalente. Aunque la plata no se oxida cuando se calienta, puede ser oxidada química o electrolíticamente para formar óxido o peróxido de plata, un agente oxidante poderoso. Por esta actividad, se utiliza mucho como catalizador oxidante en la producción de ciertos materiales orgánicos.

La plata tiene muchas propiedades que pueden ser aprovechadas mediante un control morfológico a nivel nanométrico. Tiene la conductividad eléctrica y térmica más alta entre los metales; además de tener propiedades ópticas únicas. Dos de las primeras aplicaciones de las nanopartículas de plata fueron en las películas fotográficas y en la producción de contrastes en imágenes de tejidos biológicos; recientemente, han amplificado localmente luz de 10-100 veces, dando lugar al efecto SERS. <sup>[15, 21]</sup>

Las nanopartículas metálicas con respuesta plasmónica como la plata tienen un gran potencial para aplicaciones como sensores químicos y biológicos, debido a su respuesta espectral y a la facilidad de seguimiento de su señal debido a la dispersión o absorción de luz, procedente de la excitación de su plasmón de resonancia superficial. <sup>[15, 22]</sup>

Los métodos de síntesis de la plata nanoestructurada son muy variados y existen muchos reportes en la literatura desde los métodos físicos hasta los biológicos con un gran número de variables, dependiendo de las características que se deseen obtener.



## 1.6 Óxido de itrio

El itrio es un metal de transición plateado metálico químicamente similar a los lantánidos y que a menudo ha sido clasificado como un "elemento de tierras raras". Casi siempre se encuentra combinado con los lantánidos en minerales y nunca se encuentra en la naturaleza como elemento libre. Su único isótopo estable,  $^{89}\text{Y}$ . El elemento puro es relativamente estable en el aire, debido a la formación de una película protectora de óxido en la superficie ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Esta película puede llegar a un espesor de 10 micras si se calienta a  $750^\circ\text{C}$  en vapor de agua. <sup>[35]</sup> Como un metal de transición trivalente, forma diversos compuestos inorgánicos. Un buen ejemplo es  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . También forma fluoruro, hidróxido y oxalato compuestos insolubles en agua; además de bromuro, cloruro, yoduro, nitrato y sulfato que son solubles en agua. El Y(III) es incoloro en solución debido a la ausencia de electrones en la capa f.

El óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) es uno de los 17 óxidos de tierras raras y existe en tres fases: cúbica, hexagonal y monoclinica. La fase cúbica es sumamente estable en condiciones ambientales y resiste altas temperaturas (temperatura de fusión  $\sim 2400^\circ\text{C}$ ). Se ha utilizado en óptica, cerámica, optoelectrónica, reacciones catalíticas, así como aditivo de alta eficiencia en materiales compuestos. Las nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , se pueden sintetizar por diferentes métodos como sol-gel, hidrotermal, combustión. Dependiendo de la estructura cristalina y los defectos presentes en el material tiene diferentes aplicaciones, por ejemplo dopado con tierras raras se utiliza como material luminiscente. <sup>[38]</sup>

El óxido de itrio, se usa como red huésped de dopaje de cationes lantánidos para conseguir luminiscencia <sup>[36]</sup>; aditivo de sinterización en la producción de nitruro de silicio poroso <sup>[35]</sup>; catalizador para la polimerización de etileno <sup>[36]</sup>; combinado con óxido de cobre(II) en superconductores <sup>[36]</sup>; entre otros.

Las propiedades de fotoluminiscencia de los compuestos de tierras raras (lantánidos) han sido fascinantes para los investigadores en las últimas décadas. Una característica atractiva de estos



compuestos luminiscentes es su línea de emisión, lo que se traduce en una alta pureza de color de luz emitida. El color de emisión depende del ión del lantánido, pero es independiente del entorno químico. [35] La mayoría de los estudios en estos compuestos se han limitado tanto a compuestos inorgánicos como a compuestos moleculares, pero en los últimos años ha sido de gran interés los estudios de materiales híbridos. [35-38]

### 1.7 Europio ( $\text{Eu}^{3+}$ )

Elemento químico, del grupo de las tierras raras, símbolo Eu, número atómico 63, peso atómico 151.96. Es el segundo más volátil de las tierras raras. Es muy blando, y es atacado rápidamente por el aire y su reactividad química es muy parecida a la del calcio [39]

El europio es el más reactivo de todos los elementos de tierras raras. No existen aplicaciones comerciales para el europio metálico, pero como compuesto podemos encontrar numerosas aplicaciones por ejemplo en detección de metales pesados [40], absorbente de neutrones procedentes de fisiones en reactores nucleares [41-42], detección de sustancias químicas tóxicas. [43]

Actualmente se han realizado muchos estudios de los compuestos de europio ya que presentan excelentes propiedades luminiscentes cuando se utiliza  $\text{Eu}^{2+}$  emite luz azul y con el  $\text{Eu}^{3+}$  emite luz roja [44], por lo que estos compuestos son candidatos para aplicaciones novedosas como fibras ópticas [45], fotoalmacenamiento [46], diodos inorgánicos [47], biomarcadores [48]; el óxido de europio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), es ampliamente usado como fósforo rojo en los aparatos de televisión y como un activador de los fósforos basados en el itrio. [39]

Los cationes  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , presentan débil luminiscencia; una forma de activarlos es colocarlos en compuestos inorgánicos como en el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o con ligantes que favorezcan la transferencia de energía hacia el metal, aumentando la emisión. Este fenómeno de transferencia se caracteriza por una banda de absorción en el intervalo de 350 y 405nm. En el caso del  $\text{Eu}^{3+}$ , la transferencia de energía se presenta en los estados  $T_n$  del ligante hacia los niveles de energía  $^5D_n$  del Europio, como se puede

observar en el esquema de la figura 17. Para obtener una transferencia eficiente se necesita un gap de 0.37 eV. [44]

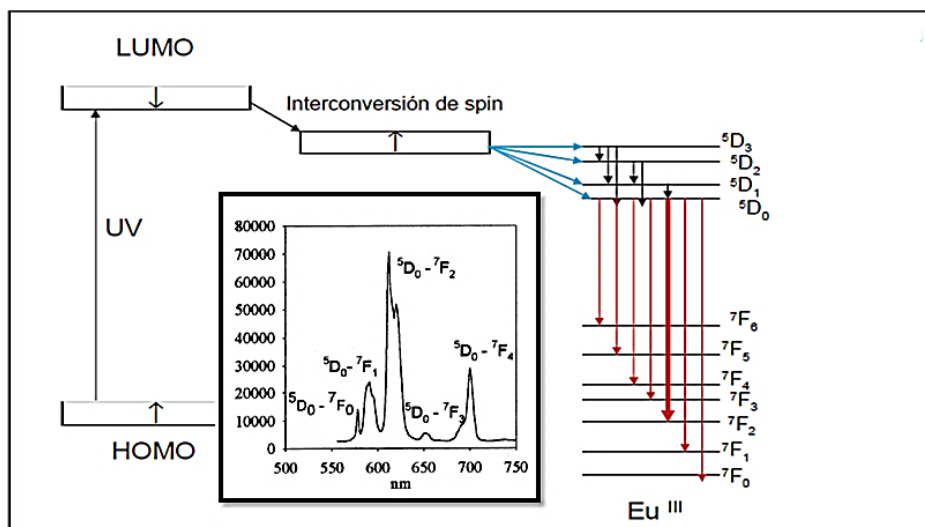


Figura 17 Mecanismo de luminiscencia del  $\text{Eu}^{3+}$  y su espectro de emisión. [44]

### 1.8 Materiales híbridos con respuesta óptica y magnética

La definición de material híbrido no está de manera muy clara definida en la literatura y presenta una confusión con un material compuesto.

Los materiales híbridos se pueden distinguir en tres categorías: [49]

⌘ *Materiales con hibridación estructural (compuestos)*: son materiales en los que hay una combinación de diferentes materiales, por ejemplo materiales compuestos reforzados con dos o más tipos de fibras en un metal. Por lo general este tipo de hibridación se presenta a escala metalográfica o mezclas macroscópicas. En algunos nanocompuestos también se puede presentar esta hibridación cuando el objetivo del material es cambiar o modificar la estructura final del material como es el caso de nanocompuestos de carbono con óxido o metales, para obtener un material compuesto.

- ⌘ *Materiales con hibridación en enlace químico*: son aquellos en los que el objetivo principal es que los materiales que los conforman tengan una interacción química y se modifiquen sus características y propiedades, mejorándolos en comparación de sus precursores. Por lo general son materiales que se conforman de una parte inorgánica y otra orgánica, como por ejemplo monocapas de silicatos unidas por moléculas de polímeros.
- ⌘ *Materiales con hibridación funcional*: en estos materiales se presenta la combinación de dos más propiedades de los materiales precursores, para crear una propiedad nueva o superior. Un ejemplo se observa en un material optomagnético, en el cual la respuesta óptica del material está ligada a la estimulación magnética que se le aplica.

Las tres categorías están relacionadas entre sí, dependiendo del objetivo final para el cual se diseñó dicho material y podemos observarlo en la figura 18.

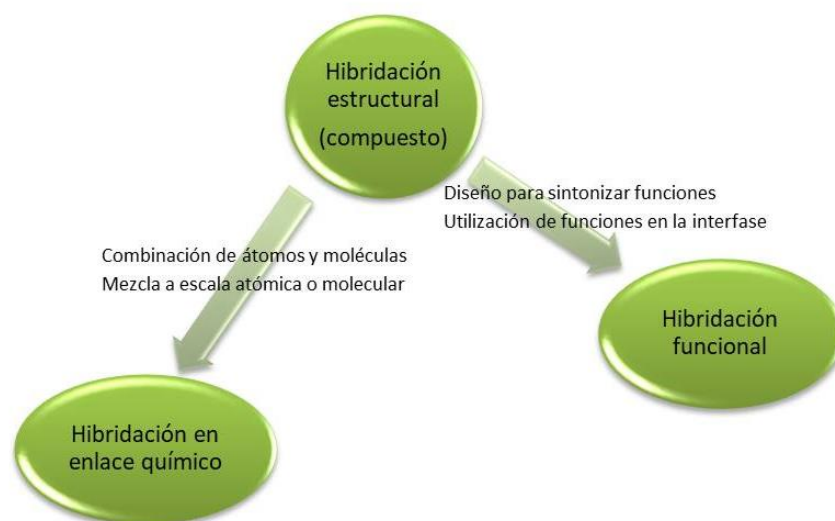


Figura 18 Esquema de relación entre las estructuras híbridas. <sup>[49]</sup>

Las nanopartículas con propiedades optomagnéticas, pueden tener varias aplicaciones tales como aumentar el contraste en imágenes por resonancia magnética <sup>[40]</sup>, generación de calor para hipertermia <sup>[41]</sup>, producción de oxígeno para la terapia fotodinámica <sup>[42]</sup>, liberación dirigida de fármacos <sup>[43]</sup> y más recientemente como sensor <sup>[44]</sup> La mayoría de los materiales nanoestructurados

con estas características se desarrollan para aplicaciones específicas. Sus propiedades pueden ser reguladas controlando los parámetros de síntesis y seleccionando adecuadamente la proporción entre el componente óptico y magnético.

Una gran cantidad de nanopartículas multifuncionales se han reportado en la literatura. [50] En la figura 19 se muestra un resumen algunos ejemplos de manera esquemática de estos trabajos.

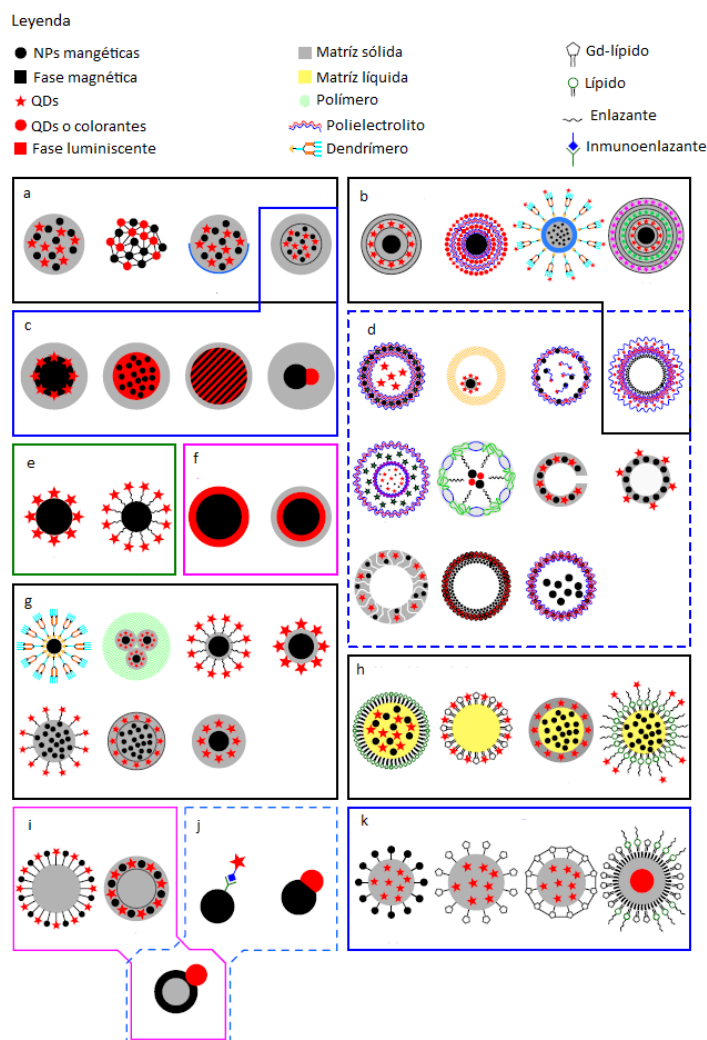


Figura 19 Estructuras optomagnéticas. (a) Fase magnética y óptica homogénea, (b) Estructuras multicapas, (c) Centros magnéticos-luminiscentes, (d) Cápsulas huecas, (e) Centros magnéticos, (f) Centros magnéticos, capa luminiscente, (g) Centro magnético y capa colorante, (h) Miscelas y emulsión de lípidos, (i) Matriz y capa magnética-luminiscente, (j) Heterodímeros, (k) Centro luminiscente y capa magnética. [50]





El presente trabajo está orientado a la síntesis y caracterización de un material híbrido, a base de nanoestructuras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> las cuales se modificaron superficialmente con Ag y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, donde se aprovechará las propiedades ópticas y magnéticas orientando las estructuras en un arreglo ordenado; incrementando la respuesta óptica.

## 1.9 Referencias del capítulo

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [2] Buzea, C., Pacheco, I. I. and Robbie, K. (2007). Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), MR17-MR71.
- [3] Nagarajan, R. (2008). Nanoparticles: building blocks for nanotechnology.
- [4] De la Rosa-Cruz, E. (2007). Nanofotónica: Luz+ nanopartículas. *Ide@s CONCYTEG*, 2(24), 412-420.
- [5] Chen, X. (2013). Core/shell structured silica spheres with controllable thickness of mesoporous shell and its adsorption, drug storage and release properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, 79-85.
- [6] Poole Jr, C. P. and Owens, F. J. (2003). *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons.
- [7](a) Nanotechnologies. Terminology and definitions for nano-objects // Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. ISO/TS 27687:2008. (b) <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1259>.
- [8] <http://www.epmagazine.org/storage/237/en-state-of-the-art-for-nanoparticles-design.aspx>
- [9] Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.
- [10] Krahne, R., Morello, G., Figuerola, A., George, C., Deka, S. and Manna, L. (2011). Physical properties of elongated inorganic nanoparticles. *Physics Reports*, 501(3), 75-221.
- [11] O'handley, R. C. (2000). *Modern magnetic materials*. Wiley.
- [12] Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
- [13] Guimarães, A. P. (2009). *Principles of nanomagnetism*. Springer Science & Business Media.
- [14] Liu, Y., Sellmyer, D. J. and Shindo, D. (Eds.). (2008). *Handbook of Advanced Magnetic Materials: Vol 1. Nanostructural Effects. Vol 2. Characterization and Simulation. Vol 3. Fabrication and Processing. Vol 4. Properties and Applications*. Springer Science & Business Media.
- [15] Zhang, J. Z. (2009). *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials*. Singapore: World Scientific.
- [16] Zhang, J. Z. and Noguez, C. (2008). Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*, 3(4), 127-150.



- [17] Schwartzberg, A. M., Olson, T. Y., Talley, C. E. and Zhang, J. Z. (2006). Synthesis, characterization, and tunable optical properties of hollow gold nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(40), 19935-19944.
- [18] Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10), 3806-3819.
- [19] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. and Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *Journal of Physical Chemistry B-Condensed Phase*, 107(3), 668-677.
- [20] Emamifar, A., Kadivar, M., Shahedi, M. and Soleimani-Zad, S. (2010). Evaluation of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on shelf life of fresh orange juice. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11(4), 742-748.
- [21] Kapoor, S. (1998). Preparation, characterization, and surface modification of silver particles. *Langmuir*, 14(5), 1021-1025.
- [22] Zhao, Y., Jiang, Y. and Fang, Y. (2006). Spectroscopy property of Ag nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 65(5), 1003-1006.
- [23] Gonzalez, A. L., Reyes-Esqueda, J. A. and Noguez, C. (2008). Optical properties of elongated noble metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(19), 7356-7362.
- [24] Huang, T. and Xu, X. H. N. (2010). Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy. *Journal of materials chemistry*, 20(44), 9867-9876.
- [25] Schwertman, U. and Cornell, R. M. (1996). The Iron Oxides in the Laboratory, structure, properties, reactions occurrence and uses. *VCH Verlag, Weinheim*.
- [26] Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [27] García, F. P., Ávila, J. A. R., Ovando, A. C. and Bar, E. (2002). "Síntesis hidrotermal de ferritas de plata. Una opción pa depurar aguas residuales y recuperar plata en la industria minera. *Rev. LatinAm. Met. Mat*, 22(1).
- [28] Lu, A. H., Salabas, E. E. and Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244.
- [29] Lian, S., Wang, E., Kang, Z., Bai, Y., Gao, L., Jiang, M., and Xu, L. (2004). Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods. *Solid State Communications*, 129(8), 485-490.
- [30] Wang, J., Peng, Z., Huang, Y. and Chen, Q. (2004). Growth of magnetite nanorods along its easy-



- magnetization axis of [110]. *Journal of crystal growth*, 263(1), 616-619.
- [31] Kaittanis, C., Naser, S. A. and Perez, J. M. (2007). One-step, nanoparticle-mediated bacterial detection with magnetic relaxation. *Nano Letters*, 7(2), 380-383.
- [32] Xu, G., Li, L., Shen, Z., Tao, Z., Zhang, Y., Tian, H., and Han, G. (2015). Magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uniform oblique hexagonal microdisks, drum-like particles and spindles and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 36-42.
- [33] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>
- [34] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/47/silver>
- [35] Juntunen, E., Arppe, R., Kalliomäki, L., Salminen, T., Talha, S. M., Myyryläinen, T., and Pettersson, K. (2016). Effects of blood sample anticoagulants on lateral flow assays using luminescent photon-upconverting and Eu (III) nanoparticle reporters. *Analytical Biochemistry*, 492, 13-20.
- [36] Binnemans, K. (2009). Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews*, 109(9), 4283-4374.
- [37] Vuojola, J. and Soukka, T. (2014). Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. *Methods and Applications in Fluorescence*, 2(1), 012001.
- [38] Zhang, F., Wan, Y., Yu, T., Zhang, F., Shi, Y., Xie, S., and Zhao, D. (2007). Uniform Nanostructured Arrays of Sodium Rare-Earth Fluorides for Highly Efficient Multicolor Upconversion Luminescence. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(42), 7976-7979.
- [39] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/eu.htm#ixzz4agPMZWRo>
- [40] Levitskaya, G. D., Pyastka, L. O. and Dubas, L. Z. (1998). Determination of Europium (III) in the presence of chrome azulol S by alternating-current polarography. *Journal of analytical chemistry*, 53(11), 1024-1027.
- [41] Zeissler, C. J. (1991). Etched topography in nuclear track detectors and effect on quantitation related to sample composition. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 19(1-4), 793-800.
- [42] Anderson, M. J. (2001). *U.S. Patent No. 6,226,340*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [43] Cummins, C. M., Koivunen, M. E., Stephanian, A., Gee, S. J., Hammock, B. D. and Kennedy, I. M. (2006). Application of europium (III) chelate-dyed nanoparticle labels in a competitive atrazine fluoroimmunoassay on an ITO waveguide. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(7), 1077-1085.
- [44] Aubouy, L., De la Varga, M., Bautista, L., Briz, A., de la Fuente, M., García, O. and Parra, J. (2006). Europio: naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 4, pp. 40-45. Real Sociedad Española de Química.
- [45] Liang, H., Zhang, Q., Zheng, Z., Ming, H., Li, Z., Xu, J., and Zhao, H. (2004). Optical amplification of Eu



- (DBM) 3 Phen-doped polymer optical fiber. *Optics letters*, 29(5), 477-479.
- [46] Preethi, K. S., Lu, C. H., Thirumalai, J., Jagannathan, R., Natarajan, T. S., Nayak, N. U., and Trivedi, D. C. (2004). SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> nanocrystals: synthesis and fluorescence properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(19), 2664.
- [47] Steckl, A. J. and Zavada, J. M. (1999). Optoelectronic properties and applications of rare-earth-doped GaN. *MRS Bulletin*, 24(09), 33-38.
- [48] Handl, H. L. and Gillies, R. J. (2005). Lanthanide-based luminescent assays for ligand-receptor interactions. *Life sciences*, 77(4), 361-371.
- [49] <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4845>



- 2.1 Hipótesis
- 2.2 Objetivo general
- 2.3 Objetivos específicos
- 2.4 Metodología experimental
- 2.5 Caracterización



## CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL

### 2.1 Hipótesis

Con el desarrollo de un material nanoestructurado basado en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ag y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , será posible obtener un material híbrido con propiedades ópticas y magnéticas diferentes a los compuestos que lo conforman, para su posible aplicación como sensor.

### 2.2 Objetivo general

Desarrollar y caracterizar un material nanoestructurado a partir de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ag y  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , y evaluar sus propiedades físicas para aplicarlas en la fabricación de un sensor.

### 2.3 Objetivos específicos

- ✎ Sintetizar nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ag y  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  modificando las condiciones de síntesis y evaluar las mejores condiciones experimentales para obtener un producto homogéneo en cuanto a composición y morfología.
- ✎ Caracterizar estructuralmente el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Ag y  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión, así como evaluar su respuesta magnética.
- ✎ Sintetizar nanoestructuras de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  y  $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , modificando las condiciones de síntesis y evaluar las mejores condiciones experimentales para obtener un producto homogéneo en cuanto a composición y morfología.



- ✧ Caracterizar estructuralmente el  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  y  $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , mediante difracción de rayos X de polvos, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, así como sus propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-Vis y luminiscencia.
- ✧ Sintetizar nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , modificando las condiciones de síntesis y evaluar las mejores condiciones experimentales para obtener un producto homogéneo en cuanto a composición y morfología.
- ✧ Caracterizar los materiales híbridos obtenidos ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ) por diversas técnicas (IR, Raman, UV-Vis, DRX, SEM, EDS, TEM, PL, Magnetometría)
- ✧ Evaluar la respuesta óptica de los materiales nanoestructurados obtenidos para su posible aplicación como sensores.

## 2.4 Metodología experimental

En el apéndice 1 se muestran los diagramas y esquemas representativos de las síntesis propuestas en este trabajo

### ✧ *Disolventes y reactivos*

Los reactivos fueron utilizados como se suministran, sin posterior purificación. Cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), hidracina 64% ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), polietilenglicol (PEG 400, 8000, 40000 w), polivinilpirrolidona (PVP, 55000w), hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), nitrato de itrio ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ), nitrato de europio ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ), grado reactivo adquiridos de Sigma - Aldrich; etanol (EtOH) Fermont grado reactivo y agua deionizada.



### ✧ *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)*

Se prepara una solución homogénea en etanol:agua (1:1), de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (28mM) y surfactante (0.3mM), se agrega el agente reductor gota a gota (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O), se mantiene con agitación magnética y burbujeo de nitrógeno, posteriormente la disolución se transfiere a una autoclave de teflón con cubierta de acero inoxidable. Una vez sellada la autoclave, el sistema de reacción será sometido a calentamiento variando temperaturas y tiempos de reacción, en estufa de calentamiento. Terminada la reacción, se recuperara el producto, el cual será lavado y secado a vacío. La caracterización se llevó a cabo mediante Espectroscopía Raman (Rm), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Dispersiva de Electrones (EDS), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de rayos X de polvos (DRX) y Magnetometría (Mg).

### ✧ *Síntesis y caracterización de nanoestructuras de plata (Ag)*

Se utilizaron dos métodos de síntesis para las nanopartículas de plata; el primero fue por medio de biosíntesis y el segundo fue por el método del poliol.

La síntesis de nanoestructuras de plata por biosíntesis se realizó mediante el siguiente procedimiento; a 10ml de una disolución 1mM de AgNO<sub>3</sub> se le agregó gota a gota 3ml de extracto de *Camellia Sinensis*, después de 24hrs la solución se centrifugó y se dispersó en agua deionizada para su posterior caracterización y uso.

La metodología de síntesis de las nanoestructuras por el método del poliol se realizó de la siguiente manera: 5 ml de etilenglicol se precalentaron a 160°C durante 1 h con agitación magnética, posteriormente se adicionaron gota a gota 3 ml de AgNO<sub>3</sub> 0.1 M y 3 ml de PVP 0.15 M. La reacción se dejó en agitación y calentamiento a 160°C durante 30 minutos. Después el producto se enfría a temperatura ambiente y se lava con etanol tres veces y dos veces con acetona, seguido de centrifugación a 1500 rpm durante 15 min, para su posterior caracterización.





### ∞ Síntesis de nanoestructuras $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Se prepara de una solución etanólica de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$  (0.01 M), posteriormente se adiciona lentamente 1.4 g de NaOH, con agitación magnética. Se varió la relación del europio de 0.5 a 5% en peso. La solución será transferida a una autoclave, a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  por 4 horas. El producto obtenido se lavó varias veces con agua deionizada y se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas, pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se realizó la caracterización mediante Rm, Espectroscopía de Infrarrojo (IR), DRX, SEM, EDS, TEM, STEM y Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

### ∞ Síntesis de nanoestructuras $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Se prepara de una solución etanólica de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$  (0.01 M), posteriormente se adiciona lentamente 0.006 g de  $\text{AgNO}_3$ , cuando se tiene una disolución homogénea se adicionan 1.4 g de NaOH, con agitación magnética. Se varió la relación del europio de 0.5 a 5% en peso. La solución será transferida a una autoclave, a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  por 4 horas. El producto obtenido se lavó varias veces con agua deionizada y se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas, pasado este tiempo se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se realizó la caracterización mediante Rm, IR, DRX, SEM, EDS, TEM, STEM y PL.

### ∞ Síntesis de nanoestructuras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

0.15g de nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  serán dispersadas en una disolución etanólica 0.1M de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$ :  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ . Se mantendrá en agitación mecánica hasta obtener una disolución homogénea se agregó 1.4 g de NaOH. Posteriormente se transfirió a una autoclave a una temperatura de  $160^\circ\text{C}$  por 4 horas. El producto se lavó y se secó al vacío. La caracterización de las nanoestructuras  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  se realizó mediante Rm, IR, PL, SEM, EDS, TEM, STEM y Mg.



## 2.5 Caracterización

### ✧ Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Las estructuras obtenidas se filtraron y se secaron a vacío. Los espectros de IR se obtuvieron en un rango 3000 a 500 cm<sup>-1</sup>, utilizando Espectrofotómetro FTIR, Prestige-21, marca Shimadzu con una resolución de 8cm<sup>-1</sup> o Espectrómetro Tensor 27, Bruker con una resolución de 4cm<sup>-1</sup>, ambos con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR).

### ✧ Espectroscopía Raman (Rm)

0.1g de muestra se dispersó en 0.5ml de alcohol isopropílico y se colocó una gota en un portaobjetos dejando secar a temperatura ambiente. Los espectros se obtuvieron en un rango de 2000 a 200 cm<sup>-1</sup>, utilizando un equipo Micro-Raman modelo LabRaman HR-800 de la marca Jobin–Yvon-Horiba, resolución espectral de 2 cm<sup>-1</sup>, Laser de He–Ne (632.8 nm), acoplado a un microscopio Olympus modelo BX-41.

### ✧ Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los difractogramas de los productos secos se obtuvieron en un rango 2θ de 5 a 70° con un tamaño de paso de 0.02°, y una potencia del tubo de 25mA y 35kV, en un equipo Bruker D8-Advance con un tubo de descarga con ánodo de cobre y detector Linxeye.

### ✧ Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los productos secos se dispersaron en isopropanol y se colocó una gota sobre un cuadro de silicio de 2x2mm, que se fijó con cinta de carbono en el porta muestras del microscopio. Se utilizó un Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 15 y 20 kV, filamento de tungsteno, con detector de electrones secundarios, en modalidad de alto vacío; (resolución



máxima de 5nm). El microscopio tiene acoplada una sonda de dispersión de energía (EDS) marca Oxford con una resolución de 137eV. También se utilizó un Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-5500 con resolución 0.4nm y voltaje de aceleración 15kV.

#### ✎ Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los productos obtenidos se dispersaron en isopropanol y se colocó una gota en una rejilla de cobre recubierta con carbón y/o fomvar, se dejó secar a temperatura ambiente. Los estudios se obtuvieron en los siguientes equipos:

(a) Los análisis de TEM (Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un JEOL-2100 a 200 kV con filamento de  $\text{LaB}_6$ . Con una resolución de 0.23nm punto a punto y 0.14nm línea a línea. La adquisición de las micrografías se lleva acabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200. El equipo cuenta con detectores para STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy, por siglas en inglés), de campo claro (detector BF) y anular de campo oscuro (detector ADF).

(b) Los análisis de HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2010F (FEG-TEM) con una resolución de 0.1nm.

(c) Los análisis de STEM se obtuvieron en un equipo JEOL-ARM 200F (FEG-STEM/TEM) operado a 200kV con una resolución de 0.07nm. Cuenta con un corrector hexapolar CEOSGmbH para la sonda de electrones.

#### ✎ Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

0.025g de muestra se dispersó en 0.5ml de agua deionizada. Los espectros se obtuvieron en un rango de 520 a 700 nm, utilizando un Espectrofluorómetro (marca Jobin-Yvon-Horiba, modelo Fluoromax-p). Además de los espectros obtenidos en disolución se realizaron mediciones de Micro fotoluminiscencia



con las muestras colocadas sobre un portaobjeto (utilizando el mismo procedimiento para las muestras de Rm), en un equipo Micro-Raman modelo LabRaman HR-800 de la marca Jobin–Yvon–Horiba, resolución espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ , acoplado a un microscopio Olympus modelo BX-41.

#### § Magnetometría (Mg)

Las mediciones magnéticas se realizaron a las muestras secas a temperatura ambiente usando un magnetómetro Versalab Cryo Free VSM, Quantum Design, Equipado un imán superconductor de 2 tesla, con refrigeración por conducción y alimentado por un controlador híbrido.  $H_{\text{max}} = 20\text{ kOe}$ . La cantidad de muestra utilizada en promedio es de 0.19mg



## Capítulo 3

### Resultados

- 3.1 Nanoestructuras de magnetita
- 3.2 Estructuras de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
- 3.3 Nanoestructuras híbridas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
- 3.4 Referencias del capítulo



## CAPÍTULO 3: RESULTADOS

La composición química de un material no es suficiente para describirlo y mucho menos para explicar sus posibles aplicaciones. Es necesario un conocimiento profundo de su estructura y propiedades físico-químicas, las cuales dependen del método de preparación y de la naturaleza de las materias primas. Por lo que se realizó una combinación de técnicas de caracterización para evaluar la naturaleza del material obtenido con IR, Rm, DRX, SEM, EDS, TEM y STEM.

### 3.1 Nanoestructuras de magnetita

La magnetita es un material que en el área de la ciencia siempre ha sido de gran interés, debido a sus propiedades magnéticas. A nivel nanoestructurado dependiendo de su morfología y tamaño tiene diferentes características que pueden ser aprovechadas tanto en el área de materiales como en medicina o biotecnología. <sup>[1-10]</sup>

Existen varios métodos de síntesis que se utilizan para producir magnetita a nivel nanoestructurado; co-precipitación, evaporación química, hidrotérmal o solvotérmal, entre otras, siendo esta última la que ha dado mejores resultados en el control de tamaño y morfología. Las variables que se deben de controlar en la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, son diversas aunque la más importante es evitar que el material se siga oxidando y cambie de fase hasta uno de los óxidos más estables en medios oxidantes que es la hematita; para conseguir esto se puede trabajar en atmósferas inertes ya sea con nitrógeno o argón, y utilizar un surfactante que proteja la superficie de la oxidación; en la literatura se puede encontrar una gran variedad de información respecto a los surfactantes que se utilizan en la síntesis de óxidos de hierro, siendo el PEG el más utilizado, ya que es un material biocompatible y de bajo costo. <sup>[11-25]</sup>

Si se utiliza como método de síntesis el hidrotérmal o solvotérmal las variables que se pueden aprovechar son la temperatura y la presión de vapor que genera la reacción. <sup>[26-39]</sup> En esta sección se reportan los resultados obtenidos de la síntesis de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> utilizando PEG como surfactante, variando la

temperatura de la reacción hidrotermal a 120, 140 y 160°C; observando los cambios morfológicos de las nanopartículas sintetizadas.

Cuando se realiza la síntesis de nanopartículas de magnetita lo primero que debe observar es que el producto obtenido sea negro y atraído por un imán (Figura 20), de acuerdo con lo reportado en la bibliografía. [40]

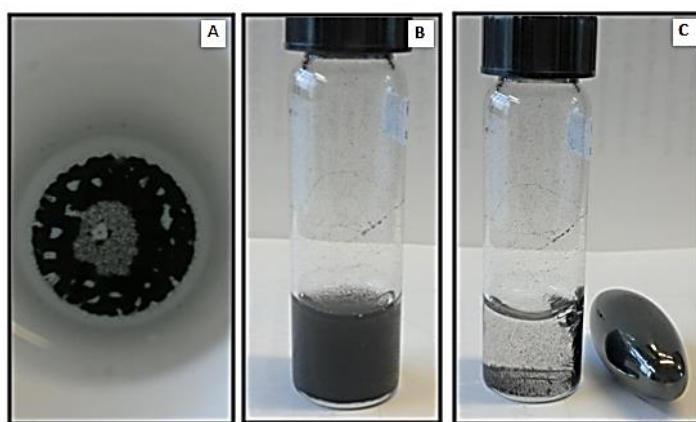


Figura 20. Fotografías de nanopartículas de magnetita. (A) Polvo negro en el fondo de la autoclave. (B) Polvo negro dispersado en agua. (C) Polvo negro atraído por un imán.

Una vez utilizada esta técnica cualitativa se procede a preparar la muestra siguiendo el protocolo de la sección experimental para su posterior caracterización por distintas técnicas.

### 3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo de los óxidos de hierro surge como resultado de las interacciones de estos con la radiación electromagnética, estas interacciones pueden producir vibraciones o rotaciones de los enlaces en las moléculas.

Usualmente esta técnica se utiliza para identificar y diferenciar varios compuestos de hierro pero principalmente entre óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos, ya que se puede observar una banda ancha

entre  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración del enlace O – H. [40] En la figura 21 se presentan los espectros de IR representativos de algunos compuestos de hierro.

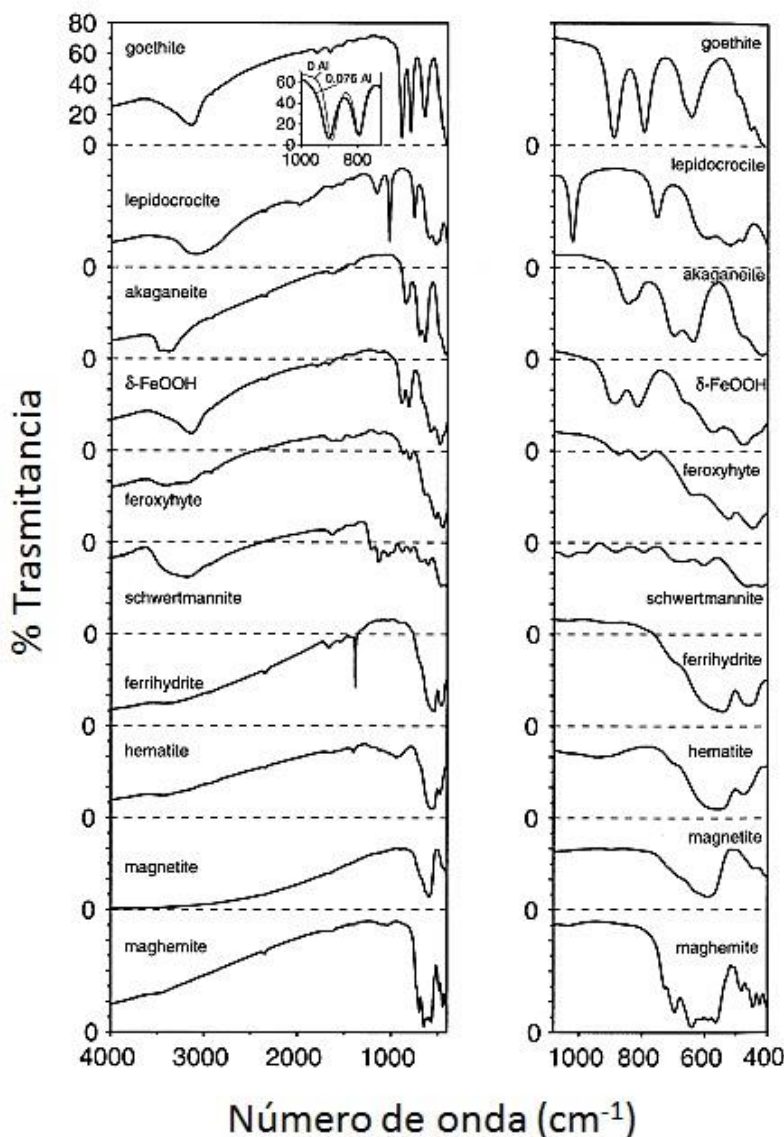


Figura 21. Espectros representativos de diferentes óxidos e hidróxidos de hierro. [40]

En la figura 22 se muestran los tres espectros de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a las tres diferentes temperaturas propuestas; en los cuales se observa una banda alrededor de  $560 \text{ cm}^{-1}$  que está asociada a la vibración del enlace Fe–O presentes en la magnetita.



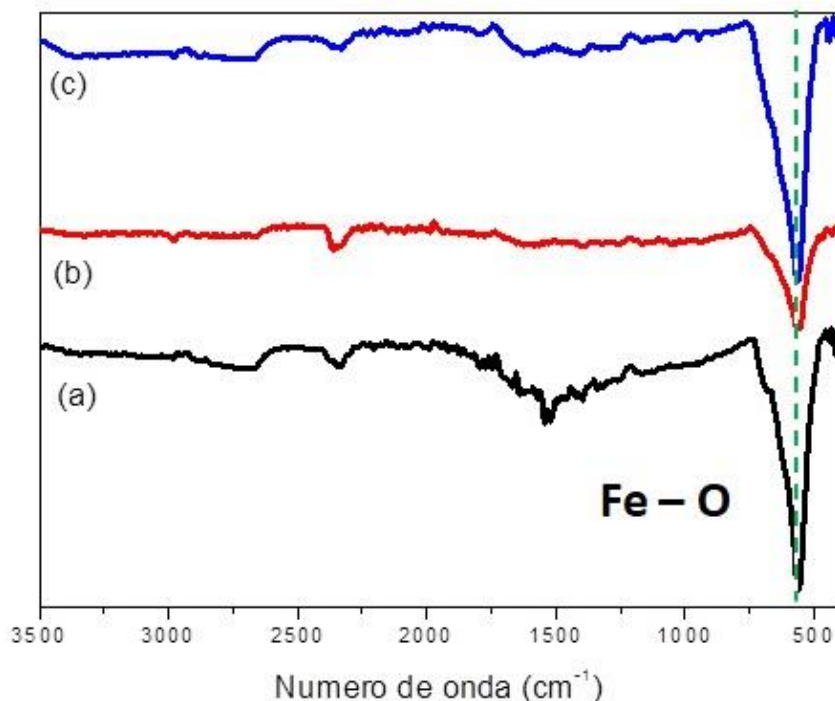


Figura 22. Espectros de IR de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 160°C.

Por lo anterior esta técnica se utilizó principalmente para corroborar que no estaban presentes grupos -OH en las muestras que puedan dar pie a suponer que se tiene oxihidróxidos o hidróxidos.

Como se mencionó anteriormente ésta técnica se puede utilizar para descartar la presencia de otras fases en los productos de la síntesis como la goethita  $\alpha$ -FeO(OH) que es un oxihidróxido de hierro(III), el cual es precursor para la obtención de magnetita en el método que se está utilizando; en ninguno de los espectros se observa una banda ancha entre 3000-3500 cm<sup>-1</sup> asociada a grupos OH, por lo que con esta técnica podemos concluir que el material obtenido corresponde a un óxido de hierro; a pesar de que no es una técnica definitiva para decir que tipo de óxido está presente en los productos, comparando los espectros obtenidos con el de referencia podemos asociarlos a la magnetita.<sup>[40]</sup>



### 3.1.2 Espectroscopía Raman (Rm)

El análisis mediante *espectroscopía Raman* se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente (dispersión Raman) experimentando ligeros cambios de frecuencia, esto provoca movimientos característicos de la densidad electrónica en un enlace.

La espectroscopía Raman, es una poderosa herramienta con la cual se puede hacer un sondeo de la muestra y esclarecer de manera rápida y precisa de que compuesto de hierro estamos hablando, ya que en otras técnicas como difracción de rayos X se puede confundir en un difractograma los picos correspondientes a la magnetita con los de la maghemita; por lo que esta técnica de caracterización sirve de apoyo en la determinación de la naturaleza del óxido de hierro analizado. <sup>[40]</sup>

La magnetita tiene una estructura de espinela inversa por encima de  $119^\circ\text{K}$ , <sup>[41]</sup> dando lugar a 5 bandas Raman: <sup>[42]</sup> tres  $T_{2g}$ , una  $E_g$  y una  $A_{1g}$ . En condiciones ambiente, los espectros no polarizados de la magnetita muestran cuatro de las cinco bandas anteriormente mencionadas, en 668, 538, 306 y  $193\text{ cm}^{-1}$ , las dos últimas son muy débiles y solo se encuentran reportadas en pocos trabajos; <sup>[44, 45]</sup> el espectro representativo de la magnetita lo podemos observar en la figura 23 y en la tabla 3 se muestra un resumen de las bandas asignadas por varios autores.

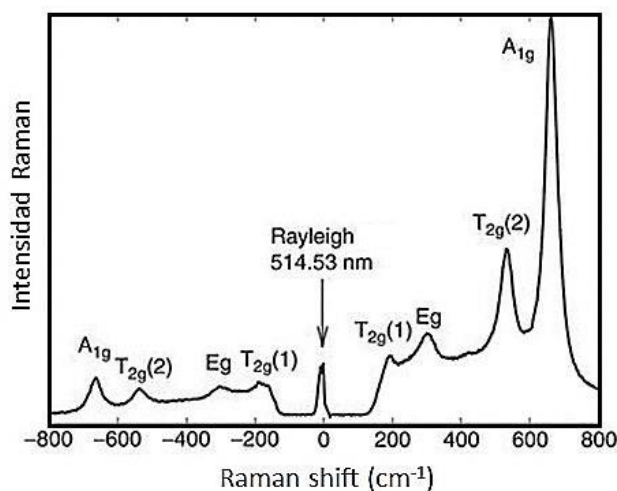


Figura 23. Espectro teórico de la magnetita, con asignaciones de simetría. [42]

Tabla 3 Frecuencias Raman de la magnetita, reportadas en la literatura.

Referencia	Raman shift (cm <sup>-1</sup> )	
	<i>Fe-O</i> <i>Simétrico</i> <i>Stretching</i>	<i>Fe-O</i> <i>Asimétrico</i> <i>Stretching</i>
Boucherit <i>et al.</i> [43]	670	550
Ohtsuka <i>et al.</i> [44]	665	540
Thierry <i>et al.</i> [45]	670	550
De Faria <i>et al.</i> [46]	662.7	533.6
Li and Huan [47]	665	540
Bersani <i>et al.</i> [48]	666	541
<i>Nuestro trabajo</i>	<b>667</b>	<b>540</b>

Uno de los aspectos importantes que se deben de considerar al adquirir los espectros de Raman de las nanopartículas de magnetita, es la potencia del láser, ya que en ciertas condiciones la muestra puede calentarse y quemarse; ocasionando la oxidación de la muestra, por lo que pueden aparecer

algunos picos correspondientes a la hematita en 226, 245, 292, 411, 497, 612 y  $1305\text{ cm}^{-1}$ , el espectro experimental se muestra en la figura 24. [40]

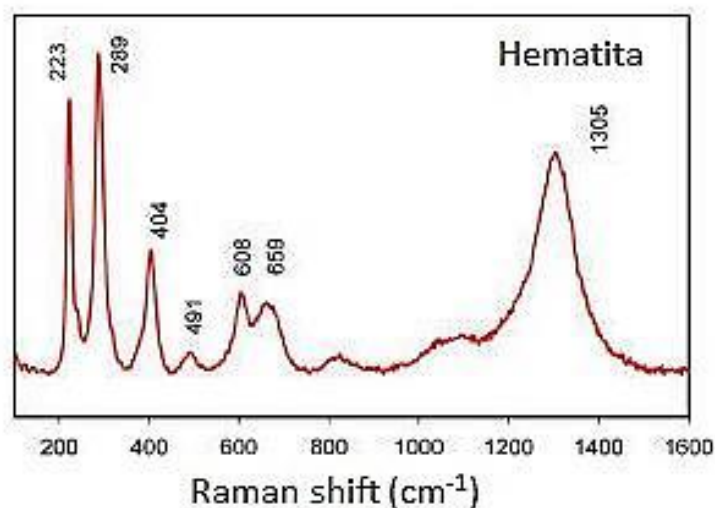


Figura 24. Espectro Raman de la hematita. [40]

En la figura 25 se muestran los espectros de las tres muestras que se sintetizaron a las tres temperaturas de estudio.

En el análisis de los espectros basados en la estructura de espinela de la magnetita, se observa para las tres muestras que la banda más intensa se encuentra centrada en  $667\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O en los sitios tetraédricos de la molécula ( $A_{1g}$ ); la banda alrededor de  $540\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento asimétrico ( $T_{2g}$ ), la cual muestra una intensidad muy baja que puede ser atribuida a que el surfactante quedó en la superficie del material y no permite que se presente la polarización correspondiente; otra variable que pudo influir fue la intensidad del láser utilizado ( $25\mu\text{W}$ ).

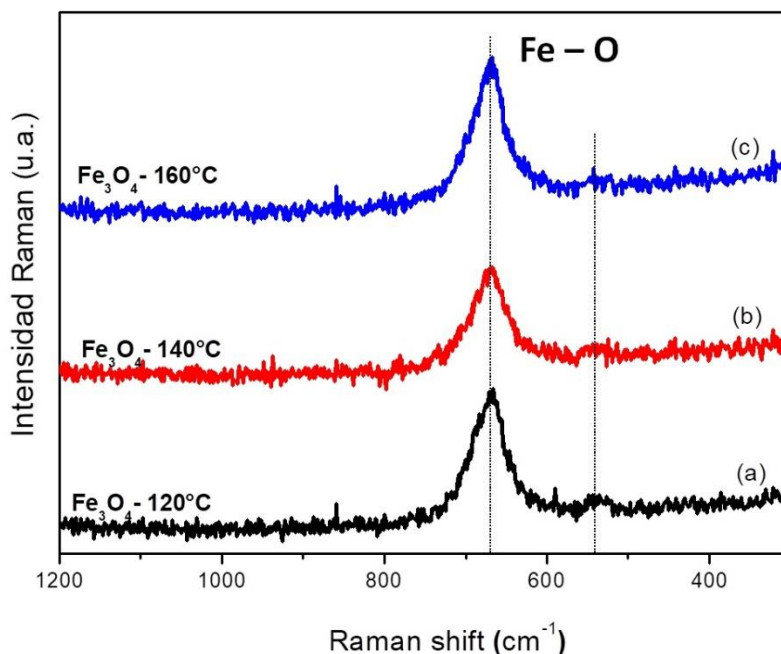


Figura 25. Espectros Raman de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes temperaturas. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 160°C.

### 3.1.3 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

Uno de los fenómenos físicos que se producen al hacer incidir un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una muestra cristalina, es la difracción de rayos X; que se basa en la difracción coherente del haz por parte del material y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se difractan en determinadas direcciones.

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite identificar las fases presentes en ésta, tanto de manera cuantitativa como cualitativa.

En el caso de la magnetita se debe de tener cuidado en no confundir los picos encontradas en los difractogramas con los de la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ya que son muy parecidos. En la figura 26 se muestra un difractograma de referencia de la magnetita y la maghemita. <sup>[40]</sup>

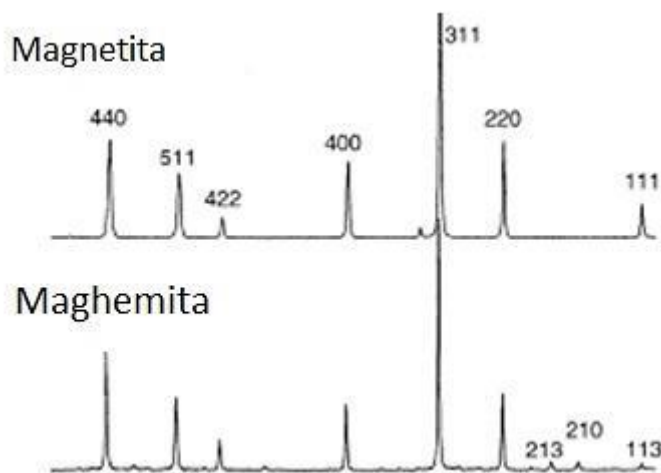


Figura 26. Difractogramas de rayos X de la magnetita y maghemita. <sup>[40]</sup>

Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C, 140°C y 160°C se muestran en la figura 27. Las señales de rayos X indican la presencia de magnetita cristalina, los picos indexados (220), (311), (400), (422), (511) y (440) corresponden a una estructura cúbica centrada en caras (FCC), con una parámetro de red  $a = 8.393\text{\AA}$ , los datos obtenidos fueron comparados con la tarjeta cristalográfica JCPDS 19-0629.

En los difractogramas no se detectan los picos correspondientes a los planos (113), (210) y (213) de la maghemita; por lo que podemos concluir que no se presentan impurezas en las nanopartículas sintetizadas.

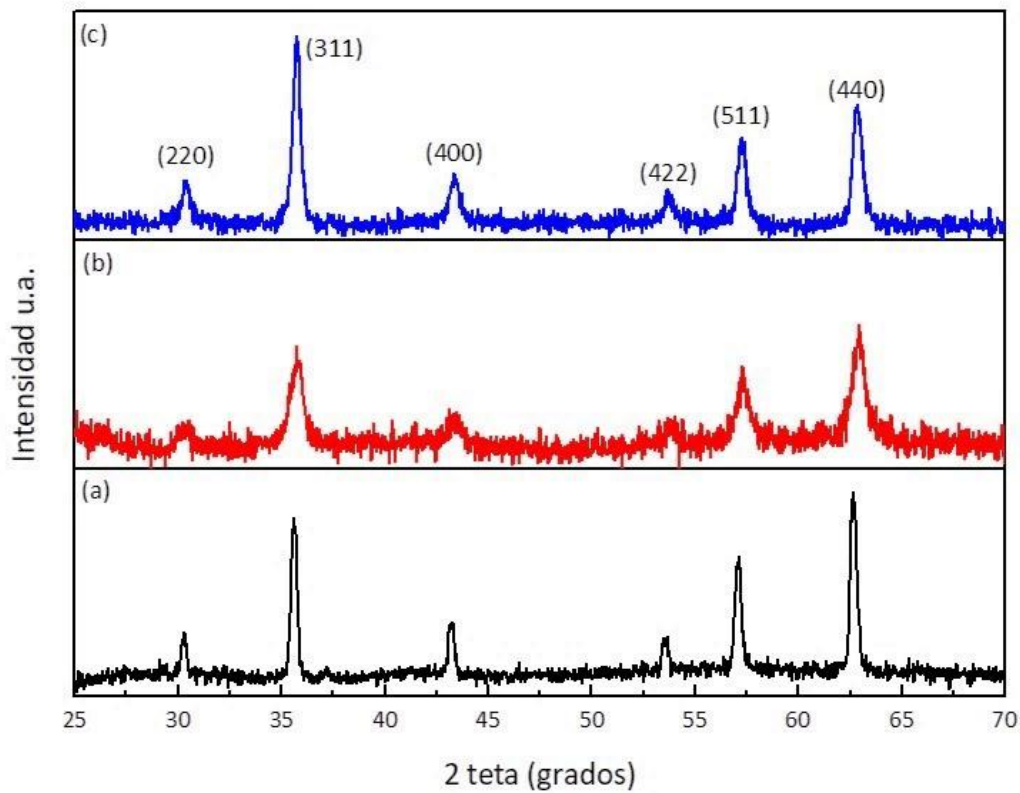


Figura 27. Difractogramas de rayos X, de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas a diferentes temperaturas. (a)  $120^\circ\text{C}$ , (b)  $140^\circ\text{C}$  y (c)  $160^\circ\text{C}$ .

### 3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS)

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) consiste en la generación de una imagen de electrones secundarios y retrodispersos mediante el barrido de un haz de electrones acelerados y enfocados sobre la superficie de un material. Esta técnica permite observar además de la topografía, cambios en la densidad y composición superficial hasta profundidades máximas del orden de  $1\ \mu\text{m}$ , dependiendo de la densidad de la muestra. La caracterización de los productos obtenidos mediante SEM se utilizó para obtener información morfológica y estructural.

La morfología de las nanopartículas obtenidas a las diferentes temperaturas se observó con un microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM). En las figuras 28, 29 y 30 se observan las micrografías típicas de FESEM de las muestras obtenidas a  $120^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ , respectivamente.

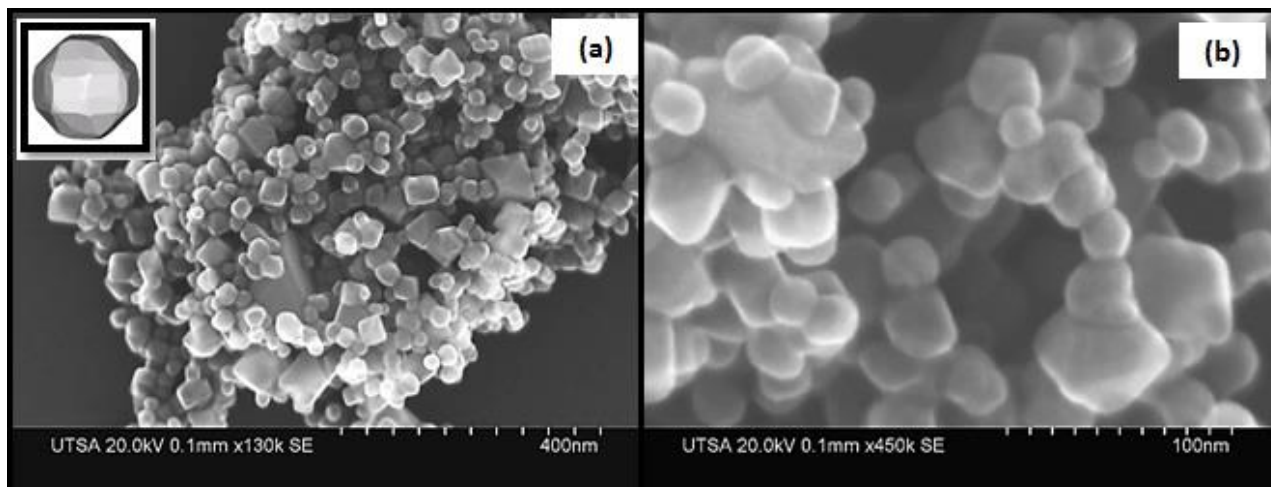


Figura 28. Micrografías de FESEM de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C.

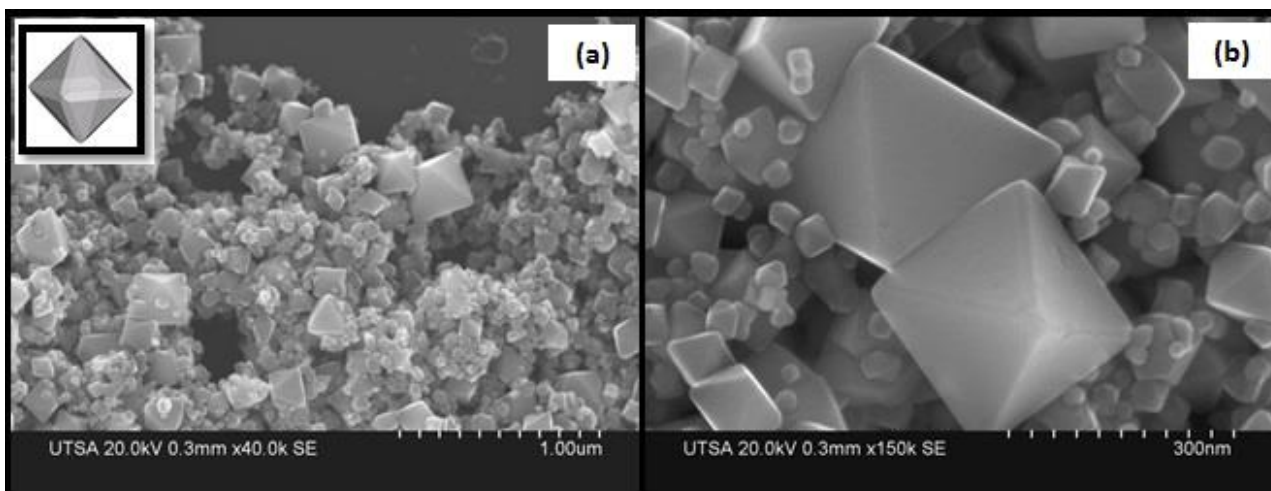


Figura 29. Micrografías de FESEM de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 140°C.

En la muestra a 120°C se observa que la morfología es menos uniforme aunque hay una mayoría de formas poliédrales (figura 28 a y b). En la micrografía de la figura 29 correspondiente a la síntesis con la temperatura de reacción de 140°C, se observa que la morfología predominante en las nanopartículas es la octaédrica con una variación en tamaños que van de los 200 a los 30nm. En contraste, la morfología predominante son cubos truncados, cuando la reacción se lleva a cabo a 160°C como se puede observar en las micrografías de la figura 30.



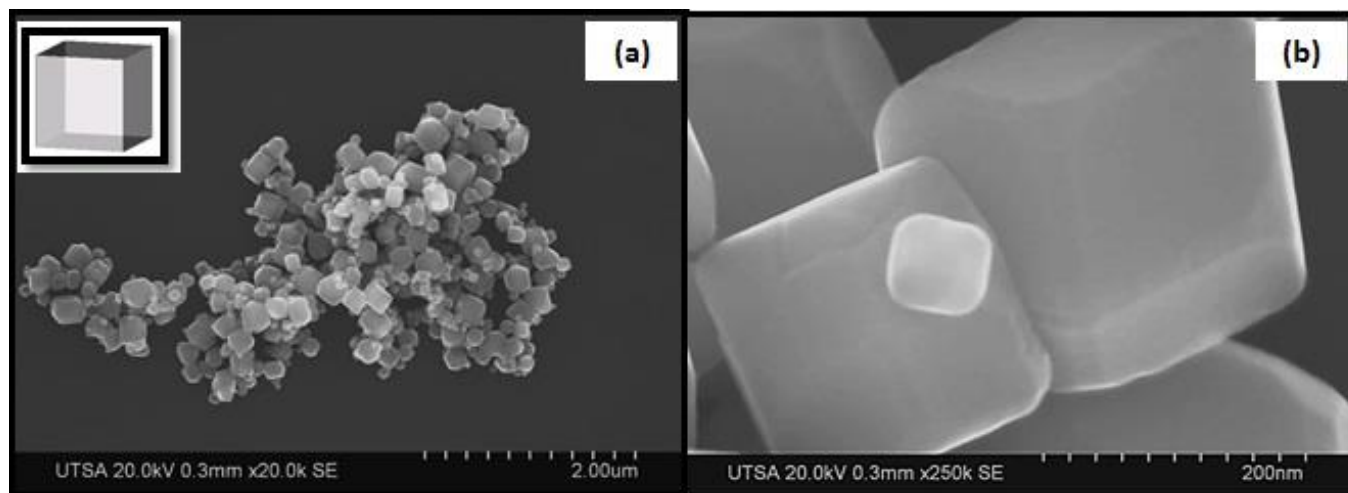


Figura 30. Micrográficas de FESEM de nanopartículas de magnetita sintetizadas a 160°C.

Adicionalmente se realizó el análisis elemental de las muestras mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), con la que se confirmó la presencia de cada uno de los elementos que componen el material; los resultados obtenidos en porcentaje en peso (%w) de los elementos que se asocian con la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y al PEG que se utilizó como surfactante para evitar la oxidación de las nanopartículas, se muestran en la tabla 4. En la figura 31 se muestra el espectro de EDS correspondiente a las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C.

Tabla 4 Datos del análisis EDS de la nanopartículas de magnetita.

Elemento	120°C	140°C	160°C
	%w	%w	%w
C	15.11	14.16	14.38
O	43.37	44.18	44.37
Fe	<b>41.52</b>	<b>41.66</b>	<b>41.25</b>
Total	100.00	100.00	100.00

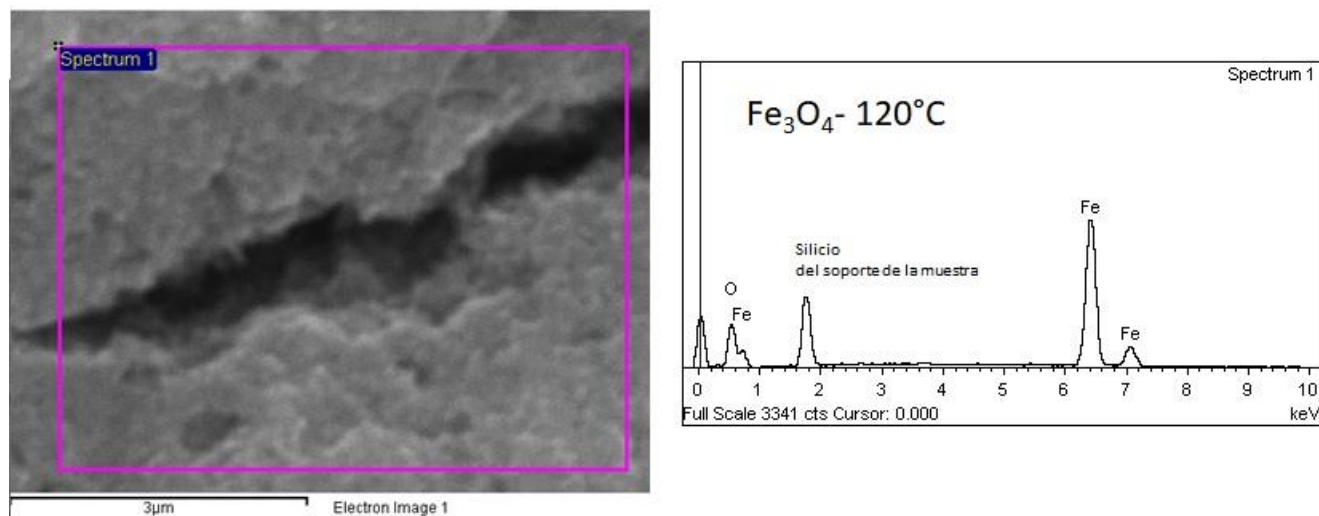


Figura 31. Espectro de EDS de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a 120°C.

### 3.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las propiedades físicas y químicas de los materiales nanoestructurados se basan principalmente en sus estructuras cristalinas y superficiales. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica potente y única para la caracterización de nanoestructuras.

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta muy poderosa para la ciencia de los materiales. La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones de alta energía a través de una muestra muy delgada, las interacciones que se presentan entre los electrones y los átomos se pueden utilizar para observar características tales como la estructura cristalina, dislocaciones, límites de grano, crecimiento de capas, etc.; así como realizar un análisis químico.

Con la caracterización que se ha presentado hasta ahora de los productos obtenidos en este proyecto se puede observar que la temperatura puede influir en el cambio morfológico de las nanopartículas. El resultado de las tres síntesis de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  propuestas a 120°C, 140°C y 160°C muestra una morfología uniforme. La influencia de la temperatura de reacción en la morfología de las nanopartículas se evaluó mediante TEM y se presenta en las micrografías de la figura 32.

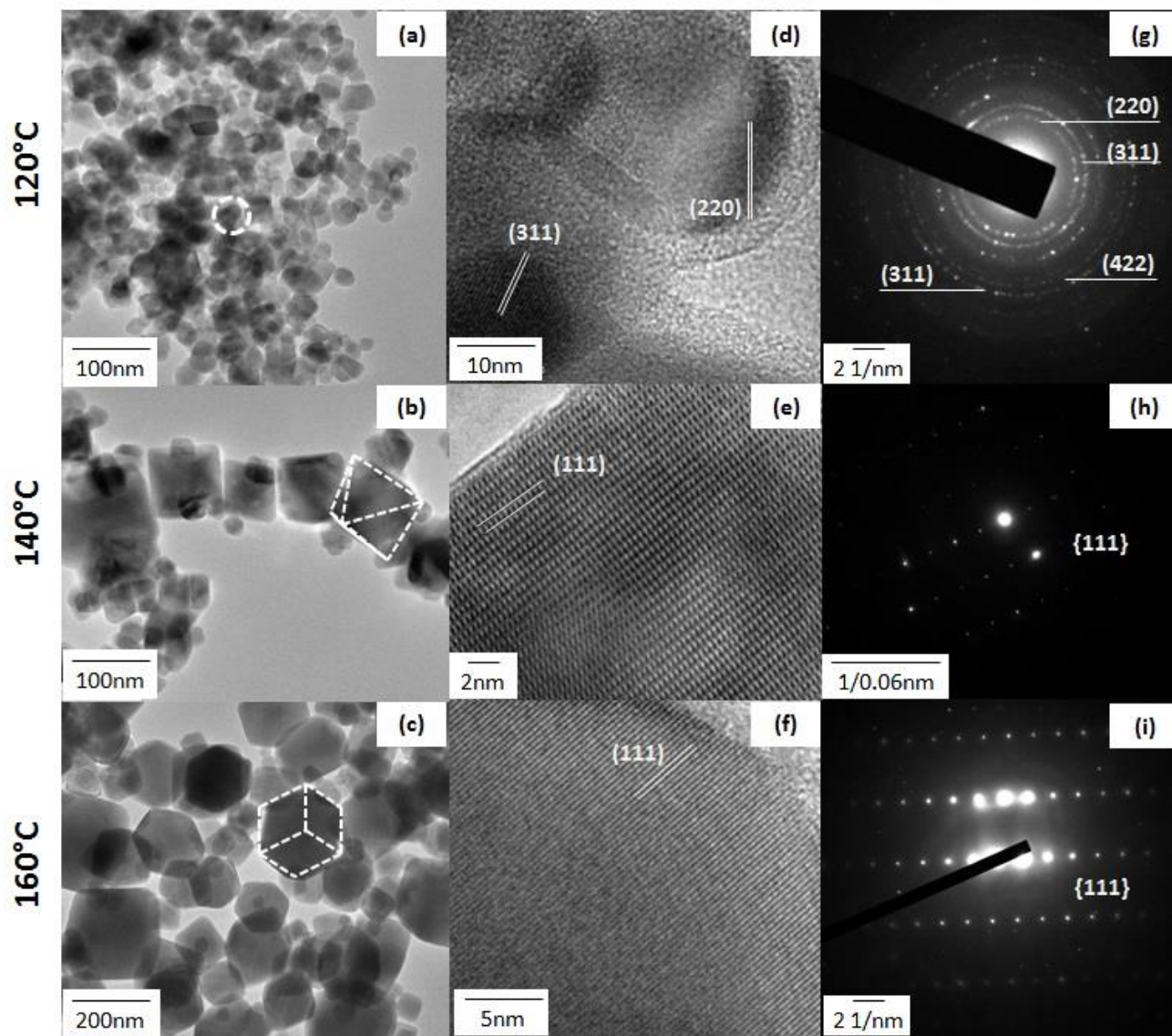


Figura 32. Micrográficas de TEM (a, b y c), micrográficas de HRTEM (d, e y f) y patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) (g, h e i) de las nanopartículas de magnetita sintetizadas a diferentes temperaturas.

Las micrográficas de TEM confirman el control de la forma de las nanopartículas de magnetita obtenidas con el método de síntesis desarrollado (Figura 32a, 32b y 32c). La imagen HRTEM mostrada en la figura 32d muestra planos con distancias interplanares de 0.48nm y 0.29nm que corresponden a la reflexión de los planos (111) y (220) de la magnetita, estos datos obtenidos fueron comparados con



la tarjeta cristalográfica JPCDS 19-0629; las distancias interplanares de 0.48nm en la figura 32e y 32f corresponden a la distancia asociada con el plano (111) de la estructura de espinela inversa de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

El análisis de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) demostró además que las nanopartículas son de magnetita cristalina. El patrón de difracción de electrones en la figura 32g presenta anillos que confirman la morfología cuasiesférica de las partículas obtenidas a 120°C.

Para las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas a 140°C se indexó el patrón de difracción de electrones (figura 32h) y se observa que la dirección del cristal es [111] que es coherente con la micrografía de HRTEM (figura 32d) donde se observa el plano cristalográfico (111), asociado con el crecimiento de cristales octaédricos, que de acuerdo con la literatura es la dirección de crecimiento preferencial de ésta morfología.

Las nanoestructuras de magnetita obtenidas a 160°C presentan una morfología cúbica y se corrobora al indexar el patrón SAED correspondiente a los nanocubos (figura 32i), donde se observa que los átomos presentan una orientación ordenada en una sola dirección que es la [111].

Con los resultados de TEM se puede proponer la nucleación y el crecimiento de las nanoestructuras (figura 33); cuando tenemos una estructura cristalina cúbica centrada en caras (FCC) como en el caso de la magnetita, podemos considerar que la energía superficial es anisotrópica en el siguiente orden {111}<{100} <{110}; por lo que se espera que el crecimiento de los cristales de la magnetita pueden tener la tendencia a crecer en una estructura octaédrica considerando la cara más estable {111} como se muestra en las figuras 32e y 32h. En la figura 32d que muestra morfologías poliédricas y cuasiesféricas observamos las caras {111} y {100}. También podemos observar que el tamaño de partícula aumenta cuando se cambia de morfología, esto se presenta debido a que la velocidad de nucleación está relacionada con la temperatura. <sup>[49-50]</sup>

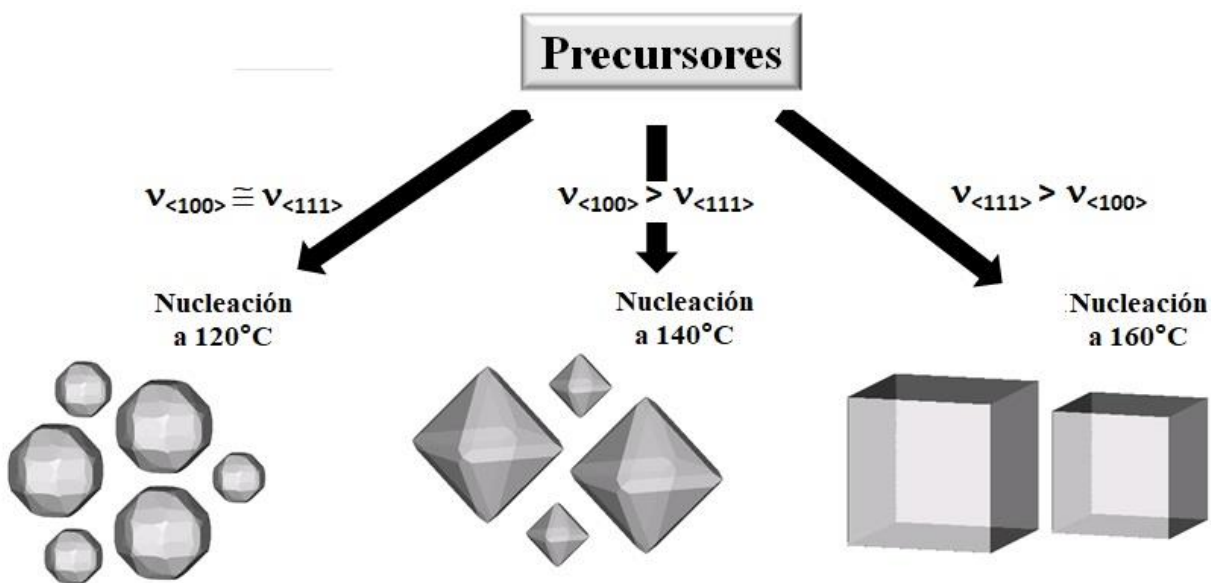


Figura 33. Esquema de posible crecimiento de nanoestructuras de magnetita.

### 3.1.6 Magnetometría (Mg)

Las curvas de histéresis M-H de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtenidas a diferentes temperaturas se midieron a temperatura ambiente (figura 34). La magnetización de saturación específica ( $M_s$ ) de las nanopartículas poliedrales obtenidas a 120°C es de 52.71emu/g, para los octaedros (140°C) es 73.23emu/g y para los cubos (160°C) es 107.57emu/g.

La  $M_s$  está relacionada con el tamaño, si el tamaño de las nanopartículas aumenta el tamaño de  $M_s$  aumenta; este fenómeno se observó en las curvas de magnetización (figura 34) el valor de  $M_s$  de los cubos es mayor que las nanopartículas poliédricas. La otra razón del aumento de la magnetización de saturación en el caso de los cubos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puede estar relacionada con el aumento de la cristalinidad como se muestra en las micrografías de TEM (figura 32c, 32f y 32i) comparando con las nanopartículas cuasiesféricas o poliedrales que tienen una menor cristalinidad (figuras 32a, 32d y 32g). Por lo tanto, el aumento en el tamaño de las cristalitas de los poliédros a los octaedros y finalmente a los cubos de las nanopartículas de magnetita, causan un aumento en el valor significativo de la magnetización.

Por lo tanto, el aumento de las propiedades magnéticas puede atribuirse al aumento en el tamaño y la cristalinidad de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , así como la morfología obtenida al aumentar la temperatura de síntesis de  $120^\circ\text{C}$  a  $160^\circ\text{C}$ .

Además, en la literatura se encuentran reportes de que las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menores de  $20\text{nm}$  tienen comportamiento superparamagnético debido a que contienen un solo dominio con un único momento magnético; con un valor promedio de magnetización por saturación de  $50\text{-}60\text{emu/g}$ ; de modo que las partículas obtenidas a partir de la síntesis a  $120^\circ\text{C}$ , en las que se observa un valor de  $52.71\text{emu/g}$ , tienen un comportamiento superparamagnético.

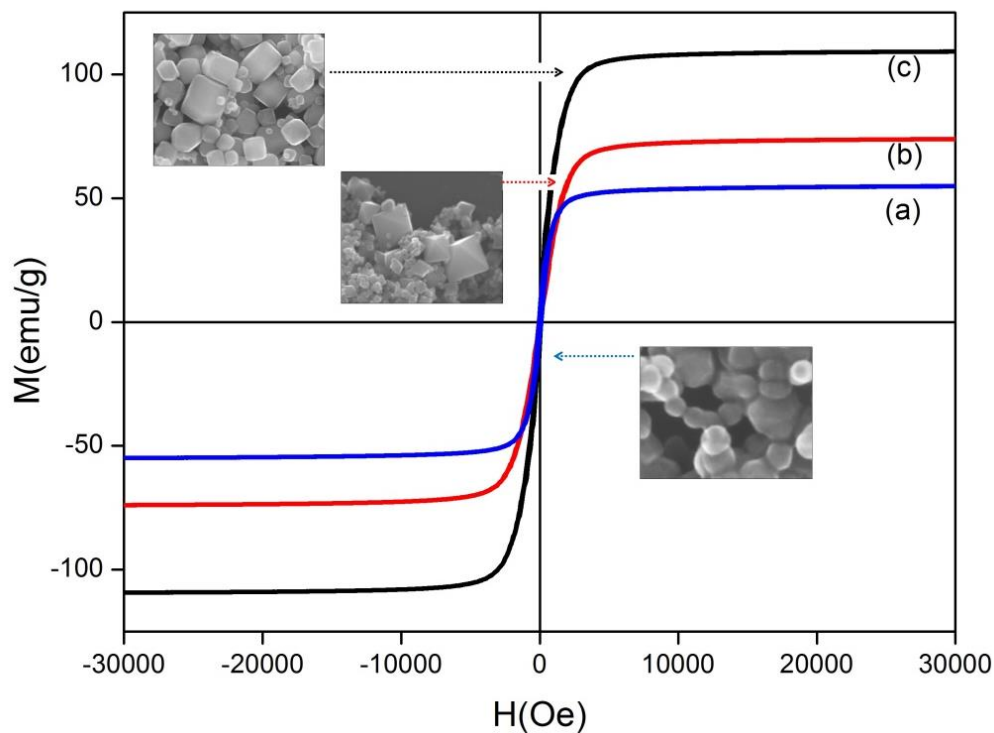


Figura 34. Curvas de magnetización a temperatura ambiente de nanopartículas de magnetita. (a)  $120^\circ\text{C}$ , (b)  $140^\circ\text{C}$  y (c)  $160^\circ\text{C}$ .

La coercitividad ( $H_c$ ) para las nanopartículas poliédricas, octaedros y cubos es  $36\text{ Oe}$ ,  $48\text{ Oe}$  y  $59\text{ Oe}$  respectivamente. En general, la coercitividad de los materiales magnéticos depende del tamaño,



morfología y anisotropía cristalina; y si el tamaño de la nanopartícula aumenta, la coercitividad también aumenta porque la partícula supera los límites superparamagnéticos ( $\sim 20\text{nm}$ ).

### 3.2 Microestructuras de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Los materiales luminiscentes de tierras raras tanto a nivel micro como nano se están desarrollando ampliamente como dispositivos para diferentes aplicaciones, siendo una de ellas como sensores. Las propiedades de estos materiales igual que muchos otros a estas escalas dependen de su forma y tamaño.

El óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ha sido uno de los más usados como material huésped de diferentes iones de tierras raras como el samario, erbio, gadolinio y europio. El  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con europio se utilizó en esta investigación por sus propiedades luminiscentes, ya que es un material que presenta una gran estabilidad química y una buena resistencia a la corrosión.

La cantidad de material dopante de iones de europio que ha sido sintetizado de acuerdo a la literatura varía del 1 al 5% utilizando como material huésped el óxido de itrio, y se observa que conforme aumenta la cantidad del material dopante aumenta la respuesta luminiscente. <sup>[51-53]</sup>

Se han reportado diferentes métodos de síntesis; el de co-precipitación donde se hace mención que el efecto de los diferentes agentes precipitantes influye en el tamaño de la partícula y las propiedades ópticas de éstas; el método de hidrólisis también se ha utilizado para obtener un material homogéneo en cuanto a morfología y se ha estudiado su efecto en la respuesta óptica; aunque se ha observado que el método hidrotermal y/o solvotermal es con el que se obtiene una buena cristalinidad y una alta pureza en la fase, características que están relacionadas a la mejora en la eficiencia de la luminiscencia. <sup>[51-53]</sup>

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se utilizó el método solvotermal para realizar la síntesis de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con iones  $\text{Eu}^{3+}$  variado la concentración de éste de 0.5 a 5%, y se reportan los resultados obtenidos en cuanto a morfología, cristalinidad y respuesta luminiscente.

El producto obtenido de la síntesis con las diferentes concentraciones de dopante, es siempre un polvo blanco como se puede observar en la fotografía de la figura 35. El cual se utilizó para preparar las muestras como está descrito en la sección experimental para realizar la caracterización correspondiente.



Figura 35. Fotografía de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  en polvo.

### 3.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

En la figura 36 se presentan los espectros de FTIR con las diferentes concentraciones de dopante. Se puede observar que aparece una banda alrededor de  $557\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la vibración de estiramiento correspondiente al enlace metal – oxígeno. Aghazaded *et al.* menciona que si el material estuviera constituido de  $\text{Y(OH)}_3$  tendrían que aparecer dos bandas asociadas al enlace  $\text{Y-O-H}$  en  $670$  y  $470\text{ cm}^{-1}$ , y si solo fuera  $\text{Y}_2\text{O}_3$  aparecerían en los espectros dos bandas en  $650$  y  $625\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace  $\text{Y-O-Y}$ .<sup>[54, 55]</sup> En los espectros de la figura 36 también se puede observar que no hay ninguna banda después de los  $3000\text{cm}^{-1}$ , por lo que no hay presencia de grupos (OH) que se asociarían con el hidróxido de itrio.



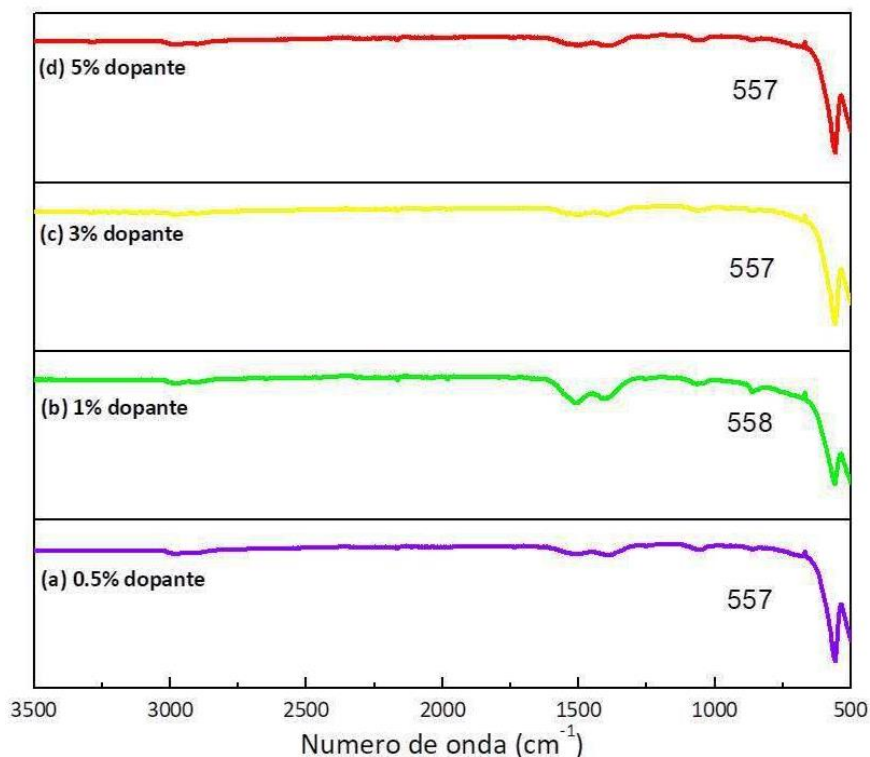


Figura 36. Espectros IR de 3500 a 500  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  con diferentes concentraciones de dopante de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Esta técnica de caracterización, solo se utilizó para verificar que no existiera presencia de hidróxido de itrio en el material obtenido después de la calcinación del material. Si bien no es una técnica contundente para determinar la naturaleza de este material, proporciona información acerca de la eficiencia del proceso de calcinación.

### 3.2.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Como ya se ha mencionado esta técnica es de gran utilidad cuando se pretende identificar las fases cristalinas en una muestra. En el caso de los productos obtenidos y analizados en esta sección, lo que primero se realizó es obtener los difractogramas del hidróxido y del óxido de itrio, que se muestran la figura 37 y 38 respectivamente.



El patrón de difracción de la figura 37 corresponde al Y(OH)<sub>3</sub>, material obtenido antes de la calcinación a 500°C; el cual fue indexado y corresponde a hidróxido de itrio con una estructura cristalina hexagonal, con parámetros de red a=6.26, b=6.26 y c=3.544 Å; los datos obtenidos fueron comparados con la tarjeta cristalográfica JCPDS83-2042. Los picos indexados se muestran en la tabla 5.

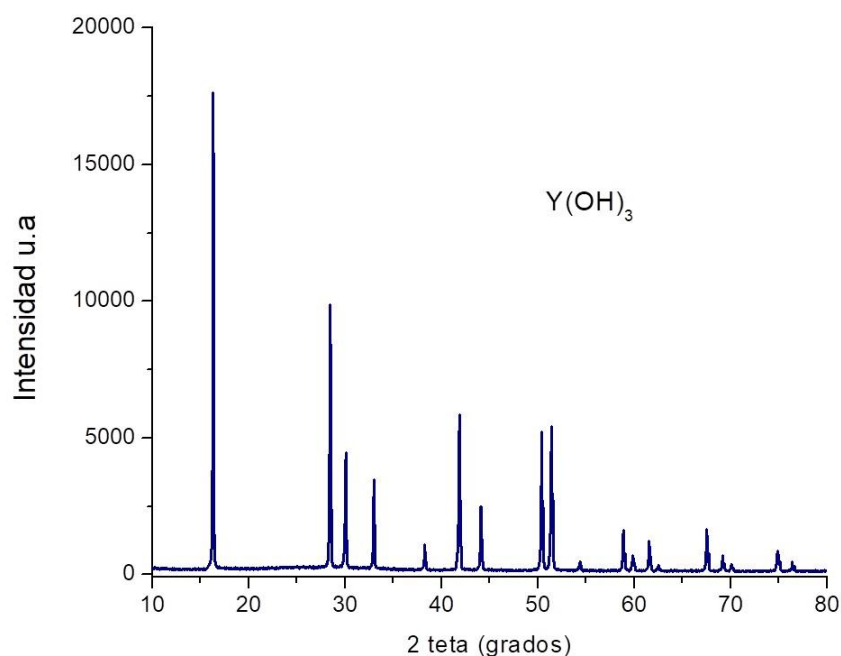


Figura 37. Difractograma de rayos X, de los polvos de Y(OH)<sub>3</sub>.

Tabla 5. Picos indexados de la muestra de Y(OH)<sub>3</sub>.

No. de pico	Distancia (nm)	Plano	No.	Distancia (nm)	Plano
1	0.5422	(100)	11	0.1565	(220)
2	0.3130	(110)	12	0.1542	(112)
3	0.2966	(101)	13	0.1503	(310)
4	0.2711	(200)	14	0.1483	(202)
5	0.2346	(111)	15	0.1384	(131)
6	0.2153	(201)	16	0.1355	(400)
7	0.2049	(210)	17	0.1340	(212)
8	0.1807	(300)	18	0.1265	(401)
9	0.1774	(211)	19	0.1243	(230)
10	0.1684	(102)			



En la figura 38 se muestra el difractograma correspondiente a la muestra de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenido después de la calcinación a 500°C; se indexaron los picos (tabla 6) y se compararon con la tarjeta cristalográfica JCPDS 41-1105. El óxido de itrio tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), con un parámetro de red a=10.604 Å.

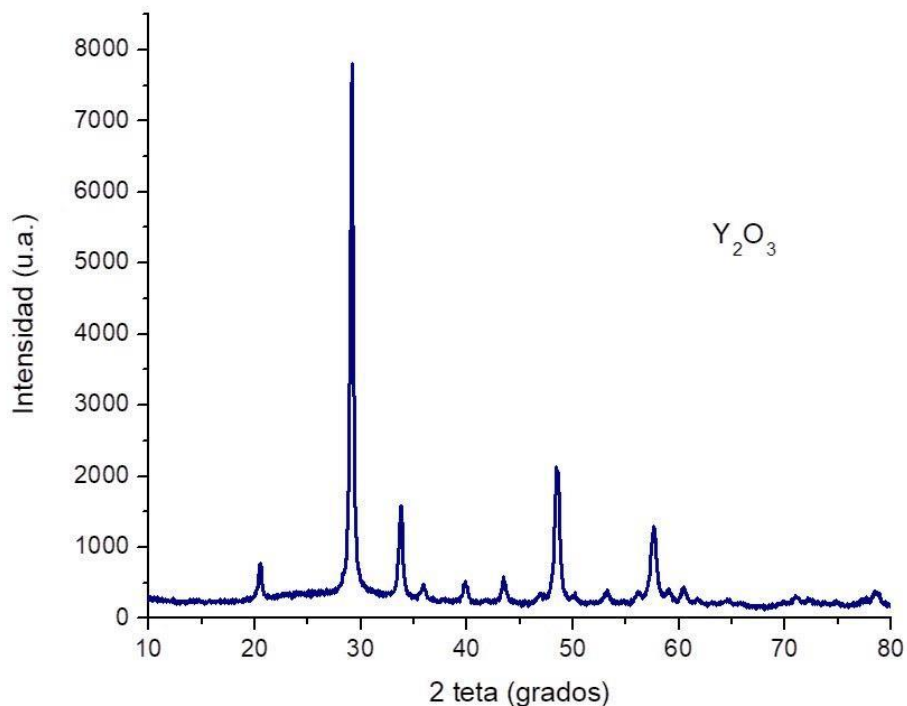


Figura 38. Difractograma de rayos X, de los polvos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 6. Picos indexados de la muestra de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

No.	Distancia (nm)	Plano	No.	Distancia (nm)	Plano
1	0.4330	(211)	9	0.1818	(433)
2	0.3061	(222)	10	0.1720	(611)
3	0.2651	(400)	11	0.1636	(541)
4	0.2499	(411)	12	0.1598	(622)
5	0.2260	(332)	13	0.1563	(631)
6	0.2078	(431)	14	0.1520	(444)
7	0.1935	(521)	15	0.1322	(800)
8	0.1874	(440)	16	0.1216	(662)

Comparando los difractogramas de los dos compuestos (figura 39) podemos observar que el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  no muestra impurezas, ya que no presenta ningún pico correspondiente al hidróxido, y no aparece ningún otro material asociado a los precursores: por lo que el tratamiento térmico para obtener el óxido fue eficiente.

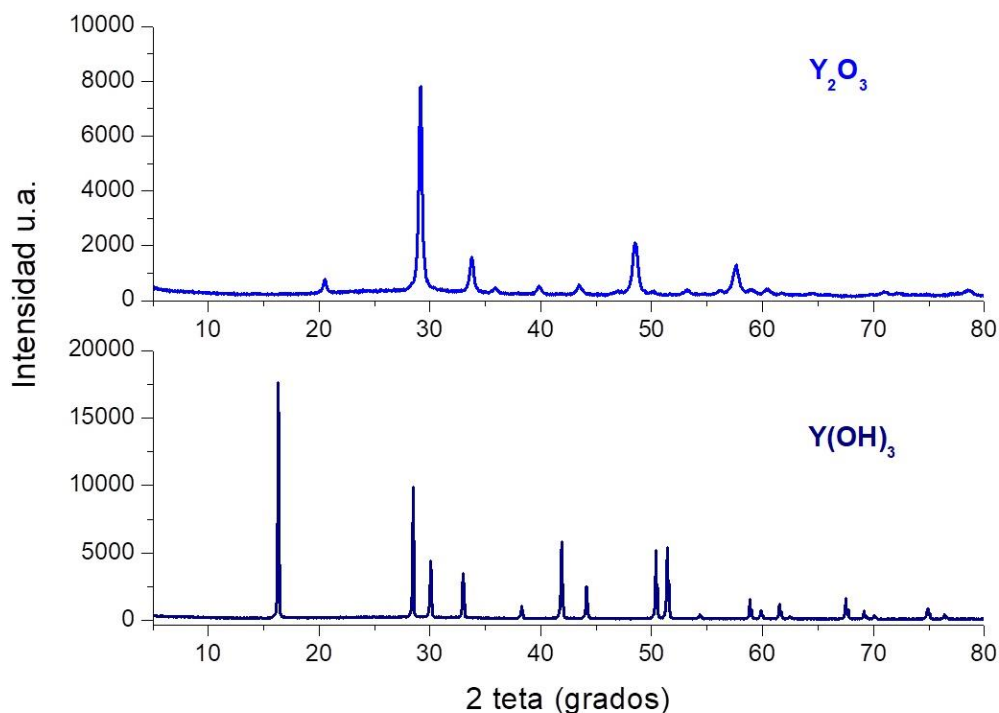


Figura 39. Difractogramas de rayos X, de los polvos del  $\text{Y(OH)}_3$  y  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Una vez que ya se identificó la fase cristalina que se obtuvo de óxido de itrio, se indexaron y analizaron los difractogramas correspondientes al  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con iones  $\text{Eu}^{3+}$ , con las diferentes concentraciones 0.5, 1, 3 y 5% (figura 40).

Los picos indexados en todos los espectros independientemente del porcentaje del ión dopante utilizado fueron (211), (222), (321), (400), (411), (332), (431), (440), (611), (622) y (662) que corresponden a una estructura cristalina BCC de  $(\text{Y}_x\text{Eu}_y)_2\text{O}_3$ , comparados con la tarjeta cristalográfica JCPDS 25-1011.

No se encontraron picos de impurezas de los precursores, del Y(OH)<sub>3</sub> o del Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual indica que las muestras presenta una buena pureza. Además al no encontrar picos correspondientes al Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede indicar que el ion Eu<sup>3+</sup> presenta una distribución homogénea en la red del óxido de itrio. [56]

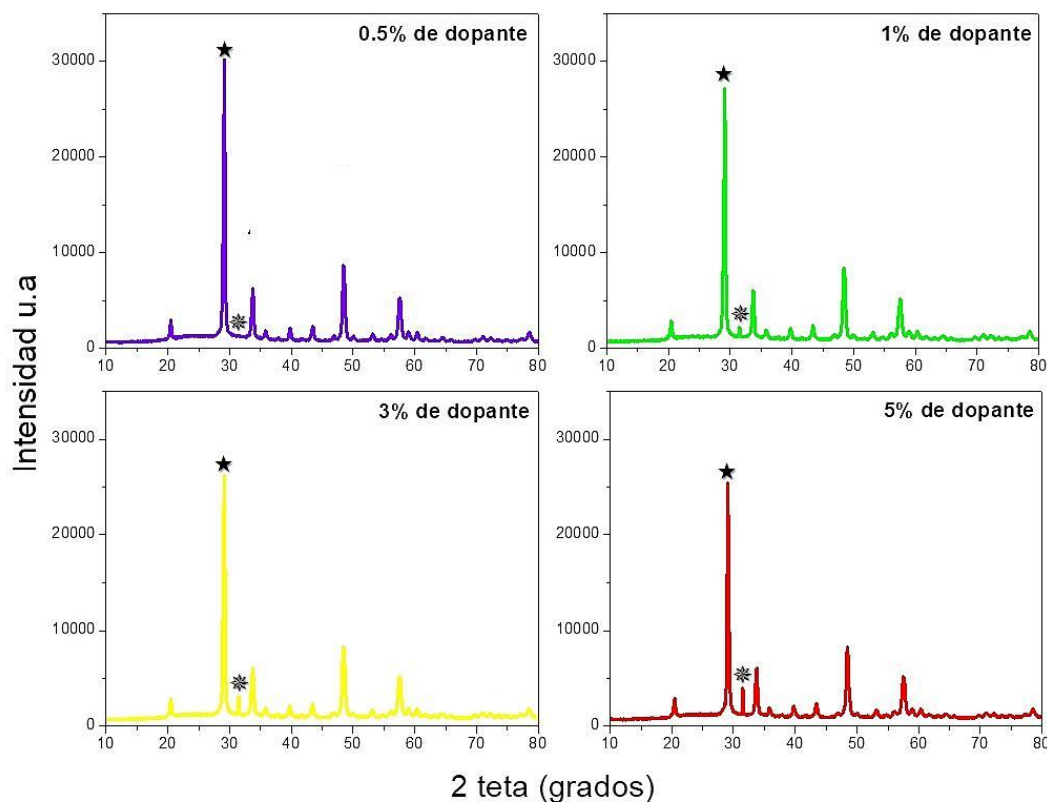


Figura 40. Difractogramas de rayos X, de los polvos del óxido de itrio dopado con las diferentes concentraciones de ión Eu<sup>3+</sup>. (★) Plano (222), (✱) plano (321).

Si se observa el pico correspondiente al plano (222) disminuye su intensidad conforme aumenta la concentración del ión dopante, al mismo tiempo que esto ocurre aumenta la intensidad del pico correspondiente al plano (321), lo que puede atribuirse a la incorporación del Eu<sup>3+</sup> en la red cristalina. [56] Prasanna *et al.* [57] mencionan que al incorporar los iones Eu<sup>3+</sup> que es un ión más grande que el Y<sup>3+</sup> en la red cristalina del óxido de itrio afecta las intensidades de los picos de difracción y en algunos casos ocurre un ligero desplazamiento, ya que se aumenta el parámetro de red “a” y el volumen de la celda unitaria.

### 3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS)

La caracterización morfológica y estructural de la muestras se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las muestras se prepararon de acuerdo a la metodología que se especifica en la sección experimental.

En la figura 41 se muestra la micrografía de SEM de  $\text{Y}(\text{OH})_3$ , se puede observar que la morfología predominante es de estructuras tubulares; en la figura 41b se muestra el extremo de una de estas estructuras donde se ve que están huecas confirmando la formación de tubos.

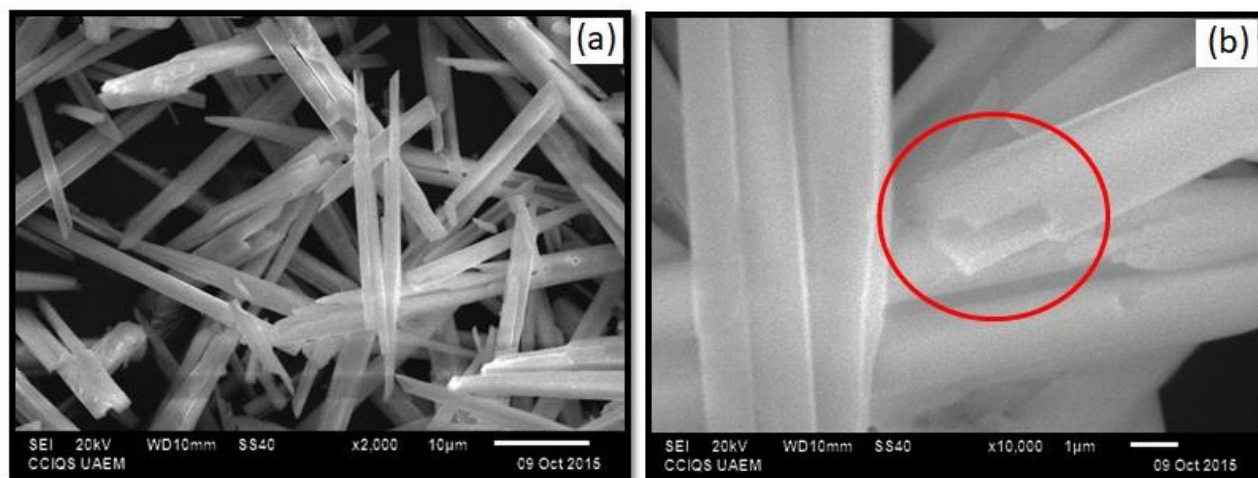


Figura 41. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del  $\text{Y}(\text{OH})_3$ .

Después de calcinar la muestra a  $500^\circ\text{C}$  para obtener el óxido de itrio se observa que la morfología cambia de tubos a agujas con un largo promedio de  $45\mu\text{m}$  y diámetro promedio de  $1.6\mu\text{m}$ . La temperatura ayuda a eliminar el hidrógeno de la red cristalina y cambiar de una estructura hexagonal a una cúbica centrada en el cuerpo. La morfología de las estructuras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  la observamos en la micrografía de SEM de la figura 42, estas micrografías se obtuvieron con el detector de electrones secundarios.

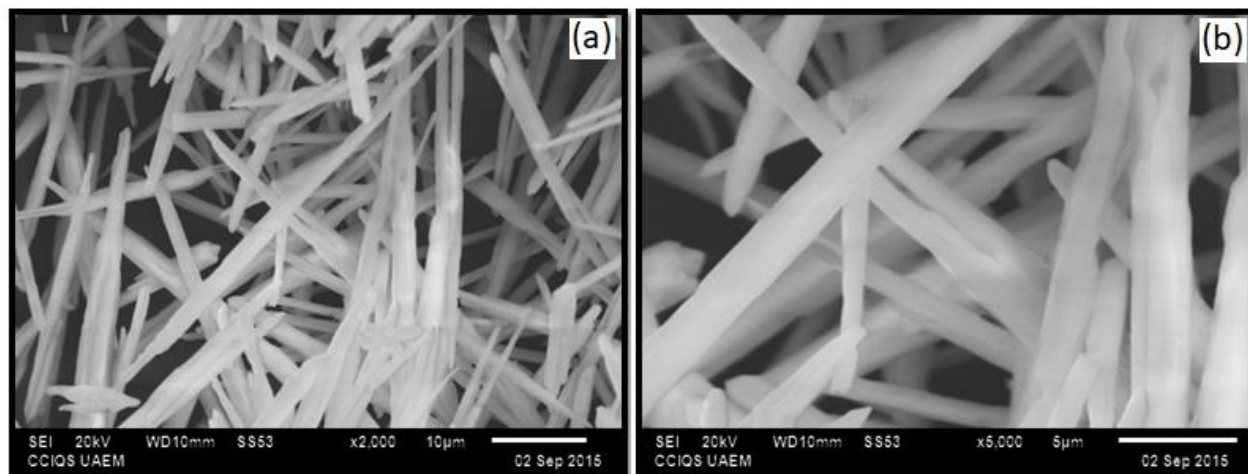


Figura 42. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

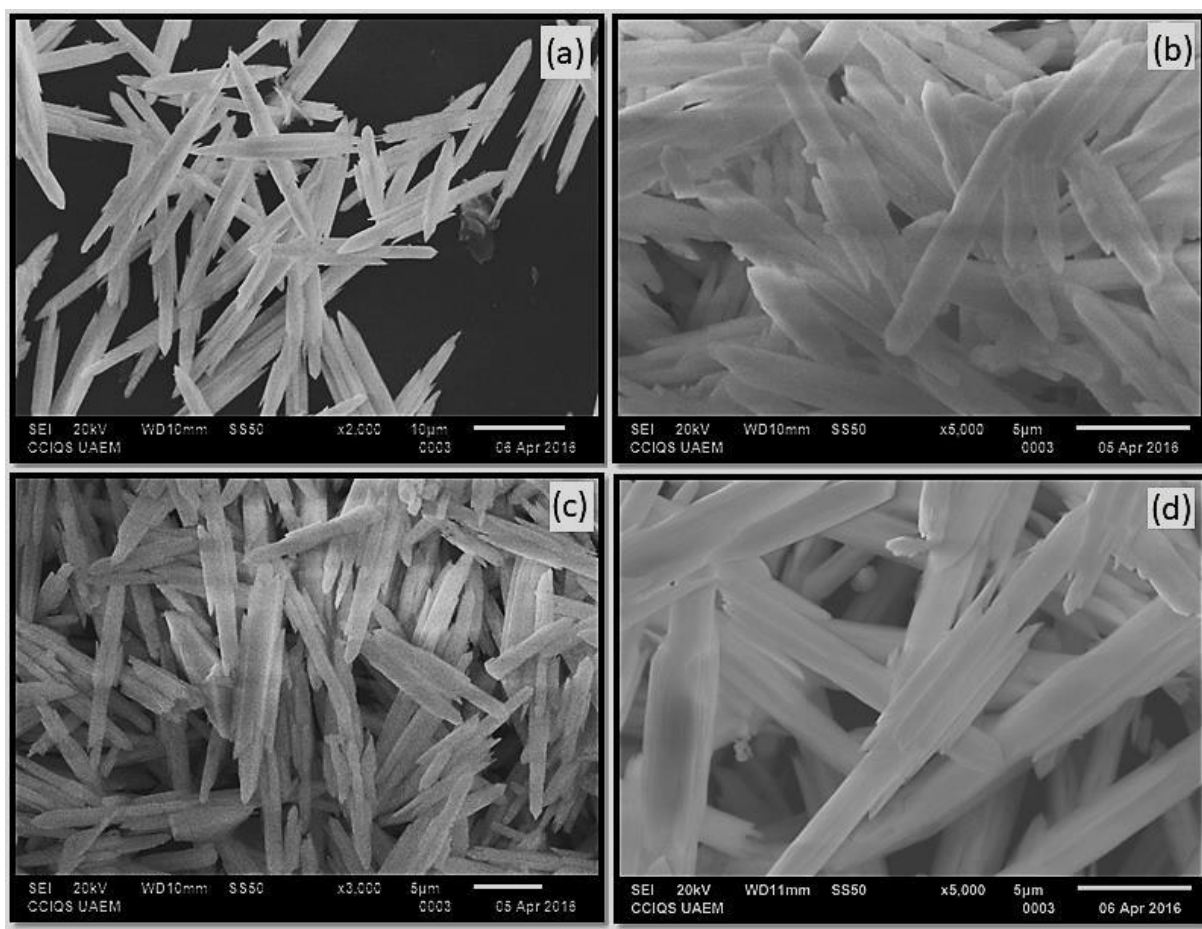


Figura 43. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con diferentes concentraciones de  $\text{Eu}^{3+}$ . (a) 5%, (b) 3%, (c) 1% y (d) 0.5% .

En la figura 43, se muestran las micrografías de los polvos de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con las diferentes concentraciones de ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Se puede observar que al incorporar el dopante en la síntesis se presenta un cambio en la morfología. Todas las muestras tienen forma de lanzadera (shuttlelike, nombre asignado a esta morfología [58]) y alrededor de la parte central presentan entre 4 a 5 estructuras más pequeñas (rice), como se puede observar en la figura 44.

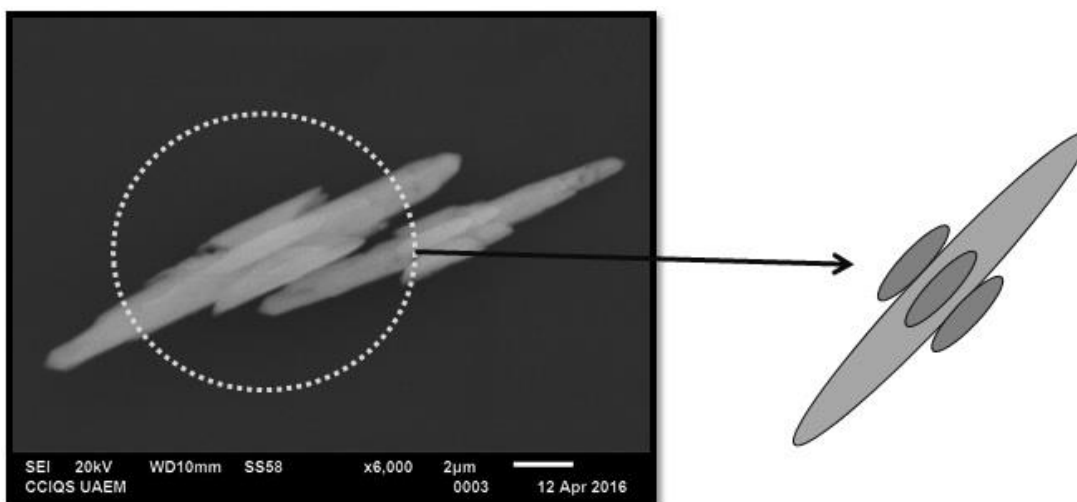


Figura 44. Micrografía de SEM con detector de electrones secundarios del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con 3% de  $\text{Eu}^{3+}$ . Esquema representativo de la morfología de la partícula.

Una vez que se identificaron las morfologías y tamaños de las muestras se les realizó el análisis elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, con la que se confirmó la presencia de cada uno de los elementos que componen el material (figura 44); y con el porcentaje en peso (%w) se confirma que cada una de las muestras tiene el porcentaje del dopante que se le adicionó en la síntesis 0.5, 1, 3 y 5% de ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

En la figura 45 se muestran uno de los espectros de EDS correspondientes a  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  al 3%, y en la tabla 7 se encuentran los datos del %w del  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  con los 4 porcentajes de dopante. Es importante mencionar que todos los espectros fueron obtenidos bajo las mismas condiciones de adquisición.



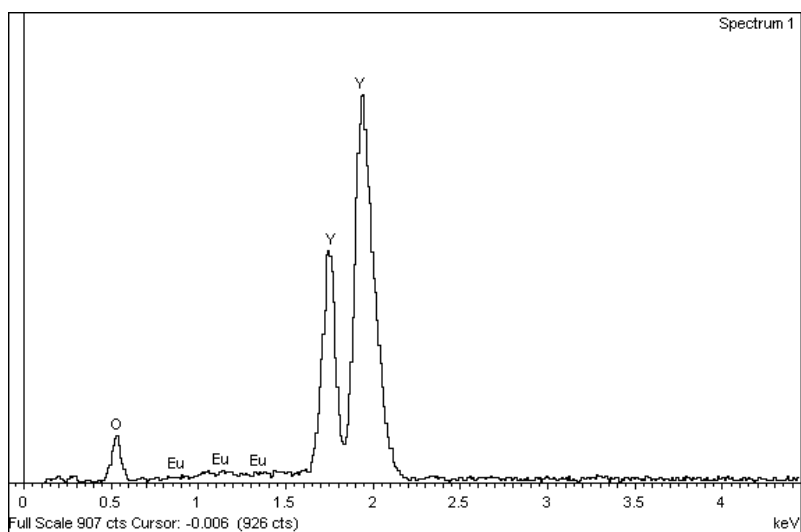


Figura 45. Espectro EDS del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con 3% de Eu<sup>3+</sup>.

Tabla 7 Datos del análisis EDS de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> con los 4 porcentajes de dopante

Elemento	Porcentaje en peso (%w)			
	5% dopante	3% dopante	1% dopante	0.5% dopante
O	25.20	24.920	26.65	25.70
Y	69.91	72.0	72.33	73.82
Eu	4.89	3.05	1.02	0.48
Total	100	100	100	100

En la figura 46 se observa el mapeo de EDS que se realizó a la muestra de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con 3% de Eu<sup>3+</sup> y se puede ver que los tres elementos presentes en el material mantienen una relación espacial en las micrografías, lo cual es evidencia de la presencia de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

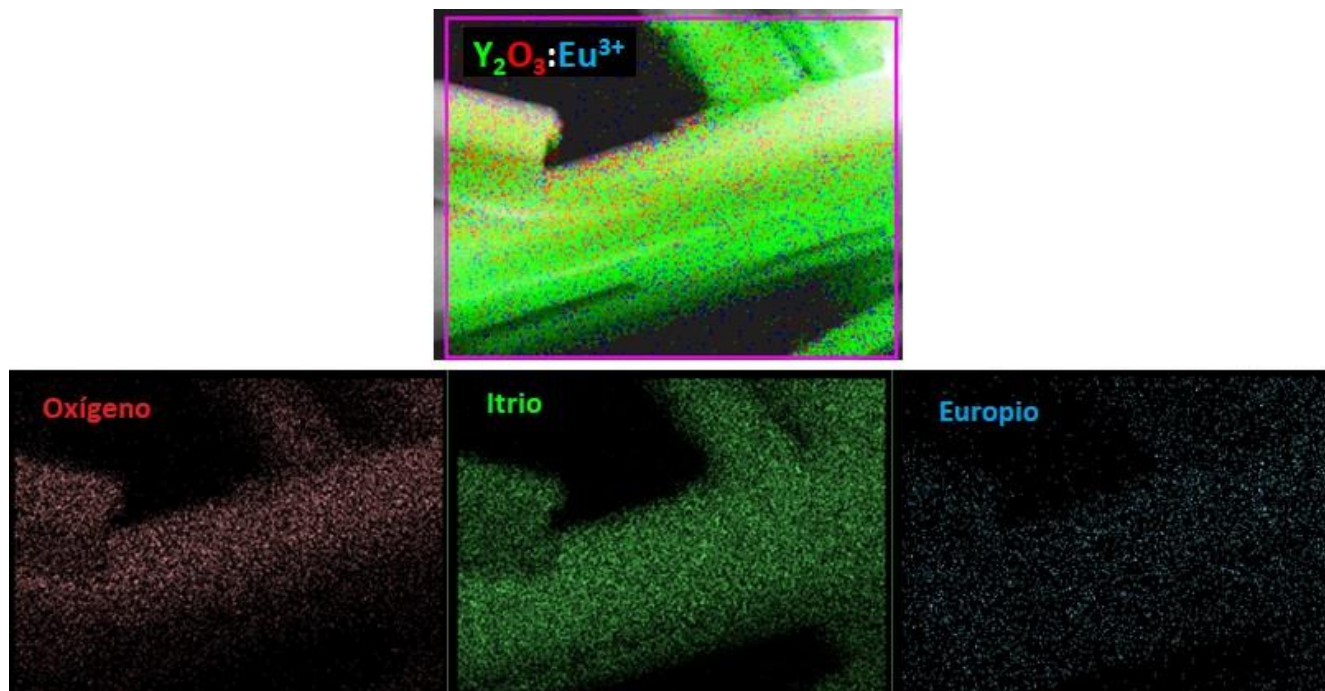


Figura 46. Mapeo EDS del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado con 3% de  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 3.2.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

La espectroscopía de luminiscencia mide los niveles de energía de los centros de luminiscencia (especie activadora de la luminiscencia). Los niveles de energía de interés en los óxidos principalmente están asociados a las transiciones electrónicas y vibracionales.

La emisión luminiscente se produce como resultado de una transición electrónica, cuando un electrón pasa de un estado de energía más alto a uno más bajo, donde la diferencia de energía se libera como un fotón.

La luminiscencia se caracteriza generalmente por su rendimiento cuántico y su vida útil. El rendimiento cuántico es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de absorbidos. La vida útil se define como el tiempo requerido para que la intensidad de la luminiscencia caiga a  $1/e$  de su valor original.

Un espectro de emisión de luminiscencia representa la intensidad de luminiscencia medida sobre una gama de longitudes de onda de emisión a una longitud de onda de excitación fija.

Dependiendo del material que se esté utilizando para producir la luminiscencia, se usará una determinada longitud de onda de excitación, cuando no se conoce este dato se puede obtener el espectro de excitación.

En el caso del  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , el ion  $\text{Eu}^{3+}$  es el encargado de producir el efecto de luminiscencia; las longitudes de onda de excitación reportadas en la literatura para este ión son 220,254, 325 y 532 nm y las longitudes de emisión están en 590, 610, 650 y 700nm. [59-60]

En la figura 47 se muestra una fotografía de los polvos de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  al ser excitados con una lámpara de UV a 254nm, la emisión se presenta en rojo.

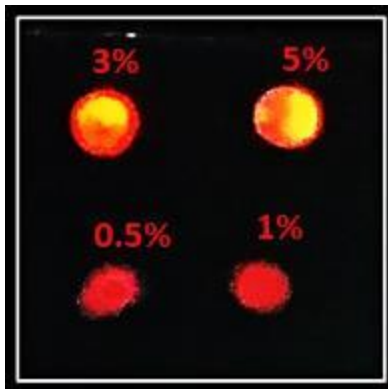


Figura 47. Fotografía de los polvos de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  con diferentes concentraciones de dopante, excitado con una longitud de onda de 254nm.

En la figura 48 se muestran los espectros de emisión a temperatura ambiente que se obtuvieron de las cuatro muestras de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  con los cuatro porcentajes de dopante (0.5, 1, 3 y 5%w), con una longitud de excitación de 254nm.

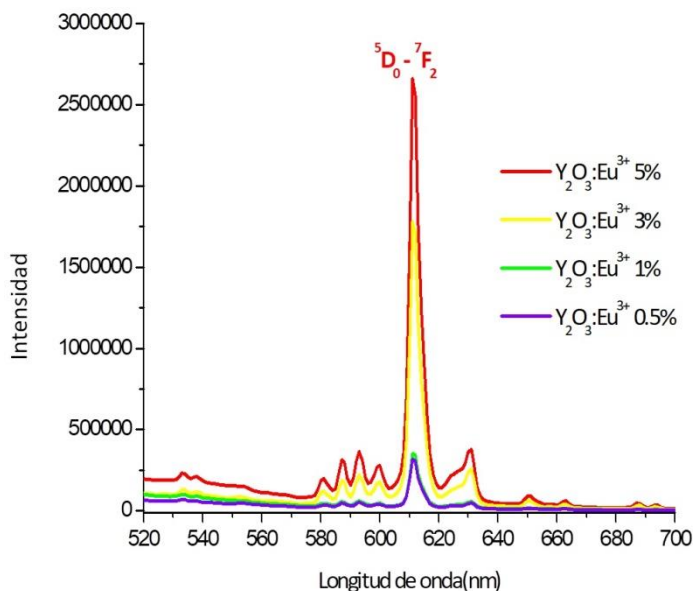


Figura 48. Espectros de emisión de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> excitados con  $\lambda=254\text{nm}$ .

En todos los espectros de las muestras se pueden observar los picos de emisión asociados al Eu<sup>3+</sup>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0, 1, 2, 3, 4). Entre todos los picos de PL, el pico más intenso es el de 613nm en la región del rojo, que se atribuye a la transición <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub> de los sitios C<sub>2</sub> de los iones Eu<sup>3+</sup>. También se puede observar que conforme aumenta la cantidad del dopante la intensidad en el pico PL de 613nm presenta un máximo de intensidad al llegar al 5%, esto debido a que los iones Eu<sup>3+</sup> incorporados ocupan los sitios C<sub>2</sub> de la celda cristalina del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreciendo así las transiciones electrónicas de <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>2</sub>. [59-60]

Por lo que podemos concluir y complementar los resultados de la caracterización presentada previamente, que el Eu<sup>3+</sup> se encuentra dentro de la red cristalina del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



### 3.3 Nanoestructuras híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Los materiales híbridos bifuncionales han tenido muchas aplicaciones biomédicas como la obtención de imágenes de resonancia magnética o biomarcadores, en este caso se aprovechan las propiedades magnéticas y fluorescentes presentes en el material. [61-65]

Dentro de los materiales magnéticos más usados está la magnetita, ya que presenta propiedades magnéticas únicas, baja toxicidad y buena biocompatibilidad, ya que tiene afinidad con surfactantes como el PEG que es biocompatible. [66]

Los colorantes orgánicos y los puntos cuánticos (QDs) son los compuestos que se han utilizado como biomarcadores, sin embargo los primeros tienen una vida útil corta y los QDs presentan una toxicidad muy alta; por lo tanto tienen limitaciones para su uso. [67]

Investigaciones más recientes van encaminadas a la síntesis de nanomateriales con centros magnéticos recubiertos con materiales luminiscentes, principalmente óxidos dopados con tierras raras; además se les coloca una capa de  $\text{SiO}_2$  o de carbono; solo que presentan una intensidad de fluorescencia relativamente baja y se mejora incorporando varios iones de tierras raras en el material; lo que ocasiona que este tipo de materiales sean costosos y con métodos de síntesis complejos. [68-80]

Tomando en cuenta lo anterior, en la última parte de la investigación de este trabajo, se propuso la síntesis de un material híbrido con propiedades magnéticas y luminiscentes, que tuviera un costo menor y que sus propiedades luminiscentes principalmente fueran buenas para tener una aplicación futura, ya sea como un biomarcador o un sensor. Se presentan los resultados correspondientes al  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , con 0.5% de dopante; ya que se pretende demostrar que con una cantidad mínima de dopante se pueden obtener un aumento en las propiedades ópticas (luminiscencia). El producto obtenido de esta síntesis, es un polvo marrón (figura 49), el cual al ponerse en contacto con un imán es atraído por este, y fue utilizado para preparar las muestras como está descrito en la sección experimental para realizar la caracterización correspondiente.



Figura 49. Fotografía del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

### 3.3.1 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

El patrón de difracción de la figura 50 corresponde al material híbrido, se puede observar que es un material cristalino y al indexar los picos de difracción se observan los picos correspondientes a los planos cristalográficos de los tres compuestos que conforman el material, en la tabla 8 se muestran los valores obtenidos del difractograma y la fase a la que corresponden; las tarjetas JPCDS con la que se compararon los datos son 19-0629 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 25-1011 ( $\text{Y}_x\text{Eu}_y$ ) $_2\text{O}_3$  y 04-0783 (Ag).

El material sigue presentando una estructura cristalina cúbica; se puede ver que los picos de difracción del ( $\text{Y}_x\text{Eu}_y$ ) $_2\text{O}_3$  no presentan ningún desplazamiento hacia mayores o menores ángulos ( $2\theta$ ), con lo que podemos concluir que la magnetita y la plata nanoestructurada no se encuentran dentro de la red del  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , y se puede suponer que se encuentran en la superficie decorando el óxido.

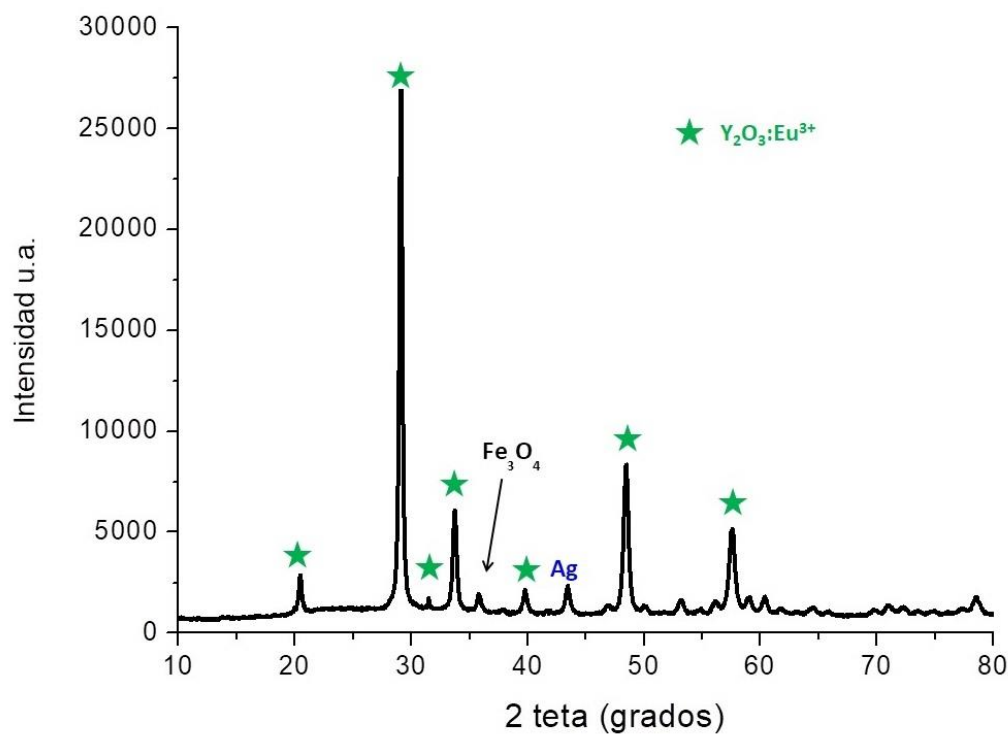


Figura 50. Difractograma de rayos X de polvos, del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

Tabla 8. Picos indexados del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

Fase	Distancia (nm)	Plano
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.4334	(211)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.3064	(222)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.2652	(311)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.2502	(411)
Ag	0.2374	(111)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.2260	(332)
Ag	0.2079	(220)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.1874	(440)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.1724	(611)
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	0.1598	(622)

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de electrones (EDS)

Una vez que se realizó la caracterización mediante DRX se preparó la muestra para ser analizada por SEM-EDS y obtener la distribución de cada uno de los materiales que componen el material híbrido, mediante un mapeo químico; así como observar la morfología.

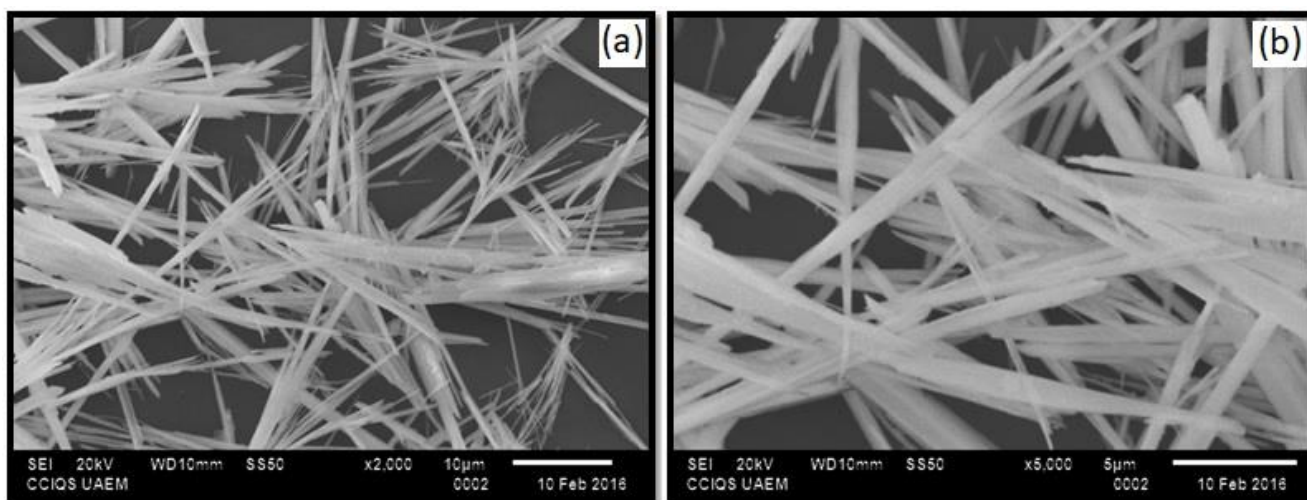


Figura 51. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios, del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

La figura 51 muestra dos micrografías de SEM a diferentes magnificaciones del material híbrido donde el 100% de las partículas son microestructuras 1D con longitud promedio de  $45\mu\text{m}$  y diámetro promedio de  $1\mu\text{m}$ , con la relación de diámetro a longitud podemos considerar que son varillas; en la literatura está reportada  $L \approx (10 \text{ a } 30)d$ .

En una parte de la muestra se puede observar unas partículas en forma de cometas como se representa de manera esquemática en la figura 52, en la literatura no se encontró un nombre específico para esta morfología.



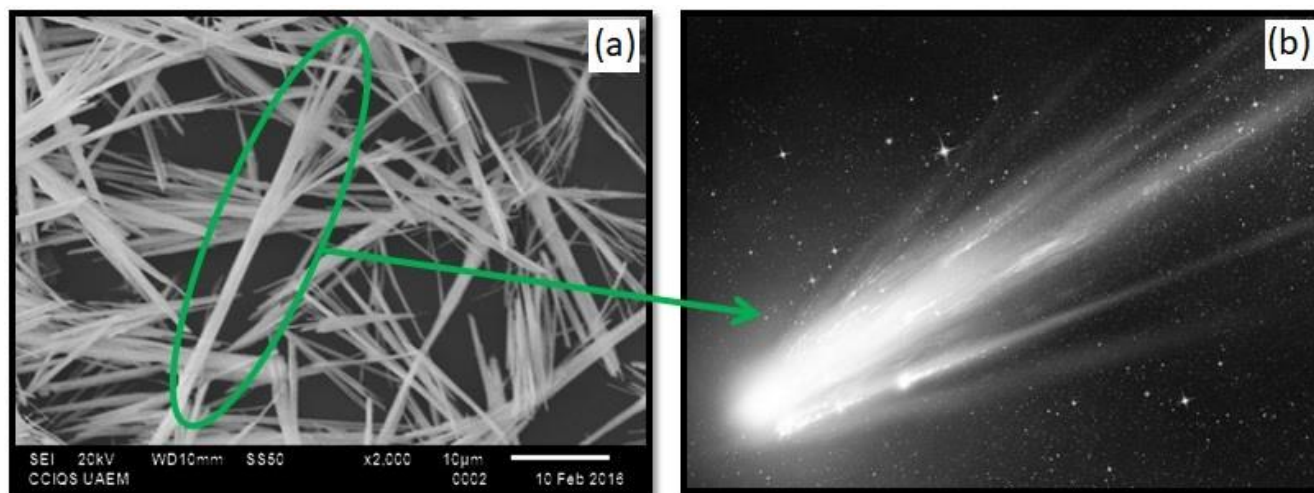


Figura 52. Micrografías de SEM con detector de electrones secundarios, del material híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Posteriormente a la caracterización morfológica, se realizó el análisis de EDS, y la cuantificación de los materiales presentes en la muestra, en porcentaje en peso (%w); estos resultados se muestran en la tabla 9; se puede observar que corresponde a las cantidades que se adicionaron de los elementos presentes en el material híbrido; esta caracterización se utilizó principalmente para cuantificar la cantidad del dopante (Eu<sup>3+</sup>) y de la plata nanoestructurada presente.

Tabla 9. Datos del EDS del material híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Elemento	Porcentaje en peso (%w)			
	5% dopante	3% dopante	1% dopante	0.5% dopante
O	20.68	21.64	23.35	23.08
Y	73.28	73.70	74.03	74.82
Eu	4.46	3.08	1.04	0.49
Fe	1.30	1.28	1.29	1.31
Ag	0.28	0.30	0.29	0.30
Total	100	100	100	100



### 3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Como ya se había mencionado anteriormente los resultados que se obtienen por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, son complementarias. Con el SEM se pudo observar la base del material híbrido que está conformado de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , ya que se trabaja a menor resolución, mientras que por TEM y STEM, podemos obtener información de cómo se encuentran las nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ , su cristalinidad, orientación y morfología dentro del material híbrido.

Con los resultados que se han presentado hasta el momento, se puede concluir que el material híbrido es un material cristalino, con una morfología uniforme y que se encuentran presentes la magnetita, la plata y el óxido de itrio dopado con 0.5%w de ión europeo.

En la micrografía de STEM-ADF en la figura 53a, se observa cómo están distribuidas las nanoestructuras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  alrededor de la estructura de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , con lo que se confirma que se logró sintetizar un material decorado. En la figura 53b, se muestra la micrografía de TEM del decorado de las nanopartículas, los cambios de contraste corresponden a los dos materiales presentes, las nanopartículas de plata al ser más densas que los nanopartículas de magnetita, se observan más oscuras.

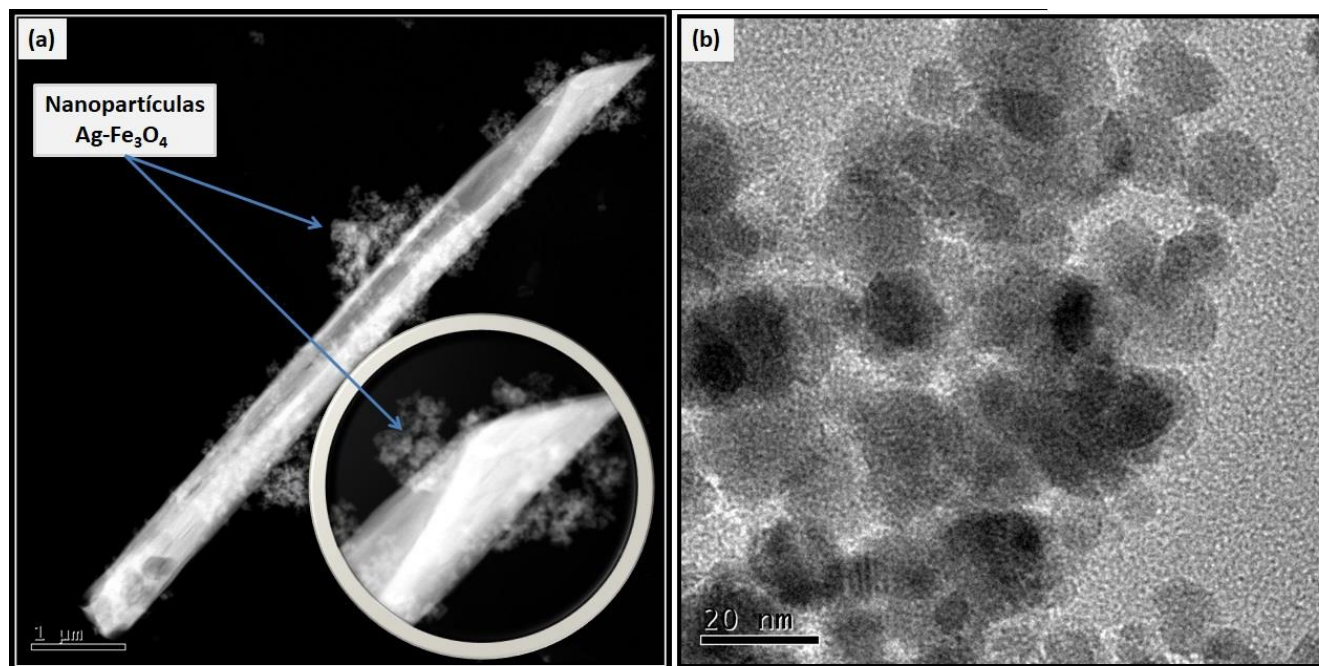


Figura 53. (a) Micrografía de STEM-ADF del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ . (b) Micrografía de TEM del decorado  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$ .

En la figura 54 se muestra una micrografía de TEM donde se exhibe también los cambios de contraste en la muestra asociados a los diferentes materiales presentes, confirmando lo que se observa en la micrografía anterior. Nuevamente se observan las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  en la superficie de las microestructuras 1D del  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , formando un decorado nanoestructurado.

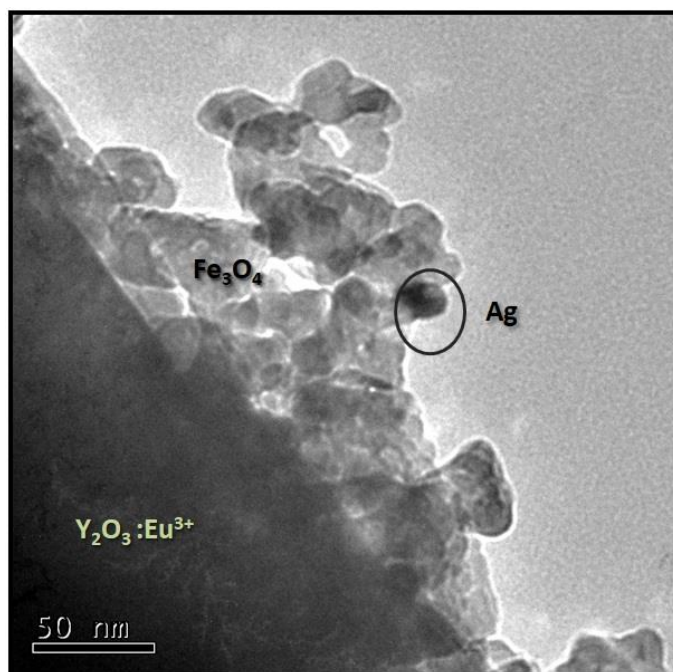


Figura 54. Micrografías de TEM del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

El análisis de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) demostró además que las nanopartículas son de magnetita y plata cristalinas. El patrón de difracción de electrones en la figura 55a, aparecen anillos que confirman la morfología poliedral de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}$  que se encuentran en la superficie. En la figura 55b se observa un SAED de la misma muestra, donde las líneas punteadas señalan los planos de difracción correspondientes a la estructura 1D del óxido de itrio dopado con europio, la dirección sobre la cual están creciendo estos cristales es la (222). Los planos indexados en la micrografía 55a se muestran en la siguiente tabla (tabla 10).

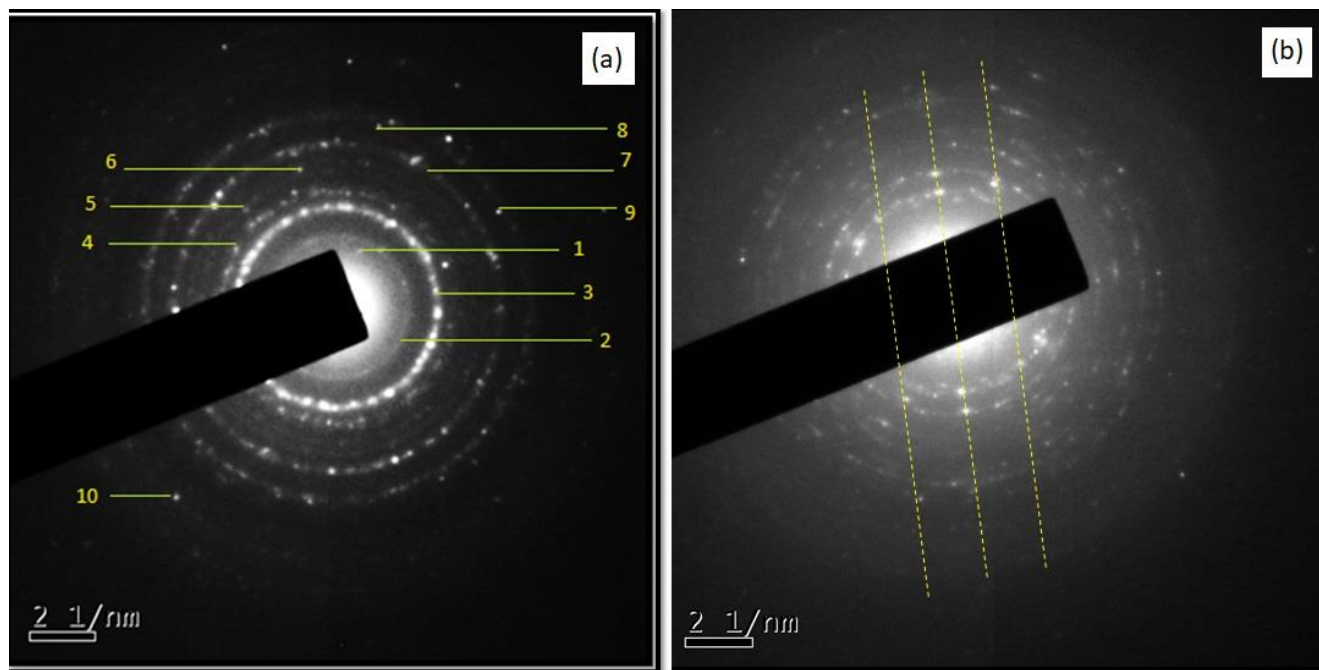


Figura 55. Patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED), del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

Tabla 10. Planos indexados de SAED de la micrografía de la figura 55(a) del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

#	Calculada	Teórica	Plano	Fase
1	0.443	0.432	(211)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
2	0.474	0.485	(111)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
3	0.318	0.305	(222)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
4	0.260	0.252	(311)	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
5	0.238	0.235	(111)	Ag
6	0.223	0.226	(332)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
7	0.196	0.204	(200)	Ag
8	0.177	0.176	(600)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
9	0.167	0.168	(620)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$
10	0.130	0.131	(741)	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$

Al material también se le realizó un EDS line scan en modalidad STEM (figura 56), y se confirmó la presencia de todos los materiales que lo integran. La intensidad en los picos observados en el espectro se relacionan con la cantidad del componente presente en las material híbridas (ver tabla 9); en el caso de la plata es él que presenta menor intensidad que si asociamos con el EDS realizado en el SEM, corresponde al 0.28%w de la muestra total.

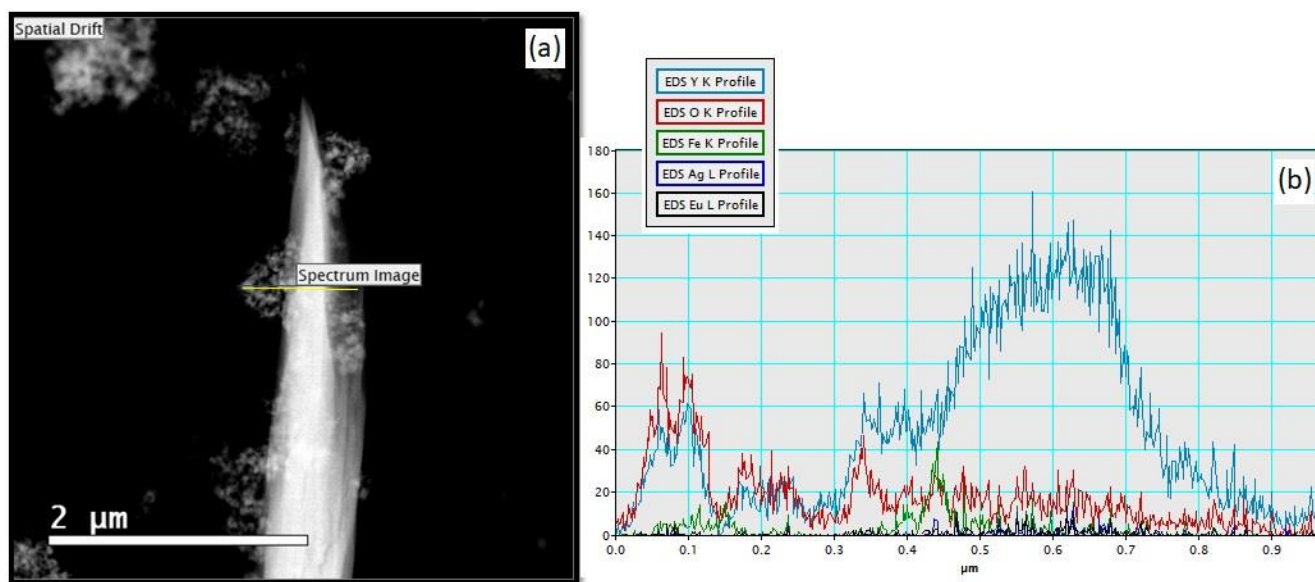


Figura 56. (a) Micrografía de STEM-ADF y (c) Espectro de EDS line scan, del material híbrido  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ .

### 3.3.4 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL)

Para realizar la caracterización de la respuesta luminiscente del material híbrido, se utilizó una técnica novedosa que se llama micro-fotoluminiscencia, que consiste en excitar el material con un láser de cierta longitud de onda y con un micro-raman adquirir el espectro de emisión de la luminiscencia.

Considerando que el material híbrido de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ , puede ser excitado con una longitud de onda a 254nm, se realizó una adecuación al Micro-Raman modelo LabRaman HR-800 de la marca Jobin-Yvon-Horiba que se encuentra en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados, Sección de Espectroscopía Raman y Procesamiento de Materiales por Laser de la Facultad

de Química-UAEMex, Edificio D, Unidad Rosedal, a cargo del Dr. Marco Antonio Camacho López; como se observa en la figura 57.

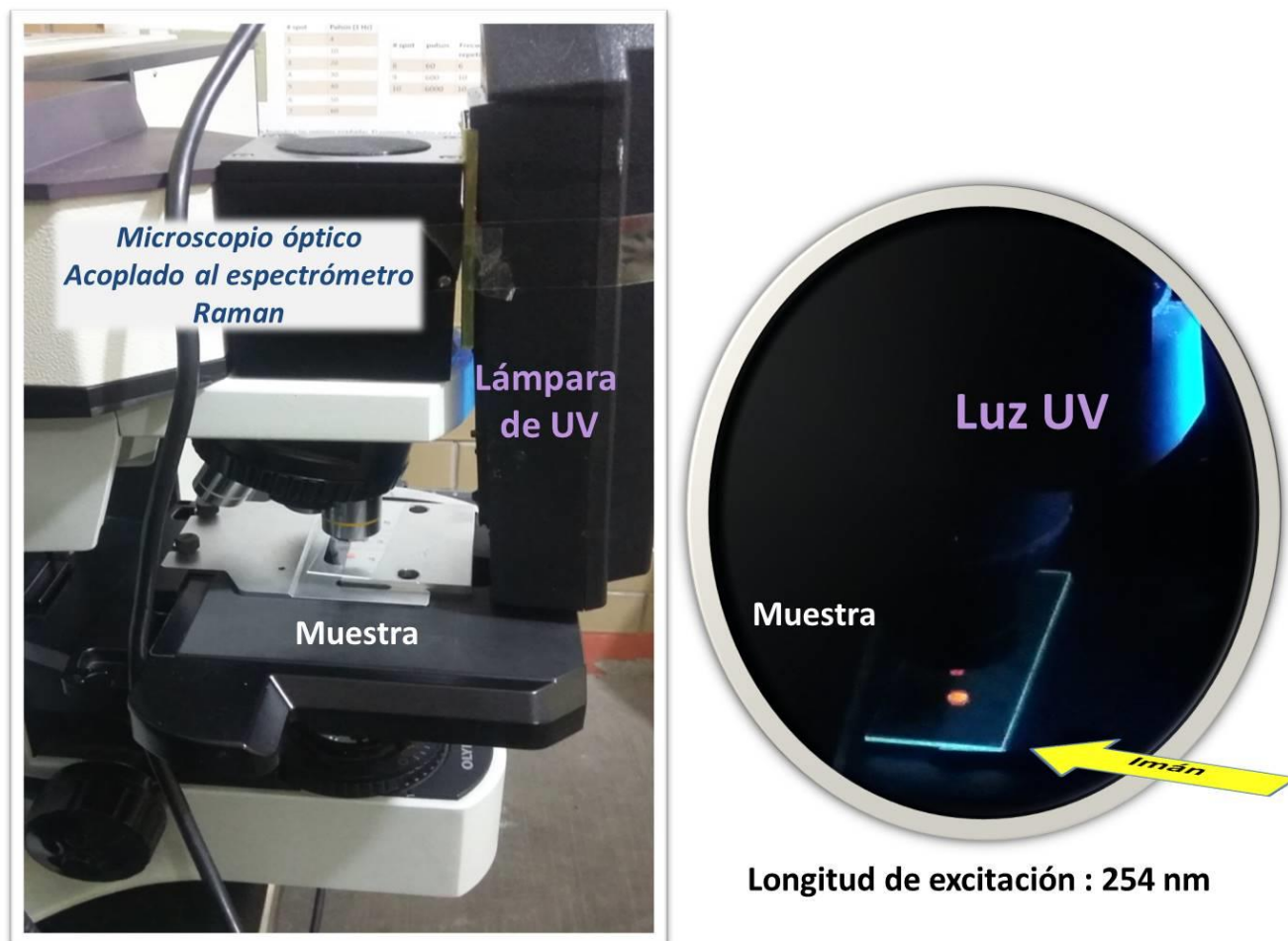


Figura 57. Fotografía de la configuración del equipo de micro-fotoluminiscencia.

La muestra es fijada a un portaobjetos de vidrio y es colocada en la platina del microscopio óptico acoplado al micro-raman, se coloca una lámpara de luz ultravioleta con longitud de onda de 254nm que sirve para excitar la muestra, y por el objetivo de 10x se adquiere la emisión que es procesada por el espectrofotómetro. La ventaja de utilizar este método de caracterización es que la muestra permanece fija y se puede colocar un imán debajo de la muestra para observar cómo cambia la respuesta luminiscente al ser sometido el material a un campo magnético.



En la figura 58 se muestran los espectros de emisión del  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%; adquiridos a temperatura ambiente bajo tres condiciones de medición: 1) Espectro antes de colocarle un campo magnético, 2) Espectro colocando un campo magnético y 3) Espectro después de quitar el campo magnético.

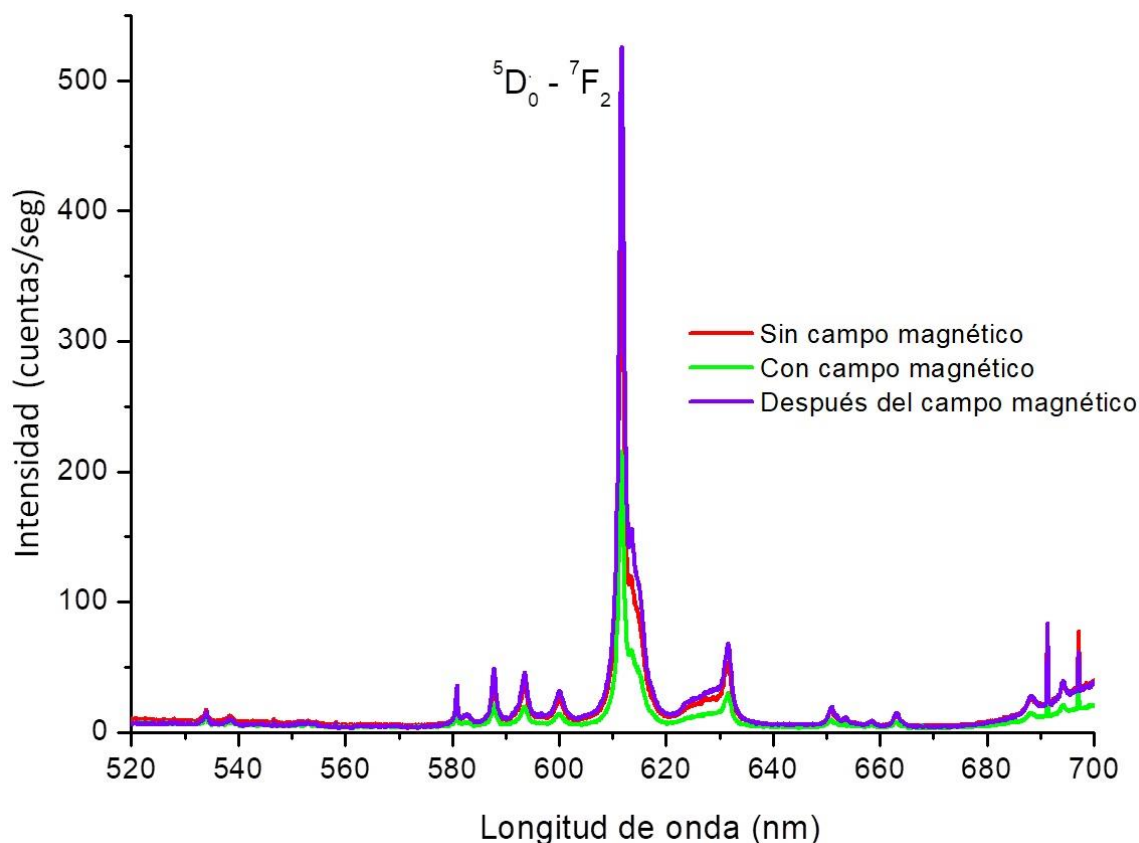


Figura 58. Espectros de emisión del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente. En un rango de 520 a 700nm.

En todos los espectros de emisión se pueden observar los picos de emisión asociados al  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). El pico más intenso es el de 613nm en la región del rojo, que se atribuye a la transición  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$  de los sitios  $\text{C}_2$  de los iones  $\text{Eu}^{3+}$ . También se puede observar que al poner en contacto la muestra con el campo magnético la intensidad en el pico PL de 613nm disminuye, y al retirar el campo magnético presenta un máximo de intensidad, este efecto se puede observar mejor en los





espectros de emisión de la figura 59, esto debido a la presencia de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el material, que pueden favorecer que los iones  $\text{Eu}^{3+}$  incorporados ocupan los sitios  $\text{C}_2$  de la celda cristalina del  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , intensifiquen las transiciones electrónicas de  ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ .

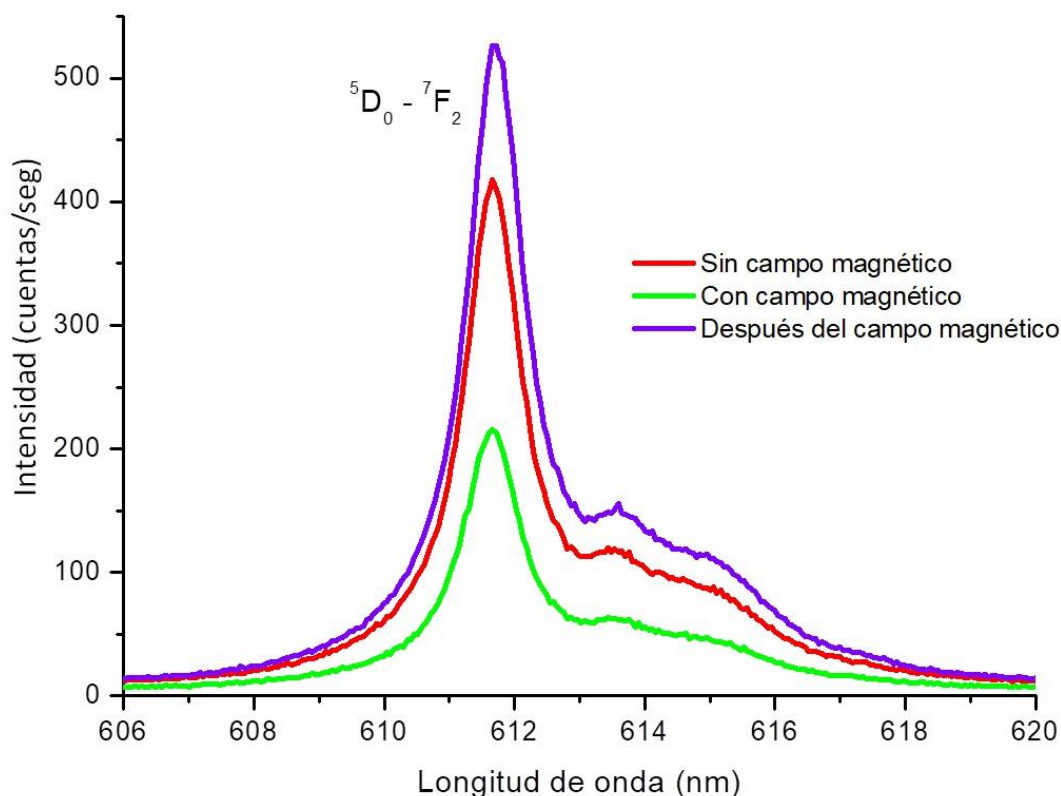


Figura 59. Espectros de emisión del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente, de 606 a 620 nm.

Un pequeño cambio en el espectro de emisión de las muestras se observó en el rango de 540 a 580 nm, en la región del verde; este cambio puede ser asociado a la presencia de las nanopartículas de plata en el material híbrido (figura 60).

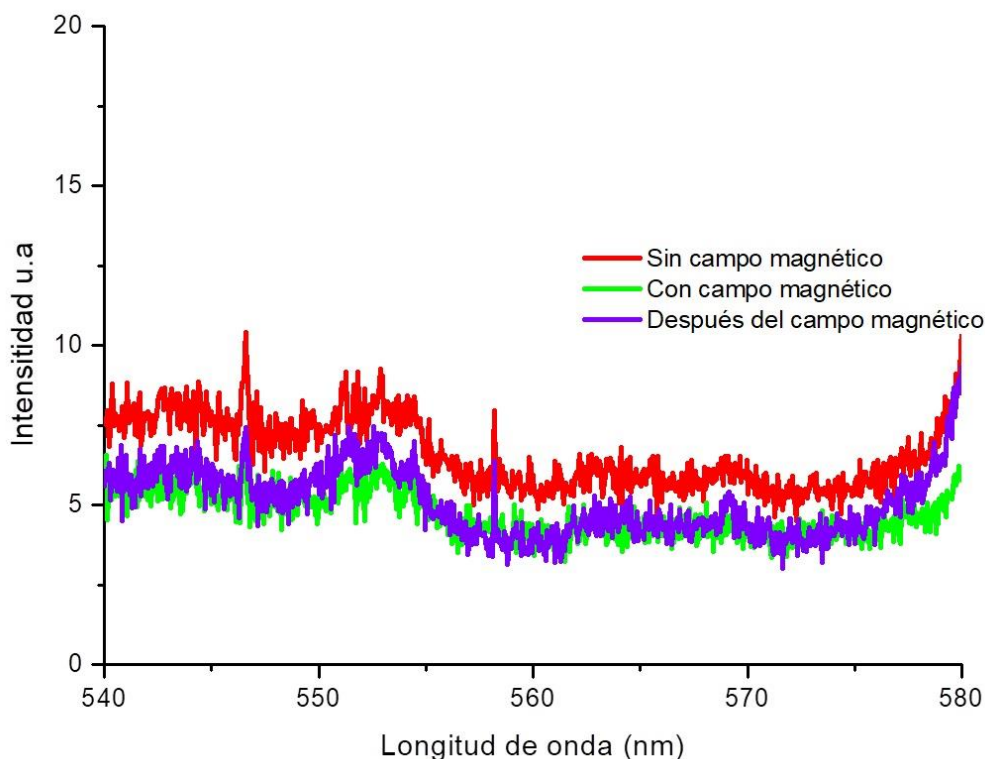


Figura 60. Espectros de emisión del material  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  dopado al 5%, obtenidos con el equipo de micro-fotoluminiscencia, excitado a 254nm, a temperatura ambiente. De 540 a 580 nm.

### 3.4 Referencias del capítulo.

- [1] Yao, X., Sabyrov, K., Klein, T., Lee Penn, R. and Wiedmann, T. (2015). Evaluation of magnetic heating of asymmetric magnetite particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, pp.21-27.
- [2] Wang, J., Munir, A., Zhu, Z. and Zhou, H. (2010). Magnetic Nanoparticle Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensing and Its Application for the Ultrasensitive Detection of Magnetic Nanoparticle-Enriched Small Molecules. *Analytical Chemistry*, 82(16), pp.6782-6789.
- [3] Swindle, A., Madden, A., Cozzarelli, I. and Benamara, M. (2014). Size-Dependent Reactivity of Magnetite Nanoparticles: A Field-Laboratory Comparison. *Environmental Science & Technology*, 48(19), pp.11413-11420.
- [4] Majewski, P. and Thierry, B. (2007). Functionalized Magnetite Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Bio-Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32(3), pp.203-215.



- [5] Atacan, K., Çakıroğlu, B. and Özacar, M. (2017). Covalent immobilization of trypsin onto modified magnetite nanoparticles and its application for casein digestion. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97, pp.148-155.
- [6] Aghazadeh, M., Karimzadeh, I. and Ganjali, M. R. (2017). Electrochemical evaluation of the performance of cathodically grown ultra-fine magnetite nanoparticles as electrode material for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, pp.1-8.
- [7] Ruiz, A., Salas, G., Calero, M., Hernández, Y., Villanueva, A., Herranz, F., Veintemillas-Verdaguer, S., Martínez, E., Barber, D. and Morales, M. (2013). Short-chain PEG molecules strongly bound to magnetic nanoparticle for MRI long circulating agents. *Acta Biomaterialia*, 9(5), pp.6421-6430.
- [8] Mahmoudi, M., Simchi, A., Imani, M., Shokrgozar, M., Milani, A., Häfeli, U. and Stroeve, P. (2010). A new approach for the in vitro identification of the cytotoxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75(1), pp.300-309.
- [9] Fazilati, M. (2013). Folate decorated magnetite nanoparticles: Synthesis and targeted therapy against ovarian cancer. *Cell Biology International*, 38(2), pp.154-163.
- [10] Ravichandran, M., Velumani, S. and Ramirez, J. (2017). Water-dispersible magnetite nanoparticles as T2MR imaging contrast agent. *Biomedical Physics & Engineering Express*, 3(1), p.015011.
- [11] Wu, J., Ko, S., Liu, H., Kim, S., Ju, J. and Kim, Y. (2007). Sub 5 nm magnetite nanoparticles: Synthesis, microstructure, and magnetic properties. *Materials Letters*, 61(14-15), pp.3124-3129.
- [12] Shen, L., Qiao, Y., Guo, Y., Meng, S., Yang, G., Wu, M. and Zhao, J. (2014). Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles. *Ceramics International*, 40(1), pp.1519-1524.
- [13] Wang, M., Peng, M., Cheng, W., Cui, Y. and Chen, C. (2011). A Novel Approach for Transferring Oleic Acid Capped Iron Oxide Nanoparticles to Water Phase. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(4), pp.3688-3691.
- [14] Zhang, J., Rana, S., Srivastava, R. and Misra, R. (2008). On the chemical synthesis and drug delivery response of folate receptor-activated, polyethylene glycol-functionalized magnetite nanoparticles. *Acta Biomaterialia*, 4(1), pp.40-48.
- [15] Majewski, P. and Thierry, B. (2007). Functionalized magnetite nanoparticles—synthesis, properties, and bio-applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 32(3-4), 203-215.
- [16] Feng, B., Hong, R. Y., Wang, L. S., Guo, L., Li, H. Z., Ding, J. and Wei, D. G. (2008). Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 328(1), 52-59.



- [17] Petcharoen, K. and Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 421-427.
- [18] Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K. and Freer, J. (2009). Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 488(1), 227-231.
- [19] Wei, X. and Viadero, R. C. (2007). Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 294(1), 280-286.
- [20] Shen, X. C., Fang, X. Z., Zhou, Y. H. and Liang, H. (2004). Synthesis and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane-modified superparamagnetic magnetite nanoparticles. *Chemistry Letters*, 33(11), 1468-1469.
- [21] Maity, D., Kale, S. N., Kaul-Ghanekar, R., Xue, J. M. and Ding, J. (2009). Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri (ethylene glycol). *Journal of Magnetism and magnetic Materials*, 321(19), 3093-3098.
- [22] Maity, D., Choo, S. G., Yi, J., Ding, J. and Xue, J. M. (2009). Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(9), 1256-1259.
- [23] Zhang, L., He, R. and Gu, H. C. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 253(5), 2611-2617.
- [24] Panda, R. N., Gajbhiye, N. S. and Balaji, G. (2001). Magnetic properties of interacting single domain Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of alloys and compounds*, 326(1), 50-53.
- [25] Shao, H. P., Tan, Y. M., Lin, T. and Guo, Z. M. (2012). Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles from iron acetate by thermal decomposition. *Applied Mechanics and Materials*, 217, pp. 256-259.
- [26] Ou, P., Xu, G., Xu, C., Zhang, Y., Hou, X. and Han, G. (2010). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by a simple solvothermal method. *Materials Science-Poland*, 28(4).
- [27] Zhan, Y., Zhao, R., Meng, F., Lei, Y., Zhong, J., Yang, X. and Liu, X. (2011). Oriented growth of magnetite along the carbon nanotubes via covalently bonded method in a simple solvothermal system. *Materials Science and Engineering: B*, 176(10), 779-784.
- [28] Rabenau, A. (1985). The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 24(12), 1026-1040.



- [29] Coppola, P., Da Silva, F. G., Gomide, G., Paula, F. L. O., Campos, A. F. C., Perzynski, R. and Aquino, R. (2016). Hydrothermal synthesis of mixed zinc–cobalt ferrite nanoparticles: structural and magnetic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 18(5), 138.
- [30] Byrappa, K. and Yoshimura, M. (2012). *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew.
- [31] Hou, L., Zhang, Q., Jérôme, F., Duprez, D., Zhang, H. and Royer, S. (2014). Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 739-749.
- [32] Li, Y., Jiang, R., Liu, T., Lv, H. and Zhang, X. (2014). Single-microemulsion-based solvothermal synthesis of magnetite microflowers. *Ceramics International*, 40(3), 4791-4795.
- [33] Sato, J., Kobayashi, M., Kato, H., Miyazaki, T. and Kakihana, M. (2014). Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(3), 258-262.
- [34] Ramimoghadam, D., Bagheri, S. and Hamid, S. B. A. (2015). In-situ precipitation of ultra-stable nano-magnetite slurry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 74-79.
- [35] Daou, T. J., Pourroy, G., Begin-Colin, S., Greneche, J. M., Ulhaq-Bouillet, C., Legaré, P. and Rogez, G. (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(18), 4399-4404.
- [36] Xu, Z., Shen, C., Hou, Y., Gao, H. and Sun, S. (2009). Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 21(9), 1778-1780.
- [37] Sun, X., Zheng, C., Zhang, F., Yang, Y., Wu, G., Yu, A. and Guan, N. (2009). Size-controlled synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe (III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(36), 16002-16008.
- [38] Zhang, H. and Zhu, G. (2012). One-step hydrothermal synthesis of magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles immobilized on polyamide fabric. *Applied Surface Science*, 258(11), 4952-4959.
- [39] Wiogo, H., Lim, M., Munroe, P. and Amal, R. (2011). Understanding the formation of iron oxide nanoparticles with acicular structure from iron (III) chloride and hydrazine monohydrate. *Crystal Growth & Design*, 11(5), 1689-1696.
- [40] Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [41] Shebanova, O. N. and Lazor, P. (2003). Raman study of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): laser-induced thermal effects and oxidation. *Journal of Raman spectroscopy*, 34(11), 845-852.
- [42] Shebanova, O. N. and Lazor, P. (2003). Raman spectroscopic study of magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2), 424-430.



- [43] Boucherit, N., Hugot-Le Goff, A. and Joiret, S. (1991). Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions. *Corrosion Science*, 32(5-6), 497-507.
- [44] Ohtsuka, T., Kubo, K. and Sato, N. (1986). Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150 C in air. *Corrosion*, 42(8), 476-481.
- [45] Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., Boucherit, N. and Hugot-Le Goff, A. (1991). Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on FeMo alloys in alkaline solutions. *Corrosion Science*, 32(3), 273-284.
- [46] De Faria, D. L. A., Venâncio Silva, S. and De Oliveira, M. T. (1997). Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(11), 873-878.
- [47] Li, J. M., Huan, A. C. H., Wang, L., Du, Y. W. and Feng, D. (2000). Interface effects on magnetoresistance and magnetic-field-reduced Raman scattering in magnetite. *Physical Review B*, 61(10), 6876.
- [48] Bersani, D., Lottici, P. P. and Montenero, A. (1999). Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman spectroscopy*, 30(5), 355-360.
- [49] Yacamán, M. J., Ascencio, J. A., Liu, H. B. and Gardea-Torresdey, J. (2001). Structure shape and stability of nanometric sized particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 19(4), 1091-1103.
- [50] Sau, T. K. and Rogach, A. L. (2010). Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*, 22(16), 1781-1804.
- [51] Jadhav, A. P., Kim, C. W., Cha, H. G., Pawar, A. U., Jadhav, N. A., Pal, U., and Kang, Y. S. (2009). Effect of different surfactants on the size control and optical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles prepared by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(31), 13600-13604.
- [52] Jadhav, A. P., Pawar, A., Kim, C. W., Cha, H. G., Pal, U., and Kang, Y. S. (2009). Effect of different additives on the size control and emission properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles prepared through the coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38), 16652-16657.
- [53] Davolos, M. R., Feliciano, S., Pires, A. M., Marques, R. F., and Jafelicci, M. (2003). Solvothermal method to obtain europium-doped yttrium oxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 171(1), 268-272.
- [54] Aghazadeh, M., Hosseini-fard, M., Peyrovi, M. H., & Sabour, B. (2013). Electrochemical preparation and characterization of brain-like nanostructures of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Rare Earths*, 31(3), 281-288.
- [55] Aghazadeh, M., Barmi, A. A. M., Shiri, H. M., and Sedaghat, S. (2013). Cathodic electrodeposition of Y(OH)<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures from chloride bath. Part II: Effect of the bath temperature on the crystal structure, composition and morphology. *Ceramics International*, 39(2), 1045-1055.



- [56] Kumar, Y., Pal, M., Herrera, M., and Mathew, X. (2016). Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties. *Optical Materials*, 60, 159-168.
- [57] Kumar, J. P., Ramgopal, G., Vidya, Y. S., Anantharaju, K. S., Prasad, B. D., Sharma, S. C., and Nagabhushana, H. (2015). Green synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> nanophosphor with enhanced photocatalytic activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 149, 687-697.
- [58] Wang, S. J., Zhong, S. L., Ou-Yang, X. J., Hu, N., Chen, X. S., Wang, S. P., and Xu, R. (2009). Y(OH)<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with novel structures: Formation and mechanism. *Materials Science and Engineering: B*, 162(3), 200-204.
- [59] Srinivasan, R., Yogamalar, N. R., Elanchezhiyan, J., Joseyphus, R. J., and Bose, A. C. (2010). Structural and optical properties of europium doped yttrium oxide nanoparticles for phosphor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1), 472-477.
- [60] Chen, G., Qi, W., Li, Y., Yang, C., & Zhao, X. (2016). Hydrothermal synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanorods and its growth mechanism and luminescence properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 5628-5634.
- [61] D. Dosev, M. Nichkova, R.K. Dumas, S.J. Gee, B.D. Hammock, K. Liu, I.M. Kennedy, Magnetic/luminescent core/shell particles synthesized by spray pyrolysis and their application in immunoassays with internal standard, *Nanotechnology* 18 (2007) 055102.
- [62] X. Yu, J. Wan, Y. Shan, K. Chen, X. Han, A facile approach to fabrication of bifunctional magnetic- optical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnS microspheres, *Chem. Mater.* 21(2009) 4892e4898.
- [63] A. Pradhan, R. Bah, R. Konda, R. Mundle, H. Mustafa, O. Bamiduro, R. Rakhimov, X. Wei, D. Sellmyer, Synthesis and Magnetic Characterizations of Manganite based Composite Nanoparticles for Biomedical Applications, 2008.
- [64] P. Guardia, A. Labarta, X. Batlle, Tuning the size, the shape, and the magnetic properties of iron oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 115 (2010) 390e396.
- [65] K. Sobha, K. Surendranath, V. Meena, K. Jwala, N. Swetha, K. Latha, Emerging trends in nanobiotechnology, *J. Biot. Mol. Biol. Rev.* 5 (2010) 1e12.
- [66] Y. Leng, K. Sato, Y. Shi, J.-G. Li, T. Ishigaki, T. Yoshida, H. Kamiya, Oxidationresistant silica coating on gas-phase-reduced iron nanoparticles and influence on magnetic properties, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 16681e16685.
- [67] Y. Zhang, Z. Ren, Y. Fu, X. Yuan, Y. Zhai, H. Huang, H. Zhai, An investigation on the behavior of fine-grained magnetite particles as a function of size and surface modification, *J. Phys. Chem. Solids* 70 (2009) 505e509.



- [68] G. Jie, L. Wang, S. Zhang, Magnetic electrochemiluminescent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdSe/CdS nanoparticle/polyelectrolyte nanocomposite for highly efficient immunosensing of a cancer biomarker, *Chemistry-A Eur. J.* 17 (2011) 641e648.
- [69] G. Wang, X. Su, The synthesis and bio-applications of magnetic and fluorescent bifunctional composite nanoparticles, *Analyst* 136 (2011) 1783e1798.
- [70] P. Sun, H. Zhang, C. Liu, J. Fang, M. Wang, J. Chen, J. Zhang, C. Mao, S. Xu, Preparation and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdTe magnetic/fluorescent nanocomposites and their applications in immunolabeling and fluorescent imaging of cancer cells, *Langmuir* 26 (2009) 1278e1284.
- [71] N.-H. Cho, T.-C. Cheong, J.H. Min, J.H. Wu, S.J. Lee, D. Kim, J.-S. Yang, S. Kim, Y.K. Kim, S.-Y. Seong, A multifunctional core-shell nanoparticle for dendritic cell-based cancer immunotherapy, *Nat. Nanotechnol.* 6 (2011) 675e682.
- [72] C. Li, J. Lin, Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6831e6847.
- [73] J. Shi, L. Tong, D. Liu, H. Yang, Fabrication, structure, and properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C encapsulated with YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> composites, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 1e9.
- [74] P. Lu, J.-L. Zhang, Y.-L. Liu, D.-H. Sun, G.-X. Liu, G.-Y. Hong, J.-Z. Ni, Synthesis and characteristic of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Eu(DBM)3.2H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> luminomagnetic microspheres with core-shell structure, *Talanta* 82 (2010) 450e457.
- [75] P. Yang, Z. Quan, Z. Hou, C. Li, X. Kang, Z. Cheng, J. Lin, A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier, *Biomaterials* 30 (2009) 4786e4795.
- [76] H. Peng, B. Cui, Y. Wang, Bifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocomposites obtained by the homogeneous precipitation method, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 1767e1771.
- [77] Q. Li, X. Ren, L. Tong, X. Chen, H. Ding, H. Yang, Deposition of luminescence YBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Gd<sup>3+</sup> on ferromagnetic Fe@C nanoparticles, *Dyes Pigment.* 107 (2014) 161e165.
- [78] H.H.T. Vu, T.S. Atabaev, N.D. Nguyen, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim, Luminescent core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup> composite particles with enhanced optical properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 391e395.
- [79] J.-G. Li, X. Li, X. Sun, T. Ishigaki, Monodispersed colloidal spheres for uniform Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red-phosphor particles and greatly enhanced luminescence by simultaneous Gd<sup>3+</sup> doping, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11707e11716.
- [80] H. Peng, G. Liu, X. Dong, J. Wang, J. Xu, W. Yu, Preparation and characteristics of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> bifunctional magnetic luminescent nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6930e6934.





## Conclusiones



## CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Al terminar la parte experimental, la caracterización y la interpretación de los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

Se desarrolló un método rápido y eficiente para la formación de nanopartículas de magnetita. Se demostró que utilizando el método hidrotermal, modificando solo la temperatura de síntesis, se logró un buen control morfológico de la Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoestructurada. Obteniendo cuasiesferas, octaedros y cubos, a 120°C, 140°C y 160°C, respectivamente; sin la modificación de otro parámetro de síntesis.

El método de síntesis hidrotermal, además de ser la mejor opción para obtener nanoestructuras de magnetita, fue el más adecuado para sintetizar el material híbrido, ya que:

- a) La temperatura de síntesis utilizada es menor a 180°C, que de acuerdo a la literatura, está considerada dentro de las condiciones suaves de trabajo, en este método de síntesis.
- b) Al disminuir el porcentaje en peso del ión dopante (Eu<sup>3+</sup>) a 0.5%, se observa que se conserva el dopado en el material.
- c) Se obtienen estructuras cristalinas, que es una de las condiciones indispensables para tener una buena respuesta luminiscente y magnética.

Es importante mencionar que en la literatura se han reportado cambios en las propiedades ópticas en materiales constituidos por oro o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, en donde el oro o la magnetita se encuentra confinada dentro del óxido; y se utilizan métodos de síntesis costosos y laboriosos. Durante el desarrollo de este proyecto se consiguió la síntesis de microestructuras 1D de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, decoradas con nanoestructuras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Ag, como se demuestra con la caracterización de DRX y TEM; y este material híbrido presenta una buena respuesta luminiscente.



La cristalinidad de las microestructuras del Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> y los diferentes porcentajes en peso del dopante, afectan la respuesta luminiscente, se obtuvo un aumento en la intensidad al utilizar el 5%w de Eu<sup>3+</sup>.

Por otro lado al evaluar la respuesta luminiscente del material híbrido Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Ag-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, se observó que interaccionar con un campo magnético la intensidad en el pico máximo de emisión (613nm) disminuye, y al retirar el campo magnético presenta un máximo de intensidad, debido a la presencia de las nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en el material, que pueden favorecer que los iones Eu<sup>3+</sup> intensifiquen las transiciones electrónicas asociadas a este pico de PL.

Considerando lo anterior, la hipótesis propuesta “Con el desarrollo de un material nanoestructurado basado en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, será posible obtener un material híbrido con propiedades ópticas y magnéticas diferentes a los compuestos que lo conforman, para su posible aplicación como sensor”, resultó acertada; y el material sintetizado es un buen candidato para ser ocupado como un sensor magneto-luminiscente.

### Perspectivas futuras

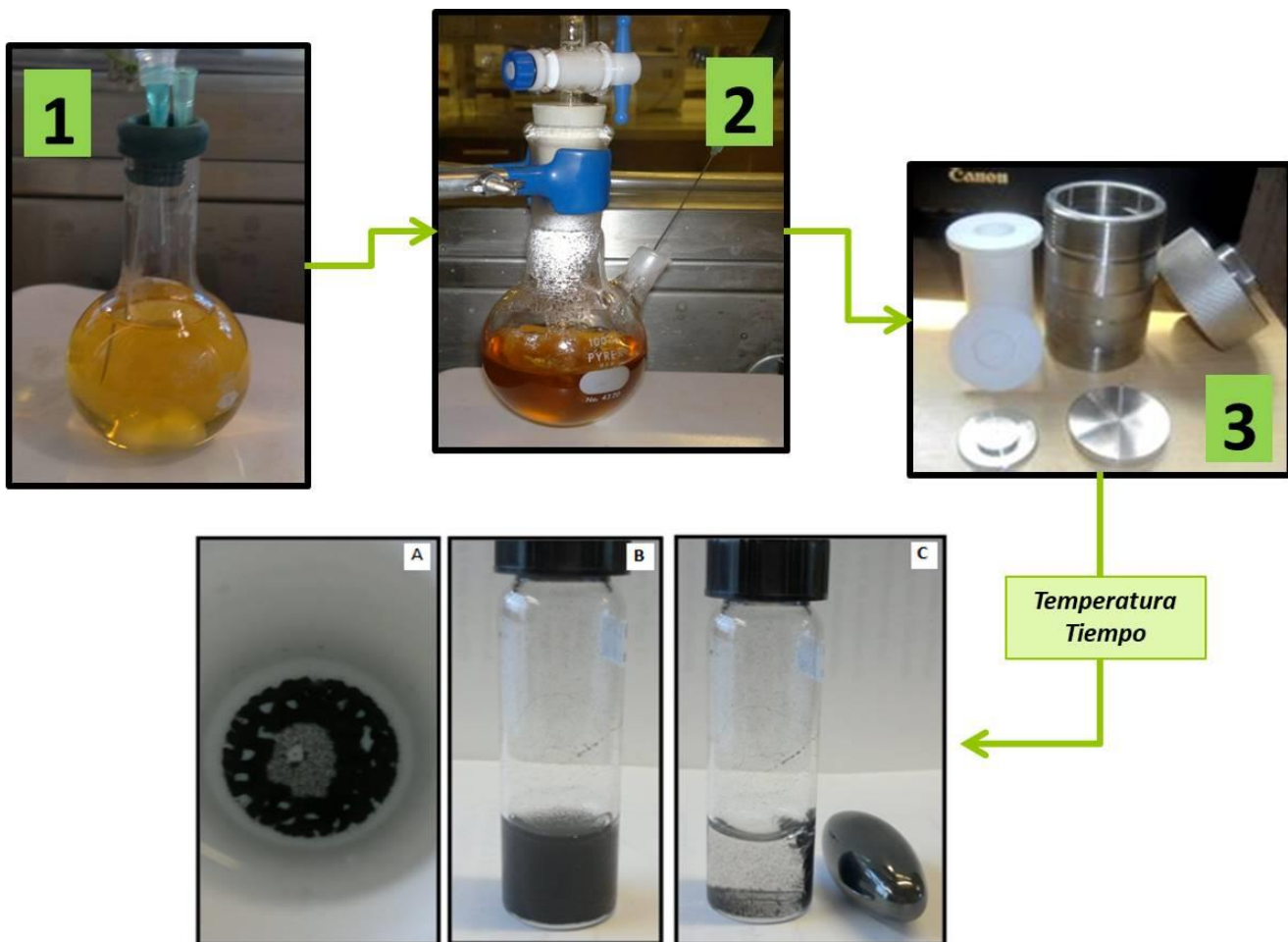
Con los resultados obtenidos se pone de manifiesto nuevas líneas de investigación, una de ellas sería el desarrollo de un dispositivo para evaluar la respuesta óptica del material en función de diferentes intensidades del campo magnético. Así como un estudio fino de la interacción de los componentes del material híbrido; y la respuesta magneto-luminiscente si se varía la cantidad de nanoestructuras que decoran el óxido de itrio.



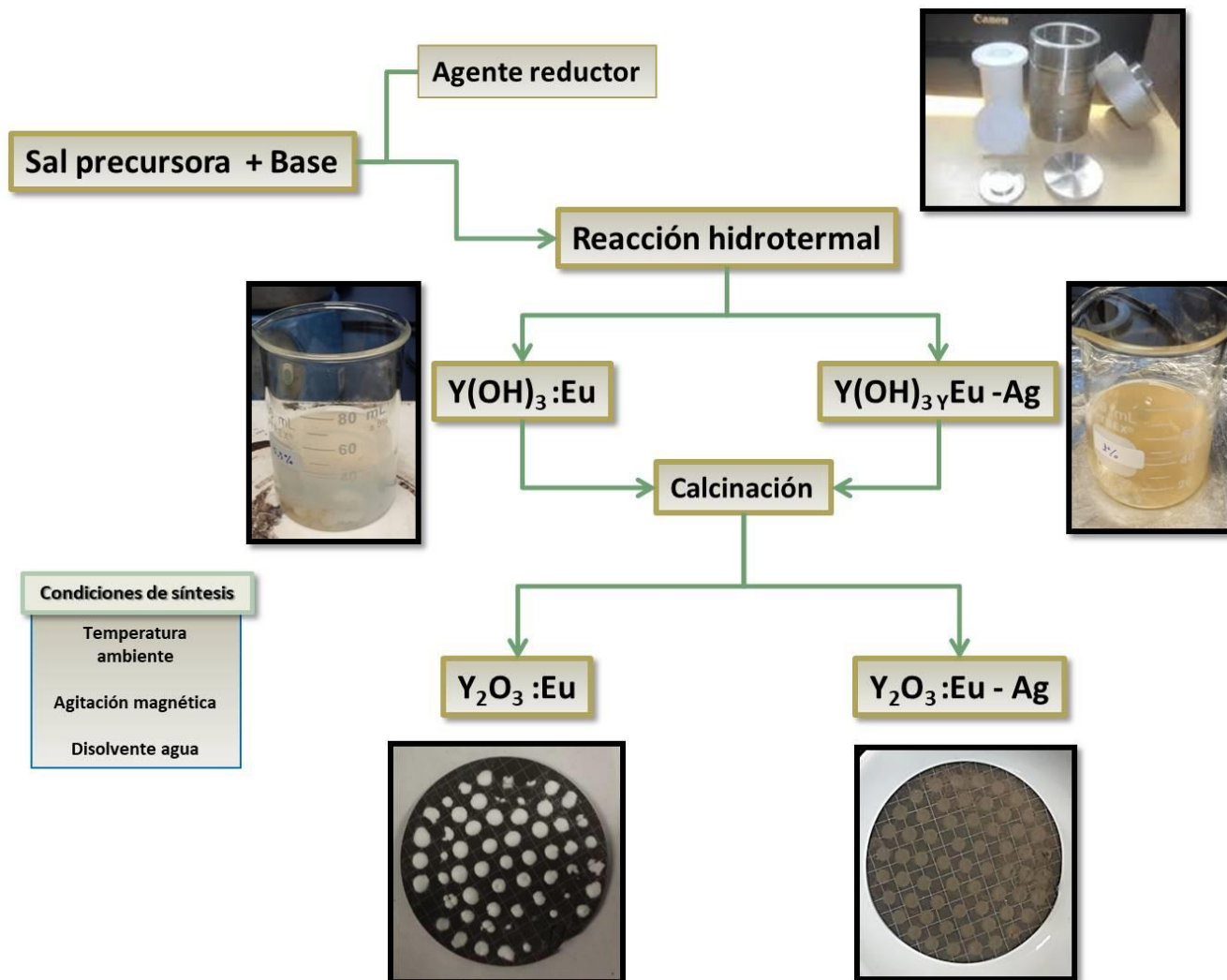
## Apéndice

## APENDICE 1: ESQUEMAS DE SÍNTESIS

### ⌘ Síntesis de magnetita



✂ Síntesis de  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  y  $\text{Ag-Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$



⌘ Síntesis del material híbrido

